

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

**Studio dell'effetto stabilizzante del polivinil
alcol su catalizzatori di oro nanostrutturati**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Stefano Scurti

RELATORE

Chiar.mo Prof. Daniele Caretti

CORRELATORE

Chiar.mo Prof. Nikolaos Dimitratos

Dott.ssa Eleonora Monti

Sommario

La preparazione di nanoparticelle (NPs) metalliche risulta complessa a causa di diversi parametri operativi in grado di modificare le proprietà del prodotto finale, per questo la ricerca di nuove strategie sintetiche atte a controllare morfologia e geometria di questi sistemi costituisce uno dei temi di maggior interesse scientifico per la chimica della catalisi. La tecnica di *sol immobilization* permette di ottenere catalizzatori nanostrutturati composti da nanoparticelle stabilizzate da polimeri e depositate su un materiale che funga da supporto. La possibilità di preparare polimeri con proprietà specifiche, ha aperto l'opportunità di sfruttare questi sistemi per modellare le caratteristiche delle nanoparticelle e la loro attività catalitica.

In particolare, in quest'attività di ricerca è stato studiato, attraverso una reazione modello, in che modo il peso molecolare e ed il grado di idrolisi degli stabilizzanti polimerici a base di poli-vinilalcol, possono influenzare la morfologia e l'attività delle nanoparticelle di oro.

Abstract

The preparation of metal nanoparticles (NPs) could be tricky due to all the operating parameters that influence the control of the properties of the final product. For this reason, nowadays more and more researchers are trying to find new strategies to obtain the desired NPs' features.

The so-called sol immobilization technique allows the preparation of nanostructured catalysts consisting on a metallic nanoparticle active phase, stabilized by polymers, and deposited on a supporting material.

The possibility to prepare polymers with well-known properties, has allowed researchers to exploit these systems to control the characteristics of nanoparticles and, hence, their catalytic activity.

In particular, during this research, we have studied, through a model reaction, how the molecular weight and the degree of hydrolysis of poly-vinyl-alcohol-based stabilizers influence the morphology and the activity of gold nanoparticles.

Indice

1	Introduzione	1
1.1.	Nanomateriali	1
1.1.1.	Effetto dell'area superficiale (Surface Effect)	2
1.1.2.	Effetto quantistico (Quantum Effect)	4
1.1.3.	Metodi di sintesi	6
1.2.	Nanoparticelle	7
1.2.1.	Proprietà ottiche	7
1.2.2.	Proprietà magnetiche	11
1.2.3.	Teoria della stabilizzazione	13
1.2.4.	Sintesi di nanoparticelle di oro	18
1.2.5.	Applicazioni delle nanoparticelle di oro	20
1.3.	Polimeri idrosolubili	23
1.3.1.	Teoria di Flory-Huggins	24
1.3.2.	Modello dinamico di Rouse-Zimm	28
1.3.3.	Proprietà dinamiche	30
1.3.4.	Applicazioni	32
1.4.	Riduzione del 4-nitrofenolo	34
1.4.1.	Meccanismo di reazione	35
1.4.2.	Studio cinetico	37
2	Scopo	40
3	Parte sperimentale	42
3.1.	Solventi e reagenti	42
3.2.	Sintesi del poli-vinil-alcool (PVA)	42
3.3.	Sintesi delle nanoparticelle di oro supportate	43
3.4.	Tecniche di caratterizzazione	44
3.4.1.	Spettroscopia NMR	44
3.4.2.	Spettroscopia ATR-IR	44
3.4.3.	Cromatografia a permeazione su gel (GPC)	45
3.4.4.	Dynamic Light Scattering (DLS)	45
3.4.5.	Spettroscopia UV-visibile	45

3.4.6. Diffrazione a raggi X (XRD)	46
3.4.7. Analisi termogravimetrica (TGA)	47
3.5. Studio della reazione di riduzione del 4-nitrofenolo	47
3.5.1. Spettroscopia UV-visibile	48
3.5.2. Studio cinetico	49
3.5.3. Principio di Hammett	49
4 Discussione e risultati	51
4.1. Sintesi e caratterizzazione del poli-vinilacetato	51
4.2. Sintesi e caratterizzazione del poli-vinilalcol	55
4.3. Sintesi e caratterizzazione dei catalizzatori nanostrutturati	58
4.3.1. Effetto del peso molecolare dello stabilizzante	59
4.3.2. Effetto del grado di idrolisi dello stabilizzante	63
4.4. Studio dell'attività catalitica	66
4.4.1. Effetto del peso molecolare dello stabilizzante	66
4.4.2. Effetto del grado di idrolisi dello stabilizzante	70
4.5. Studio del meccanismo di reazione	73
5 Conclusioni	76
6 Bibliografia	78

1 Introduzione

1.1 Nanomateriali

Negli ultimi decenni l'interesse della ricerca scientifica si è focalizzato sullo studio dei nanomateriali, che a causa delle loro ridotte dimensioni mostrano proprietà diverse rispetto ai sistemi macroscopici.

Fu Richard Feynman nel 1959 il primo che intuì la possibilità di sviluppare nuove tecniche, non solo per visualizzare la realtà nanometrica, ma anche per modificarla direttamente.^[1] L'idea del fisico americano rimase tale fino agli anni '80, quando Eric Drexler suggerì una visione ingegneristica del fenomeno.^[2] Il contributo teorico del tedesco e lo studio di nuove strumentazioni, che permisero l'osservazione e la manipolazione della materia su nanoscala, come il microscopio a forza atomica (AFM) ed il microscopio ad effetto tunnel (STM), diedero il via allo sviluppo delle nanotecnologie.

Una definizione generale di nanomateriale è stata espressa da Norio Taniguchi nel 1974, che l'ha descritto come il prodotto ottenuto attraverso metodi in grado di processare, separare e deformare la materia lavorando su scala atomica o molecolare.^[3]

La differente dimensione tra materiali nanometrici e non conferisce differenti proprietà di tipo chimico fisico al materiale stesso; questo può essere spiegato combinando le leggi della fisica classica e moderna. Tali proprietà si possono ricondurre a due fenomeni principali: uno relativo alla variazione dell'area superficiale del sistema (*surface effect*) e l'altro di natura quantistica, come conseguenza del confinamento degli stati elettronici del materiale (*quantum effect*).

1.1.1 Effetto dell'area superficiale (*Surface Effect*)

La riduzione delle dimensioni comporta che al diminuire del diametro del materiale, si osservi un aumento del rapporto tra l'area superficiale e il volume, con conseguente incremento della reattività chimica. Il fenomeno è dovuto ad un maggiore numero di atomi sulla superficie, questi mostrano minore coordinazione tra nuclei metallici, risultando instabili energeticamente e quindi più propensi a reagire con altri substrati. L'aumento degli atomi in superficie genera un incremento di difetti strutturali che si traduce in una maggiore attività catalitica dei nanomateriali rispetto a quelli *bulk* [4]; ne è un esempio l'Oro massivo che tipicamente evidenzia inerzia chimica ma riducendone le dimensioni all'ordine dei nanometri, può essere impiegato come catalizzatore.[5]

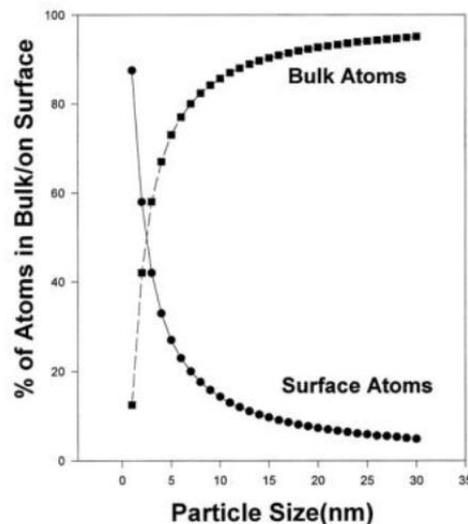


Figura 1: Relazione tra le dimensioni delle particelle e la percentuale di atomi presenti nel materiale

La dipendenza delle proprietà dei materiali con le loro dimensioni può essere espressa dalla relazione

$$\frac{E_t}{V} = E_i + \left(\frac{A}{V}\right)E_s$$

dove: E_t è l'energia totale per unità di volume; E_i è l'energia interna per unità di volume; E_s è l'energia superficiale per unità di volume; V è il volume del solido e A è la sua superficie. Il rapporto A/V prende il nome di dispersione F , rappresenta la frazione di atomi sulla superficie rispetto al numero totale di atomi presenti nel campione.[6]

All'aumentare della dispersione, l'energia superficiale diventa sempre più rilevante. Il contributo energetico influisce su alcune proprietà fisiche, come la temperatura di fusione dei nanomateriali; infatti un sistema in fase solida essendo soggetto ai vincoli del reticolo possiede un'elevata energia di superficie, che viene incrementata dagli effetti dimensionali. Il materiale risulta energeticamente instabile e tende ad avere transizione di fase a temperature di fusioni inferiori rispetto ai materiali macroscopici, in modo da raggiungere uno stato di maggior equilibrio.

Inoltre, l'aumento dell'area superficiale provoca un cambiamento della densità del materiale. La spiegazione del fenomeno è dovuta alla presenza di due fattori: le forze coesive tra gli atomi descritte come l'insieme di forze a corto raggio di natura elettrostatica, che si generano tra molecole di una stessa sostanza, e il volume delle celle unitarie dei reticoli cristallini. La variazione di densità ρ è descritta dalla seguente equazione:

$$\rho = \frac{m_a}{v} - \frac{a_v \left(1 - \frac{3h}{2d}\right)}{c^2 v}$$

dove: m_a è la massa atomica; v è il volume atomico; a_v è l'energia coesiva del materiale; h è il diametro atomico; d è il diametro della nanoparticella; c è la velocità della luce.

La relazione combina al suo interno sia il contributo dato dall'energia di coesione sia quello dei parametri reticolari. Analizzando la formula descritta, si osserva come al diminuire delle dimensioni la densità aumenti; tuttavia questa tendenza non viene confermata per tutti i tipi di sistemi. Il termine relativo alle forze coesive risulta sempre diminuire col ridursi delle dimensioni, ma sperimentalmente è stato osservato come la geometria del campione possa invece influenzare i parametri di reticolo. Per sistemi approssimabili a simmetria sferica (nanoparticelle) si ha una contrazione isotropa del reticolo con conseguente diminuzione delle lunghezze di legame ed aumento della densità. Nel caso di sistemi che subiscono una riduzione delle dimensioni in modo anisotropo (materiali nanostrutturati) si ha un'espansione, dovuta alla deformazione dei legami lungo i bordi di grano del materiale. Per questo motivo durante l'analisi di questi sistemi, si osserva come la densità risulta diminuire con la dimensione, anziché rispettare l'andamento classico.^[7]

Un altro fenomeno legato alla riduzione delle dimensioni è che l'elevata energia superficiale porta i nanomateriali ad aggregarsi e a precipitare quando presenti in soluzione. L'entità del fenomeno dipende dalla frequenza, dall'energia delle collisioni e dalle forze coinvolte. In seguito all'urto tra le particelle si formano cluster o aggregati che precipitano con perdita delle proprietà. Combinando la carica superficiale del materiale con quella degli ioni presenti in soluzione, si riesce a stabilizzare questi sistemi in uno stato metastabile.^[8]

1.1.2 Effetto quantistico (*Quantum effect*)

La riduzione delle dimensioni in sistemi nanometrici porta ad una variazione della struttura elettronica, generando il confinamento quantico. Questo fenomeno consiste in un collasso delle bande dei materiali bulk, con formazione di stati discreti paragonabili ai livelli energetici dei singoli atomi, dove la lunghezza d'onda è comparabile con le dimensioni delle particelle.

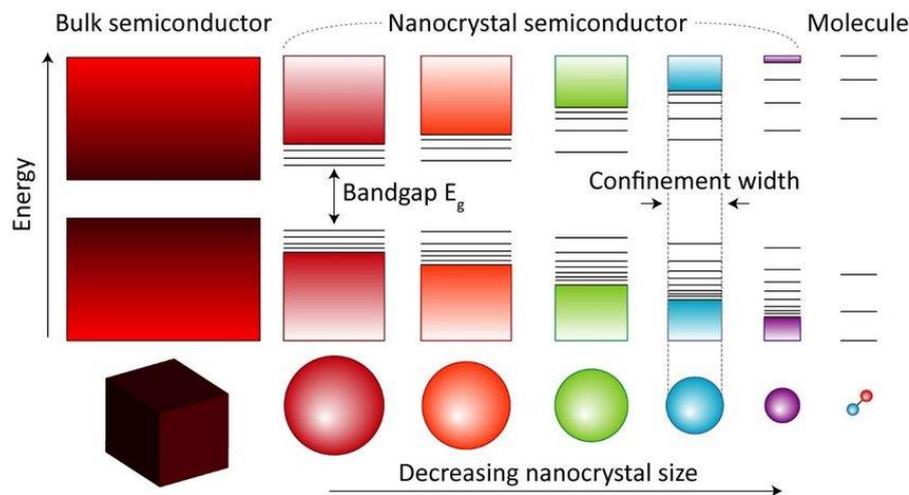


Figura 2: Evoluzione della densità degli stati in sistemi con numero di atomi decrescenti (da sinistra a destra)

Il valore critico per il quale si osserva il confinamento è legato al raggio dell'eccitone di Bohr.

$$\alpha_B = \varepsilon \frac{m}{m^*} \alpha_0$$

dove: ε è la costante dielettrica del materiale; m^* è la massa della particella; m è la massa dell'elettrone; α_0 è il raggio di Bohr dell'atomo di idrogeno.

Quando le dimensioni del sistema si avvicinano al valore α_B , si ha un aumento dell'energia di band gap tra gli stati.^[9] A causa dei vincoli geometrici il movimento degli elettroni è limitato dalla presenza di barriere di potenziale.

Da un punto di vista teorico in base al numero di dimensioni nel quale non si osserva passaggio di carica, si possono identificare tre strutture: pozzo; filo o punto quantico. Nel primo sistema gli elettroni possono scorrere su un piano ed hanno libertà di movimento su uno spazio bidimensionale, nei fili si ha il confinamento su due dimensioni, mentre nei punti tutti le direzioni risultano impediti.^[10]

Il band gap, definito come la differenza energetica che intercorre tra il livello più basso non occupato e quello più alto occupato, può essere descritto attraverso l'equazione di Kubo.

$$\delta = \frac{4E_f}{3n}$$

dove: E_f è l'energia di Fermi del materiale; n è il numero di elettroni totale di valenza.

Il valore δ per un metallo bulk è molto basso, in quanto il numero di elettroni delocalizzati nella struttura a banda sono uguali al numero di atomi nella massa del materiale, per questo è possibile osservare l'*energy gap* solo a bassa temperatura. Per i nanomateriali il contributo delle cariche libere è inferiore a quello dei materiali bulk, inoltre per effetto del confinamento quantico il divario risulta essere maggiore. L'allontanamento delle bande di valenza e conduzione con la riduzione delle dimensioni, porta ad una transizione delle proprietà da metalliche a non-metalliche. È possibile prevedere il comportamento di un materiale confrontando il *Kubo gap* con l'energia termica kT del sistema a temperatura ambiente; quando $\delta < kT$ si ha un metallo, mentre per temperature minori e per salti energetici maggiori i valori sono comparabili, conferendo caratteristiche di non metallo. Questo comportamento induce variazioni sulla conduttanza elettrica e suscettibilità magnetica del materiale.^[11]

Diverse tecniche sperimentali come analisi ai raggi X in spettroscopia elettronica hanno confermato la presenza di questa transizione. È stato osservato come al diminuire del raggio dei sistemi si ha un aumento dell'energia di legame, dovuto alla diminuzione dell'effetto schermante del nucleo da parte degli elettroni, indice della variazione tra proprietà metalliche e non metalliche.

Esperimenti di fotoemissione eseguiti misurando l'energia di ionizzazione di nanoparticelle di Mercurio gassoso, evidenziano che per sistemi nanometrici gli atomi sono legati da forze di Van Der Waals. L'aumento delle dimensioni porta i livelli atomici ad allargarsi, formando delle bande con passaggio da comportamento isolante a conduttore.^[12] Da un punto di vista catalitico il ridotto numero di atomi coinvolti nella formazione delle bande, porta ad una maggiore localizzazione degli elettroni con diminuzione dell'ampiezza della banda di valenza che si traduce in un aumento del centro banda d verso energie maggiori. La variazione della struttura elettronica del materiale incrementa la reattività della superficie verso gli adsorbiti.^{[13][14]}

1.1.3 Metodi di Sintesi

Le strategie di sintesi dei nanomateriali possono seguire due diversi tipi di approcci: bottom-up o top-down. Il primo metodo sfrutta il principio del riconoscimento molecolare, che esprime la possibilità di ottenere strutture più complesse a partire da singoli elementi nanometrici (*nanobuilding blocks*), che si auto-assemblano attraverso interazioni specifiche di natura non covalente. Sono note sintesi sia in fase vapore, dove dei precursori vengono decomposti e fatti reagire su substrati in grado di favorire la formazione del nanomateriale, che in fase liquida. In questo secondo caso si usano opportuni composti che vengono ridotti per reazione chimica o mediante tecniche elettrochimiche in maniera controllata, in modo da gestire la nucleazione e la crescita del prodotto. Le varie tecniche permettono un ampio controllo dei parametri di processo, che si riflette in un miglioramento delle caratteristiche del materiale. I sistemi ottenuti in questo modo risultano avere una qualità maggiore, ma la complessità delle strumentazioni utilizzate ne limita l'applicazione a livello industriale.

L'approccio top-down, invece, si riferisce ai processi che prevedono la generazione diretta del nanomateriale partendo dal sistema bulk, sfruttando tecniche di miniaturizzazione come la fotolitografia o metodi meccanici. La maggior parte delle strumentazioni impiegano sistemi ad elevata energia come laser o plasma, risultando economicamente dispendiosi. Trattamenti meccanici e termici risultano i più impiegati a livello industriale, ma nonostante la facilità nella lavorazione, i materiali ottenuti mostrano proprietà inferiori rispetto a quelli ottenuti con tecniche bottom-up.^[15]

Una strategia di questo tipo è utilizzata industrialmente per la produzione di nanoparticelle metalliche; in questo caso, materiali tradizionali, come gli ossidi, sono polverizzati all'interno di mulini a sfere ad alta energia ^[16]

1.2 Nanoparticelle

Sono state proposte varie definizioni per descrivere le caratteristiche di questa classe di materiali. Generalmente le nanoparticelle (NPs) vengono confinate all'interno di un dominio dimensionale circoscritto, compreso tra 1 e 100 nm e assimilate alla classe dei colloidali.^[8] Nello specifico, un sistema colloidale è una miscela eterogenea contenente particelle solide disperse in un mezzo liquido, avente tensione di vapore e pressione osmotica non regolari. La definizione è valida solo se la fase solida è più grande delle dimensioni atomiche, ma sufficiente piccola per garantire il moto Browniano all'interno del fluido. Sono note NPs non-colloidali, che si presentano come polveri o disperse in una matrice solida. Possono essere classificate in base alla loro origine, dimensione o composizione chimica.^[17] Le nanoparticelle metalliche, sono state ampiamente studiate per le loro proprietà ottiche ed elettromagnetiche, oltre che per l'elevata area superficiale e resistenza meccanica. Questi sistemi nanometrici mostrano variazione delle loro caratteristiche con la diminuzione delle dimensioni, per questo la ricerca di nuove strategie sintetiche per controllarne morfologia e geometria, costituisce uno dei temi di maggior interesse scientifico. Le loro proprietà ne permettono l'applicazione in vari campi come l'ottica, la catalisi e la medicina.^[18]

1.2.1 Proprietà ottiche

Lo studio dei fenomeni ottici dei metalli è correlato alle interazioni tra le radiazioni elettromagnetiche e la materia, dovute alla presenza di elettroni liberi all'interno del materiale e alla possibilità di osservare eccitazioni inter-banda, nel caso in cui l'energia dei fotoni permetta di superare l'*energy gap*.

In accordo con il modello di Drude, che descrive le proprietà di trasporto delle cariche in una fase solida come estensione della teoria cinetica dei gas, si osservano eccitazioni collettive degli elettroni all'interfaccia fra un materiale conduttore ed un dielettrico, descritte da onde di accoppiamento che si propagano con una relazione di dispersione.^[19] Il fenomeno è causato dai plasmoni di superficie o polaritroni (SPP) e prende il nome di eccitazione plasmonica, provocando valori negativi della costante dielettrica per la maggior parte dei metalli ed elevata riflettanza. La frequenza ω_p con il quale avviene la propagazione delle cariche è descritta dalla seguente equazione:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{m\epsilon_d}}$$

dove: N è la densità elettronica; e è la carica dell'elettrone; m è la massa dell'elettrone; ϵ_d è la costante dielettrica del mezzo.^[20] Sperimentalmente è stato valutato come le proprietà ottiche non rispettano la scala d'invarianza, principio per cui una legge fisica non varia se si modificano le dimensioni del sistema di un fattore comune. La riduzione delle dimensioni del materiale provoca infatti modifiche della sua risposta ottica. Nelle nanoparticelle si osserva un secondo tipo di eccitazione dovuta ai plasmoni superficiali localizzati (LSP), che coinvolgono elettroni di conduzione che non si propagano. Questo fenomeno è dovuto allo scattering delle nanoparticelle di diametro minore della lunghezza d'onda luminosa, con le onde incidenti. Considerando un campo elettromagnetico che può penetrare all'interno della particella, spostando gli elettroni liberi rispetto agli ioni del reticolo, si ha che le cariche di segno opposto si accumulano sulla superficie opposta delle particelle, polarizzando il metallo e ripristinando la stabilità del campo locale. L'oscillazione della nuvola elettronica prende il nome di risonanza plasmonica dipolare.

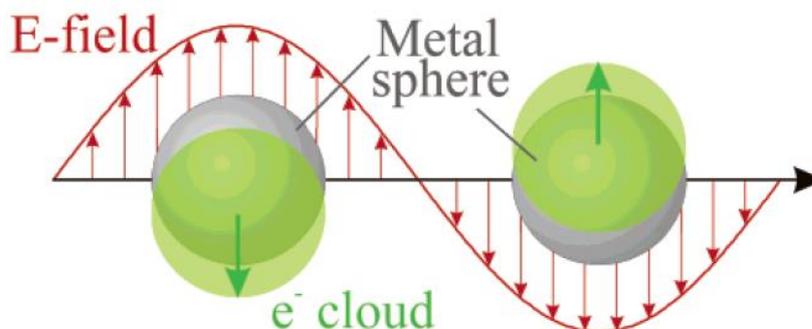


Figura 3: Rappresentazione schematica della risonanza plasmonica dipolare di una nanoparticella

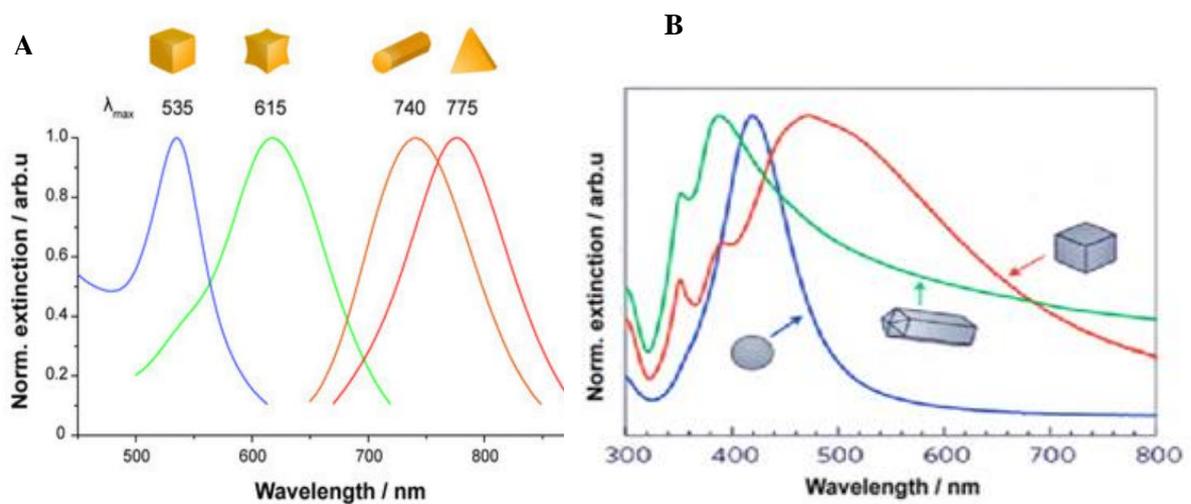
Le particelle possono essere approssimate ad oscillatori, il cui comportamento è determinato dalla massa efficace, dalla carica e dalla densità degli elettroni liberi, ma soprattutto dalla geometria delle particelle. In condizioni di risonanza, il plasma di elettroni liberi è trascinato dall'eccitazione esterna, così i dipoli elettrici indotti all'interno di ciascuna particella diventano estremamente grandi. Corrispondentemente, i campi locali in prossimità delle particelle sono di ordini di grandezza maggiore rispetto ai campi incidenti, così lo scattering viene amplificato e vengono osservati forti picchi di assorbimento nella regione dell'ultravioletto e del visibile. In generale, la risposta ottica delle nanoparticelle metalliche può essere molto complessa, a causa della presenza di varie direzioni, definite modi di risonanza, in cui l'oscillazione può propagarsi. Questi differiscono per la loro carica e distribuzione, sono fortemente dipendenti dalla dimensione della particella, dalla forma e dall'ambiente in cui si trova.^[21] La razionalizzazione degli effetti di un'onda elettromagnetica su questi sistemi, può essere espressa dalla teoria di Mie, la quale costituisce la soluzione esatta al problema di Maxwell per oggetti a simmetria sferica, riuscendo a descrivere i fenomeni ottici in una soluzione colloidale dove le nanoparticelle possono essere approssimate a sfere.^[22] Lo studio delle eccitazioni attraverso questo metodo risulta complesso e l'applicabilità dipende dall'espansione del campo elettromagnetico. In particolare, quando le particelle sono molto più piccole rispetto alle lunghezze d'onda coinvolte le risonanze sono di carattere dipolare ed in questi casi la soluzione si riduce all'approssimazione di Rayleigh per la diffusione elastica della luce e l'approssimazione quasi-statica può essere usata per applicare le equazioni dell'elettrostatica nell'elettromagnetismo.^[23]

Sperimentalmente è stato osservato come fissando la costante dielettrica del mezzo, la variazione della forma potesse influenzare l'efficienza di estinzione. Questo fenomeno descrive l'interazione della nanoparticella con l'onda incidente, che quando viene colpita da una sorgente dissipa l'energia radiante per fenomeni di assorbimento e diffusione. Partendo da una particella a simmetria sferica si ha che l'eccitazione genera risonanze isotrope, che sono quindi indipendenti dalla direzione del campo magnetico incidente. Modificando la geometria del sistema, allungando o comprimendo la sfera, la risposta diventa anisotropa a seconda dell'orientazione del campo rispetto all'asse principale.

Il rapporto tra i semiassi della particella porta ad un cambiamento della frequenza d'assorbimento; una variazione longitudinale provoca *red-shift*, mentre trasversale mostra un *blu-shift*.

