

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Studio dell'effetto di stabilizzanti polimerici
su catalizzatori di oro nanostrutturati**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Stefano Bianchi

RELATORE

Chiar.mo Prof. Daniele Caretti

CORRELATORE

Chiar.mo Prof. Nikolaos Dimitratos

Dott. Stefano Scurti

Anno Accademico 2019-2020

Indice

Sommario	1
1. Introduzione	3
1.1. Nanomateriali	3
1.1.1. Effetto dell'area superficiale (Surface Effect)	4
1.1.2. Effetto Quantistico (Quantum Effect)	6
1.1.3. Metodi di Sintesi	7
1.2. Nanoparticelle	8
1.2.1. Proprietà ottiche	9
1.2.2. Teoria della stabilizzazione	13
1.2.3. Sintesi di nanoparticelle d'oro	18
1.2.4. Applicazioni delle Nanoparticelle di Oro	20
1.3. Polimeri idrosolubili	23
1.3.1. Applicazioni dei polimeri idrosolubili	24
1.3.2. Poli-etilenglicole (PEG)	25
1.3.3. Poli-vinilalcol (PVA)	26
1.3.4. Poli-vinilammina (PVAm)	29
1.4. Riduzione del 4-nitrofenolo	32
1.4.1. Meccanismo di reazione	34
1.4.2. Studio cinetico	36
2. Scopo	39
3. Parte Sperimentale	41
3.1. Reagenti utilizzati	41
3.2. Sintesi della poli-vinilammina (PVAm)	41
3.3. Sintesi delle nanoparticelle d'oro supportate	42
3.4. Tecniche di caratterizzazione	43
3.4.1. Spettroscopia NMR	43

3.4.2. Spettroscopia ATR-IR	44
3.4.3. Dynamic Light Scattering (DLS)	45
3.4.4. Spettroscopia UV-visibile	45
3.4.5. Diffrazione a raggi X (XRD)	45
3.4.6. Viscosimetria	46
3.5. Studio della reazione di riduzione del 4-nitrofenolo	49
3.5.1. Spettroscopia Uv-Visibile	50
3.5.2. Studio cinetico della reazione di riduzione del 4-nitrofenolo	51
4. Discussione e risultati	52
4.1. Sintesi e caratterizzazione della poli-N-vinil-formammide	52
4.2. Sintesi e caratterizzazione della poli-vinilammina	59
4.3. Caratterizzazione del poli-etilenglicole	62
4.4. Sintesi e caratterizzazione dei catalizzatori nanostrutturati	66
4.4.1. Effetto del peso molecolare dello stabilizzante	67
4.4.2. Effetto del peso molecolare del poli-etilenglicole	68
4.4.3. Effetto del peso molecolare della poli-vinilammina	71
4.4.4. Effetto del peso molecolare del poli-vinilalcol	73
4.4.5. Confronto dell'effetto del peso molecolare	75
4.5. Studio dell'attività catalitica	77
4.5.1. Effetto del peso molecolare della poli-vinilammina nell'attività catalitica	77
4.5.2. Effetto del peso molecolare del poli-etilenglicole nell'attività catalitica	81
4.5.3. Effetto del peso molecolare del poli-vinilalcol nell'attività catalitica	84
4.5.4. Confronto dell'effetto del peso molecolare dello stabilizzante nell'attività catalitica	85
5. Conclusione	88
Bibliografia	91

Sommario

Negli ultimi anni ha riscosso particolare interesse l'utilizzo di nanoparticelle metalliche nella catalisi per via delle loro eccellenti proprietà. Le limitazioni al loro utilizzo sono connesse alla complessità della loro sintesi a causa dei molteplici parametri che possono influenzare le proprietà e la morfologia del sistema finale. Recenti studi hanno permesso di individuare la possibilità che polimeri con opportune caratteristiche possano influenzare sia la morfologia che l'attività catalitica dei catalizzatori nanostrutturati. Queste ricerche hanno aperto alla possibilità di controllare le proprietà delle nanoparticelle attraverso la sintesi di macromolecole con specifiche caratteristiche. Nel corso dell'attività di tirocinio si è studiato come il peso molecolare e la natura dello stabilizzante polimerico influenzino le dimensioni e l'attività delle nanoparticelle d'oro in termini di conversione ed accessibilità dei siti attivi del catalizzatore attraverso la reazione di riduzione del 4-nitrofenolo. Si sono confrontati risultati ottenuti da nanoparticelle sintetizzate utilizzando come stabilizzante campioni a differente peso molecolare di poli-etilenglicole, poli-vinilamina e poli-vinilalcol.