Nelle particelle sferiche l'aumento delle dimensioni del sistema provoca uno spostamento della risonanza verso lunghezze d'onda maggiori. Questo comportamento è dovuto alla superficie di smorzamento e agli effetti di ritardo. Il primo fenomeno è causato da un ulteriore scattering degli elettroni sulla superficie delle particelle dovuto alle dimensioni paragonabili tra il materiale ed il libero cammino medio degli elettroni, distruggendo le oscillazioni coerenti delle cariche con un ampliamento della banda di risonanza. Gli effetti di ritardo sono invece legati alla depolarizzazione dinamica della radiazione intorno alla superficie della particella, ne segue un *red-shift* della risonanza plasmonica all'aumentare delle dimensioni del sistema. La variazione della costante dielettrica (ϵ_d) influisce sulla risposta ottica, poiché essendo le particelle disperse in un mezzo denso, il campo elettrico locale differisce dall'eccitazione esterna dovuta alla polarizzazione del mezzo. Le stesse particelle sono sorgenti di campi elettrici, che modificano a loro volta l'ambiente circostante ed il loro campo locale. Per valori di ϵ_d elevati la risonanza si sposta verso lunghezze d'onda maggiori.

Nella complessità del fenomeno si devono tenere in considerazione le variazioni relative all'interazione tra le nanoparticelle e tra sistemi con costanti dielettriche diversa. ^{[21][24]}



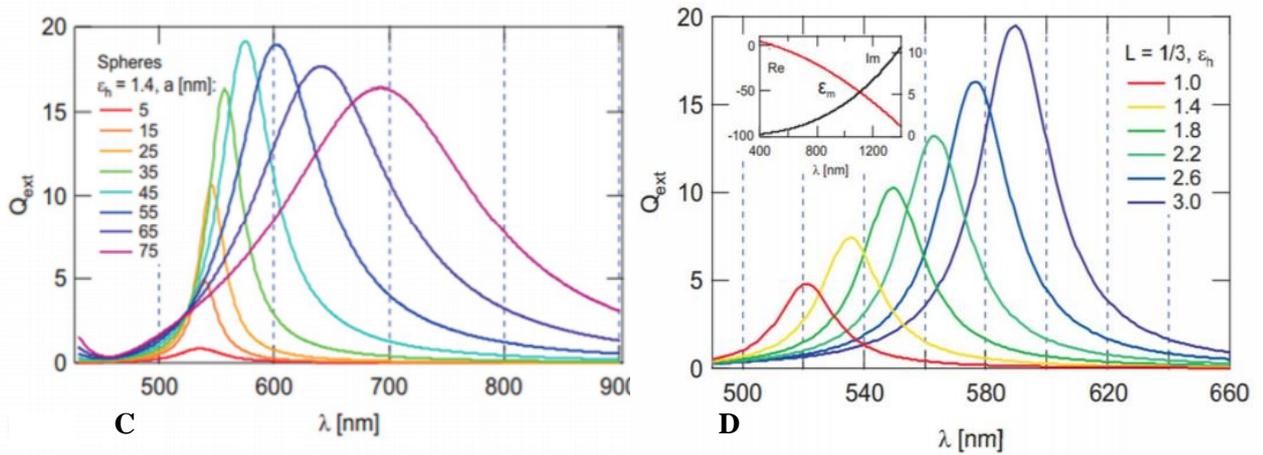


Figura 4: Variazione dell'efficienza di estinzione del picco plasmonico per effetto della forma delle nanoparticelle (A-B)^[26]; delle loro dimensioni (C)^[23] e della costante dielettrica del mezzo in cui sono disperse (D)^[25]

La teoria di Mie, per la diffusione e l'assorbimento della luce da parte di nanoparticelle a simmetria sferica, è in grado di spiegare le ragioni dei colori che si osservano in campioni colloidali. Questo modello risulta indipendente dalla lunghezza d'onda, a differenza di quello di Rayleigh, in cui si osserva una proporzionalità inversa con la λ incidente. Le nanoparticelle metalliche mostrano i plasmoni localizzati che evidenziano delle deviazioni rispetto al modello con elettroni liberi, a causa degli effetti quantistici che coinvolgono materiali di piccole dimensioni. Il *band gap* che si genera tra gli stati di valenza e di conduzione, modifica il contributo delle transizioni inter-banda dagli elettroni $(n-1)d$ alle bande ibridate nsp , influenzando le posizioni dei polaritroni. Le risonanze plasmodiche di questi sistemi devono essere considerate come fenomeni ibridi, derivanti dal comportamento cooperativo degli elettroni d e quelli di conduzione. I picchi di risonanza portano colori caratteristici per le particelle: rosso per Cu e Au, giallo per Ag.^[25] I cambiamenti cromatici sono dovuti alle posizioni dei picchi e direttamente correlati alle dimensioni delle nanoparticelle, per sistemi più grandi si hanno un numero crescente di modi in cui l'onda si propaga (*Transversal Magnetic Modes*) per questo la banda plasmodica risulta shiftata e con morfologie differenti.

1.2.2 Proprietà magnetiche

I materiali bulk in presenza di un campo magnetico esterno danno origine di correnti amperiane, a causa dalla rotazione delle particelle cariche che creano un dipolo indotto, generando un campo magnetico che si oppone a quello applicato.

In natura sono conosciute diverse forme di magnetismo, che si differenziano a seconda dell'orientamento dei momenti magnetici. La temperatura alla quale avviene transizione tra i comportamenti di un materiale viene chiamata di Néel o di Curie, a seconda dei fenomeni coinvolti. Nel primo caso si passa da un materiale antiferromagnetico, con momenti dello stesso valore e disposti antiparallelemente, ad un sistema paramagnetico dove l'orientazione viene distrutta. La temperatura di Curie è analoga per i materiali ferromagnetici, che presentano momenti allineati lungo la stessa direzione. La disposizione di questi dipoli crea dei domini magnetici, definiti domini di Weiss.

Nelle nanoparticelle si osserva come al di sotto della temperatura di transizione il materiale evidenzia fenomeni simili al paramagnetismo, che vengono definiti superparamagnetici. Le dimensioni del sistema influenzano la struttura magnetica del materiale. La coercitività, definita come l'intensità del campo magnetico che bisogna applicare ad un materiale per annullarne la magnetizzazione, costituisce un parametro critico. Al di sopra del quale si hanno NPs multidominio con caratteristiche ferromagnetiche, mentre per valori inferiori sono monodominio e mostrano proprietà superparamagnetiche. In questo caso l'assenza di un campo esterno provoca un annullamento della magnetizzazione residua, a causa della rapida inversione dei momenti. Un'altra differenza che si riscontra è legata allo stato di minima energia libera; materiali ferromagnetici mostrano una magnetizzazione uniforme, mentre nelle nanoparticelle non è completamente orientata. In accordo con la teoria dei domini magnetici, la dimensione critica del singolo dominio è legata al valore di saturazione, all'intensità dell'anisotropia cristallina, all'energia superficiale e alla forma delle particelle. La reazione di materiali ferromagnetici all'applicazione di un campo variabile nel tempo è descritta dal ciclo di isteresi del materiale. Il fenomeno è legato ad un ritardo di risposta del materiale quando sottoposto ad un stimolo ciclico, nel nostro caso un campo magnetico. L'intensità e l'ampiezza del ciclo vengono influenzate dalla coercitività e dal campo magnetico residuo, che permane nel materiale durante le condizioni di saturazione. Minore è il valore di questo parametro, più l'isteresi sarà ridotta. Nelle nanoparticelle, questo parametro è dipendente dalla loro dimensione; al diminuire della grandezza il campo coercitivo cresce fino ad un massimo per poi decrescere fino ad annullarsi per valori compresi tra 2 e 10 nm. In nanoparticelle superparamagnetiche disperse in un mezzo, l'effetto delle fluttuazioni termiche minimizza la magnetizzazione totale delle stesse mostrando valori di coercitività nulla

con assenza dei fenomeni di isteresi. In presenza di campo magnetico tempo-variante esterno, le nanoparticelle presentano una magnetizzazione non nulla, che si estingue completamente appena il campo viene rimosso.^[27] Queste proprietà vengono sfruttate nell'imaging medico (MRI) e nello sviluppo di terapie specifiche sui tessuti malati.

1.2.3 Teoria della stabilizzazione

L'elevata energia superficiale delle nanoparticelle rende questi sistemi instabili rispetto ai corrispondenti materiali macroscopici. Il comportamento è esprimibile dalla seguente relazione:

$$dG = \gamma d\sigma$$

dove: γ è la tensione superficiale interfacciale; $d\sigma$ è la variazione dell'area superficiale del campione considerando temperatura e pressione costanti. Analizzando l'equazione si nota che una diminuzione dell'energia libera di Gibbs, corrispondente ad uno stato termodinamicamente più stabile, è possibile solo con una riduzione di σ dovuto all'aggregazione delle particelle. La sopravvivenza delle soluzioni colloidali è però dipendente dalla teoria degli urti e dalla velocità del fenomeno di assemblamento, risultando quindi stabile dal punto di vista cinetico.^[28] La teoria che descrive l'equilibrio di questi sistemi, è nota come teoria di Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO).^{[29][30]} Il modello presuppone un bilancio tra le interazioni repulsive dovute alle cariche dei doppi strati elettrici su particelle contigue e quelle attrattive derivanti dalle forze di Van der Waals. Il potenziale di natura attrattiva per sistemi microscopici nel vuoto è descritto dalla combinazione di tre contributi, derivanti dalle interazioni dipolari tra le molecole.

$$u_{vdw} = - \left[\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2 D^6} \right] \left[\left(\frac{3\alpha_1\alpha_2 h\nu_1\nu_2}{2(\nu_1 + \nu_2)} \right) + \left(\frac{\mu_1^2\mu_2^2}{2k_B T} \right) + (\mu_1^2\alpha_1 + \mu_2^2\alpha_2) \right]$$

dove: ϵ_0 è la costante dielettrica del vuoto; D è la distanza tra le cariche; α è la polarizzabilità; h è la costante di Planck; ν è la frequenza di fluttuazione della nuvola elettronica; μ è il momento dipolare elettrico; k_B è la costante di Boltzmann.

Analizzando il secondo membro dell'equazione, il primo termine fa riferimento alle forze dispersive di London, che si instaurano tra i dipoli temporanei generati dalla fluttuazione degli elettroni. Il secondo è dato dalla energia di Keesom tra i momenti di dipolo; mentre l'ultimo è relativo all'interazione di Debye che si sviluppano tra un dipolo permanente ed uno indotto. Sono forze a corto raggio che decadono con una dipendenza dalla distanza pari a D^{-6} .

L'estensione del modello delle forze attrattive per sistemi macroscopici è rappresentata dalla teoria di Hamaker.^[32] L'approccio prevede la somma diretta delle interazioni tra corpi a geometria definita, trascurando il contributo della risposta elettrostatica fornita dall'ambiente e dalla complessità dei sistemi condensati. Un'espansione di questo modello, viene fornito da Lifshitz, che deriva il potenziale attrattivo direttamente dalle proprietà di bulk dei materiali coinvolti.^[32] Per sistemi in fase solida, le interazioni di Van de Waals sono espresse dall'equazione:

$$u_{vdw} = -\frac{A_H f}{D^n}$$

dove: A_H è la costante di Hamaker; f esprime la dipendenza dai fattori geometrici del sistema; D è la distanza tra i corpi. Nel caso di nanoparticelle sferiche, il problema della dipendenza dalla geometria viene semplificato applicando l'approssimazione di Derjaguin, che considera i materiali come piastre piane semifinite.

Le forze del doppio strato elettrico (EDL) partecipano alla descrizione dei contributi repulsivi della teoria DLVO. Queste si instaurano tra superfici cariche, rese tali dalla dissociazione di gruppi funzionali e dall'adsorbimento di ioni presenti nell'ambiente o derivanti dal solvente. La rappresentazione più completa per descrivere la complessità di questo fenomeno è data dal modello di Gouy-Chapman-Stern.^{[29][30]}

Questa descrizione divide il doppio strato elettrico in due regioni: la prima prende il nome di strato di Stern ed è costituito da una zona interna (*Internal Helmholtz Plane*), nel quale si trova la superficie carica e i controioni adsorbiti; ed una esterna (*Outer Helmholtz Plane*) che comprende gli ioni solvatati. In questo ambiente il potenziale elettrico ψ decresce linearmente con la distanza. Il secondo strato è chiamato diffuso o di Gouy-Chapman, descrive la regione dello spazio in cui sono presenti le cariche mobili che si muovono nel fluido per effetto delle forze elettrostatiche e dei moti termici.

La distanza alla quale gli effetti attrattivi della superficie non influenzano il comportamento degli ioni, è definita lunghezza di Debye. La concentrazione degli elettroliti può influenzare questo parametro; all'aumentare delle cariche presenti in soluzione, per effetto schermo, si ha una riduzione dello spessore dello strato diffuso. All'interno di questa zona è presente un piano di scorrimento, che separa il fluido potenzialmente mobile per effetto di campi esterni da quello superficiale. Il valore di ψ misurato sullo *shear plane* è chiamato potenziale ζ e risponde in maniera inversamente proporzionale all'aumento di elettroliti in soluzione. L'andamento globale del potenziale nello strato diffuso segue un decadimento di tipo esponenziale.

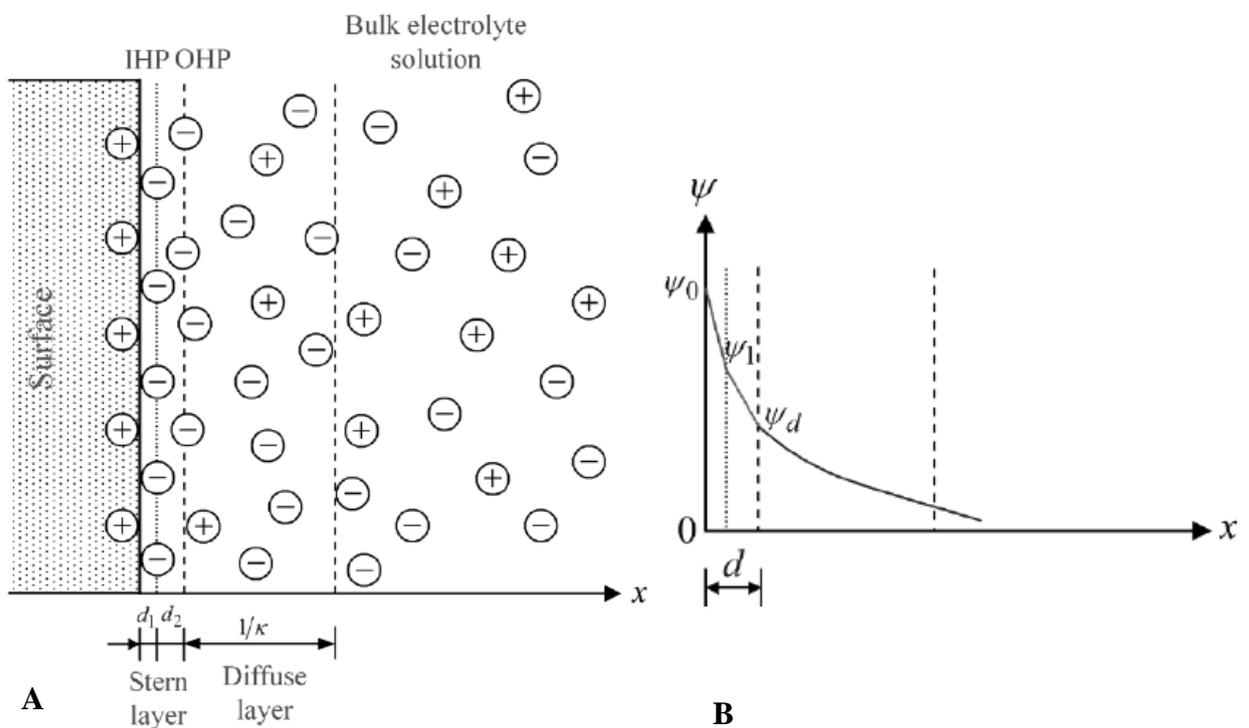


Figura 5: Rappresentazione schematica del doppio strato elettrico di Gouy-Chapman-Stern (A); correlazione del potenziale ψ con la distanza dalla superficie (B)

L'interazione tra due superfici cariche descritte come EDL porta alla formazione di una forza elettrostatica di tipo repulsivo. L'energia per unità di area dovuta alla sovrapposizione di due corpi è influenzata dalla geometria del sistema. Nel caso di nanoparticelle sferiche, assumendo la simmetria del materiale come una superficie planare, il contributo è descritto dall'equazione:

$$u_{EDL} = 64k_B T C_0 \tanh^2 \left(\frac{e\psi_0}{4k_b T} \right) e^{-\frac{\delta}{\lambda_D}}$$

dove: C_0 è la concentrazione dell'elettrolita in fase bulk; λ_D è la lunghezza di Debye; ψ_0 è il potenziale della carica superficiale; δ è la distanza che separa i due strati elettrici. Sommando i contributi delle due forze è possibile esprimere l'energia potenziale totale derivante dalla teoria DLVO e razionalizzare la stabilità delle nanoparticelle presenti in soluzione.

$$u_{DLVO} = u_{EDL} + u_{vdW} = 64k_bTC_0\lambda_D \tanh^2\left(\frac{e\psi_0}{4k_bT}\right) e^{-\frac{\delta}{\lambda_D}} - \frac{A_H}{12\pi D^2}$$

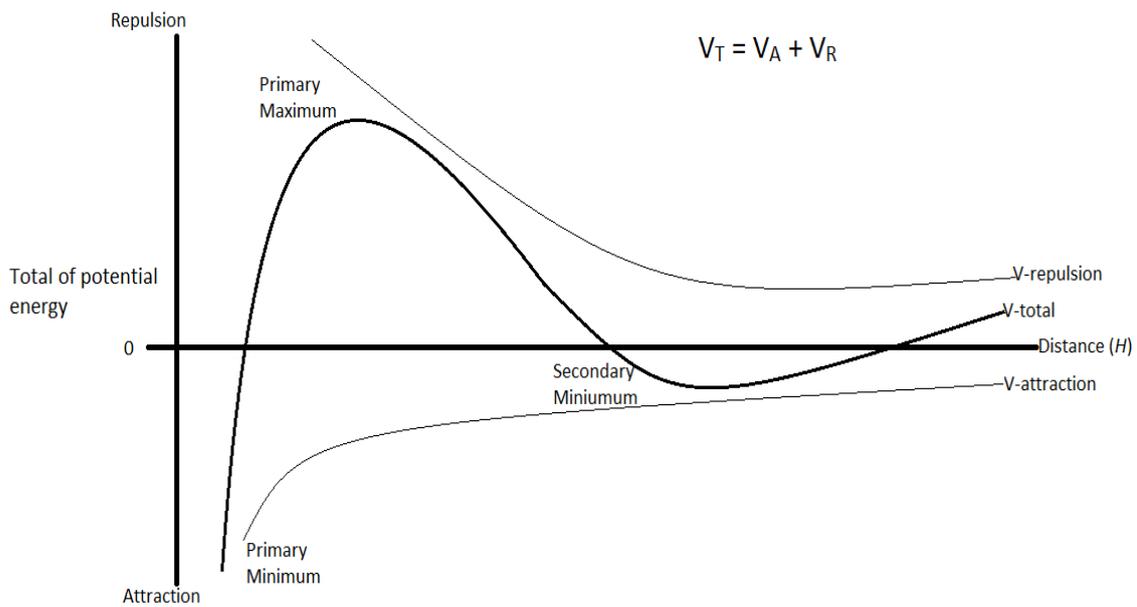


Figura 6: Profilo dell'energia potenziale totale della teoria DLVO al variare della distanza

Il profilo energetico mostra un profondo minimo primario quando la distanza è talmente piccola da far prevalere le forze di Van Der Waals. In questa buca di potenziale si osserva il fenomeno della coagulazione, dove avviene l'aggregazione irreversibile delle particelle. Per distanze maggiori la curva attraversa una barriera energetica, dovuta alle forze repulsive, per poi ricadere in un minimo superficiale secondario. L'aggregazione dovuta all'effetto stabilizzante della seconda buca, prende il nome di flocculazione e si presenta come un fenomeno reversibile a causa della scarsa profondità del minimo. La stabilità del sistema è descritta dall'altezza della barriera, la quale può essere influenzata dalla variazione della costante di Hamaker A_H , dal potenziale di superficie ψ_0 e dalla concentrazione degli elettroliti C_0 . La coagulazione avviene quando l'energia della barriera è inferiore a quella termica delle particelle.^{[29][30]}

L'aggregazione può essere evitata con strategie di stabilizzazione, che puntano a controbilanciare le forze attrattive di Van Der Waals. I meccanismi principali sono tre: elettrostatico, sterico ed elettrosterico. Il primo metodo è correlato alla forza ionica del mezzo ed alla concentrazione degli elettroliti nel bulk, questi parametri influenzano la lunghezza di Debye. La diminuzione di questo valore permette di minimizzare il potenziale elettrodinamico del materiale, ad opera degli ioni in soluzioni che schermano le forze attrattive.^[31] La stabilizzazione di soluzioni colloidali per adsorbimento di catene polimeriche sulla superficie delle particelle, prende il nome di stabilizzazione sterica.

L'efficienza del processo può essere definita quantitativamente in base alla variazione energetiche che si osserva in seguito alla sovrapposizione dei due strati. La differenza di energia libera di Gibbs ΔG del sistema è espressa come:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

La coagulazione o la flocculazione avviene per valori negativi di ΔG , se si osserva una variazione positiva si ha stabilizzazione della soluzione colloidale. In condizioni isoterme i contributi entalpici ed entropici influenzano l'efficienza del meccanismo. I polimeri adsorbiti sulle nanoparticelle sono interamente solvatati, le interazioni deboli che si instaurano tra le catene e le molecole di solvente impediscono la formazione di nuovi legami, rendendo trascurabile il termine ΔH . Nella regione interstrato tra le due superfici, le macromolecole sono soggette ad una perdita dell'entropia. I vincoli geometrici dell'ambiente portano i sistemi ad assumere un numero minore di configurazioni. Una variazione negativa del ΔS , porta ad un'aumento dell'energia libera, con un miglioramento dell'effetto stabilizzante del sistema. All'aumentare della lunghezza delle catene, la differenza di entropia risulta maggiore, con una maggiore efficienza del processo.^[32] La stabilizzazione elettrosterica combina le caratteristiche legate all'impiego di sistemi polimerici con gli effetti legati alla presenza di cariche in soluzione. Il contributo delle forze repulsive a corto e lungo raggio permette di ottimizzare la stabilità delle nanoparticelle. Come stabilizzanti vengono impiegati polielettroliti, costituiti da macromolecole funzionalizzate con gruppi che possono essere ionizzati, formando polimeri carichi.^[33]

1.2.4 Sintesi di nanoparticelle di oro

La complessità nella preparazione di sistemi colloidali e supportati è legata alla varietà di fattori che possono influenzare le proprietà del prodotto finale. I metodi di sintesi maggiormente impiegati prevedono un approccio di tipo bottom-up, che consente di modulare le caratteristiche dei sistemi ottenuti attraverso un controllo dei parametri di processo.

La maggior parte dei metodi di preparazione sono in fase acquosa, per questo i precursori devono garantire una buona solubilità in acqua. Rispondono a questa caratteristica l'acido tetracloroaurico, i suoi sali di sodio e potassio e derivati quali acetato e nitrato di oro. Le soluzioni colloidali possono essere ottenute in solvente acquoso o organico. La sintesi di Turkevich rappresenta la prima strategia sintetica per ottenere nanoparticelle di Au in soluzione acquosa. Viene impiegato come precursore l'acido tetracloroaurico (HAuCl_4), che dato il suo potenziale standard ($E_0: \text{Au}^{3+}/\text{Au}^0=1,498\text{V}$), viene ridotto facilmente *in situ* usando del citrato di sodio $\text{Na}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_3$ con formazione di oro metallico. Le particelle ottenute mostrano piccole dimensioni dovute alla presenza degli elettroliti derivanti dal sale, che ne impediscono l'aggregazione.^[34] La reazione di formazione dell'oro metallico, dato l'elevato potenziale dello ione aurico, può avvenire con agenti riducenti di varia natura (alcoli, zuccheri, sali). La sintesi di Brust permette di ottenere nanoparticelle di Au in solventi organici, usando catalizzatori a trasferimento di fase. La reazione prevede la riduzione di HAuCl_4 in un sistema bifasico (acqua/toluene) con sodio boridruro come agente riducente e TOAB (tetra-ottil-ammonio-bromuro) come catalizzatore a trasferimento di fase ed anticoagulante. Il problema di questo metodo è legato alle interazioni deboli tra l'oro e la catena idrocarburica, che rendono questi sistemi fortemente instabili.^[35] Le nanoparticelle possono anche essere preparate per termolisi di complessi organo-metallici in presenza di polimeri o per fotolisi con raggi UV, di sali dispersi in soluzioni contenenti agenti stabilizzanti.

Sistemi supportati trovano impiego in catalisi o in ambito medico.^{[42][47]} Le tecniche utilizzate devono garantire piccole dimensioni delle nanoparticelle ed un'elevata distribuzione del metallo sul supporto, in modo da avere un maggior numero di siti attivi a bassa coordinazione che possano interagire con i substrati.^[36]

Il metodo più semplice per ottenere sistemi supportati è l'impregnazione, che prevede la dispersione di un precursore in fase acquosa, seguita da trattamento termico. La calcinazione in aria, a causa dell'instabilità dei composti di Au^{III} e Au^I, ne permette la riduzione allo stato metallico. Tuttavia, la presenza di cloro, derivante dal composto di partenza, promuove la sinterizzazione (*sintering*) delle nanoparticelle, attraverso la formazione di legami a ponte Au-Cl-Au. Calcinando il materiale, non si riesce ad avere eliminazione totale dell'inquinante, con crollo delle proprietà catalitiche del composto. Risulta necessario eseguire prima un trattamento con gas riducente (es. H₂), per eliminare il Cl ed ottenere particelle più attive.^[37] Questo metodo di preparazione è adattabile a vari tipi di supporti e risulta indipendente dal pH, ma non consente di ottenere sistemi altamente monodispersi.

L'interazione tra il metallo e la superficie del supporto è fondamentale per avere deposizione della fase attiva nei pori nel materiale, è stato dimostrato che è possibile modulare questo fenomeno attraverso il punto isoelettrico (IEP) del supporto, il quale è definito come il valore di pH al quale un sistema presenta carica elettrica nulla. Nel caso di ossidi, a pH inferiore dell'IEP la carica della superficie risulterà positiva, permettendo l'adsorbimento di anioni; quando il valore di pH aumenta, il materiale assume carica negativa ed il meccanismo di deposito avviene per adsorbimento cationico. In entrambi i casi, la formazione di gruppi carichi sulla superficie aumenta con la differenza tra i valori di pH e del punto isoelettrico. Supporti acidi come SiO₂ (IEP ~ 2) risultano meno attivi rispetto ad ossidi con IEP di 7, come titania e zirconia. Questo comportamento è stato studiato da Pitchon per sviluppare un metodo di preparazione basato sull'adsorbimento di oro su allumina, catalizzatori ottenuti con questa tecnica mostrano nanoparticelle del diametro 10-20 nm.^[38]

Dimensioni minori possono essere ottenute per deposizione e precipitazione. Il precursore solubile in soluzione, tipicamente idrossidi ed ossidi idrati del metallo; diventa insolubile per aggiunta di una base e precipita sulla superficie del supporto. A differenza dell'adsorbimento, il pH della soluzione è sempre basico indipendentemente dai substrati impiegati. Questo metodo permette la preparazione di catalizzatori con dimensioni inferiori a 2-3 nm.^[39] I supporti utilizzati hanno IEP superiore a 5, a causa del campo di esistenza dei precursori impiegati.