Abstract

Over the last few years, there has been particular interest in employing metal nanoparticles in catalysis because of their excellent properties. The nanoparticles main restriction is related to the complex nature of their synthesis due to the multiple parameters that can affect the properties and morphology of the final product. Recent studies have identified the opportunity for polymers with appropriate characteristics to influence both the morphology and catalytic activity of nanostructured catalysts. These researches lead to the opportunity to exploit macromolecules with suitable characteristics to control the properties and morphology of the nanoparticles. During this work, it was studied the influence of the molecular weight and nature of polymeric stabiliser over the size and activity of gold nanoparticles in terms of conversion and accessibility of the catalyst active sites through the 4-nitrophenol reduction. We compared results obtained from nanoparticles synthesised using different molecular weight samples of poly-ethylene glycol, poly-vinylamine and poly-vinylalcohol as stabilisers.

1 Introduzione

1.1 Nanomateriali

Nel corso degli ultimi anni i nanomateriali hanno attirato un notevole interesse da parte della comunità scientifica grazie alle loro proprietà fisiche e chimiche uniche rispetto ai corrispondenti sistemi macroscopici.

Nel 1857 Michael Faraday fu il primo a riportare la sintesi di una soluzione colloidale di nanoparticelle d'oro. Sebbene questo sia il primo contributo scientifico sui nanomateriali, questi erano già conosciuti dall'antichità. Ad esempio, gli artigiani della Mesopotamia riuscivano ad ottenere un effetto brillante sulla superficie dei vasi aggiungendo nanoparticelle metalliche all'argilla^[1]. Eppure, fu soltanto nel 1959 che il fisico Richard Feynman descrisse le potenzialità nascoste nella realtà nanometrica intuendo la possibilità di sviluppare nuove tecniche per visualizzarla e modificarla direttamente^[2].

Lo studio delle nanotecnologie rimase comunque prettamente teorico fino agli anni '80 con lo sviluppo di strumentazioni quali il microscopio a forza atomica (AFM) ed il microscopio ad effetto tunnel (STM), che permisero l'osservazione e la manipolazione della materia su nanoscala. Negli stessi anni Kim Drexler concepì una visione ingegneristica dei nanomateriali suggerendo una via di sintesi "*bottom-up*" consentendo di giungere alla realizzazione di nanomateriali con un maggiore controllo sulle singole molecole^[3]. Il suo contributo unito alle nuove tecniche strumentali fu determinante per avviare lo sviluppo delle nanotecnologie.

La prima persona a coniare il termine nanotecnologie fu Norio Taniguchi che nel 1974 descrisse le nanotecnologie come "il processo di separazione, unione o deformazione di un atomo o di una molecola di un materiale"^[4]. Al contrario, manca una definizione unanime per la descrizione di questi sistemi. La commissione dell'Unione Europea definisce i nanomateriali come "materiali artificiali o naturali che possiedono particelle non legate, aggregate o agglomerate le cui dimensioni esterne sono comprese tra 1-100 nm"^[5].

A causa delle dimensioni nanometriche, le proprietà di questi materiali sono significativamente diverse da quelle dei rispettivi materiali bulk. Il loro comportamento fisico può essere descritto combinando le leggi della fisica classica con quelle della fisica quantistica. Queste proprietà

possono essere ricondotte a due fenomeni: uno relativo alla variazione dell'area superficiale del sistema (*surface effect*), ed un effetto quantistico (*quantum effect*), dovuto al confinamento degli stati elettronici del materiale.

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

La riduzione delle dimensioni genera una diminuzione del diametro del materiale con conseguente aumento del rapporto tra superficie e volume del sistema. Dal momento che la superficie è la frazione di materiale che effettivamente comunica con l'ambiente esterno, un aumento dell'area superficiale e quindi degli atomi esposti sulla superficie, porta ad un incremento della reattività del sistema.

La correlazione che sussiste tra le proprietà dei materiali e le loro dimensioni può essere espressa dalla seguente 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; V è il volume del solido; E_i è l'energia interna per unità di volume; A è la superficie del solido; E_s è l'energia superficiale per unità di volume. Il rapporto A/V prende il nome di dispersione F e rappresenta la frazione di atomi sulla superficie rispetto al numero totale di atomi presenti nel campione.