La strategia sintetica che ha dimostrato la maggiore efficienza nella preparazione di catalizzatori, è la *sol immobilization*. Il vantaggio principale di questa tecnica è la sua applicabilità indipendentemente dal tipo di supporto.

La riduzione del metallo con formazione delle nanoparticelle e la deposizione, non avviene in contemporanea come descritto dalle tecniche precedenti; ma in due fasi distinte.

Si genera la soluzione colloidale in presenza di stabilizzanti, che solo successivamente viene supportata. In accordo con la teoria di LeMer-Dinegar, la formazione delle particelle può essere descritta da una fase di nucleazione ed una successiva di accrescimento. Il sistema passa da omogeneo a microscopicamente eterogeneo, presentando un'elevata barriera d'attivazione che viene superata dall'aumento della concentrazione di nuclei che si formano; in condizioni di sovrasaturazione, si osserva coalescenza e crescita delle particelle. ^[40]

1.2.5 Applicazioni delle nanoparticelle di oro

Il materiale bulk, come visto precedentemente, avendo la banda *d* piena è considerato cataliticamente inerte, anche se la reattività può essere aumentata con la creazione di vacanze nella sua struttura elettronica. Le proprietà derivanti dalla combinazione degli effetti dimensionali con quelli quantistici hanno permesso alle nanoparticelle di oro di essere impiegate in vari ambiti, tra cui la catalisi. Nel 1980 Haruta è stato il primo a riconoscere la reattività di questi sistemi, impiegandoli nella reazione di *water gas shift* a bassa temperatura. Studi successivi evidenziarono come l'attività di questi materiali fosse correlata al loro metodo di preparazione e al supporto impiegato. ^{[41][42]} L'ossidazione totale del CO non è l'unica applicazione di questi sistemi, sono noti in letteratura diverse classi di reazione che impiegano NPs di oro come catalizzatori. Sono state ampiamente studiate le idrogenazioni di molecole insature, dove in presenza di sistemi supportati gli alchini vengono selettivamente ridotti ad alcheni. In particolare la conversione di acetilene ad etilene, ha dimostrato come non ci fosse adsorbimento competitivo dei due idrocarburi sulle facce attive del metallo, garantendo la massima selettività del processo. ^[43] L'efficienza di questa classe di catalizzatori li rende impiegabili a livello industriale per la deacetilazione delle frazioni C₂ e C₃ derivanti dallo *steam cracking*. ^[44]

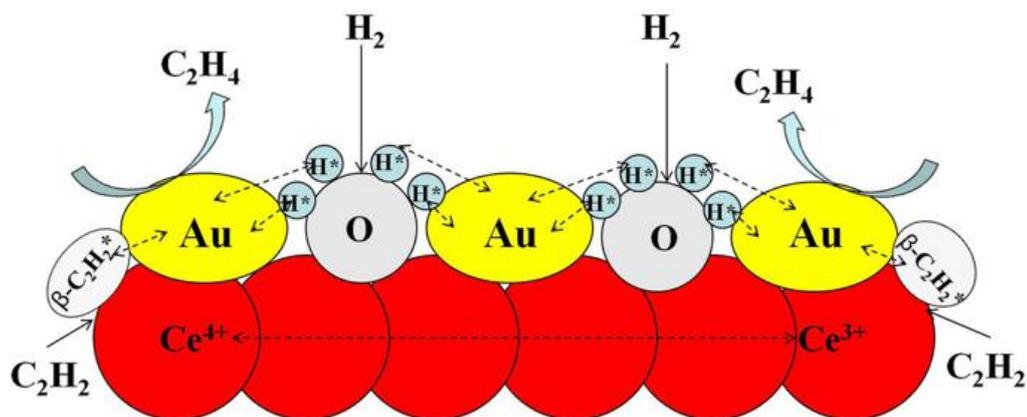


Figura 7: Meccanismo di idrogenazione dell'acetilene catalizzata da Nanoparticelle di Oro

Un'altra reazione d'interesse è la riduzione di nitro composti ad ammine. È stato osservato che l'impiego di questi catalizzatori permette di risolvere i problemi di chemoselettività, legati alla presenza di funzionalità che possano competere con i siti attivi, e di conversione evidenziati dall'impiego di altre sostanze.^[45] Reazioni di *coupling* sono particolarmente impiegate per la sintesi di composti biologicamente attivi e farmaceutici. La ricerca legata a questo tipo meccanismo ha dimostrato che le proprietà catalitiche delle nanoparticelle riescono a promuovere l'accoppiamento di substrati organici e organo-metallici.^[46]

Le proprietà chimico-fisiche delle nanoparticelle di oro derivanti dalle loro ridotte dimensioni permettono l'applicazione di questi sistemi nelle tecniche di *drug delivery* in ambito biomedico. La scarsa solubilità in ambiente fisiologico delle molecole impiegate e la bassa permeabilità della membrana cellulare costituiscono dei limiti alle attuali tecniche. Sono stati studiati sistemi ibridi nano-biomolecole, ottenuti attraverso l'immobilizzazione di sistemi biologici sulla superficie del metallo, che hanno permesso lo sviluppo di tecniche a rilascio controllato e localizzato all'interno delle cellule. A causa delle loro ridotte dimensioni le nanoparticelle possono entrare e diffondersi attraverso la membrana cellulare, per meccanismo di endocitosi. È stato osservato che il doppio strato fosfolipidico permette l'ingresso di sistemi presenti nell'area extracellulare, anche se funzionalizzati. Questa scoperta ha permesso di compiere notevoli passi avanti nello sviluppo di tecniche chemioterapiche per la cura di tumori maligni.

La terapia più impiegata è la fototerapia mediata da nanoparticelle di oro, che prevede un approccio non invasivo per la distruzione delle cellule tumorali attraverso il calore.

L'uso di NPs consente di assorbire la luce e convertirla in calore con un elevato livello d'efficienza. La regione spettrale del NIR (650-900nm), dove questi sistemi mostrano le loro proprietà ottiche, coincide con la finestra spettrale nella quale i tessuti molli ed il sangue hanno un basso assorbimento, consentendo una profonda penetrazione delle radiazioni. A causa del fenomeno della risonanza plasmonica, le AuNPs sono state impiegate come amplificatori e induttori di segnale nella diagnostica, per la rilevazione di macromolecole biologiche. Le nanoparticelle possono garantire una differenza di segnali indotti dal riconoscimento sonda-bersaglio. Le proprietà evidenziate da questa applicazione hanno permesso lo sviluppo della spettroscopia Raman di superficie (SERS) usata per la detezione di prodotti chimici e biologici. L'imaging cellulare permette lo studio dei processi all'interno del corpo umano. Le tecniche moderne, come MRI (*Magnetic Resonance Imaging*) e tomografie, impiegano nanoparticelle di oro come mezzo di contrasto per fornire una migliore visualizzazione delle immagini. Il loro utilizzo è legato alla proprietà ottiche e di fotostabilità rispetto ai mezzi di contrasto tradizionali.^[47] Un nuovo campo di ricerca è rappresentato dall'ingegneria tessutale e medicina rigenerativa (TERM), che prevede lo sviluppo di alternative terapeutiche al trapianto di organi e tessuti; attraverso la riparazione e la rigenerazione di quelli danneggiati o la sostituzione con sistemi ingegnerizzati. L'impiego di cellule staminali permette la crescita, la proliferazione e la speciazione delle cellule desiderate su scaffold polimerici tridimensionali. Le problematiche derivanti dalla scarsa interazione cellule-materiale e dalla difficoltà di ottenere una buona crescita e differenziazione; sono state superate impiegando le nanoparticelle di oro. L'utilizzo di questi sistemi garantisce un efficace controllo delle condizioni della coltura cellulare ed il loro monitoraggio attraverso tecniche di imaging. Studi recenti hanno dimostrato che le AuNPs sono in grado di promuovere la differenziazione delle cellule staminali rendendole totipotenti per la rigenerazione del tessuto osseo. È stato osservato come morfologia e concentrazione delle nanoparticelle potessero influenzare questo processo e modificare quello di mineralizzazione degli osteoblasti.

L'incorporazione di nanostrutture di oro all'interno della matrice polimerica dello scaffold facilita la rigenerazione, influenzando le proprietà meccaniche e adesive del materiale, inducendo la morfogenesi dei tessuti e controllando l'auto-assemblaggio cellulare con un aumento della biocompatibilità del materiale ed una migliore differenziazione e proliferazione del tessuto.^[48] L'uso di questi sistemi per la crescita di cellule cardiache ha evidenziato come la presenza del metallo fosse in grado di migliorare la comunicazione elettrica tra le cellule.^[49] Lo sviluppo di scaffold nanocompositi a base di collagene additivato con Au ha portato a miglioramenti della stabilità del materiale dopo essere stato impiantato.^[50]

1.3 Polimeri idrosolubili

I polimeri idrosolubili sono sostanze che rigonfiano e dissolvono in un mezzo acquoso portando all'alterazione delle proprietà fisiche della soluzione, per effetto delle strutture specifiche assunte dalle macromolecole. Vengono definiti quattro differenti livelli strutturali: quella primaria descritta dalla natura chimica delle unità ripetenti, dalla geometria delle catene polimeriche (lunghezza ed angoli di legami) e dalla loro composizione. La struttura secondaria fa riferimento alla disposizione spaziale del polimero, considerando i legami deboli intramolecolari legati ad aspetti configurazionali e conformazionali. La terziaria è definita dalle interazioni intermolecolari, mentre quella quaternaria è legata all'aggregazione tra le catene. Un polimero è solubile in acqua se possiede un numero sufficiente di gruppi funzionali idrofili, caratterizzati da elevata polarità e capacità di instaurare legami a idrogeno con le molecole di solvente. La quantità, la tipologia e la disposizione di queste funzionalità sulla catena contribuiscono a differenziare le caratteristiche di tali sistemi. Il grado di solubilizzazione aumenta con la presenza di gruppi ionizzabili lungo la macromolecola, sono noti sistemi parzialmente solubili che formano stati microeterogenei in soluzione.^[51] Questi polimeri trovano applicazione in ambito biomedico, alimentare e nell'industria farmaceutica.^[52]

1.3.1 Teoria di Flory-Huggins

Le caratteristiche chimico-fisiche dei polimeri possono essere razionalizzate attraverso un approccio statistico in grado di descrivere le proprietà medie di una singola macromolecola, considerando il numero di unità ripetenti che la costituiscono e l'elevato numero di conformazioni accessibili al sistema. È possibile considerare sia le conformazioni istantanee di un grande campione di molecole, sia quelle assunte da una singola macromolecola nell'intervallo di tempo. Il comportamento dei polimeri idrosolubili in soluzione può essere descritto dalla teoria di Flory-Huggins.^{[53] [54]} È un modello matematico di campo medio che approssima le interazioni tra i monomeri come a corto raggio e di natura sterica. Sebbene riesca a rappresentare l'energia di contatto e l'entropia di mescolamento, non considera il contributo elettrostatico tra i gruppi carichi della catena. Il termine entropico può essere calcolato considerando un modello reticolare con distribuzione casuale delle molecole.^[54]

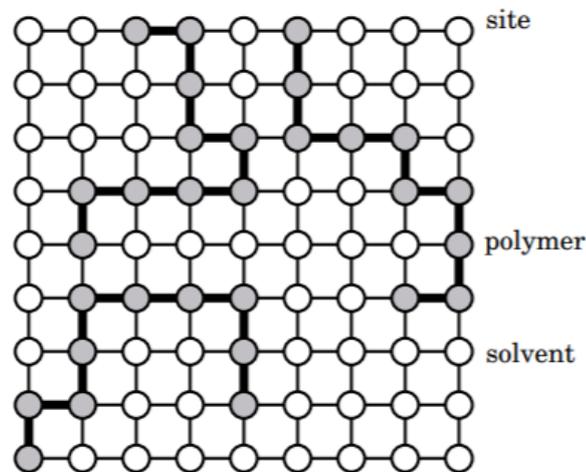


Figura 8: Modello reticolare in due dimensioni per polimeri in soluzione ^[55]

Il reticolo è costituito da siti aventi volume unitario in grado di ospitare una sola molecola al loro interno. La rappresentazione illustrata in *Figura 8*, permette in base al numero di siti (N_i) occupati dalle rispettive molecole, di identificare due tipi di soluzioni: ideali, cioè miscugli nei quali le dimensioni del soluto sono paragonabili a quelle del solvente ($N=1$) e polimeriche, dove le macromolecole occupano più di un sito, ma le unità ripetenti sono approssimabili alle dimensioni del solvente ed occupano un singolo volume del reticolo ($N \gg 1$).^[54]

Usando l'equazione di Boltzmann, per descrivere il numero di microstati accessibili dal sistema, è possibile definire l'entropia di mescolamento come:

$$\Delta S_{mix} = k_B \ln \frac{\Omega_{12}}{\Omega_2} = -R(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2)$$

dove: k_B è la costante di Boltzmann; Ω_{12} è il numero microstati accessibili alle molecole di solvente; Ω_2 è il numero di microstati accessibili alla catena polimerica; n_i è il numero di molecole della singola specie; ϕ_i è la sua frazione volumetrica.

Per soluzioni polimeriche bisogna considerare un termine di contatto, dovuto al contributo entropico del solvente che può localmente strutturarsi nelle vicinanze del soluto. Si deve inoltre considerare la diminuzione del numero di configurazioni che la catena può assumere a causa della solvatazione.^[53] La teoria di FH descrive i termini energetici di interazione tra le specie con tre diversi tipi di accoppiamento.

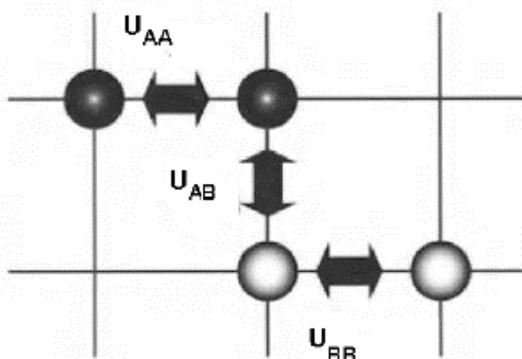


Figura 9: Rappresentazione delle interazioni tra molecole A e B nel modello a reticolo

L'energia interna media di accoppiamento U è definita come la media pesata delle interazioni tra molecole adiacenti, siano esse appartenenti al polimero o al solvente. La somma di tutti contributi permette di descrivere l'energia totale del sistema.^[54]

$$U = \frac{zM}{2} [u_{AA}\phi^2 + 2u_{AB}\phi(1 - \phi) + u_{BB}(1 - \phi)^2]$$

dove: z è il numero di coordinazione del reticolo e tiene conto dei siti adiacenti alla generica unità ripetitiva; u_{ij} sono i tipi di interazioni tra le molecole; ϕ è la loro frazione volumetrica. Le differenze energetiche derivanti dalle interazioni nella soluzione possono essere descritte da una grandezza adimensionale chiamata parametro χ di Flory.

Viene ricavato sperimentalmente essendo dipendente dalla natura chimica del solvente e del polimero, e può essere espresso in funzione della temperatura.

$$(T) \cong A + \frac{B}{T}$$

Il termine A descrive il contributo entropico mentre il secondo rappresenta quello entalpico. Un valore di A positivo favorirà il mescolamento delle due sostanze opponendosi quindi alla separazione di fase; mentre un valore positivo di B favorirà la separazione, inibendo il mescolamento.^[54] In una soluzione in cui χ è minore di un valore critico, si osserva una singola fase per qualsiasi valore di concentrazione. Nel caso in cui $\chi > \chi_c$ vi è un range di composizione del quale sussistono fasi separate aventi energia libera minore dello stato omogeneo, si ha quello che viene definito *miscibility gap*. Quando il parametro di Flory raggiunge il valore critico il diagramma di fase evidenzia regioni di instabilità definite spinodali e zone metastabili chiamate binodali, in cui si ha la coesistenza tra le fasi.

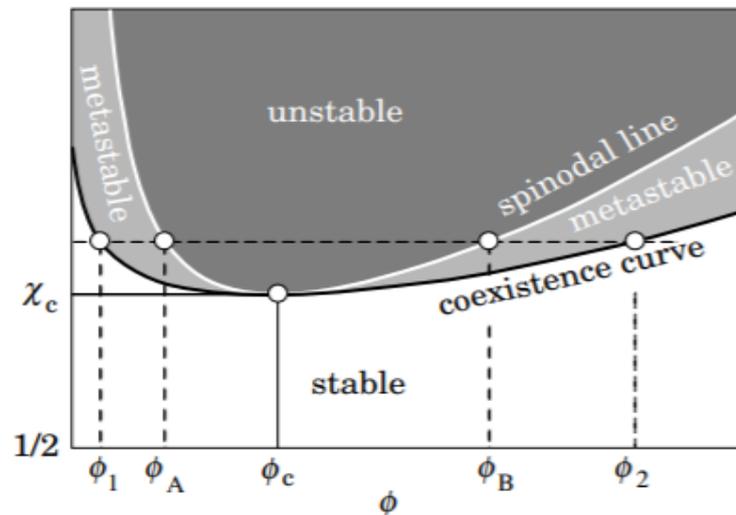


Figura 10: Diagramma di fase per una soluzione polimerica^[55]

Sperimentalmente è stato osservato che in condizioni *theta*, ovvero in condizioni in cui le macromolecole non risentono delle interazioni a lungo raggio dovute dalle presenze delle altre catene, si ha il valore di $\chi=1/2$ ed il polimero è disciolto nel mezzo a qualsiasi concentrazione. Un solvente con $\chi < 1/2$ è definito *good solvent*, per valore superiori si è in presenza di un *poor solvent*. All'aumentare di χ , il solvente non è più in grado di solvatare il polimero e si è in presenza di un non-solvente, in queste condizioni si ha separazione di fase.

Il comportamento del solvente verso un dato polimero può essere modulata variando la temperatura. Alle condizioni critiche descritte dal parametro di Flory è associata una temperatura critica T_c e possono essere riconosciuti due differenti tipi di comportamenti. Nel primo T_c rappresenta il punto più alto della curva di coesistenza delle fasi, prende il nome di *Upper Critical Solution Temperature (UCST)* e per valori inferiori si osserva separazione. Alcune coppie polimero-solvente mostrano diagramma di fase invertito, in quanto T_c costituisce il punto più basso della curva di coesistenza; questa condizione è chiamata *Lower Critical Solution Temperature (LCST)*. Un polimero solubile in acqua a causa della formazione di legami ad idrogeno, mostra un diagramma di fase con una LCST, in quanto a temperature superiori le interazioni deboli vengono distrutte.^[55]

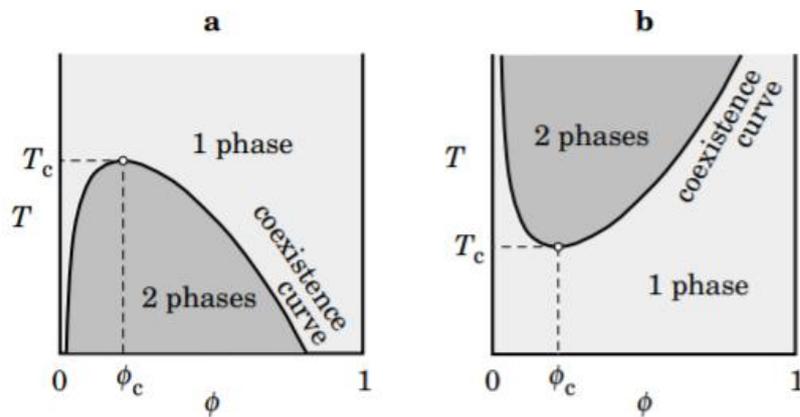


Figura 11: Diagrammi di fase $T/composizione$ per una soluzione polimerica nel caso di UCST (a) e LCST (b)^[55]

Nella teoria di FH, l'energia interna rappresenta solo i termini di contatto tra gli elementi della catena, trascurando le interazioni elettrostatiche tra i polimeri carichi all'interno della soluzione. È possibile estendere la descrizione applicando la *Random Phase Approximation (RPA)*, permettendo il calcolo della forza elettrostatica.^[56]

$$f_{el} = \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{d^3(ka)^3}{(2\pi)^3} \{ \ln[\det(1 + \hat{G}_k \hat{U}_k)] - Tr(\hat{\rho}_k \hat{U}_k) \}$$

dove: \hat{G}_k è la matrice che descrive i vincoli geometrici della catena; \hat{U}_k è la matrice che razionalizza le interazioni elettrostatiche tra le cariche; $\hat{\rho}_k$ è la matrice delle densità delle specie presenti nella soluzione. In generale per un sistema di polielettroliti e monomeri ionici la prima matrice racchiude al suo interno tre categorie di correlazione: monomero-monomero; monomero-ione; ione-ione. Applicando l'approssimazione della catena gaussiana, in cui le interazioni esistono solo tra monomeri dello stesso polimero, è possibile semplificare il problema escludendo le correlazioni tra monomeri e ioni.

Combinando il modello RPA con la teoria di Flory-Huggins si è in grado di avere una descrizione più completa della termodinamica dei polimeri in soluzione.

1.3.2 Modello dinamico di Rouse-Zimm

La dinamica di una catena polimerica in soluzione descrive il comportamento di una molecola soggetta alle fluttuazioni termiche presenti all'equilibrio. È importante caratterizzare la risposta di un materiale polimerico sia a tempi lunghi, in cui si studia il comportamento globale, sia a tempi brevi o a frequenze elevate quando si esplora la risposta della catena stessa su scala locale. Il modello di Rouse-Zimm adotta l'approssimazione della catena libera, in cui sia la massa che l'attrito col solvente sono concentrate in opportune palline “bead”, collegate fra di loro da molle ideali “spring” che seguono la legge di Hooke. In questo modo, le molle permettono di trasmettere le forze lungo la catena stessa.



Figura 12: Modello schematico della dinamica di una catena polimerica di Rouse-Zimm

Dal punto di vista teorico, la dinamica di questa catena polimerica formata da un insieme di oscillatori armonici accoppiati che si trovano immersi in un liquido, può essere studiata con l'equazione di Langevin, trascurando i moti estremamente localizzati (moti vibrazionali) in cui il modello stesso non è applicabile. Questa trattazione fornisce una descrizione stocastica delle forze agenti su una particella, applicandola ad una qualsiasi unità ripetente di una catena polimerica, si può scrivere un bilancio delle forze coinvolte sulla i -esima pallina:

$$m \frac{dv_i}{dt} = \zeta(v_i - v_i') - \nabla_i U + F_i$$

dove: m è la massa della pallina; ζ è il coefficiente di attrito; v_i è la velocità della pallina nel punto dello spazio in cui si trova; v_i' è la velocità del liquido nel punto dello spazio in cui si trova la pallina.

Il termine $\nabla_i U$ rappresenta il gradiente delle forze conservative agenti sul *bead*, tra cui quella elastica intramolecolare dovuta alla deformazione delle molle che legano a quelle adiacenti. Infine, F_i è la forza browniana generata dalle collisioni totalmente casuali tra le molecole del solvente e le unità ripetenti della macromolecola. Ogni componente di quest'insieme di forze segue una distribuzione gaussiana con una media nulla ed un'ampiezza definita dal teorema di fluttuazione-dissipazione. Questo principio definisce che un sistema in equilibrio soggetto ad un fenomeno di dissipazione termica, è legato a fluttuazioni casuali intorno al suo stato medio. L'equazione descritta è di tipo stocastico differenziale, quindi è continua ed applicabile solo su una scala temporale maggiore di quella che intercorre tra due urti successivi. Dato che l'intervallo considerato è estremamente piccolo, si è in grado di rappresentare correttamente solo i moti intramolecolari e collettivi delle catene polimeriche. Nella complessità del problema si identificano due casi limiti che coinvolgono la velocità del fluido. Il primo considera che v_i' non sia modificata dalla presenza del soluto, si parla allora del limite di Rouse del drenaggio libero (*free draining*). Nel secondo la velocità del fluido è modificata dalla dinamica intramolecolare della catena, che intrappola in parte il solvente, otteniamo il limite di Zimm, in cui domina l'interazione idrodinamica, permettendo di descrivere più correttamente il fenomeno. La trattazione rigorosa del comportamento del mezzo può essere ottenuta sviluppando l'equazione fluido-dinamica di Navier-Stokes. Nel modello di Langevin per una generica pallina, il termine inerziale risulta completamente trascurabile ($\approx 10^{-13}$), in quanto è in grado di descrivere solo i moti vibrazionali interni al monomero, dove però entra in gioco la quantizzazione dei livelli energetici. Considerando il modello di una catena completamente flessibile, in cui la direzione di due molle adiacenti è completamente indipendente, si osserva che la forza elastica agente sulla generica pallina è semplicemente proporzionale alla variazione della lunghezza delle due molle adiacenti secondo la legge di Hook. Quest'approccio prevede che le dinamiche delle varie palline siano accoppiate tra di loro, attraverso un cambio di variabili i moti vengono resi indipendenti portando alla descrizione in modi normali del movimento.

I moti collettivi e locali sono caratterizzati da un tempo di rilassamento τ_p che decade esponenzialmente, esprimendo dipendenza dalla flessibilità della catena e dall'interazione idrodinamica. Lo studio di questi parametri permette di descrivere le proprietà dinamiche globali dei polimeri in soluzione.^[53]

1.3.3 Proprietà dinamiche

La struttura chimica dei polimeri e le loro interazioni con il solvente influiscono sulle proprietà dinamiche di questi sistemi, come viscosità e diffusione.

Il coefficiente di viscosità η è descritto dal rapporto fra lo sforzo di taglio applicato alla soluzione e la velocità di deformazione. Si distingue una viscosità newtoniana, in cui si ha l'indipendenza dalla velocità di deformazione applicata, e una viscosità dinamica dove viene applicata una deformazione oscillante di frequenza ω . In questo caso si osserva una risposta con un ritardo di fase rispetto allo sforzo, per via della natura viscoelastica dei polimeri.^[53] Dal modello di Rouse-Zimm il valore di viscosità dinamica può essere espresso come:

$$\eta(\omega) = \eta_s + c \frac{RT}{M} \sum_p \frac{\tau_p/2}{i\omega \tau_p/2}$$

dove: η_s è la viscosità del solvente puro; τ_p è il tempo di rilassamento dei moti della macromolecola; ω è la frequenza di sfasamento rispetto alla risposta normale.

Nel caso di soluzioni molto diluite, è possibile esprimere il valore della viscosità intrinseca di una soluzione polimerica come:

$$[\eta] = \frac{RT}{2M\eta_s} \sum_p \tau_p$$

Analizzando l'equazione si nota la diretta proporzionalità della viscosità con i tempi di rilassamento dei moti della macromolecola. Per sistemi in cui il numero di funzionalità ionizzabili sulla catena sono molto elevate, τ_p risente della formazione di reticolazioni ioniche tra le cariche, mostrando valori maggiori.