La variazione dell'energia superficiale influisce su alcune proprietà fisiche dei nanomateriali come la densità, il colore, la temperatura di fusione o il calore di sublimazione. I sistemi in fase solida essendo soggetti ai vincoli del reticolo possiedono un'elevata energia superficiale che nel caso delle nanoparticelle viene influenzata dagli effetti dimensionali. La dipendenza della temperatura di fusione e del calore di sublimazione con le dimensioni è dovuta all'instabilità energetica delle nanoparticelle. Questa instabilità, infatti, porta le transizioni di fase a temperature inferiori rispetto ai materiali macroscopici in modo da raggiungere uno stato di maggiore equilibrio.

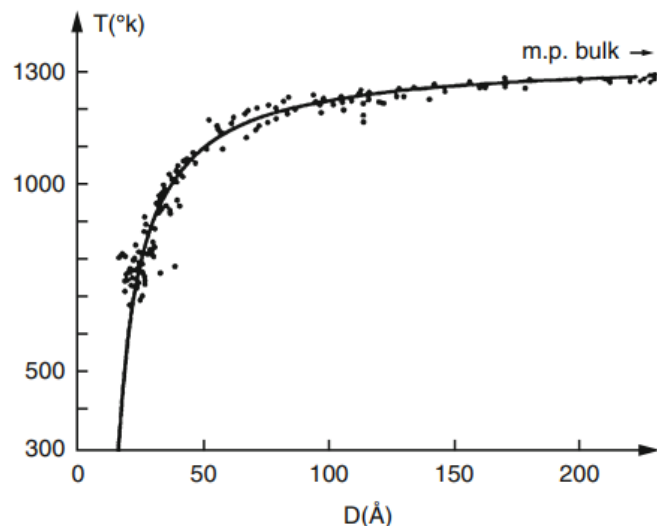


Figura 1.1: Temperatura di fusione delle nanoparticelle d'oro in relazione alle dimensioni

L'aumento dell'area superficiale provoca inoltre una variazione della densità del materiale, dovuta al volume delle celle unitarie dei reticoli cristallini ed alle forze coesive tra gli atomi. Generalmente per energia di coesione si intende l'insieme delle forze a corto raggio di natura elettrostatica che si generano tra molecole di una stessa sostanza. Il contributo dei due fattori viene espresso nella seguente relazione:

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

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.

Il contributo relativo alle forze coesive diminuisce sempre col ridursi delle dimensioni, questo porterebbe ad un aumento della densità del sistema. Tuttavia, tramite prove sperimentali si è osservato che l'andamento non è sempre rispettato a causa delle variazioni della geometria del campione che possono influenzare i parametri di reticolo.

Sistemi approssimabili a simmetria sferica, come le nanoparticelle, hanno una contrazione isotropa del reticolo con conseguente diminuzione delle lunghezze di legame ed aumento della densità. Invece, per i sistemi che subiscono una riduzione anisotropa del reticolo, come i materiali nanostrutturati, si verifica un'espansione, dovuta alla deformazione dei legami lungo i bordi di grano del materiale. In sistemi di questo tipo si osserva una diminuzione della densità al diminuire della dimensione^[6].

L'elevata energia superficiale connessa alla riduzione delle dimensioni, porta i nanomateriali ad aggregarsi e a precipitare quando presenti in soluzione. La frequenza, l'energia delle collisioni e le forze coinvolte determinano l'entità del fenomeno. In seguito agli urti le particelle si uniscono in cluster o aggregati che precipitano con perdita delle proprietà. È possibile stabilizzare questi sistemi in uno stato metastabile combinando la carica superficiale del materiale con quella degli ioni presenti in soluzione^[7].

1.1.2 Effetto Quantistico (*Quantum Effect*)

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

Il valore critico delle dimensioni α_B 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 dell'elettrone; m^* è la massa della particella; α_0 è il raggio di Bohr dell'atomo di idrogeno.

Se le dimensioni del sistema si avvicinano al valore α_B si verifica un aumento di *band gap* tra gli stati^[8], dove il *band gap* viene definito come la differenza energetica che esiste tra il livello più basso non occupato e quello più alto occupato.

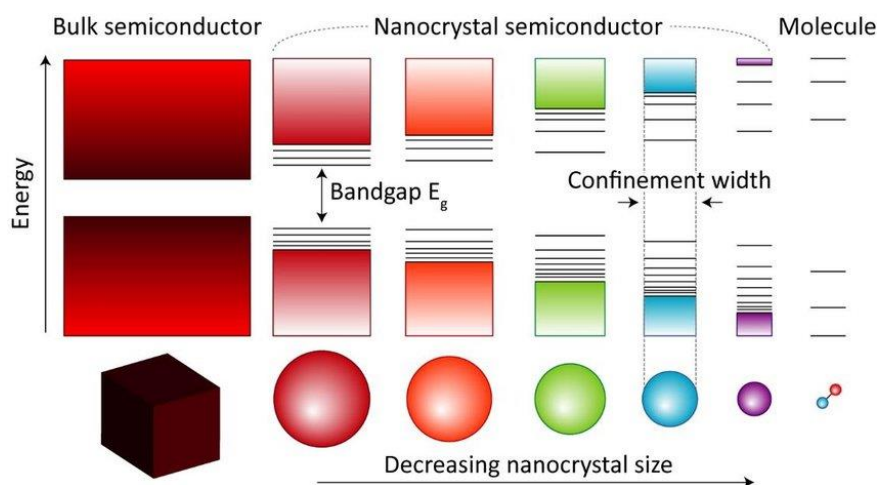


Figura 1.2: Evoluzione del band gap e della densità degli stati al diminuire del numero di atomi (da destra a sinistra)

Secondo l'equazione di Kubo, il *band gap* δ può essere descritto come:

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

dove: E_f è l'energia di Fermi del materiale ed n è il numero di elettroni di valenza totali. Per metalli bulk, il valore di δ è molto basso dal momento che gli elettroni delocalizzati nella struttura a banda sono uguali al numero di atomi nella massa del materiale. Al contrario, per i nanomateriali il valore aumenta per effetto del confinamento quantico.

L'allontanamento delle bande di valenza e conduzione porta ad una transizione delle proprietà del sistema da metalliche a non metalliche. È possibile prevedere il comportamento di un materiale confrontando il *band gap* con l'energia termica del sistema (kT) a temperatura ambiente. Quando il salto energetico è inferiore all'energia termica il materiale avrà proprietà metalliche; al contrario quando i valori sono confrontabili (per energie termiche inferiori e *band gap* maggiori) il materiale avrà le caratteristiche di un non metallo.

La presenza di questa transizione è stata confermata da varie tecniche sperimentali come la spettroscopia a raggi X. Si è osservato che al diminuire del raggio dei sistemi si verifica un aumento dell'energia di legame associato alla diminuzione dell'effetto schermante del nucleo. Questo comportamento è un indice della variazione tra proprietà metalliche e non metalliche. È stato anche evidenziato da esperimenti di fotoemissione eseguiti misurando l'energia di ionizzazione di nanoparticelle di mercurio gassoso, che nei sistemi nanometrici gli atomi sono legati da forze di Van Der Waals. L'aumento delle dimensioni dei sistemi comporta l'allargamento dei livelli atomici con conseguente formazione delle bande e transizione da comportamento isolante a conduttore^[9].

Dal punto di vista catalitico, la diminuzione del numero di atomi coinvolti nella formazione delle bande comporta una maggiore localizzazione degli elettroni e una diminuzione dell'ampiezza della banda di valenza, questo porta ad un aumento del centro banda d verso energie maggiori. Queste variazioni alla struttura elettronica incrementano la reattività del materiale verso gli adsorbiti^[10].

1.1.3 Metodi di Sintesi

I principali metodi di sintesi dei nanomateriali si suddividono in due differenti approcci: il metodo “*top-down*” ed il metodo “*bottom-up*”.

Le tecniche *top-down* sono caratterizzate da un approccio di tipo fisico in cui il materiale

massivo, attraverso metodi meccanici o tecniche di miniaturizzazione come la fotolitografia, viene ridotto fino alle dimensioni nanometriche. La maggior parte delle strumentazioni impiegano sistemi ad elevata energia come laser o plasma, risultando economicamente dispendiosi. Lo svantaggio principale dell'approccio meccanico è anche dato dalla difficoltà ad ottenere nanoparticelle con la dimensione e la forma desiderata. Per lo stesso motivo le nanoparticelle sintetizzate attraverso questo metodo presentano la problematica della riproducibilità su larga scala.