La diretta conseguenza è l'aumento del contributo del soluto sulla viscosità della soluzione polimerica, portando al fenomeno dell'ispessimento. La dipendenza di $[\eta]$ con il peso molecolare è espressa dall'equazione di Mark-Houwink.^[51]

$$[\eta] = KM^\alpha$$

dove K e α sono costanti che dipendono dalla temperatura e dalle coppie-polimero solvente. I polielettroliti in soluzione, occupano un volume idrodinamico maggiore dei comuni polimeri a causa della repulsione tra le cariche, i valori di viscosità intrinseca non possono essere ricavati con il modello di MH. In queste condizioni viscosità viene ricavata mediante la relazione di Fuoss:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{[\eta]}{(1 + B\sqrt{c})}$$

dove: η_{sp} è la viscosità specifica; c è la concentrazione del polimero; B è una costante caratteristica del sistema. Per soluzioni semi-diluite e concentrate le macromolecole non possono più essere considerate isolate, ad un valore di concentrazione critico c^* chiamato di sovrapposizione, le interazioni delle catene portano ad un aumento della viscosità. Il valore critico può essere ricavato correlando la risposta del materiale al variare di c della soluzione, mantenendo costante la variabile del peso molecolare del polimero. La reologia del sistema non risponde più all'approssimazione di un comportamento newtoniano, perché influenzata dalla struttura molecolare, dal volume idrodinamico e dall'associazione tra le catene ed il solvente.^[51]

Il coefficiente di diffusione D , misurato sperimentalmente, è analizzato in termini di dimensione effettiva della catena tramite l'equazione di Stokes-Einstein:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta_{sp}R_H}$$

dove il termine R_H esprime il raggio idrodinamico della catena polimerica. Questo rappresenta il raggio della sfera equivalente che nel solvente utilizzato e alla temperatura sperimentale, mostra lo stesso valore di diffusione della catena. Applicando il modello di Rouse-Zimm, si ottiene una relazione di diretta proporzionalità tra R_H e la quantità dei moti della macromolecola. Il risultato teorico indica che la variazione delle interazioni tra polimero-solvente e le proprietà della catena, implicano una variazione della dinamica del sistema e del moto diffusivo all'interno di un mezzo viscoso.

Microscopicamente il moto di una singola unità ripetente accompagna il movimento delle molecole di solvente adiacenti nella stessa direzione, che a loro volta propagano il moto verso altre molecole. Questo effetto sinergico prende il nome di interazione idrodinamica, la cui intensità decade lentamente in modo esponenziale e può essere considerata un forza a lungo raggio. Per soluzioni concentrate, al raggiungimento di un valore critico c^* , si osserva un aumento delle forze repulsive tra le catene che possono riarrangiarsi senza modificare la connettività con l'ambiente circostante. Il moto collettivo delle unità monomeriche all'interno della soluzione contribuisce al fenomeno della diffusione cooperativa.^[55]

1.3.4 Applicazioni

I gruppi funzionali di tipo idrofilo (alcolico, amminico, estereo) rendono le macromolecole solubili in acqua e talvolta biocompatibili e non tossiche. Sistemi di questo tipo sono stati utilizzati come agenti reologici, stabilizzanti di sistemi colloidali ed emulsioni. La catena idrofoba interagisce con le particelle disperse, mentre la parte ionica è affine alle molecole di solvente. Questo fenomeno viene utilizzato per la polimerizzazione in sospensione di monomeri idrofobi in un mezzo acquoso. Vengono impiegati anche nell'industria cartaria e tessile come riempitivi delle porosità dei prodotti.^[52] Recentemente la versatilità delle loro proprietà li ha resi applicabili in nuovi settori di interesse industriale. Lo sviluppo delle tematiche ambientali ha portato i ricercatori a studiare strategie in grado di purificare efficacemente i reflui dagli inquinanti. In questa problematica si inseriscono i polimeri idrosolubili, utilizzati come agenti flocculanti negli impianti di depurazione per la rimozione di colloidali e metalli dalle acque. L'utilizzo di alcoli come fonte energetica a basso impatto ambientale ha evidenziato l'esigenza di nuove tecniche ad alta efficienza per i processi di separazione che impiegano queste sostanze. La problematica è legata alla formazione di miscele azeotropiche dei composti utilizzati con l'acqua e la difficoltà nello smiscelare queste soluzioni, ciò ha portato allo sviluppo di membrane pervaporative a base di polimeri idrosolubili.

Questi dispositivi si basano sulla differenza nella velocità di trasporto dei singoli componenti attraverso la membrana, molecole più affini al polimero (acqua) diffondono più lentamente per l'instaurarsi di legami deboli con i gruppi funzionali della catena. Macromolecole con queste proprietà sono state impiegate nei bio-fermentatori come supporti per il deposito della biomassa. È stato osservato che questi sistemi accoppiati migliorino la fermentazione ed il tasso di produzione di idrogeno, l'uso di supporti polimerici garantisce stabilità e resistenza alla biomassa durante il processo. In particolare sono stati sviluppati sistemi altamente performanti che impiegano i reflui derivanti dalla lavorazione dell'olio di palma (*Palm Oil Mill Effluent*) depositati su PEG.^[57] La solubilità di questi polimeri in ambiente acquoso, come quello fisiologico, la loro biocompatibilità e l'assenza di citotossicità li rendono applicabili in campo medico e farmaceutico. Vengono impiegati per la costruzione di scaffold per l'innesto di cellule staminali in grado di promuovere la ricostruzione di tessuto osseo danneggiato. I materiali impiegati devono garantire un'elevata porosità, oltre che favorire la proliferazione e la differenziazione delle cellule. Sono state messe a punto tecniche in grado di realizzare strutture a base di PVA con una morfologia tale da avere pori interconnessi, fondamentali per il passaggio di fluidi e nutrienti. Le proprietà del polivinil-alcool hanno permesso lo sviluppo di polimeri a memoria di forma per uso medico, come sostituti dei dispositivi metallici precedentemente impiegati. Sono noti microcateteri manovrabili dall'esterno per il trattamento di embolie e per imaging intravascolare.^[57] Vengono usati sistemi idrosolubili contenenti PHEMA-g-PVP per la fabbricazione di lenti a contatto in grado di ritenere l'acqua. La quantità di solvente sulla superficie di questi dispositivi descrive la bagnabilità, costituendo un parametro di confort per il loro utilizzo. Polimeri a base di polisaccaridi o PVP vengono impiegati come tensioattivi per la dispersione di farmaci e alimenti scarsamente solubili; per esempio il polivinil-pirrolidone rende l'Eprosartan, principio attivo usato per il trattamento dell'ipertensione, molto più solubile rispetto alle condizioni in assenza di polimero. Sono stati studiati sistemi bio-coniugati polimero-farmaco per il *drug delivery* di sostanze antitumorali. L'impiego dei polimeri idrosolubili permette l'attraversamento della membrana cellulare, aumentando l'efficienza dei fenomeni di trasporto. Inoltre modulando le proprietà della macromolecola, si è in grado di aumentare il loro tempo di persistenza nel flusso sanguigno, senza correre il rischio di un accumulo all'interno dell'organismo.

Sistemi di questo tipo potrebbero essere in grado di promuovere nuove strategie terapeutiche per la lotta contro il cancro, un esempio è rappresentato dall'impiego di copolimeri a base di HEMA per la cura del carcinoma ovarico. ^[57]

1.4 Riduzione del 4-nitrofenolo

La riduzione di composti nitro aromatici ad aniline funzionalizzate, costituisce una classe di reazione di elevata importanza industriale per via delle loro applicazioni. L'*Environmental Protection Agency* (EPA) ha inserito il 4-nitrofenolo (4-NP) nella lista delle sostanze tossiche per la salute umana. L'esposizione a questo composto provoca irritazione agli occhi, alla cute e difficoltà respiratorie; inoltre essendo in grado di interagire con il sangue per formare meta-emoglobina, interferisce sul trasporto dell'ossigeno nell'organismo, portando a cianosi ed incoscienza. Il valore di LD₅₀, inteso come la dose di una sostanza in grado di uccidere il 50% di una popolazione di cavie, è pari a 282 mg/kg. Nonostante la sua tossicità, viene ampiamente impiegato a livello industriale per la realizzazione di pesticidi, coloranti e farmaci sintetici. L'impiego di tecniche tradizionali per il trattamento dei reflui contaminati da 4-NP, non risultano efficaci a causa dell'elevata stabilità e solubilità di questi composti in acqua. Sono state sviluppate strategie innovative, ecologiche ed economiche, in grado di convertire questa sostanza a molecole a più alto valore aggiunto, attraverso la riduzione catalitica del nitrogruppo ad ammina. Si ottiene il 4-amminofenolo che può essere impiegato come agente per lo sviluppo delle fotografie in bianco-nero e come intermedio per la sintesi del paracetamolo, principio attivo alla base di analgesici ed antipiretici. ^{[58] [59] [60]}

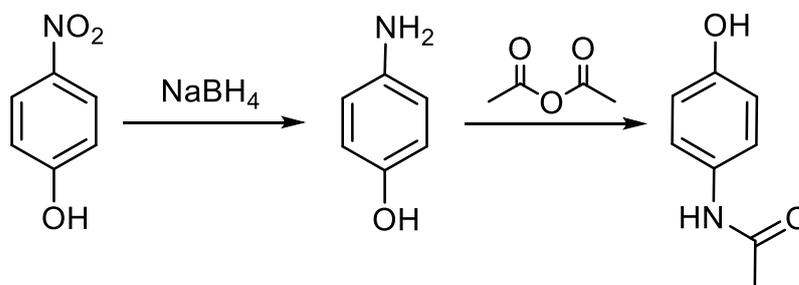


Figura 13: Schema sintetico per la produzione del paracetamolo

Negli ultimi anni, per la riduzione di nitroderivati aromatici, in alternativa agli ossidi metallici, che producono fanghi come sottoprodotti, sono state impiegate nanoparticelle di metalli nobili, per via della loro elevata attività catalitica verso molte classi di reazione. La riduzione del 4-NP in ambiente acquoso può essere considerata una reazione modello per la valutazione dell'efficienza dei catalizzatori sintetizzati. L'idrogenazione avviene in un singolo step sintetico senza la formazione di sottoprodotti e i parametri di processo possono essere facilmente monitorati per spettroscopia UV-visibile. L'analisi, attraverso la diminuzione dell'intensità del picco d'assorbimento dell'anione 4-nitrofenolato, permette di valutare la cinetica del processo catalitico. La reazione presenta un'elevata barriera d'attivazione a causa delle forze repulsive tra la carica dell'anione che si forma in soluzione e l'idruro impiegato come agente riducente. In assenza di catalizzatore la cinetica risulta estremamente lenta, questo permette di fare valutazioni sulla reale efficienza del sistema impiegato. La riduzione avviene in soluzione acquosa e a temperatura ambiente. ^{[58] [59] [63]}

1.4.1 Meccanismo di reazione

Diversi gruppi di ricerca hanno indagato sul possibile meccanismo della reazione di riduzione del 4-nitrofenolo catalizzata da nanoparticelle di Au. Lo schema più probabile è stato studiato attraverso l'effetto dell'isotopo cinetico (KIE), usando NaBH₄ e NaBD₄ come agente riducente. In generale il KIE permette di valutare lo stato di transizione della reazione ed avere informazione sulla rottura e formazione dei legami. Sulla base delle analisi effettuate è stato osservato come la dissociazione del legame B-H(D) avviene nella fase lenta della reazione, con conseguente formazione *in situ* dei legami [Au]-H(D) sulla superficie del catalizzatore. È stato evidenziato come la natura del supporto non influenzi le misure di KIE, confermando la formazione dell'idruro [Au]-H come lo stadio cineticamente determinante della reazione. Gli studi cinetici hanno anche dimostrato come la dipendenza della concentrazione di nitrofenolo sulla velocità di reazione è approssimabile ad una relazione di pseudo-primo ordine. Dal confronto con composti aventi diversi sostituenti in para differenti sul nitroarene, è stato osservato come i gruppi elettron-attrattori portino ad una maggiore velocità di reazione.

Questo risultato è indice della presenza di un composto a carica negativa nello stato di transizione, che viene maggiormente stabilizzato da gruppi *electron withdrawing* (EW) per effetto induttivo. L'idrogeno che si sviluppa dal NaBH_4 viene in larga parte perso come gas, motivo per cui si lavora in largo eccesso di agente riducente; il rimanente viene chemiadsorbito sugli atomi a bassa coordinazione della nanoparticella per meccanismo dissociativo. La specie che si forma è responsabile della rapida riduzione del nitrofenolo alla corrispondente idrossi-fenil-ammina come intermedio di reazione. La presenza di acqua ha un ruolo cruciale nel meccanismo di protonazione che porta, in un secondo passaggio, alla formazione dell'amminofenolo.^[61]

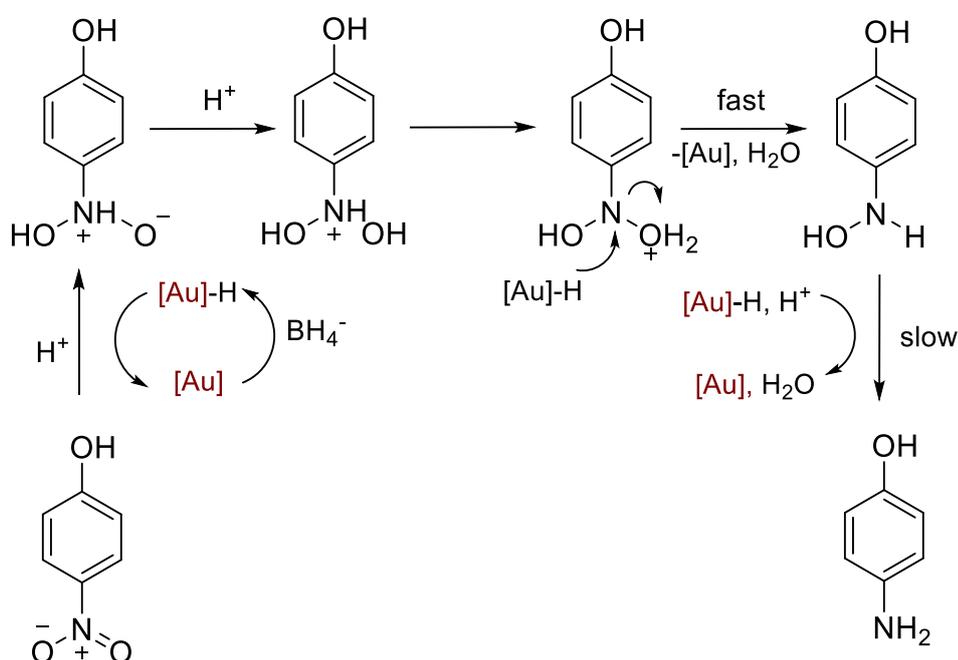


Figura 14: Meccanismo proposto per la reazione di riduzione del 4-Nitrofenolo a 4-Amminofenolo

L'interazione dell'idrogeno derivante dalla decomposizione del NaBH_4 sulla superficie del catalizzatore metallico ed il contemporaneo adsorbimento delle molecole di 4-nitrofenolo possono essere descritte da un meccanismo di tipo Langmuir-Hinshelwood. Il modello prevede che entrambi i reagenti vengono adsorbiti prima della reazione. Gli equilibri di adsorbimento/desorbimento possono essere descritti dalle isoterme di Langmuir. Il desorbimento del prodotto libera i siti attivi con ripristino del ciclo catalitico.^[63]

La coordinazione dell'idrogeno sulla superficie del metallo avviene prevalentemente su siti difettivi del catalizzatore. Attraverso calcoli basati sulla teoria del funzionale densità (DFT) sono state studiate le facce più attive dei cluster di Au che costituiscono la nanoparticella. La modellazione ha permesso di ricavare le energie di legame (BE) tra il 4-nitrofenolo con il metallo e la geometria più stabile, con la quale la molecola di reagente interagisce sulla superficie. L'Au(111) risulta la faccia cataliticamente più attiva, in quanto la BE è superiore alle altre. Questo viene evidenziato dalla lunghezza dei legami N-Au e O-Au del substrato adsorbito, che risultano più corti e quindi più forti. L'elevata interazione facilita il trasferimento dell'idrogeno sul nitrofenolo. I calcoli inoltre mostrano un forte interazione tra l'anello benzenico e la superficie del catalizzatore, motivo per cui il substrato risulta più stabile sul catalizzatore.^[62]

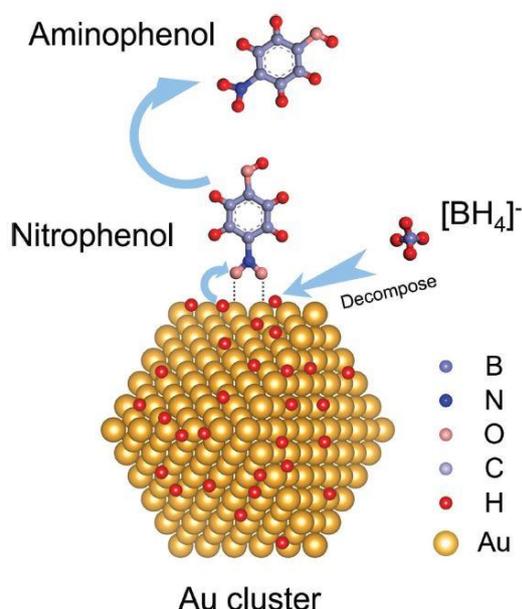


Figura 15: Schema del meccanismo Langmuir-Hinshelwood per la riduzione del 4-NP in 4-AP

1.4.2 Studio cinetico

La cinetica della reazione è stata studiata sul modello di Langmuir-Hinshelwood, questo permette di definire una costante di velocità apparente k_{app} dipendente dalla superficie S del catalizzatore. Poiché uno dei reagenti (NaBH₄) risulta essere in forte eccesso rispetto all'altro, si può assumere che la sua concentrazione non cambi in modo significativo nel tempo. Reazioni di questo tipo sono definite di pseudo-primo ordine, che pur essendo del secondo ordine, fittano con un andamento del primo.^{[63][64]}

L'equazione cinetica può essere descritta come:

$$\frac{dc_{NP}}{dt} = -k_{app}c_{NP} = -kS\theta_{NP}\theta_{BH_4^-}$$

dove: k è la costante cinetica per unità di superficie; θ indica la superficie della nanoparticella metallica ricoperta rispettivamente dalle molecole di 4-nitrofenolo e boroidruro. Questi ultimi termini sono calcolati sul modello dell'isoterma di Langmuir

$$\theta_{NP} = \frac{(K_{NP}c_{NP})^n}{1 + (K_{NP}c_{NP})^n + K_{BH_4^-}c_{BH_4^-}}$$

$$\theta_{BH_4^-} = \frac{(K_{BH_4^-}c_{BH_4^-})^n}{1 + (K_{NP}c_{NP})^n + K_{BH_4^-}c_{BH_4^-}}$$

dove: K_i sono le costanti d'adsorbimento delle specie coinvolte; c_i sono le concentrazioni delle specie in soluzione; n è un coefficiente dipendente dalla specie adsorbita. ^[61] La cinetica di diffusione dei reagenti sulla superficie del catalizzatore è stata ricavata analizzando il numero adimensionale di Damköler.

$$DaII = k/\beta\alpha$$

dove: k è la costante cinetica della reazione; β è il coefficiente di trasporto in massa; α è l'area superficiale della nanoparticella. Per la reazione di riduzione del 4-NP catalizzata da Au il rapporto tra i due termini è dell'ordine di 10^{-3} , motivo per cui è possibile assumere la diffusione più veloce dello stadio lento del processo. ^[60] La costante cinetica segue una relazione di tipo Arrhenius con la temperatura, all'aumento di questo parametro la velocità di reazione aumenta. Le costanti di adsorbimento, essendo direttamente dipendenti dalla k_{app} sono anche esse influenzate dalla variazione di T ed è possibile razionalizzare il loro comportamento con l'equazione di Van't Hoff. Sperimentalmente è stato osservato la presenza di un tempo di induzione t_0 , nel quale non avviene la riduzione del nitrofenolo ma si assiste ad un riarrangiamento spontaneo della superficie del catalizzatore e alla diffusione dei reagenti sulla superficie della nanoparticella. Durante questo intervallo la cinetica segue un andamento del primo ordine. ^{[63][64]}

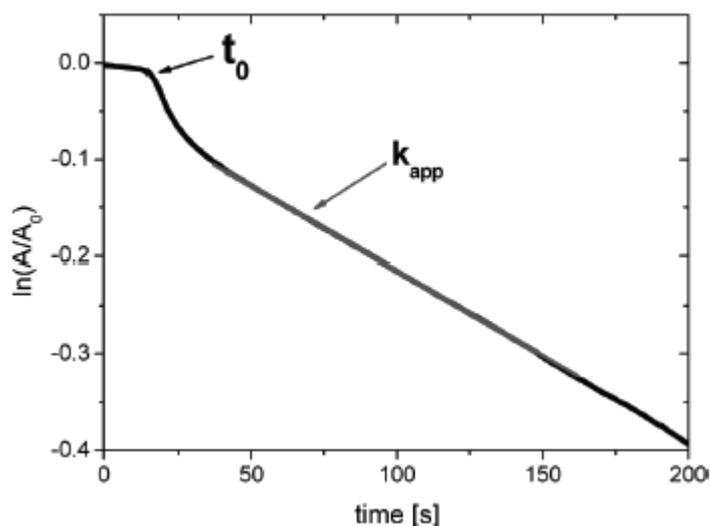


Figura 16: Andamento cinetico della reazione di riduzione del 4-nitrofenolo^[61]

Il 4-nitrofenolo e il 4-amminofenolo sono entrambi cromofori, questo permette di monitorare la reazione di riduzione per spettroscopia UV-vis *in situ*. Il reagente presenta un picco di assorbimento intorno a 400 nm dovuta alla transizione $n-\sigma^*$ del nitro gruppo, mentre il prodotto mostra un picco a 300 nm per la transizione $n-\pi^*$ dell'ammina. La variazione della lunghezza d'onda di assorbimento porta ad un cambiamento del colore del composto in soluzione, si passa da giallo ad incolore. La formazione del 4-Amminofenolo cambia il coefficiente di estinzione molare ϵ , per questo la reazione viene tipicamente studiata attraverso la riduzione del picco del 4-NP.^[65]

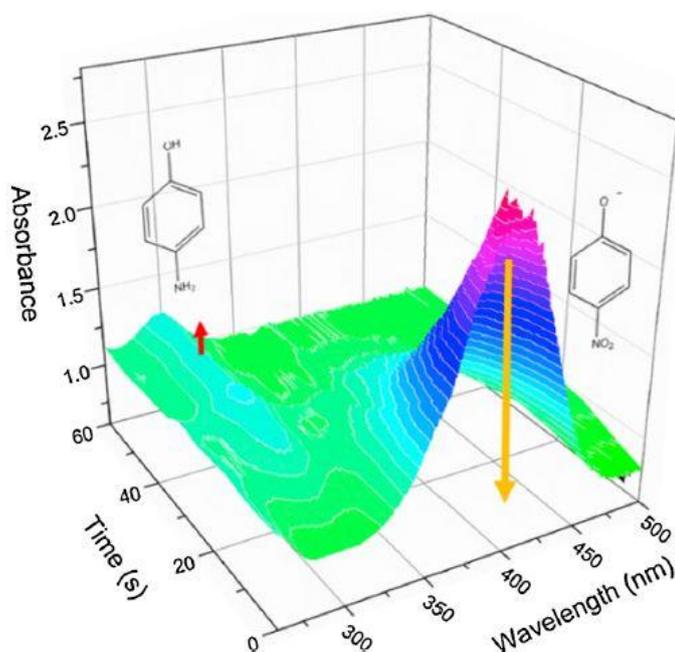


Figura 17: Evoluzione temporale della reazione di riduzione del 4-Nitrofenolo studiata per spettroscopia UV-visibile *in situ* ^[65]

2 Scopo

Il lavoro di tesi è legato allo sviluppo di una nuova classe di catalizzatori eterogenei nanostrutturati a base di nanoparticelle di oro.

Le nanoparticelle avendo ridotte dimensioni mostrano una variazione delle proprietà rispetto ai materiali *bulk*, a causa della variazione dell'area superficiale del sistema (*surface effect*) e del confinamento degli stati elettronici del materiale (*quantum effect*). L'elevata energia superficiale rende questi sistemi termodinamicamente instabili, portando ad una loro aggregazione con perdita delle proprietà. Questo fenomeno può essere evitato attraverso tecniche di stabilizzazione, la più efficace è rappresentata dall'utilizzo di polimeri opportunamente funzionalizzati in modo da combinare gli effetti sterici delle macromolecole con quelli repulsivi derivanti dalle cariche dei gruppi sulla catena. Le proprietà derivanti dalla combinazione degli effetti dimensionali con quelli quantistici hanno permesso l'impiego delle nanoparticelle di Oro in catalisi. La preparazione dei catalizzatori eterogenei impiegati in quest'attività di ricerca avviene per *sol immobilization* in soluzione acquosa, il sistema così ottenuto prende il nome di catalizzatore nanostrutturato. Durante la preparazione delle nanoparticelle entrano in gioco diversi parametri (pH, temperatura, concentrazione) che possono influenzare le dimensioni e quindi le proprietà dei prodotti finali; rendendo estremamente complessa la modulazione delle loro caratteristiche. Per questo motivo la ricerca di nuove strategie sintetiche atte a controllare morfologia e geometria di questi sistemi costituisce uno dei temi di maggior interesse scientifico. Recenti studi hanno evidenziato che in catalizzatori nanostrutturati, l'attività catalitica non dipende esclusivamente dalla fase attiva costituita dalla nanoparticella metallica, ma è stato osservato un contributo anche da parte degli stabilizzanti e del supporto. Gli stabilizzanti potrebbero influenzare la morfologia della nanoparticella, l'accesso dei reagenti ai siti liberi del catalizzatore e l'attività finale in termini di conversione, selettività e stabilità del catalizzatore. Questa scoperta ha aperto alla possibilità di poter controllare le proprietà delle nanoparticelle attraverso la sintesi di macromolecole aventi specifiche proprietà.

Lo scopo che questo lavoro si propone è quello di studiare in che modo gli stabilizzanti polimerici possono influenzare la morfologia e l'attività catalitica delle nanoparticelle di Oro.

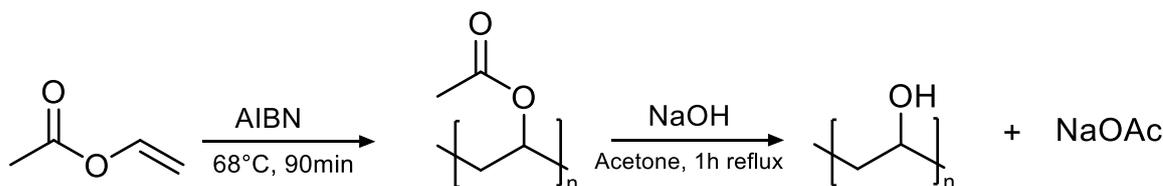
Nello specifico sono stati sintetizzati polimeri a base di polivinil alcol (PVA) a diverso peso molecolare e grado di idrolisi, successivamente utilizzati come stabilizzanti di NPs supportate su carbone attivo attraverso la tecnica di *sol immobilization*. L'attività catalitica è stata studiata attraverso la reazione di riduzione del 4-nitrofenolo a 4-amminofenolo. A livello industriale l'interesse per questa reazione è legato all'abbattimento del 4-NP, che essendo un inquinante organico presente nei reflui di impianti per la produzione di pesticidi e coloranti, è stato inserito dall' *Environmental Protection Agency* (EPA) nella lista delle sostanze tossiche per l'uomo.

Parte Sperimentale

3.1 Solventi e reagenti

2-2'-Azo-bis-isobutirronitrile (AIBN), acido tetracloroaurico tridrato ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), sodio boroidruro (NaBH_4 , $\geq 98\%$), carbone attivo NORIT SX1G, acido solforico (H_2SO_4 , 96%), 4-nitrofenolo (4NP), 3-nitrofenolo (3NP), 2-nitrofenolo (2NP), poli-vinil-alcool 1 (Mw: 13000-23000, HD: 88-89%), poli-vinil-alcool 2 (Mw: 13000-23000, HD: 98-99%), poli-vinil-alcool 3 (Mw: 31000-50000, HD: 98-99%), poli-vinil-alcool 4 (Mw: 146000-186000, HD: 98-99%) ed i solventi utilizzati sono stati impiegati senza ulteriori processi di purificazione.

3.2 Sintesi del poli-vinil-alcool (PVA)



La reazione di polimerizzazione del vinil-acetato viene eseguita in un pallone a tre colli da 100 mL posto sotto atmosfera di azoto, munito di termometro e refrigerante. Vengono aggiunti 10 mL di monomero (0,1 mol) in 10 mL di solvente preparato secondo i rapporti descritti nella tabella 4.1. Dopo aver riscaldato la soluzione fino a 68°C, si aggiunge AIBN come iniziatore in quantità pari allo 0,1% in moli rispetto al reagente. La reazione viene condotta per 90 minuti sotto agitazione, al termine la miscela viene fatta raffreddare a temperatura ambiente e sgocciolata in una beuta contenente 100 mL di etere etilico. Il polimero così ottenuto viene filtrato, poi disciolto nella miscela di solventi utilizzata come mezzo di reazione e riprecipitato. Il prodotto recuperato viene messo in stufa per 2h a 70 °C in modo da eliminare le tracce di solvente rimaste.

Al termine del trattamento, il polimero (PVAc) si presenta come un solido trasparente vetroso. Il prodotto viene caratterizzato mediante analisi NMR, ATR e GPC.

Resa di reazione: 94 %

$^1\text{H-NMR}$ (400 Mhz in CDCl_3): 1,75 ppm (2H, $\text{CH}_2\text{-CH}$); 2,0 ppm (3H, CH_3); 4,9 ppm (1H, $\text{CH}_2\text{-CH}$).

La successiva reazione di saponificazione del poli-vinil-acetato viene eseguita in un pallone da 100 mL, in cui vengono aggiunti 0,3 g di PVAc in 8 mL di acetone. La miscela viene tenuta in agitazione alla temperatura di 50°C per favorire la solubilizzazione del polimero. Una volta disciolto viene aggiunto NaOH 1M. La quantità della base varia a seconda del grado di idrolisi del prodotto che si vuole ottenere. La reazione viene condotta per 1h a refluxo. Al termine la maggior parte del solvente viene rimosso all'evaporatore rotante. Il prodotto viene lasciato in stufa per 2h a 70°C e successivamente caratterizzato mediante analisi NMR e ATR.

3.3 Sintesi delle nanoparticelle di oro supportate

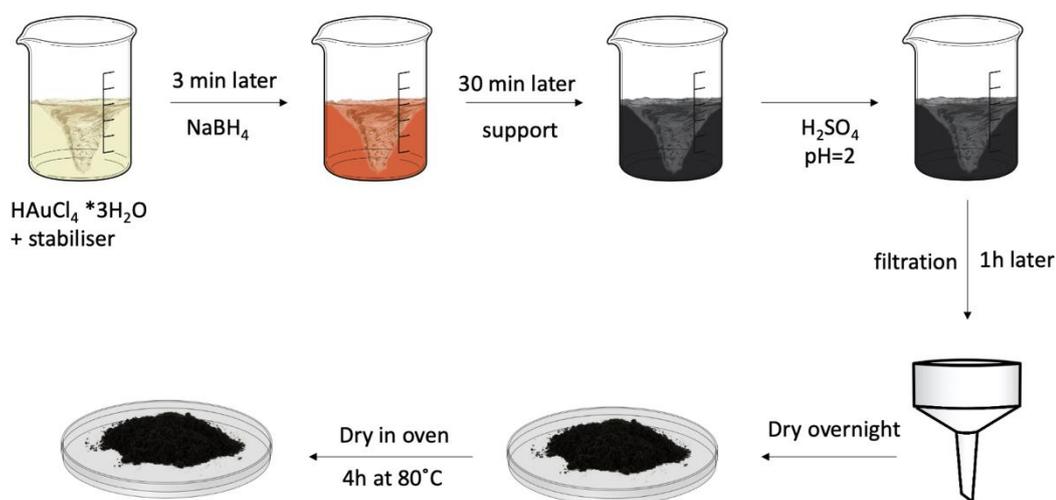


Figura 18: Sintesi delle nanoparticelle di oro supportate su carbone attivo (AC)

Viene preparata una soluzione madre di HAuCl_4 solubilizzando 0,76 g (1,9 mmol) di sale in 200 mL di H_2O . Dalla soluzione di partenza si prelevano 5,5 mL che vengono diluiti in 385 mL di H_2O . Viene aggiunta una soluzione all'1% in peso di PVA, ottenuta solubilizzando 101 mg di polimero in 10 mL di H_2O . La quantità di polimero aggiunto rispetta un rapporto in peso di Au:PVA pari a 1:0,65.

Dopo 3 minuti viene aggiunta una soluzione di NaBH₄, contenente 9,6 mg di agente riducente disciolti in 2,5 mL di acqua (Au:NaBH₄ pari a 1:5 in moli).

La soluzione colloidale viene lasciata sotto agitazione per 30 minuti, al termine dei quali le nanoparticelle vengono supportate per aggiunta di 0,99 g di carbone attivo. La quantità di supporto viene calcolata in modo da avere un *metal loading* dell' 1%. Il pH viene corretto con l'acido solforico (H₂SO₄) fino ad un valore di 2 per favorire l'immobilizzazione della fase attiva. La miscela viene tenuta in agitazione per 1 ora a temperatura ambiente. Successivamente viene filtrata e lavata con H₂O distillata, fino a ripristinare la neutralità del composto. Il prodotto viene lasciato asciugare all'aria per una notte e seccato in stufa a 80°C per 4h. La soluzione colloidale viene analizzata al DLS e per spettroscopia UV-visibile, mentre i catalizzatori supportati vengono caratterizzati con tecniche XRD e TGA

3.4 Tecniche di caratterizzazione

La caratterizzazione dei prodotti sintetizzati in questo lavoro di tesi è stata eseguita con le strumentazioni presenti nel Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari" di Bologna. Le analisi XRD sono state effettuate con uno strumento del Dipartimento di Chimica "Giacomo Ciamician" di Bologna.

3.4.1 Spettroscopia NMR

La determinazione della struttura molecolare dei polimeri sintetizzati è stata effettuata mediante l'acquisizione di spettri ¹H-NMR e ¹³C-NMR di campioni in soluzione. Gli strumenti impiegati sono uno spettrometro "Varian Mercury 400" operante a 400 MHz ed uno spettrometro "Varian Mercury 600" operante a 600 MHz. Entrambe le apparecchiature sono state generalmente utilizzate con tetrametilsilano (TMS) come standard interno.

3.4.2 Spettroscopia ATR-IR

I polimeri sono stati caratterizzati per spettroscopia infrarossa a riflettanza totale attenuata mediante uno spettrofotometro ATR-IR Bruker Alpha I.

3.4.3 Cromatografia a permeazione su gel (GPC)

I polimeri ottenuti sono stati caratterizzati per *Gel Permeation Chromatography* (GPC) in modo da determinare i loro pesi molecolari. Le analisi sono state effettuate impiegando due colonne del tipo 5MXL da 300 mm, che differiscono per l'intervallo dei pesi molecolari che sono in grado di valutare.

La prima copre un range di M_w compresi tra 13000-210000, mentre la seconda da 88000-2800000. Lo strumento impiega un *detector* ad indice di rifrazione. I campioni sono stati solubilizzati in THF e l'analisi è stata eseguita con una velocità di flusso di 1 mL/min ad una temperatura di 20°C. La calibrazione della colonna è stata effettuata mediante standard monodispersi di polistirene.

3.4.4 Dynamic Light Scattering (DLS)

La soluzione colloidale è stata analizzata con misure DLS in modo da valutare la distribuzione delle dimensioni delle nanoparticelle in soluzione e la stabilità del sistema tramite misure di potenziale ζ . Lo strumento utilizzata è un Malvern Zetasizer Nano ZS. L'analisi delle dimensioni sono state effettuate impiegando una cuvetta standard in polistirene termostata a 25°C, mentre per le analisi del potenziale zeta è stata usata una cella capillare in policarbonato dotata di elettrodi, anche essa è stata termostata a 25°C durante tutta l'analisi.

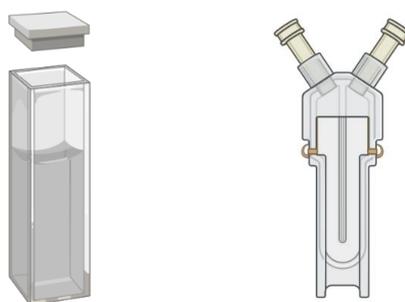


Figura 19: Rappresentazioni delle celle impiegate per le analisi DLS: standard (sinistra) e capillare (destra)

3.4.5 Spettroscopia UV-visibile

La spettroscopia UV-visibile ha permesso di studiare il fenomeno della risonanza plasmonica superficiale.

Attraverso l'evoluzione del picco d'assorbimento sono state valutate le dimensioni delle nanoparticelle di oro in soluzione. Le misure sono state eseguite con uno spettrofotometro a doppio raggio "Agilent Cary 3500 UV-Vis" acquisendo uno spettro da 800 a 200 nm.

3.4.6 Diffrazione a raggi X (XRD)

La tecnica è stata impiegata per studiare le dimensioni delle nanoparticelle supportate su carbone attivo. L'acquisizione dello spettro ha permesso di correlare la larghezza dei picchi di diffrazione con la dimensioni dei cristalliti attraverso l'equazione di Scherrer:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

dove: τ è la dimensione del cristallita; K è una fattore di forma adimensionale chiamato costante di Scherrer; λ è la lunghezza d'onda incidente; β è la larghezza a metà altezza del riflesso che si sta analizzando (*FWHM*); θ è l'angolo tra i piani cristallografici secondo il modello ottico di Bragg. Le analisi XRD sono state eseguite con un diffrattometro a geometria Bragg-Brentano "PANalytical X'pert PRO" usando rame come sorgente ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Le misure sono state effettuate nella finestra 2θ tra $36-41^\circ$, impostando una frequenza di acquisizione di $0,08^\circ$ ogni 1500 s. La dimensione media dei cristalliti di oro è stata calcolata studiando il picco relativo al piano cristallografico (111) posizionato $38,2^\circ$.

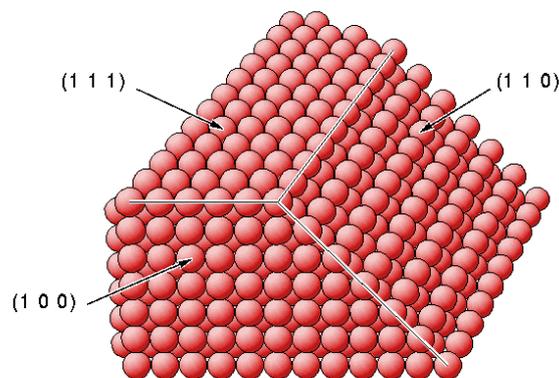


Figura 20: Rappresentazione dei piani cristallografici di un reticolo FCC

3.4.7 Analisi termogravimetrica (TGA)

La quantità di stabilizzante polimerico sulla superficie del catalizzatore è stata valutata mediante l'acquisizione di termogrammi, impiegando uno strumento "TA Q600". L'analisi è stata eseguita in aria con una velocità di flusso di 100 mL/min ed una rampa di temperatura di 10°C/min fino a 400°C.

3.6 Studio della reazione di riduzione del 4-Nitrofenolo

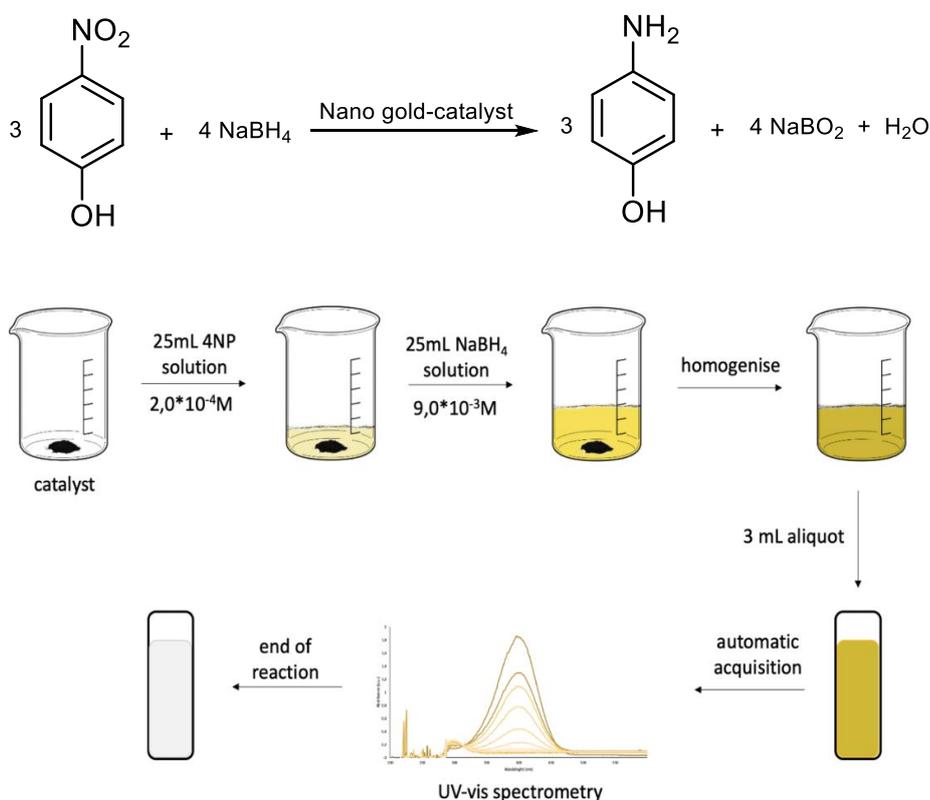


Figura 21: Metodologia per lo studio della reazione di riduzione del 4-nitrofenolo mediante spettroscopia UV-Vis in situ

La soluzione madre di 4-nitrofenolo è stata preparata sciogliendo 0,1391 g di prodotto in 100 mL di acqua distillata, da questa soluzione di partenza vengono prelevati 500 µL e diluiti in un matraccio da 25 mL in modo da ottenere una concentrazione di 2·10⁻⁴ M. La soluzione di NaBH₄ è stata preparata solubilizzando 8,5 mg di sale in 25 mL di acqua distillata, la concentrazione della soluzione è pari a 9·10⁻³ M con un rapporto molare di 4-NP:NaBH₄ pari a 1:45.

Il bianco impiegato per le misure di spettroscopia UV-visibile, viene preparato sciogliendo 4,3 mg di NaBH_4 in un matraccio da 25 mL. La quantità di catalizzatore impiegata è di 4,0 mg.

3.6.1 Spettroscopia UV-visibile

La strumentazione descritta nel paragrafo 2.4.5 è stata utilizzata per monitorare la reazione di riduzione del 4-nitrofenolo, attraverso lo studio del picco d'assorbimento a 400 nm relativo alla formazione dell'anione 4-nitrofenolato.

Applicando la legge di Lambert-Beer è stato possibile ricavare la concentrazione del prodotto in soluzione.

$$A = \varepsilon l C$$

dove: A è l'assorbanza; ε è il coefficiente d'estinzione molare; l è il cammino ottico e C è la concentrazione dell'analita. Il coefficiente ε è stato ricavato dalla retta di taratura costruita analizzando cinque soluzioni a diversa concentrazione di 4-NP tenendo fissa la quantità di NaBH_4 ($4,5 \cdot 10^{-3} \text{M}$). I valori di assorbanza registrati a 400 nm di ciascuna soluzione sono stati correlati con le rispettive concentrazioni, il valore del coefficiente d'estinzione del 4-nitrofenolo, rappresentato dalla pendenza della retta, è $18900 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$. L'esperimento è stato eseguito aggiungendo all'interno di un beaker il catalizzatore e la soluzione di 4-NP precedentemente preparata, successivamente viene aggiunto l'agente riducente. L'istante dell'aggiunta di NaBH_4 viene considerato il momento esatto in cui inizia la reazione, visivamente la soluzione passa da incolore a giallo intenso. La miscela viene agitata manualmente, dopo esattamente 2 minuti e 30 secondi la cuvetta contenente la soluzione di reazione viene inserita nello strumento e fatta partire l'analisi. È stata programmata una misura ogni 2,5 minuti per un ciclo di 25 acquisizioni, in modo da valutare l'entità della diminuzione della concentrazione di 4-nitrofenolo in funzione del tempo.

3.6.2 Studio cinetico

La reazione è stata studiata applicando un modello cinetico di pseudo-primo ordine, come descritto nel capitolo 1.4.2.

La k_{app} relativa alla riduzione del 4-NP è stata ricavata dalla seguente equazione:

$$-\ln \frac{C}{C_0} = k_{app}t$$

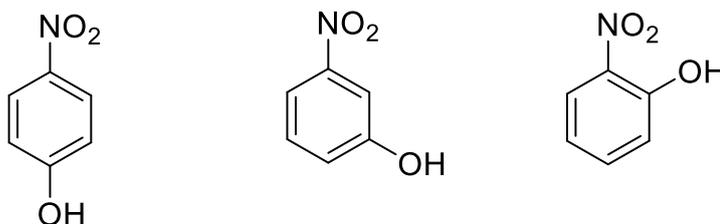
I valori di concentrazione sono stati calcolati con la legge di Lambert-Beer.

La pendenza del grafico ottenuto correlando il logaritmo del rapporto tra la concentrazione C al tempo t e quella iniziale C_0 con il tempo di reazione permette di ottenere la costante cinetica del processo. I dati ricavati sono stati impiegati per calcolare la conversione del 4-nitrofenolo attraverso la seguente relazione:

$$X\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100$$

Interpolando i valori di X con il tempo di reazione è stato possibile studiarne l'andamento.

3.6.3 Principio di Hammett



Il modello di Hammett è basato sulla differente sostituzione di anelli aromatici funzionalizzati. L'impiego di nitrofenoli aventi sostituenti in posizioni diverse sull'anello benzenico (*para*, *orto*, *meta*-nitrofenolo) ha permesso di correlare la velocità della reazione di riduzione catalitica con la struttura dei reagenti, attraverso la seguente equazione:

$$\log_{10} \frac{K_{a,X}}{K_{a,H}} = \log_{10} \frac{k_X}{k_H} = \sigma\rho$$

dove: K_a è la costante di dissociazione acida del composto, k è la costante cinetica della reazione, σ è una costante chiamata sigma di Hammett, ρ rappresenta la pendenza della curva e descrive la sensibilità della reazione agli effetti elettronici dei sostituenti. Il parametro σ viene ricavato sulla base degli effetti induttivi e coniugativi dei sostituenti, per i sistemi *orto*-sostituiti entrano in gioco anche aspetti di carattere sterico. Dal valore di ρ , ottenuta interpolando i valori relativi al rapporto logaritmico delle costanti cinetiche con la sigma di Hammett, è possibile razionalizzare il meccanismo di reazione.

4 Discussione e Risultati

4.1 Sintesi e caratterizzazione del poli-vinilacetato

Il prodotto è stato sintetizzato mediante polimerizzazione radicalica in soluzione, usando AIBN (2-2'-azo-bis-isobutirronitrile) come iniziatore. Sistemi a diverso peso molecolare sono stati ottenuti sfruttando il fenomeno del trasferimento di catena, nel quale il centro propagante della macromolecola in accrescimento viene disattivato e trasferito su un'altra molecola portando ad una riduzione del peso molecolare del polimero finale. Nel nostro caso il trasferitore di catena è il solvente o la miscela di solventi identificati per condurre la reazione (Figura 22).

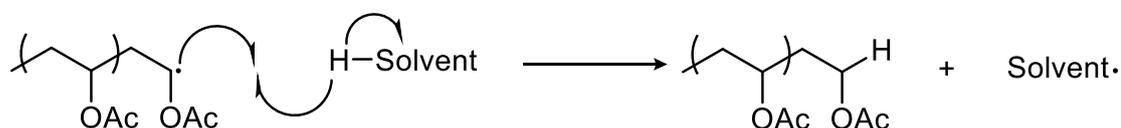


Figura 22: Schema della reazione di trasferimento di catena al solvente

Sono stati individuati tre solventi i quali, grazie alla loro struttura, sono in grado di agire in maniera più o meno efficaci come trasferitori (Figura 23).

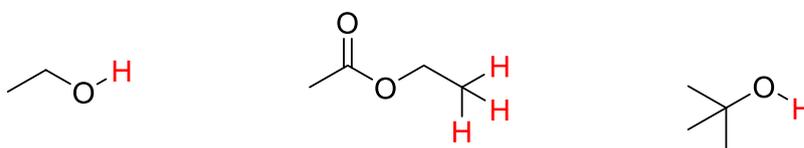


Figura 23: Rappresentazione dei solventi impiegati: etanolo, etile acetato e ter-butanolo

Il solvente che garantisce maggiormente fenomeni di trasferimento è l'etanolo, in quanto le ridotte dimensioni della catena e il poco ingombro sterico permettono alla macromolecola in accrescimento di estrarre facilmente l'idrogeno del gruppo ossidrilico portando la formazione di sistemi a basso peso molecolare. L'impiego dell'etile acetato, a causa della somiglianza chimica, in termini di reattività e polarità del radicale $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5\cdot$, con il radicale derivante dal monomero e delle maggiori dimensioni della molecola, ha permesso di avere pesi molecolari intermedi con modesti fenomeni di trasferimento. L'ossidrilico del ter-butanolo viene invece schermato dai gruppi alchilici della molecola di solvente, impedendo l'estrazione dell'idrogeno da parte del radicale polimerico e quindi il fenomeno del trasferimento di catena.

Il solvente risultando quasi inerte a questo tipo di meccanismo, ha permesso l'ottenimento di polimeri con pesi molecolari elevati. In base delle considerazioni riportate è stato deciso di sintetizzare polimeri con quattro differenti pesi molecolari, impiegando le miscele di solventi riportate in *Tabella 1*.

	<i>PVAc1</i>	<i>PVAc2</i>	<i>PVAc3</i>	<i>PVAc4</i>
Etanolo	100	75	-	-
Etil-Acetato	-	25	50	-
<i>t</i> -Butanolo	-	-	50	100

Tabella 1: Rapporti per la preparazione della miscela solvente utilizzata per la sintesi del PVAc

Nella procedura sintetica impiegata, i polimeri ottenuti vengono precipitati impiegando acqua come non solvente.^[66] La metodica risulta però inefficace, per questo sono state effettuate una serie di prove di solubilità utilizzando diversi solventi. La precipitazione in etere etilico è risultata la più promettente. I prodotti si presentano come gel a causa dell'elevata quantità di solvente che inglobano al loro interno, questo ne impedisce un facile recupero e separazione del monomero non reagito.

I polimeri ottenuti sono stati caratterizzati mediante spettroscopia ¹H-NMR usando CDCl₃ come solvente. Analizzando lo spettro in *Figura 23*, è possibile osservare segnali allargati dovuti ad un maggior tempo di rilassamento dei sistemi polimerici in soluzione, confermando l'avvenuta reazione di polimerizzazione. Il segnale a circa 4,5 ppm relativo ad uno degli idrogeni geminali del sistema vinilico, così come il segnale del metile dell'acetato monomero a 2,2 ppm, evidenziano la presenza del reagente di partenza. Lo studio dello spettro permette di individuare il picco del metile relativo al PVAc a 2 ppm, mentre le distribuzioni presenti a 1,75 ppm e 4,9 ppm sono attribuibili agli idrogeni della catena alifatica.

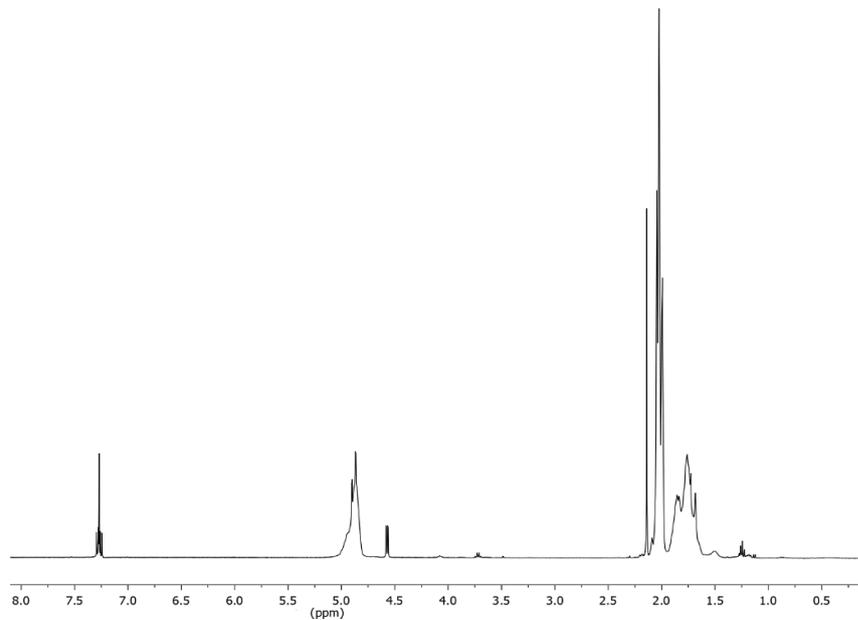


Figura 24: Spettro $^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 del poli-vinilacetato

Il poli-vinilacetato è stato poi caratterizzato mediante spettroscopia IR, lo spettro del prodotto si presenta come illustrato in *Figura 25*.

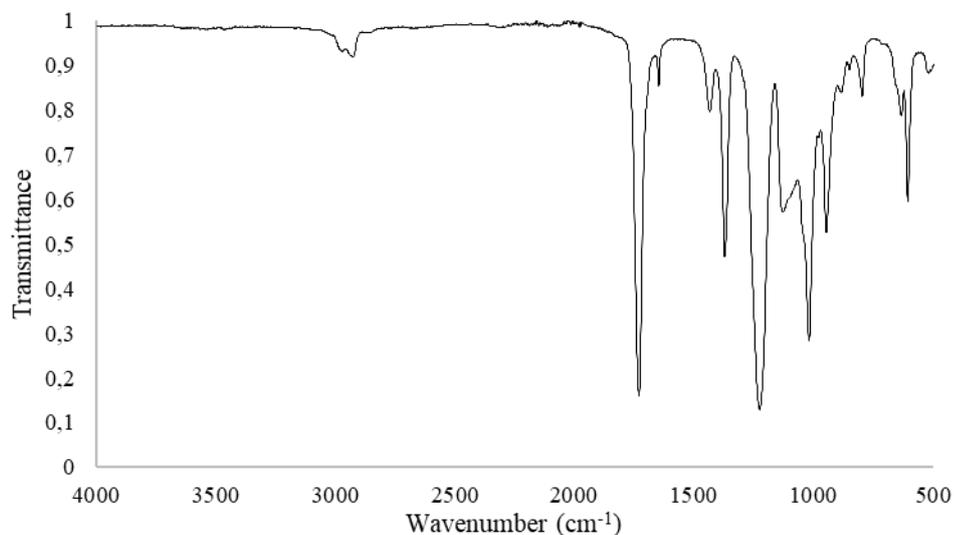


Figura 25: Spettro IR del poli-vinilacetato

Dall'analisi dello spettro è possibile riconoscere un segnale molto intenso relativo allo stretching del doppio legame C=O a 1729 cm^{-1} . Le bande nella regione compresa tra i $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ sono dovute allo stretching del legame C-O estereo del gruppo acetato. I segnali a 2900 cm^{-1} e a $1430\text{-}1370\text{ cm}^{-1}$ appartengono rispettivamente a moti di stretching e di bending dei legami C-H della catena alifatica.

Il peso molecolare dei polimeri sintetizzati è stato determinato per analisi GPC, impiegando la strumentazione ed il metodo descritto nel paragrafo 3.5.3. In particolare, i prodotti PVAc1, PVAc2 e PVAc3 sono stati caratterizzati usando una colonna adatta per pesi molecolari minori, PVAc4 usando quella per pesi molecolari maggiori. La scelta della colonna è stata fatta ragionando sull'entità dei fenomeni di trasferimento.

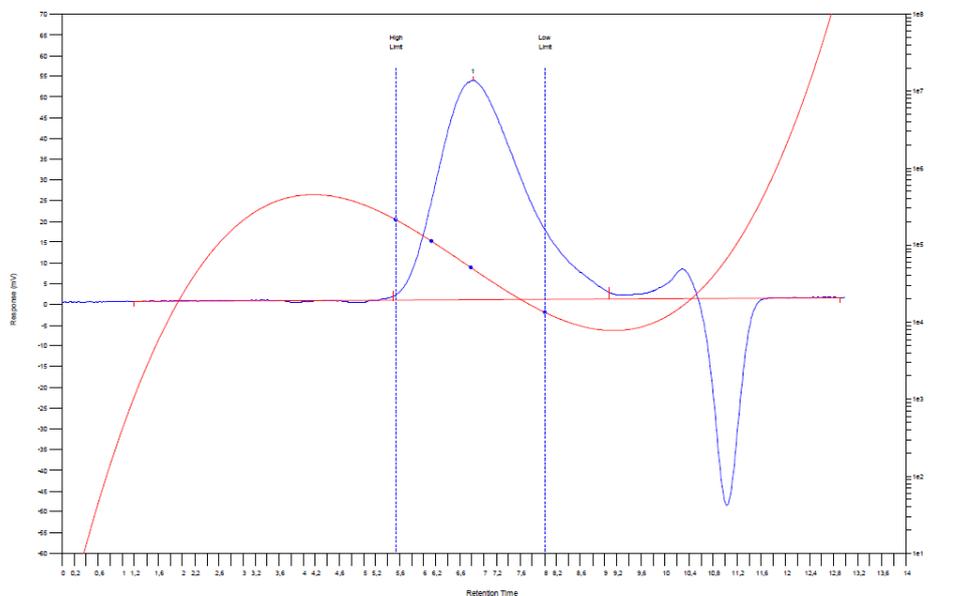


Figure 26: Andamento dei pesi molecolari per il campione PVAc1

Nella *Tabella 2* vengono riportati i valori relativi all'andamenti dei pesi molecolari per i campioni analizzati.

	\overline{M}_n	\overline{M}_w	<i>Polidispersità</i>
PVAc1	23300	44700	1,9
PVAc2	32800	60500	1,8
PVAc3	92300	221500	2,4
PVAc4	161500	616400	3,8

Tabella 2: Riassunto dei pesi molecolari dei campioni analizzati per GPC

I valori ottenuti dall'analisi GPC evidenziano una variazione dei pesi molecolari a seconda del solvente impiegato. I prodotti sintetizzati usando t-butanolo, confermano l'inerzia del solvente verso reazioni di trasferimento di catena, presentando pesi maggiori rispetto agli altri.

Si deve comunque considerare che la differenza di volume idrodinamico tra il polimero impiegato come standard (poli-stirene) ed il campione, potrebbe aver portato ad errori sistematici nella misura.

4.2 Sintesi e caratterizzazione del poli-vinilalcol

La sintesi del polivinil-alcol avviene per reazione di saponificazione diretta del polivinilacetato, usando una soluzione di NaOH 1 M come base, considerando un rapporto 1:1 in moli tra i reagenti. In tutte le reazioni che utilizzano un substrato polimerico come reagente, è molto difficile arrivare ad una trasformazione completa dei gruppi acetato a causa di effetti sterici ed elettrostatici, a meno che non si utilizzino concentrazioni elevate dei reagenti e lunghi tempi di reazione. A seconda delle condizioni di reazione è quindi possibile ottenere un grado maggiore o minore di saponificazione.

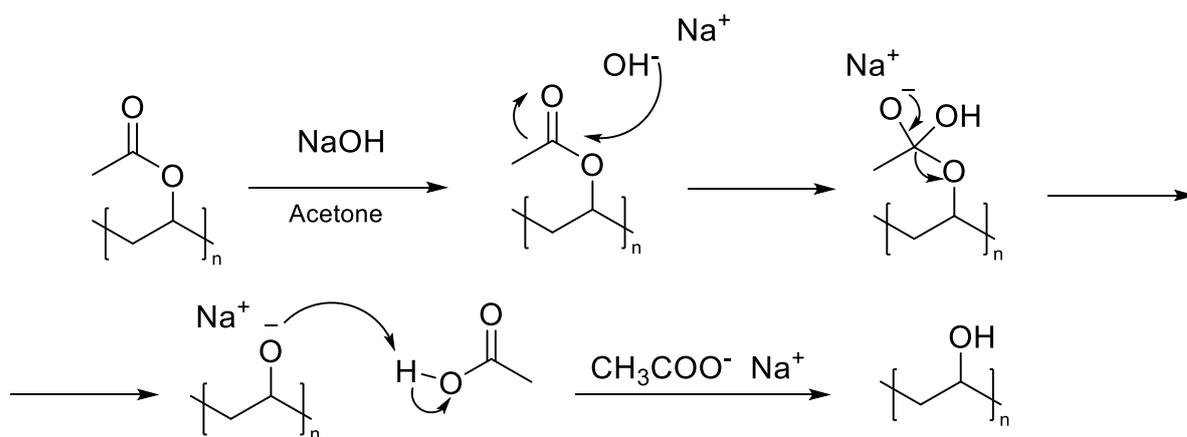


Figura 27: Meccanismo della reazione di saponificazione del PVAc

Modificando la quantità di idrossido, sono stati ottenuti copolimeri di PVA-PVAc a diversa composizione. In relazione ai pesi molecolari espressi in *Tabella2*, sono state effettuate reazioni di idrolisi totale su ogni campione di poli-vinilacetato precedentemente sintetizzato. Inoltre il prodotto PVAc1 è stato trattato con differenti quantità di base al fine di avere copolimeri con diversa percentuale di idrolisi.

Il motivo di questa scelta è legato al suo peso molecolare, che risultando analogo a quello di campioni commerciali chiamati PVA1 e PVA2 avrebbe permesso attraverso un'idrolisi parziale di avere campioni a diverso grado di funzionalizzazione ma con lo stesso peso molecolare. La composizione ed il rispettivo grado di funzionalizzazione dei sistemi sintetizzati sono stati studiati per spettroscopia IR e attraverso l'analisi di spettri $^1\text{H-NMR}$ e $^{13}\text{C-NMR}$. In seguito sono stati riportati gli spettri $^1\text{H-NMR}$, relativi ai prodotti completamente idrolizzati, prima e dopo lo scambio con acqua deuterata. L'operazione è stata eseguita al fine di semplificare la lettura dello spettro.

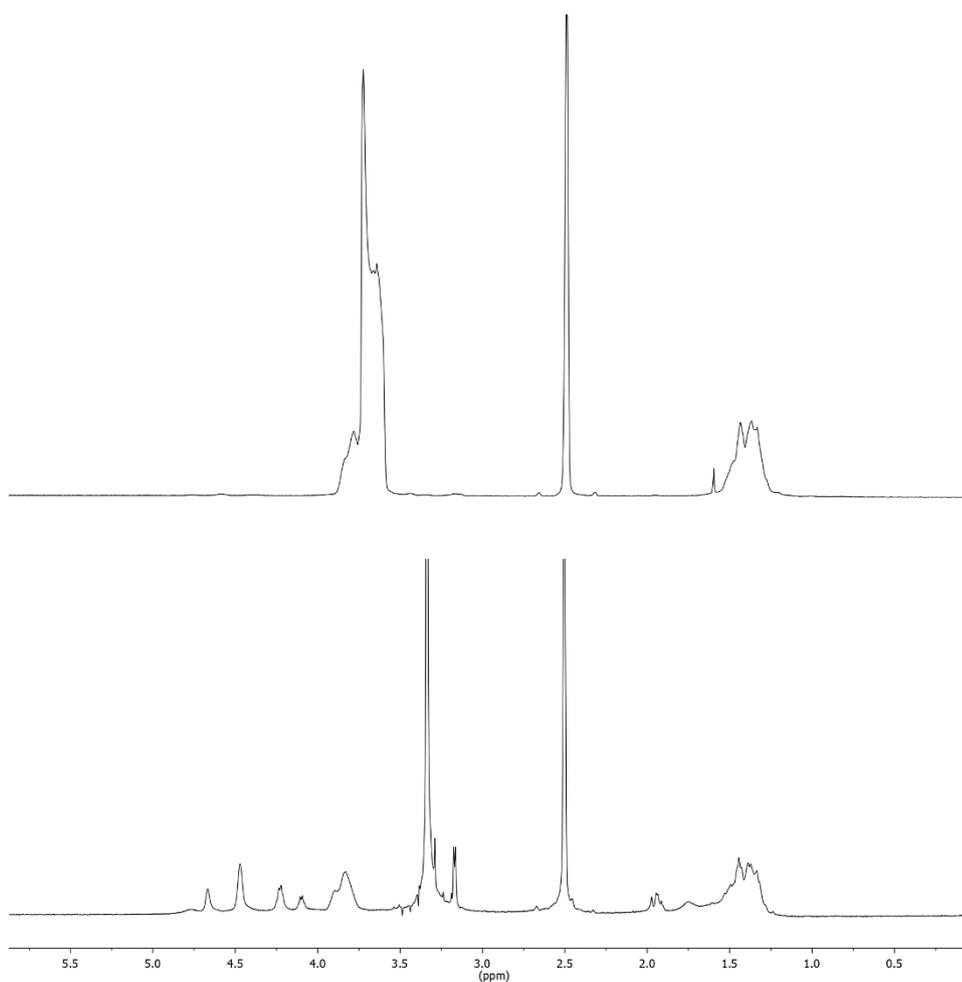


Figura 28: Spettro $^1\text{H-NMR}$ in $d_6\text{-DMSO}$ del poli-vinilalcol completamente idrolizzato prima (in basso) e dopo lo scambio con D_2O (in alto)

Prima dello scambio, lo spettro evidenzia una distribuzione tra 4 e 5 ppm specifica dei segnali relativi agli ossidrili.

La distribuzione dei segnali è indice della tassaia del sistema polimerico, il prodotto ottenuto da polimerizzazione radicalica risulta essere completamente atattico.^[66] In seguito all'aggiunta di D₂O si identifica un segnale a 1,45 ppm attribuibile agli idrogeni del carbonio secondario dell'unità ripetente, mentre l'idrogeno ossidrilico e quello legato al carbonio terziario della catena sono inglobati in un segnale unico a 3,7 ppm. L'assenza di picchi attribuibili al poli-vinilacetato conferma la completa funzionalizzazione del polimero di partenza. (Figura 28)

La spettroscopia IR evidenzia una banda nella regione del 3500 cm⁻¹ tipica dello stretching dell'ossidrilico, l'assenza del picco relativo al carbonile a 1730 cm⁻¹ conferma anche in questo caso la completa idrolisi del poli-vinilacetato. (Figura 29)

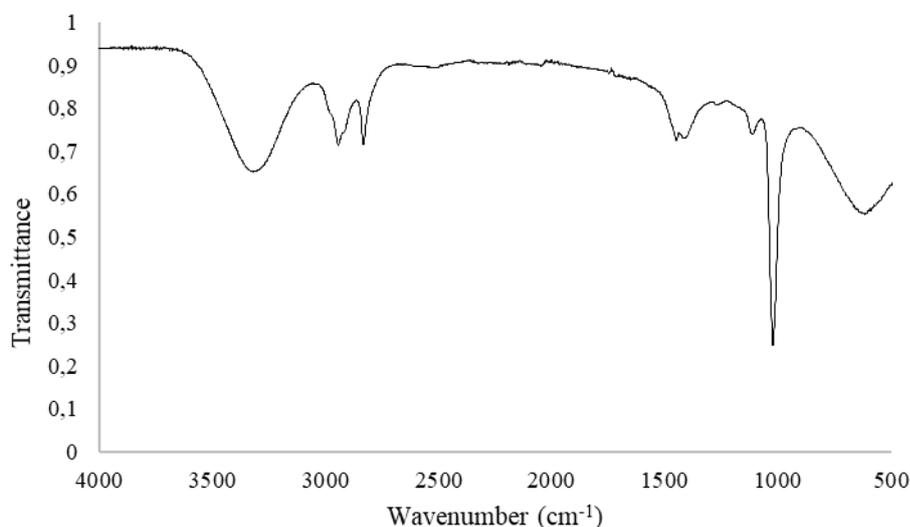


Figura 29: Spettro IR del poli-vinilalcol completamente idrolizzato

I sistemi parzialmente idrolizzati sono stati studiati per spettroscopia NMR ed in seguito IR. La presenza sulla catena macromolecolare di due gruppi aventi proprietà differenti ha generato delle difficoltà nella scelta del solvente per la preparazione dei campioni. I prodotti sono risultati maggiormente solubili in acqua deuterata o in metanolo deuterato. In un primo momento si è pensato di ricavare il grado di idrolisi attraverso l'acquisizione di spettri ¹H-NMR, cercando di integrare segnali relativi ai due blocchi del copolimero. La complessità dello spettro e la presenza di segnali sovrapposti che non garantissero una buona integrazione hanno impedito di usare questa strategia. Successivamente in letteratura è stato trovato un metodo per l'analisi del grado di idrolisi di PVA parzialmente funzionalizzati attraverso l'utilizzo di spettri ¹³C-NMR.

Lo studio della regione metilenica dello spettro permette di identificare tre diverse distribuzioni relative alle diadi OH-OH, OH-OAc e OAc-OAc.^[67] L'integrazione dei segnali permette di calcolare la percentuale di funzionalizzazione del sistema.

L'applicazione di questo metodo ha però portato ad individuare un grado di idrolisi simile per tutti i polimeri studiati, a prescindere dalla quantità di base impiegata per la loro preparazione. I dati ricavati sono stati confrontati con i risultati ottenuti dalla spettroscopia IR. I sistemi analizzati mostrano una variazione nell'intensità dello stretching del carbonile, indice di una diminuzione dei gruppi acetato sulla catena polimerica confermando il differente grado di idrolisi dei copolimeri. La metodologia NMR precedentemente descritta è stata quindi ritenuta non corretta alla luce degli spettri IR ottenuti. Tuttavia l'assenza di un segnale di riferimento, che possa essere correlato alla diminuzione del picco del carbonile non ha permesso di effettuare una esatta determinazione quantitativa del grado di funzionalizzazione dei poli-vinilalcol. In tali circostanze, per avere una indicazione del grado di idrolisi dei gruppi acetato, è stata presa in considerazione soltanto la variazione della intensità del segnale del carbonile estereo ottenendo valori che seppure non accurati permettono di avere una stima di questo parametro.

4.3 Sintesi e caratterizzazione dei catalizzatori nanostrutturati

I catalizzatori sono stati ottenuti mediante la tecnica di *sol immobilization* descritta nel paragrafo 3.3, caratterizzata da una fase iniziale nella quale viene ottenuta la soluzione colloidale di nanoparticelle di oro metallico stabilizzate ed una successiva in cui la fase attiva viene immobilizzata su un supporto scelto. Nel nostro caso, la sintesi viene effettuata in soluzione acquosa usando acido tetracloroaurico (HAuCl₄) come precursore e sodio boroidruro (NaBH₄) come agente riducente, in presenza degli stabilizzanti polimerici sintetizzati precedentemente. L'avvenuta formazione delle nanoparticelle metalliche può essere seguita qualitativamente attraverso il cambiamento del colore della soluzione da giallo a rosso. La fase attiva è stata supportata su carbone attivo, in quanto possiede un'alta area superficiale (circa 1000 m²/g) che favorisce una buona dispersione delle nanoparticelle.

L'aggiunta di acido solforico è necessaria per portare il pH della soluzione a valori vicini a 2, in modo da raggiungere il punto isoelettrico (IEP) del supporto. Il sistema catalitico subisce poi un trattamento termico per rimuovere l'acqua fisioadsorbita sul supporto.

In *Tabella 3* sono stati riportati i polimeri impiegati come stabilizzanti, evidenziando grado di idrolisi e peso molecolare. I primi quattro campioni sono prodotti commerciali impiegati per effettuare un primo screening dell'influenza del peso molecolare sull'attività catalitica e sulla morfologia dei catalizzatori. Non sono stati impiegati alcuni prodotti sintetizzati, in quanto i pesi molecolari ottenuti erano simili a quelli di polimeri già disponibili in commercio.

<i>Polimeri</i>	<i>Grado di Idrolisi</i>	\overline{M}_n
PVA1	88-89	13000-23000
PVA2	99	13000-23000
PVA3	99	31000-50000
PVA4	99	146000-186000
PVA7	99	92300
PVA5_20	20	23300
PVA5_40	40	23300
PVA5_50	50	23300
PVA5_60	60	23300

Tabella 3: Caratteristiche degli stabilizzanti polimerici impiegati

4.3.1 Effetto del peso molecolare dello stabilizzante

In questo capitolo verrà trattata l'influenza della variazione del peso molecolare degli stabilizzanti a base di PVA sulla morfologia delle nanoparticelle di oro. La correlazione delle proprietà dei sistemi polimerici con quella dei catalizzatori nanostrutturati è stata eseguita sulla base di misure di spettroscopia UV-vis, DLS e XRD. Gli spettri di assorbimento della soluzione colloidale di oro hanno permesso, attraverso la valutazione della banda plamonica, di determinare indirettamente l'andamento delle dimensioni delle nanoparticelle al variare del peso molecolare dello stabilizzante.

Nel capitolo 1.3.1 è stato descritto come l'aumento delle dimensioni di questi sistemi provochi un red-shift del picco di risonanza. Confrontando spettri di nanoparticelle sintetizzate usando PVA a differente Mw ma con stesso grado di idrolisi, si osserva come all'aumentare del peso molecolare il picco plasmonico si sposti verso lunghezze d'onda maggiori, indice di un aumento delle dimensioni delle nanoparticelle. I campioni PVA2 e PVA3, caratterizzati rispettivamente da un peso molecolare compreso tra 13000-23000 e tra 31000-50000, generano nanoparticelle di dimensioni molto piccole, in quanto il picco plasmonico risulta quasi inesistente. Il PVA7 con Mw di 92300 mostra un picco intorno a 500 nm e, aumentando il peso molecolare del campione fino ad oltre 130000, si nota uno shift ulteriore fino a valori di 516 nm. La tecnica impedisce una valutazione quantitativa delle dimensioni di questi sistemi, ma permette di correlare le proprietà degli stabilizzanti con quelle delle nanoparticelle. L'impiego di polimeri a peso molecolare più elevato porta all'ottenimento di sistemi a dimensioni maggiori. (Figura 30)

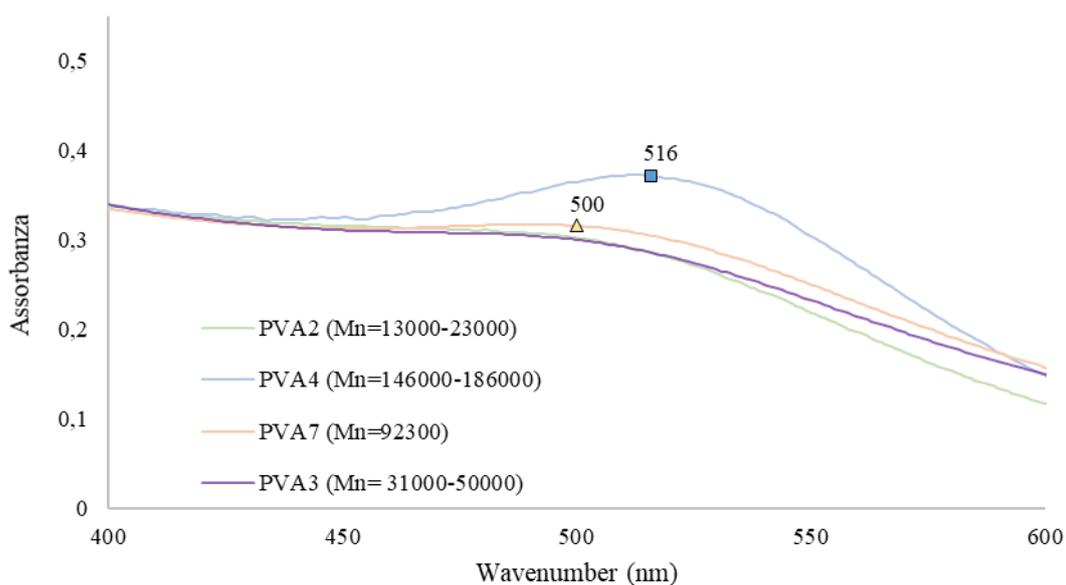


Figura 30: Confronto degli spettri di assorbimento relativi al picco plasmonico delle nanoparticelle di oro al variare del peso molecolare dello stabilizzante

La soluzione colloidale è stata caratterizzata mediante misure di *Dynamic Light Scattering*, al fine di determinare il diametro dei nanocluster di oro.

	\overline{M}_n	$d_{DLS} (nm)$
PVA2	13000-23000	6,0
PVA3	31000-50000	3,9
PVA7	92300	6,3
PVA4	146000-186000	7,5

Tabella 4: Valori del diametro DLS delle nanoparticelle sintetizzate con stabilizzanti a diverso peso molecolare

I dati riportati in *Tabella 4* non confermano l'andamento suggerito dalle misure spettroscopiche, la discordanza potrebbe essere dovuta alla tecnica utilizzata. Le analisi DLS si basano sulla valutazione del volume idrodinamico del campione, nel nostro caso l'analita è un sistema complesso costituito dal cluster di oro e dalle macromolecole impiegate come stabilizzanti. Lo strumento rileva il contributo del PVA, che avendo una natura estremamente idrofila instaura ponti ad idrogeno tra le molecole di acqua ed i gruppi ossidrilici presenti sulla catena, aumentando il volume idrodinamico del campione. Le misure risentono del guscio di solvatazione generato dallo stabilizzante, impedendo di valutare la reale dimensione della nanoparticella. È stato quindi ritenuto che la tecnica non fosse adatta per la caratterizzazione di questi sistemi.

Un'analisi quantitativa delle dimensioni delle nanoparticelle supportate è stata effettuata per diffrazione a raggi X, impiegando la strumentazione descritta nel capitolo 3.4.6. Dal confronto degli spettri è possibile confermare l'andamento osservato dalla spettroscopia UV-visibile; l'aumento del peso molecolare del polimero induce una crescita delle dimensioni delle nanoparticelle. Il diffrattogramma relativo al campione PVA4, che aveva precedentemente mostrato il picco d'assorbimento spostato verso regioni a lunghezze d'onda maggiori, evidenzia un segnale più intenso; indice di una maggiore dimensione dei cristalliti. I campioni che riportavano un picco plasmonico quasi assente, mostrano un segnale particolarmente spanciato confermando le ridotte dimensioni delle nanoparticelle presenti.

Utilizzando questa tecnica la determinazione delle dimensioni dei cristalliti, come descritto nel paragrafo 2.4.6, può essere effettuata applicando l'equazione di Scherrer.

I catalizzatori denominati PVA4 e PVA7 sono gli unici a presentare un picco definito, permettendo di calcolare in modo affidabile la grandezza delle nanoparticelle le cui dimensioni sono rispettivamente di 5,9 nm e 4,4 nm (Figura 31).

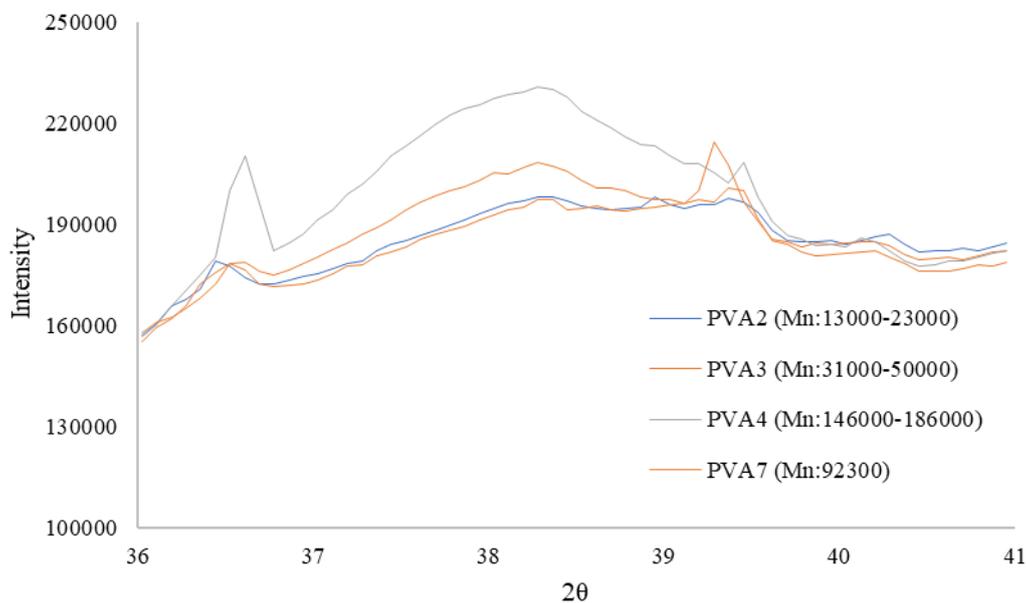


Figura 31: Confronto dei diffrattogrammi relativi alle nanoparticelle di oro sintetizzate con PVA a diverso peso molecolare

I catalizzatori supportati sono stati caratterizzati anche mediante analisi TGA, in modo da riuscire a quantificare le macromolecole di stabilizzante sulla superficie della nanoparticella. È stata studiata la perdita percentuale del peso del campione nella finestra di temperatura 100-230 °C, dove il limite superiore rappresenta la temperatura di degradazione del polimero. L'analisi dei termogrammi permette di individuare una perdita dell'1,2 % in peso analoga per tutti i campioni. La tecnica impiegata impedisce di osservare un andamento in grado di supportare i risultati delle altre analisi, ciò può essere dovuto alla bassa quantità di polimero utilizzato.

4.3.2 Effetto del grado di idrolisi dello stabilizzante

La seconda variabile analizzata è il grado di idrolisi del poli-vinilalcol, anche in questo caso sono state effettuate analisi mediante spettroscopia UV-visibile combinate con misure XRD, DLS e di potenziale zeta per cercare di razionalizzare la variazione delle proprietà dei sistemi nanostrutturati sintetizzati.

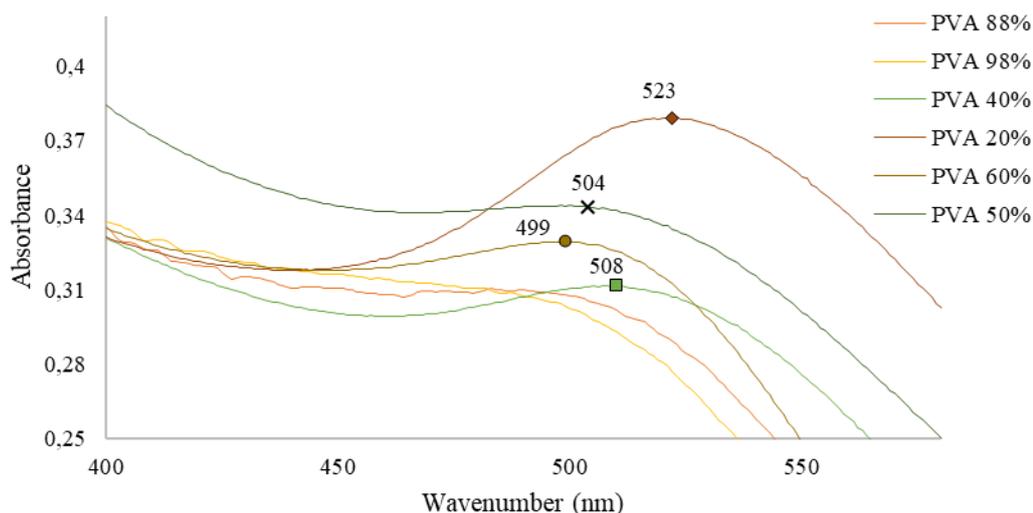


Figura 32: Confronto degli spettri di assorbimento relativi al picco plasmonico delle nanoparticelle di oro al variare del grado di idrolisi dello stabilizzante a parità di peso molecolare

In accordo con quanto descritto precedentemente, la tecnica è stata impiegata per studiare le dimensioni delle nanoparticelle al variare del grado di idrolisi dello stabilizzante utilizzato. Dal confronto degli spettri d'assorbimento acquisiti variando l'entità della funzionalizzazione del polimero, ma mantenendo costante il peso molecolare, si osserva una variazione del picco plasmonico con l'aumento del grado di idrolisi del sistema.

L'impiego di PVA scarsamente idrolizzato evidenzia un massimo a 523 nm, aumentando il grado di funzionalizzazione si ha un *blu shift* del picco, fino ad arrivare a sistemi completamente idrolizzati che mostrano l'assenza del massimo d'assorbimento a causa delle ridotte dimensioni del sistema. (Figura 32) La tecnica non permette di quantificare le dimensioni dei prodotti analizzati, ma è possibile osservare un aumento delle dimensioni con la diminuzione del grado di idrolisi del poli-vinilalcol. Le nanoparticelle in soluzione sono state studiate mediante analisi DLS e misure di potenziale ζ impiegando le metodologie e le apparecchiature descritte in 3.4.4.

I dati riportati in *Tabella 5* non rispecchiano l'andamento descritto dalle misure di spettroscopia UV-visibile a causa della complessità del sistema analizzato. La misura è influenzata dalla formazione di gusci di solvatazione dovuti alla presenza di funzionalità idrofile, questo porta a modificare il dato reale relativo al diametro dei nanocluster. Al diminuire del grado di idrolisi del sistema, l'effetto competitivo dello *shell* di solvente diminuisce. Quest'andamento è osservabile passando da un sistema completamente idrolizzato ad un polimero con il 60% di idrolisi, dove i valori diminuiscono probabilmente per una minore presenza di ossidrilici in grado di generare legami deboli con l'acqua. Contemporaneamente alla diminuzione delle funzionalità sulla catena, si ha un aumento delle dimensioni del sistema dovute alla minore quantità di gruppi in grado di stabilizzare il sistema stesso. Nella fase di formazione della nanoparticella, la presenza di un numero maggiore di funzionalità in grado di complessare ed interagire con il nanocluster porta ad inibire la fase di accrescimento generando sistemi a dimensioni minori. Nel nostro caso, l'impiego di polimeri scarsamente funzionalizzati permette la crescita della nanoparticella, giustificando l'aumento dei valori per campioni con un basso grado di idrolisi.

	<i>Grado di idrolisi</i>	$d_{DLS} (nm)$	ζ potential (mV)
PVA 99%	99	6,0	35,8
PVA 88%	88	5,1	31,6
PVA 60%	60	5,1	23,1
PVA 50%	50	9,4	22,0
PVA 40%	40	12,1	14,2
PVA 20%	20	13,5	11,2

Tabella 5: Valori del diametro DLS e del potenziale ζ dei catalizzatori sintetizzati con PVA a diverso grado di idrolisi

I prodotti sono stati caratterizzati anche mediante misure di potenziale zeta ζ al fine di studiarne la stabilità al variare delle proprietà dello stabilizzante impiegato.

I sistemi colloidali sono ritenuti stabili per valori superiori ai 30 mV, questa condizione è dovuta ad un bilanciamento tra le forze attrattive di Van der Waals e quelle repulsive derivanti dalla formazione del doppio strato elettrico.

Per valori inferiori i sistemi sono considerati instabili con tendenza alla flocculazione e alla coagulazione. In *Figura 33* sono stati correlate le misure di ζ con il grado di idrolisi del sistema.

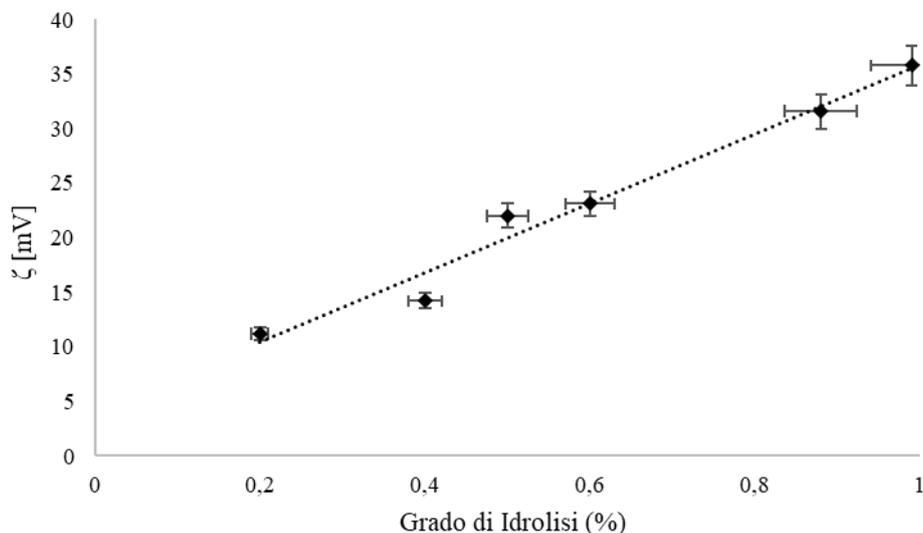


Figura 33: Relazione tra il potenziale ζ ed il grado di idrolisi degli stabilizzanti

Dall'analisi dei dati è possibile osservare una diretta proporzionalità tra l'entità della funzionalizzazione del polimero e le misure di potenziale. Sistemi in cui il grado di idrolisi è molto elevato sono più stabili rispetto a quelli con una percentuale di unità acetilate maggiori. I gruppi ossidrilici della catena schermano la carica superficiale della nanoparticella di oro limitando le forze attrattive che ne causano la coalescenza.

Inoltre le funzionalità presenti, interagendo con le molecole di solvente, generano dei gusci di solvatazione che agiscono da barriera, evitando la flocculazione. Sistemi a minor grado di idrolisi risultano meno stabili perché non riescono ad inibire la coalescenza delle nanoparticelle attraverso la combinazione di questi effetti. Un minor numero di gruppi ossidrilici non costituisce uno schermo efficace all'elevata carica superficiale della nanoparticella. Inoltre, gli stabilizzanti essendo in grado di instaurare meno legami con le molecole di acqua non riescono a formare gusci di solvatazione che respingano gli altri sistemi, portando più facilmente alla formazione di aggregati.

I prodotti preparati sono stati caratterizzati mediante misure di diffrattometria a raggi X, al fine di determinare le dimensioni dei sistemi studiati.

Il confronto tra i diffrattogrammi mostra un segnale definito per il sistema ottenuto usando del PVA con grado di idrolisi del 20%.

Questo risultato conferma quanto osservato con le precedenti analisi, una minore funzionalizzazione genera sistemi a dimensioni maggiori. Gli altri campioni evidenziano un picco poco definito impedendo la quantificazione delle dimensioni dei cristalliti. Applicando l'equazione di Sherrer le dimensioni del sistema denominato "PVA 20%" sono di 9,6 nm. (Figura 34)

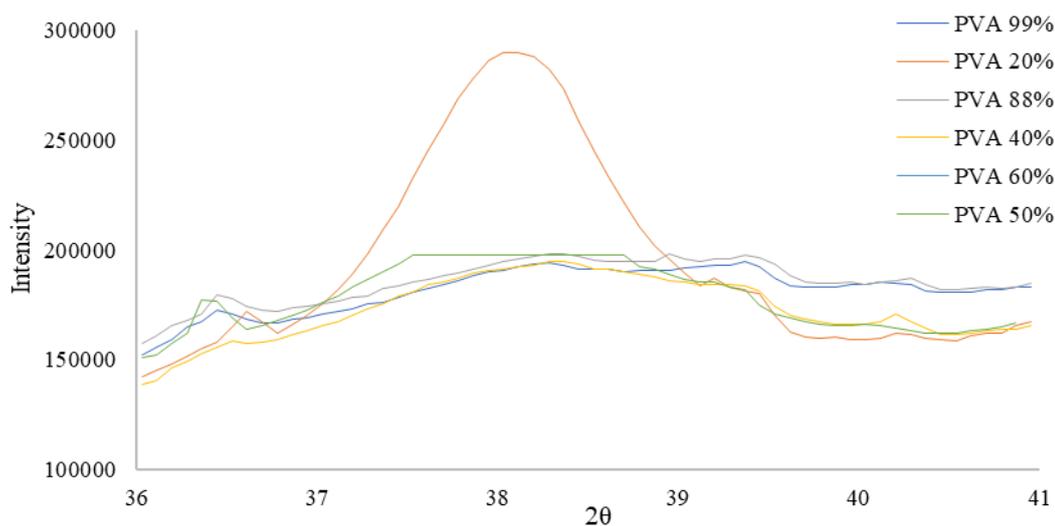


Figura 34: Confronto tra i diffrattogrammi relativi a nanoparticelle di Au sintetizzate con PVA a diverso grado di idrolisi

4.4 Studio dell'attività catalitica

L'efficienza catalitica dei sistemi sintetizzati è stata testata sulla reazione di idrogenazione del 4-nitrofenolo a 4-amminofenolo, eseguita secondo la metodologia descritta nel paragrafo 3.6.

4.4.1 Effetto del peso molecolare dello stabilizzante

In questo capitolo verranno riportati i dati cinetici ricavati dall'elaborazione degli spettri di assorbimento acquisiti durante la reazione. Le costanti sono state calcolate considerando un'equazione cinetica di pseudo primo ordine.

In *Figura 35* sono state rappresentate le curve cinetiche della reazione di riduzione, eseguita impiegando i catalizzatori sintetizzati con stabilizzanti completamente idrolizzati ma con diverso peso molecolare.

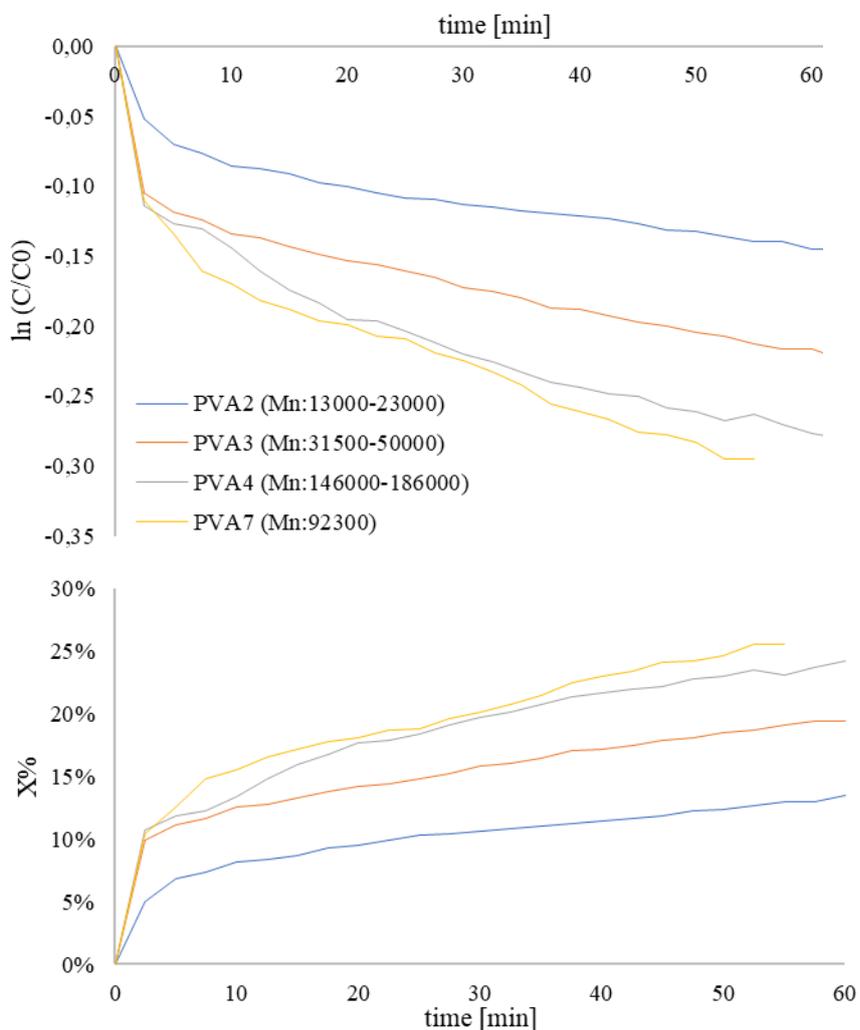


Figura 35: Andamenti cinetici e conversione relativi ai catalizzatori sintetizzati con stabilizzanti a diverso M_w

Le reazioni condotte in presenza dei catalizzatori sintetizzati mostrano una costante cinetica bassa e valori di conversione che non superano il 25%. Nella seguente tabella sono riportati i relativi valori con le rispettive deviazioni standard.

	\overline{Mn}	$k_{app} (min^{-1})$	X%
PVA2	13000-23000	$1,8 \cdot 10^{-3} \pm 4 \cdot 10^{-4}$	14 ± 1
PVA3	31000-50000	$3,1 \cdot 10^{-3} \pm 8 \cdot 10^{-4}$	24 ± 1
PVA7	92300	$3,7 \cdot 10^{-3} \pm 4 \cdot 10^{-4}$	22 ± 1
PVA4	146000-186000	$2,4 \cdot 10^{-3} \pm 3 \cdot 10^{-4}$	20 ± 1

Tabella 6: Parametri cinetici della reazione di riduzione del 4-nitrofenolo al variare del peso molecolare

Tutti i catalizzatori impiegati evidenziano una scarsa attività catalitica a prescindere dal peso molecolare dello stabilizzante polimerico. La ragione di questi risultati potrebbe essere connessa all'elevata quantità di gruppi ossidrilici sulla catena, che interagendo tra di loro e con il solvente schermano la superficie della nanoparticella, impedendo al nitrofenolo di poter raggiungere il sito catalitico. Questa teoria viene supportata dalla struttura elettronica del nitro gruppo, che avendo doppietti liberi, tende a respingersi con i gruppi ossidrilici della catena. In tali circostanze la repulsione elettronica impedisce al nitrofenolo di avvicinarsi efficacemente alla superficie del catalizzatore inibendone l'attività. Per convalidare quest'ipotesi è stato deciso di diminuire la quantità di PVA impiegato nella preparazione del sistema catalitico, in modo da avere un minore numero di molecole stabilizzanti utili alla nanoparticella e di conseguenza diminuire l'effetto schermante degli ossidrili. Le successive reazioni sono state condotte in presenza di catalizzatori sintetizzati usando il campione denominato PVA2 con un rapporto di Au:PVA minore di 1:0,65. Nella seguente tabella sono stati riportati i parametri cinetici della reazione.

	\overline{Mn}	Au:PVA	$k_{app} (min^{-1})$	X%
PVA2	13000-23000	1:0,65	$1,8 \cdot 10^{-3} \pm 4 \cdot 10^{-4}$	14 ± 1
PVA2	13000-23000	1:0,33	$3,9 \cdot 10^{-3} \pm 2 \cdot 10^{-4}$	37 ± 3
PVA2	13000-23000	1:0,15	$5,3 \cdot 10^{-2} \pm 2 \cdot 10^{-3}$	66 ± 6

Tabella 7: Parametri cinetici della reazione di riduzione del 4-nitrofenolo con catalizzatori sintetizzati usando diversi rapporti di Au:PVA

Impiegando un rapporto di 1:0,15 è possibile raggiungere una conversione superiore al 60% e un valore di k_{app} di un ordine di grandezza maggiore rispetto alle costanti ricavate usando catalizzatori sintetizzati con un rapporto Au:PVA superiore.

Analizzando le curve cinetiche ottenute è possibile confermare la presenza di un effetto schermo dovuto all'elevato grado di funzionalizzazione degli stabilizzanti polimerici impiegati. Al diminuire del rapporto in peso tra il metallo e il polimero, si osserva un aumento delle prestazioni del catalizzatore. (Figura 36)

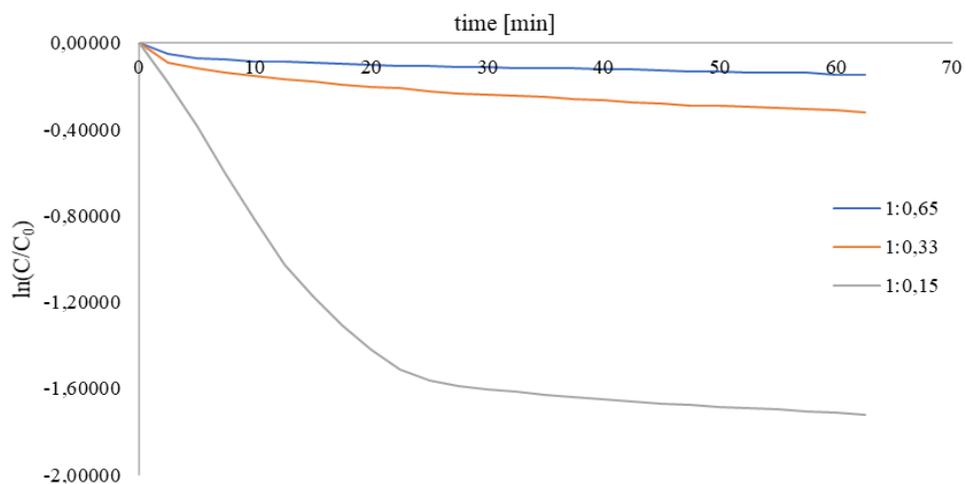


Figura 36: Andamenti cinetici della reazione di riduzione del 4-nitrofenolo con catalizzatori sintetizzati usando diversi rapporti di Au:PVA

4.4.2 Effetto del grado di idrolisi dello stabilizzante

Il secondo parametro studiato è legato alla variazione del grado di idrolisi, i catalizzatori sintetizzati usando copolimeri PVA-PVAc a diversa composizione sono stati testati sulla reazione modello di riduzione del 4-nitrofenolo. La metodologia sperimentale ed il trattamento dei dati è analoga a quanto descritto nel capitolo precedente.

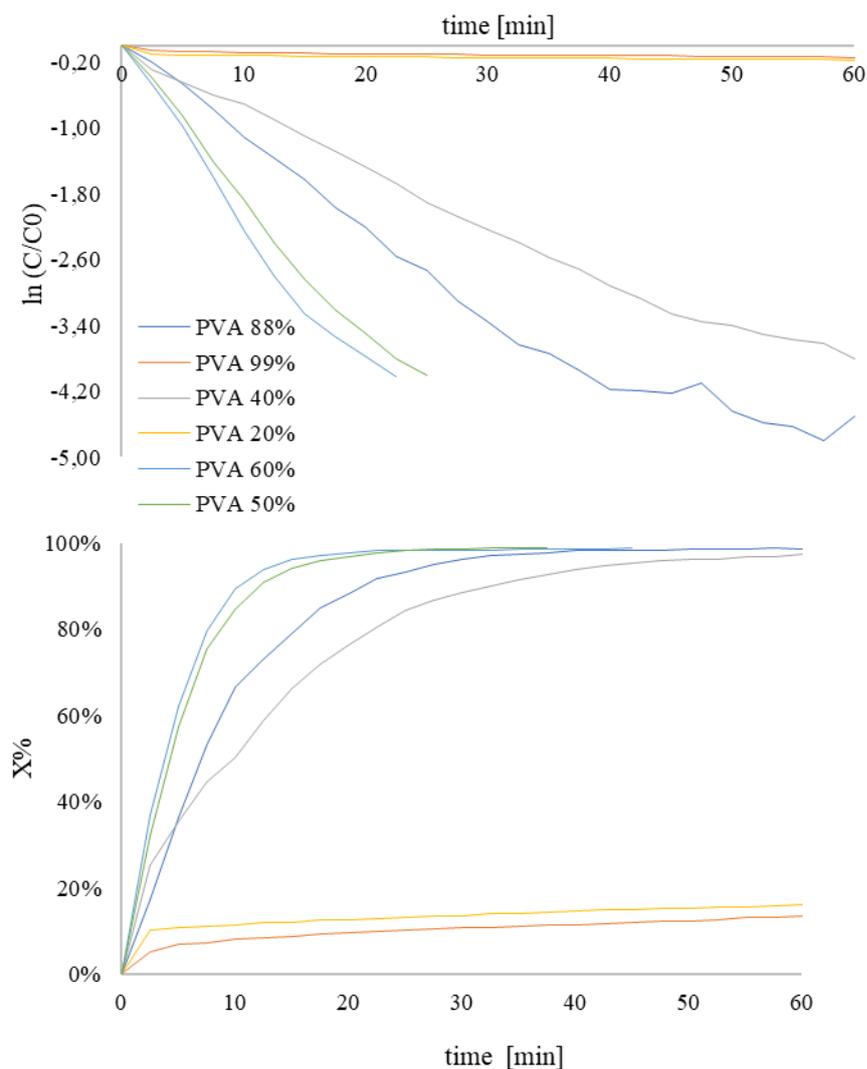


Figura 37: Andamenti cinetici e conversione relativi ai catalizzatori sintetizzati con stabilizzanti a diverso grado di idrolisi

Dall'analisi dei grafici riportati in *Figura 37* è possibile osservare come l'attività catalitica sia influenzata dal grado di idrolisi dello stabilizzante impiegato. Nella *Tabella 8* sono stati esplicitati i parametri cinetici della reazione analizzata.

	<i>Grado di idrolisi</i>	$k_{app} (min^{-1})$	<i>X%</i>
PVA 99%	99	$1,8 \cdot 10^{-3} \pm 4 \cdot 10^{-4}$	14 ± 1
PVA 88%	88	$7,9 \cdot 10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-3}$	97 ± 1
PVA 60%	60	$0,200 \pm 4 \cdot 10^{-3}$	$99 \pm 0,4$
PVA 50%	50	$0,10 \pm 4 \cdot 10^{-2}$	99 ± 1
PVA 40%	40	$6,3 \cdot 10^{-2} \pm 9 \cdot 10^{-3}$	97 ± 1
PVA 20%	20	$1,4 \cdot 10^{-3} \pm 2 \cdot 10^{-4}$	$16 \pm 0,2$

Tabella 8: Parametri cinetici della reazione di riduzione del 4-nitrofenolo al variare del grado di idrolisi

L'uso di PVA completamente idrolizzato, come descritto precedentemente, genera una bassa attività del catalizzatore a causa dell'elevato numero di funzionalità ossidriliche che schermano i siti attivi della nanoparticella. L'impiego di copolimeri provoca un aumento dell'attività dei catalizzatori nanostrutturati, con il massimo delle prestazioni ottenute con un grado di idrolisi del 60%. Sistemi aventi una percentuale di unità ripetenti acetilate maggiori mostrano un nuovo calo delle proprietà del catalizzatore. Il campione sintetizzato con polimeri a grado di idrolisi minore mostra un'attività paragonabile ai catalizzatori ottenuti attraverso l'impiego di polivinil acetato totalmente idrolizzato. Dalle analisi discusse nel paragrafo 3.5.2, emerge che le nanoparticelle ottenute con il polimero PVA 20% risultano essere i sistemi con dimensioni maggiori. La scarsa attività potrebbe essere legata alle dimensioni del campione, in quanto la reattività dei nanomateriali è solitamente inversamente proporzionale alle loro dimensioni. Sistemi più grandi mostrano infatti una minore area superficiale e quindi una minore presenza di siti difettivi responsabili del processo catalitico, motivo per cui le nanoparticelle ottenute mediante l'aggiunta di un copolimero PVAc-PVA scarsamente idrolizzato non possono essere efficacemente impiegate in catalisi.

L'analisi dei dati riportati in *Tabella 8* permette di ricavare un tipico andamento a vulcano, in cui si osservano le prestazioni migliori per valori intermedi di idrolisi.

Il massimo della curva è stato individuato nell'uso di poli-vinilalcol al 60% di funzionalizzazione. Al fine di ottimizzare ulteriormente le performance del catalizzatore sintetizzato a partire dal PVA idrolizzato al 60% abbiamo provato a modificare la quantità di polimero impiegata in fase di preparazione delle nanoparticelle.

In seguito sono stati tabulati i valori ricavati dall'analisi della cinetica di reazione modificando il rapporto Au:PVA (Tabella 9).

	<i>Grado di idrolisi</i>	<i>Au:PVA</i>	$k_{app} (min^{-1})$	<i>X%</i>
PVA 60%	60	1:1,2	$0,12 \pm 5 \cdot 10^{-2}$	99 ± 1
PVA 60%	60	1:0,65	$0,200 \pm 4 \cdot 10^{-3}$	$99 \pm 0,4$
PVA 60%	60	1:0,33	$0,30 \pm 4 \cdot 10^{-2}$	$99 \pm 0,3$
PVA 60%	60	1:0,15	$0,19 \pm 2 \cdot 10^{-2}$	99 ± 1
PVA 60%	60	1:0	$0,13 \pm 4 \cdot 10^{-2}$	99 ± 1

Tabella 9: Parametri cinetici della reazione di riduzione del 4-nitrofenolo con catalizzatori sintetizzati con PVA 60% e usando diversi rapporti di Au:PVA

L'elaborazione dei dati evidenzia una buona attività catalitica per tutti i sistemi studiati.

Il prodotto ottenuto senza l'aggiunta di stabilizzante polimerico pur mostrando una discreta attività catalitica, risulta meno stabile a causa dell'assenza degli impedimenti sterici delle macromolecole, che impediscono l'aggregazione delle nanoparticelle. Il catalizzatore ottenuto impiegando il copolimero PVAc-PVA con un grado di idrolisi del 60% ed un rapporto Au:PVA di 1:0,33 mostra le proprietà migliori. Questi ultimi sistemi proposti sono stati caratterizzati anche mediante spettroscopia UV-visibile, per cercare di correlare la loro attività con le dimensioni delle nanoparticelle. (Figura 38) Tutti i campioni studiati mostrano un picco plasmonico tra i 500-515 nm, indice delle ridotte dimensioni nanoparticellari. In questo caso la variazione del rapporto tra il metallo e lo stabilizzante non permette di individuare alcuna tendenza in grado di correlare l'attività catalitica della nanoparticella con le sue proprietà spettroscopiche.

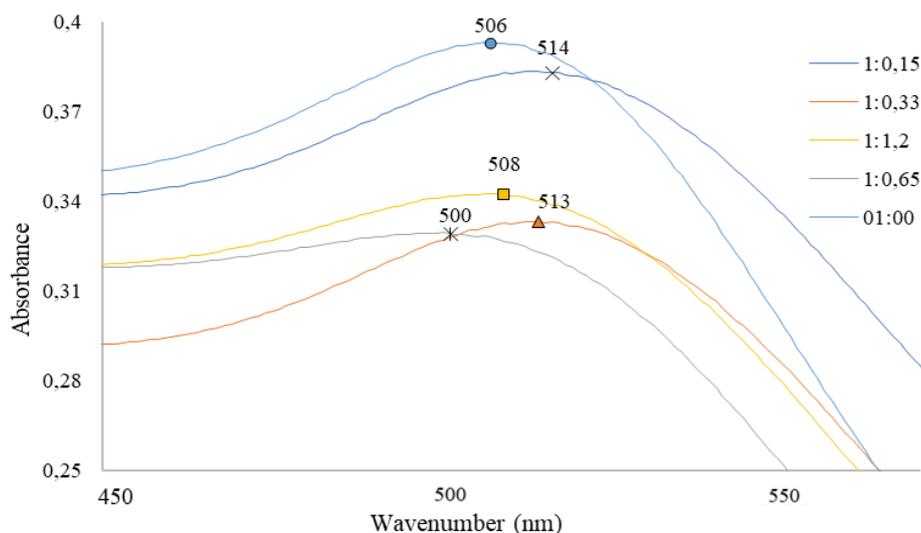


Figura 38: Confronto degli spettri di assorbimento relativi al picco plasmonico delle nanoparticelle di oro al variare del rapporto Au:PVA60% dello stabilizzante

4.5 Studio del meccanismo di reazione

Il sistema ottenuto usando poli-vinilalcol idrolizzato al 60% con un rapporto Au:PVA di 1:0,33 mostrando le proprietà migliori dal punto di vista catalitico, è stato impiegato per lo studio del meccanismo di reazione della riduzione del nitrofenolo. Il catalizzatore è stato testato sui tre isomeri del nitrofenolo, al fine di correlare gli effetti della posizione dei sostituenti sull'anello con la reattività della molecola. I valori cinetici ricavati sono stati elaborati secondo la metodologia descritta nel paragrafo 2.6.2.

	$\sigma^{[68]}$	$k_{app}(min^{-1})$	X%
p-nitrofenolo	1,22	$0,3 \pm 4 \cdot 10^{-2}$	$99 \pm 0,3$
o-nitrofenolo	0,13	$0,41 \pm 2 \cdot 10^{-2}$	$99 \pm 0,1$
m-nitrofenolo	-0,38	$0,43 \pm 2 \cdot 10^{-2}$	$99 \pm 0,3$

Tabella 10: Parametri cinetici della reazione di riduzione degli isomeri del nitrofenolo

La differente velocità di reazione tra gli isomeri è legata alla stabilità dello ione nitrofenolato. In seguito sono state riportate le forme di risonanze dei tre composti analizzati per comprendere meglio la natura chimica dei sistemi studiati. (Figura 38)

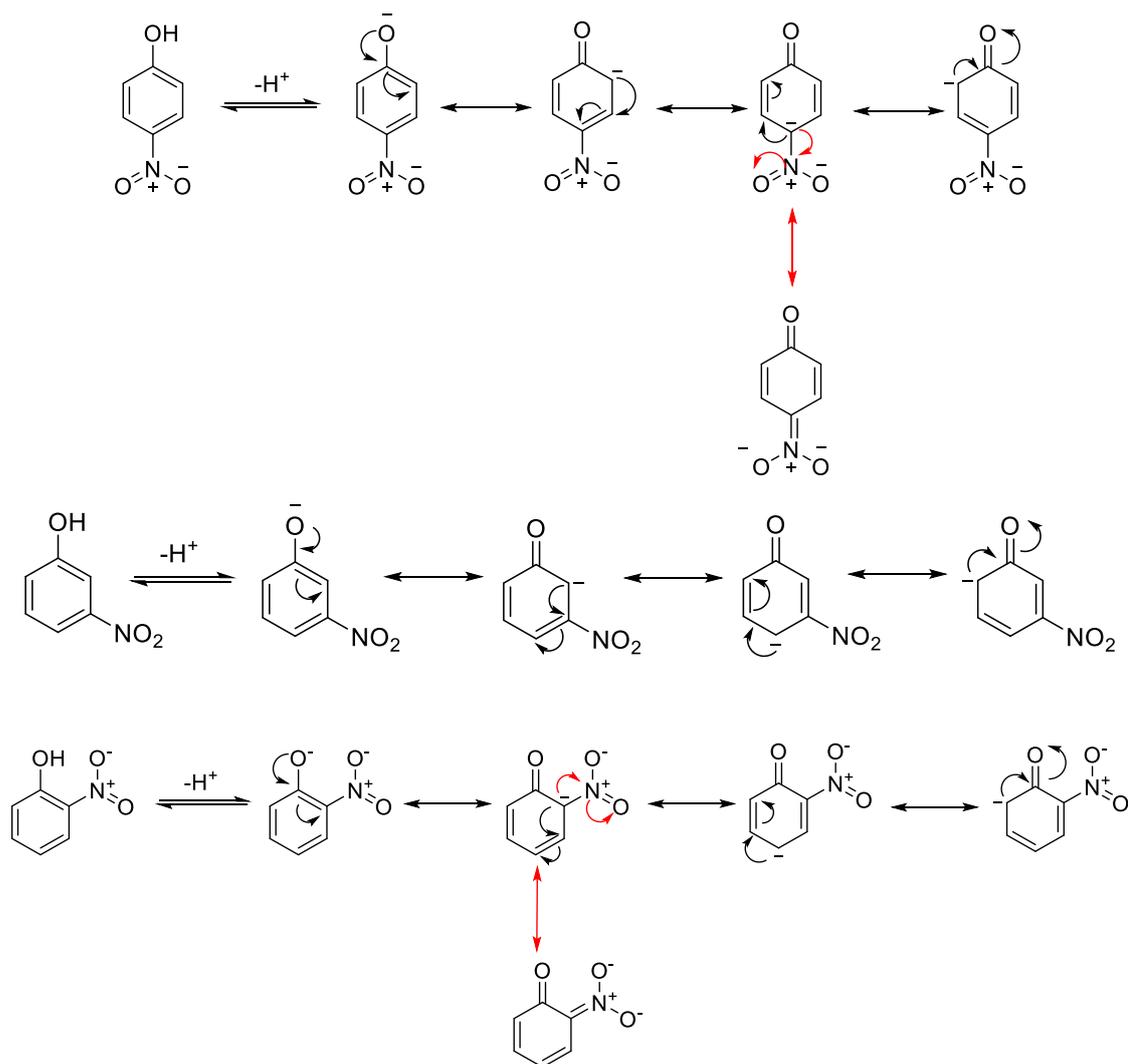


Figura 39: Rappresentazione delle formule di risonanza degli isomeri del nitrofenolo

Nel caso dei composti *orto* e *para* la carica negativa dello ione fenossido può essere delocalizzata sul nitro gruppo stabilizzando il sistema per risonanza. In maniera complementare agisce l'effetto induttivo, che si presenta più marcato per l'isomero *orto* a causa di una minore distanza di legame tra il gruppo sostituito (-OH) ed il centro di reazione rappresentato dal nitro gruppo. Un maggior effetto induttivo rende l'atomo d'azoto più carico positivamente e per questo più reattivo. Il *m*-nitrofenolato non subisce alcun effetto di risonanza in grado di stabilizzare la carica negativa della molecola, ma un debole effetto induttivo per via della presenza dell'ossidrilico in posizione 3 sull'anello. La velocità della reazione di idrogenazione degli isomeri del nitrofenolo segue il seguente ordine: *m*- > *o*- > *p*- che è l'opposto dell'ordine di stabilità dello ione nitrofenolato.

La σ di Hammett è funzione della costante di dissociazione acida del composto, motivo per cui isomeri differenti mostrano valori di sigma diversi a causa della loro acidità. Gli isomeri *orto* e *para* potendo delocalizzare la carica sull'ossigeno del nitro gruppo risultano più acidi dell'isomero *meta*. Questo fenomeno si traduce in valori di σ positivi per il nitrocomposto avente i sostituenti in posizione 2 e 4 dell'anello, mentre l'isomero *meta* mostra un valore negativo. Il parametro σ del 2-nitrofenolo è influenzato anche dagli effetti sterici generati dalla vicinanza dei gruppi funzionali.

I valori delle σ sono state correlate con le costanti cinetiche della reazione di riduzione secondo l'equazione di Hammett descritta in 2.6.3. (Figura 39)

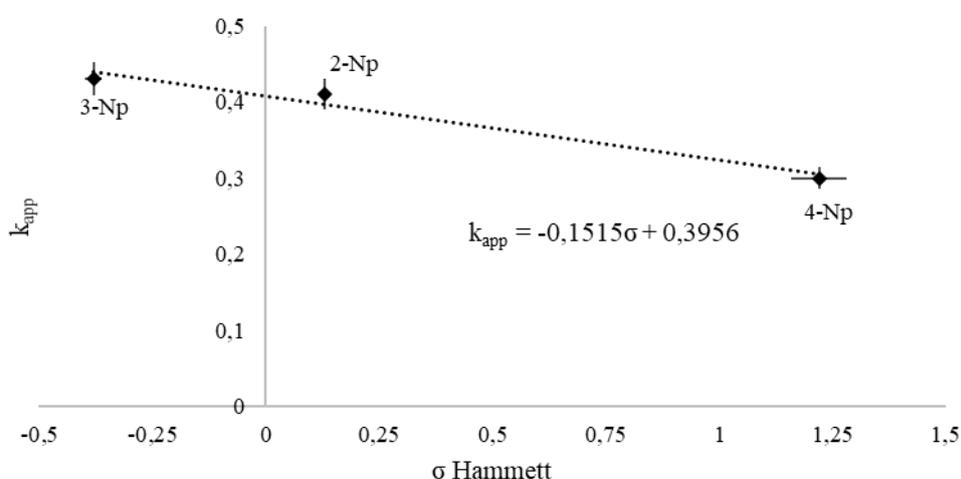


Figura 40: Grafico di Hammett della reazione di riduzione del nitrofenolo

La pendenza della retta ottenuta descrive il parametro ρ , il quale è correlato alla formazione di cariche nella fase cineticamente determinante, permettendo di formulare ipotesi sul reale meccanismo della reazione. L'idrogenazione catalitica degli isomeri del nitrofenolo mostra un ρ di -0,15. La pendenza negativa è indice della formazione di una carica positiva o della perdita di una carica negativa, ma la complessità del processo catalitico ci impedisce di effettuare considerazioni sulle specie coinvolte nel meccanismo.

5 Conclusione

In quest'attività di ricerca è stata studiata l'influenza delle macromolecole sulle dimensioni e sull'attività catalitica dei catalizzatori nanostrutturati a base di oro, usando come stabilizzante poli-vinilalcol a diverso peso molecolare e grado di idrolisi. I polimeri sono stati ottenuti mediante reazione di polimerizzazione in soluzione del vinil acetato, attraverso il solvente di reazione è stato modulato il peso molecolare sfruttando i fenomeni di trasferimento di catena. I sistemi ottenuti sono stati successivamente più o meno saponificati, ottenendo del poli-vinilalcol a diverso grado di idrolisi.

Dallo studio delle nanoparticelle ottenute con PVA completamente idrolizzato ma a diverso peso molecolare, è emerso come la lunghezza della catena polimerica influisca sulla grandezza dei nanocluster e tramite spettroscopia UV-visibile e analisi XRD si è potuto vedere come l'aumento del peso molecolare porti un aumento delle dimensioni delle nanoparticelle d'oro. Successivamente, si è studiato il comportamento catalitico dei vari materiali preparati mediante la reazione modello di riduzione del 4-nitrofenolo. Dai risultati catalitici si è visto come il peso molecolare del PVA ad elevato grado di idrolisi non influenza l'attività della nanoparticella, tutti i sistemi evidenziano basse proprietà catalitiche a causa dell'eccessivo grado di idrolisi dei sistemi.

In seguito, si è proceduto alla preparazione di nanoparticelle ottenute con PVA aventi stesso peso molecolare ma diverso grado di funzionalizzazione. Anche in questo caso, combinando analisi DLS, XRD e UV-vis si è riusciti a osservare una dipendenza delle dimensioni dei sistemi con l'idrolisi del polimero: una diminuzione delle funzionalità sulla catena si traduce in un aumento della grandezza delle nanoparticelle. Nel testare questa serie di materiali si è visto come l'attività dei catalizzatori evidenzia un andamento a vulcano, nel quale si osserva il massimo delle proprietà per valori di idrolisi del 60%.

Per ottimizzare ulteriormente l'attività del catalizzatore, si è deciso di variare nello step di preparazione il rapporto Au:PVA60%. Il sistema che mostra le migliori caratteristiche dal punto di vista catalitico è quello preparato usando un rapporto di 1:0,33 (k_{app} : $0,3 \text{ min}^{-1}$).

In conclusione, l'attività di ricerca svolta ha reso possibile osservare come le proprietà dei catalizzatori nanostrutturati siano influenzate dalle caratteristiche delle macromolecole impiegate come stabilizzanti.

La dipendenza analizzata ha permesso di ottimizzare significativamente le proprietà dei sistemi sintetizzati. Lo studio effettuato apre la possibilità di poter modellare le caratteristiche dei catalizzatori sfruttando la versatilità chimica dei polimeri, al fine di ottenere catalizzatori altamente performanti impiegabili in reazioni di interesse industriale.

Bibliografia

- [1] R. Feynman, «There's plenty of room at the bottom: An invitation to enter a new field,» *Engineering and Science*, n. 23, pp. 22-35, 1959.
- [2] K. Drexler, «Molecular engineering: An approach to the development of general,» *Proceedings of the National Academy of*, pp. 5275-5278, 1981.
- [3] N. Toniguchi, «On the Basic Concept of 'Nano-Technology',» in *Proceedings of the International Conference on Production Engineering*, Tokyo, 1974.
- [4] J. Yoo, «Selective gas-phase oxidation at oxide nanoparticles on microporous materials,» *Catalysis Today*, n. 42, pp. 409-432, 1998.
- [5] E. Roduner, «Physics and Chemistry of Nanostructures: Why Nano is different,» *Nanoscience and Nanotechnology*, 2009.
- [6] K. Nanda, «Size-dependent density of nanoparticles and nanostructured materials,» *Physics Letters*, vol. A, n. 376.45, pp. 3301-3302, 2012.
- [7] P. Christian, F. Von der Kammer, M. Baalousha e T. Hofmann, «Nanoparticles: structure, properties, preparation and behaviour in environmental media,» *Ecotoxicology*, n. 17, pp. 326-343, 2008.
- [8] A. D. Yoffe, «Low-dimensional systems: quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems,» *Advanced in Physics*, n. 42.2, pp. 173-262, 1993.
- [9] D. A. Miller, D. S. Chemla, T. C. Damen, A. C. Gossard, W. Wiegmann, T. H. Wood e C. A. Burrus, «Band-edge electroabsorption in quantum well structures: The quantum-confined Stark effect,» *Physical Review Letters*, n. 53.22, p. 2173, 1984.
- [10] E. Roduner, «Size matters: why nanomaterials are different.,» *Chemical Society Reviews*, n. 35.7, pp. 583-595, 2006.
- [11] K. Rademann, O. Dimopoulou-Rademann, M. Schlauf, E. U. e F. Hensel, «Evolution of surface plasmon resonance absorption in large gas phase clusters of mercury: Approaching the bulk,» *Physical review letters*, n. 69.22, p. 3208, 1992.
- [12] V. De Gouveia, B. Bellamy, Y. H. Romdhane, A. Masson e M. Che, «Electronic effect induced by variation of size for Pd clusters in 1, 3-butadiene hydrogenation,» *Small Particles and Inorganic Clusters*, pp. 587-590, 1989.
- [13] A. Sandell, J. Libuda, P. Brühwiler, S. Andersson, A. Maxwell, M. Bäumer e H. J. Freund, «Electron spectroscopy studies of small deposited metal particles,» *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*, n. 76, pp. 301-306, 1995.
- [14] V. M. Arole e S. V. Munde, «Fabrication of nanomaterials by top-down and bottom-up approaches-an overview,» *JAAS: Material Science*, vol. I, p. 89:93, 2014.
- [15] C. Raab, M. Simkó, U. Fiedeler, M. Nentwich e A. Gzásó, «Production of nanoparticles and nanomaterials,» *NanoTrust Dossier*, n. 006en, 2011.

- [16] T. Sau, A. Pal e T. Pal, «Size Regime Dependent Catalysis by Gold Nanoparticles for Reduction of Erosin,» *The Journal of Physical Chemistry*, vol. B, n. 105, p. 9266–9272, 2001.
- [17] N. Strambeanu, L. Demetrovici, D. Dragos e M. Lungu, «Nanoparticles: Definition, classification and general physical properties,» *Nanoparticles' Promises and Risks*, pp. 3-8, 2015.
- [18] I. Khan, K. Saeed e I. Khan, «Nanoparticles: Properties, applications and toxicities,» *Arabian Journal of Chemistry*, n. 12, pp. 908-931, 2019.
- [19] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, New York: Wiley, 1956.
- [20] P. Mulvaney, «Surface Plasmon Spectroscopy of Nanosized Metal,» *Langmuir*, n. 12, pp. 788-800, 1996.
- [21] C. Noguez, «Surface plasmons on metal nanoparticles: The influence of shape and physical environment,» *Journal of Physical Chemistry C*, n. 111:3806, 2007.
- [22] K. Lance Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao e G. C. Shatz, «The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment,» *Journal of Physical Chemistry B*, n. 107, pp. 668-677, 2003.
- [23] C. Bohren e D. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*, Wiley, 1998.
- [24] J. Jackson, *Classical Electrodynamics*, John Wiley & Sons, 1999.
- [25] M. Quinten, *Optical Properties of Nanoparticles System*, Wiley, 2011.
- [26] E. Martinsson e e. all, «Influence of surfactant bilayers on the refractive index sensitivity and catalytic properties of anisotropic gold nanoparticles,» *Small*, n. 12, pp. 330-342, 2016.
- [27] S. Laurent, S. Dutz, U. O. Häfeli e M. Mahmoudi, «Magneticfluid hyperthermia: Focus on superparamagnetic iron oxide nanoparticles,» *Advances in Colloid and Interface Science*, n. 166, pp. 8-23, 2011.
- [28] P. Atkins e J. De Paula, «Macromole ed aggregati,» in *Chimica Fisica*, Zanichelli, 2008, p. 726.
- [29] B. Derjaguin e L. Landau, «Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes,» *Acta Physicochimia URSS*, n. 14, pp. 633-662, 1941.
- [30] E. Verwey e J. Overbeek, «Theory of a single double layer,» in *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. The Interaction of Sol Particles Having an Electric Double Layer*, New York, Elsevier, 1948, pp. 1-63.
- [31] H. Wieser, *Inorganic Colloid Chemistry*, John Wiley & Sons: New York, 1933.
- [32] D. Evans e H. Wennerstrom, *The Colloidal Domain*, New York: VCH, 1994.
- [33] J. Ortega-Vinuesa, A. Martin-Rodriguez e R. Hidalgo-Alvarez, «Colloidal stability of polymer colloids with different interfacial properties: mechanisms,» *Journal of Colloid and Interface Science*, n. 184, pp. 259-267, 1996.

- [34] J. Turkevich, J. Hillier e P. Stevenson, «Nucleation and growth process in the synthesis of colloidal gold,» *Discussions of the Faraday Society*, n. 11, p. 55, 1951.
- [35] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. Schiffrin e W. R., « Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid–Liquid system.,» *Journal Chemical Society*, pp. 801-802, 1994.
- [36] I. Gandarias, P. J. Miedziak, E. Nowicka, M. Douthwaite, D. J. Morgan, G. J. Hutchings e S. H. Taylor, «Selective Oxidation of n-Butanol Using Gold-Palladium Supported Nanoparticles Under Base-Free Conditions,» *ChemSusChem*, n. 8, pp. 473-480, 2015.
- [37] K. J. Kim e H. G. Ahn, «Complete oxidation of toluene over bimetallic Pt–Au catalysts supported on ZnO/Al₂O₃,» *Applied Catalysis B: Environmental*, n. 91, pp. 308-318, 2009.
- [38] S. Ivanova, C. Petit e V. Pitchon, «A new preparation method for the formation of gold nanoparticles on an oxide support,» *Applied Catalysis A: General*, n. 267, pp. 191-201, 2004.
- [39] L. Delannoy, N. El Hassan, A. Musi, N. N. Le To, J. M. Krafft e C. Louis, «Preparation of supported gold nanoparticles by a modified incipient wetness impregnation method,» *The Journal of Physical Chemistry B*, n. 110, pp. 22471-22478, 2006.
- [40] L. Prati e A. (Villa, *Gold Catalysis: Preparation, Characterization, and Applications*, CRC Press, 2016.
- [41] M. Haruta, «Size-and support-dependency in the catalysis of gold,» *Catalysis today*, n. 37, pp. 153-166, 1997.
- [42] T. Takei, I. Okuda, K. K. Bando, T. Akita e M. Haruta, «Gold clusters supported on La (OH) ₃ for CO oxidation at 193 K,» *Chemical Physics Letters*, n. 493, pp. 207-211, 2010.
- [43] A. C. Gluhoi, J. W. Bakker e B. E. Nieuwenhuys, «Gold, still a surprising catalyst: Selective hydrogenation of acetylene to ethylene over Au nanoparticles,» *Catalysis Today*, n. 154, pp. 13-20, 2010.
- [44] Y. Segura, N. López e J. Pérez-Ramírez, «Origin of the superior hydrogenation selectivity of gold nanoparticles in alkyne-alkene mixtures: Triple-versus double-bond activation,» *Journal of Catalysis*, n. 247, pp. 383-386, 2007.
- [45] A. Corma e P. Serna, «Chemoselective hydrogenation of nitro compounds with supported gold catalysts,» *Science*, n. 313, pp. 332-334, 2006.
- [46] G. Li e R. Jin, «Catalysis by gold nanoparticles: carbon-carbon coupling reactions,» *Nanotechnology Reviews*, n. 2, pp. 529-545, 2013.
- [47] H. Daraee, A. Eatemadi, E. Abbasi, S. Fekri Aval, M. Kouhi e A. Akbarzadeh, «Application of gold nanoparticles in biomedical and drug delivery,» *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology*, n. 44, pp. 410-422, 2016.
- [48] S. Vial, R. Reis e J. Miguel Oliveira, «Recent advances using gold nanoparticles as a promising multimodal tool for tissue engineering and regenerative medicine,» *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, n. 21, pp. 92-112, 2017.
- [49] S. Fleischer e T. Dvir, «Tissue engineering on the nanoscale: lessons from the heart,» *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, n. 24, pp. 664-671, 2013.

- [50] M. Cozad, S. Bachman e S. Grant, «Assessment of decellularized porcine diaphragm conjugated with gold nanomaterials as a tissue scaffold for wound healing,» *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, vol. 99A, pp. 426-434.
- [51] C. McCormick, «Structural Design of Water-Soluble Copolymers,» in *Water soluble Polymers*, ACS Symposium Series, 1991, pp. 1-22.
- [52] V. Kadajji e G. Betageri, «Water Soluble Polymers for Pharmaceutical Applications,» *Polymers*, n. 3, pp. 1972-2009, 2011.
- [53] M. Aglietto, R. Bongiovanni e A. Mariani, *Caratterizzazione di materiali polimerici: Tecniche per polimeri in soluzione*, Nuova Cultura, 2014.
- [54] M. Rubinstein e R. H. Colby, *Polymer physics* (Vol. 23), New York: Oxford university press, 2003.
- [55] I. Teraoka, *Polymer solutions*, John Wiley & Sons, Inc., 2002.
- [56] Y. H. Lin, J. Song, J. D. Forman-Kay e H. S. Chan, «Random-phase-approximation theory for sequence-dependent, biologically functional liquid-liquid phase separation of intrinsically disordered proteins,» *Journal of Molecular Liquids*, n. 228, pp. 176-193, 2017.
- [57] K. Halake e a. et, «Recent application developments of water-soluble synthetic polymers,» *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, n. 20.6, pp. 3913-3918, 2014.
- [58] G. Mingzhen, H. Jiang, L. Yan, M. Shuang e S. Xiaohan, «One-step synthesis of hollow porous gold nanoparticles with tunableparticle size for the reduction of 4-nitrophenol,» *Journal of Hazardous Materials*, n. 310, pp. 89-97, 2016.
- [59] T. Aditya, J. Jana, N. Singh, A. Pal e T. Pal, «Remarkable facet selective reduction of 4-Nitrophenol by morphologically tailored (111) faceted Cu₂O nanocatalyst,» *ACS Omega*, vol. 5, n. 2, pp. 1968-1984, 2017.
- [60] P. Zhao, X. Feng, D. Huang, G. Yang e D. Astruc, «Basic concepts and recent advances in nitrophenol reduction by gold-and other transition metal nanoparticles,» *Coordination Chemistry Reviews*, n. 287, pp. 114-136, 2015.
- [61] S. Fountoulaki, V. Daikopoulou, P. L. Gkizis, I. Tamiolakis, G. S. Armatas e I. N. Lykakis, «Mechanistic Studies of the Reduction of Nitroarenes by NaBH₄ or,» *ACS Catalysis*, n. 4, pp. 3504-3511., 2014.
- [62] C. Y. Chiu, P. J. Chung, K. U. Lao, C. W. Liao e M. H. Huang, «Facet-dependent catalytic activity of gold nanocubes, octahedra, and rhombic dodecahedra toward 4-nitroaniline reduction,» *The Journal of Physical Chemistry C*, n. 116, pp. 23757-23763, 2012.
- [63] S. Wunder, Y. Lu, M. Albrecht e M. Ballauff, «Catalytic activity of faceted gold nanoparticles studied by a model reaction: evidence for substrate-induced surface restructuring,» *Acs Catalysis*, n. 1, pp. 908-916, 2011.
- [64] S. Wunder, F. Polzer, Y. Lu, Y. Mei e M. Ballauff, «Kinetic Analysis of Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol by Metallic Nanoparticles,» *The Journal of Physical Chemistry C*, n. 114, pp. 8814-8820, 2010.

- [65] D. Motta, & e all, «Preformed Au colloidal nanoparticles immobilised on NiO as highly efficient heterogeneous catalysts for reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol,» *Journal of Environmental Chemical Engineering*, n. 7, p. 103381, 2019.
- [66] G. F. Garaeva, R. R. Spiridonova, A. M. Kochnev e Y. D. Samuilov, «Radical polymerization of vinyl acetate in individual and mixed solvents,» *Russian Journal of General Chemistry*, vol. 82, n. 11, pp. 1834-1837, 2012.
- [67] J. Chana, B. Forbes e S. A. Jones, «The synthesis of high molecular weight partially hydrolysed poly (vinyl alcohol) grades suitable for nanoparticle fabrication,» *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 8, n. 11, pp. 5739-5747, 2008.
- [68] T. Raventos-Duran, M. Camredon, R. Valorso, C. Mouchel-Vallon e B. Aumont, «Structure-activity relationships to estimate the effective Henry's law constants of organics of atmospheric interest,» *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2010.