Nel metodo *bottom-up* le nanoparticelle si formano attraverso la combinazione chimica di singoli componenti nanometrici. Si utilizzano tecniche di sintesi sia in fase liquida che gassosa. Nel primo caso opportuni precursori vengono ridotti tramite reazione chimica o tecniche elettrochimiche, il processo di sintesi avviene in maniera controllata così da gestire la nucleazione e la crescita delle nanoparticelle. In fase gassosa i precursori vengono decomposti e fatti reagire su catalizzatori e substrati in grado di favorire la formazione del nanomateriale.

Negli ultimi anni si stanno sviluppando tecniche di sintesi di nanoparticelle mediante metodi biochimici. Allo scopo vengono utilizzati microrganismi come batteri, funghi e alghe per la preparazione di diversi nanomateriali da soluzioni acquose di sali metallici. Gli svantaggi principali di questi sistemi sono dati dalla natura patogena di questi microrganismi che, pertanto, richiedono elevati controlli di sicurezza. Al contrario è più interessante l'applicazione di piante ed estratti biologici nella sintesi delle nanoparticelle. Infatti, le sostanze fitochimiche come i flavoni, gli acidi organici e i chinoni agiscono naturalmente come buoni agenti riducenti per la preparazione dei nanomateriali^{[11][12]}. Queste tecniche vengono al momento studiate esclusivamente all'interno di laboratori di ricerca ma i loro vantaggi legati alla semplicità del metodo e alla sostenibilità del processo li rendono interessanti a livello industriale.

1.2 Nanoparticelle

Solitamente con il termine nanoparticelle vengono definite particelle con dimensioni comprese tra 1 e 100 nanometri^[13]. Le nanoparticelle possono essere classificate secondo differenti criteri^[14]. La classificazione in base all'origine le suddivide in: nanoparticelle naturali, ovvero prodotte sia da attività biologiche che antropiche; e nanoparticelle sintetiche ottenute mediante processi fisici, chimici, o ibridi.

Nella classificazione basata sulla composizione chimica, invece, vengono suddivise in quattro

categorie a seconda che siano costituite da carbonio oppure da sistemi organici o inorganici. La quarta categoria è rappresentata dai nanocompositi, ovvero materiali multifasici che possiedono almeno una fase con dimensioni su scala nanometrica.

Le nanoparticelle metalliche vengono ampiamente studiate per le loro proprietà ottiche e magnetiche, per l'elevata area superficiale e la resistenza meccanica. Queste proprietà ne permettono l'applicazione in campi come l'ottica, la catalisi e la medicina.

1.2.1 Proprietà ottiche

Le proprietà ottiche di un materiale sono legate alla risposta del sistema durante la sua esposizione a radiazioni elettromagnetiche. Le interazioni onda-materia sono dovute alla presenza di elettroni liberi all'interno del materiale e alla possibilità di osservare eccitazioni inter-banda quando l'energia dei fotoni supera l'*energy gap*.

La presenza di plasmoni di superficie, anche detti polaritoni (SPP), porta all'osservazione di eccitazioni collettive degli elettroni all'interfaccia fra un materiale conduttore ed un dielettrico, queste vengono descritte da onde di accoppiamento che si propagano con una relazione di dispersione. Questo fenomeno prende il nome di eccitazione plasmonica e provoca valori negativi della costante dielettrica per la maggior parte dei metalli ed elevata riflettanza. La seguente equazione descrive la frequenza ω_p con la quale avviene la propagazione delle cariche:

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

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.

Sperimentalmente si è osservato che le proprietà ottiche non rispettano la scala d'invarianza, principio secondo il quale una legge fisica non subisce variazione se si modificano di un fattore comune le dimensioni del sistema. Pertanto, la riduzione delle dimensioni del materiale ne modifica la risposta ottica. Nelle nanoparticelle si osserva un secondo tipo di eccitazione che coinvolge elettroni di conduzione che non si propagano. Questo fenomeno è dovuto ai plasmoni superficiali localizzati (LSP) e si verifica per lo scattering delle nanoparticelle con diametro minore della lunghezza d'onda luminosa con le onde incidenti. Quando una nanoparticella

sferica viene irradiata dalla luce, il campo elettrico oscillante fa sì che gli elettroni di conduzione inizino ad oscillare in maniera coerente. Quando la nube di elettroni viene spostata rispetto ai nuclei, si origina una forza di attrazione tra gli elettroni ed i nuclei. Il risultato di questa forza di ripristino è l'oscillazione della nube di elettroni rispetto alla struttura nucleare. Questa oscillazione prende il nome di risonanza plasmonica dipolare.

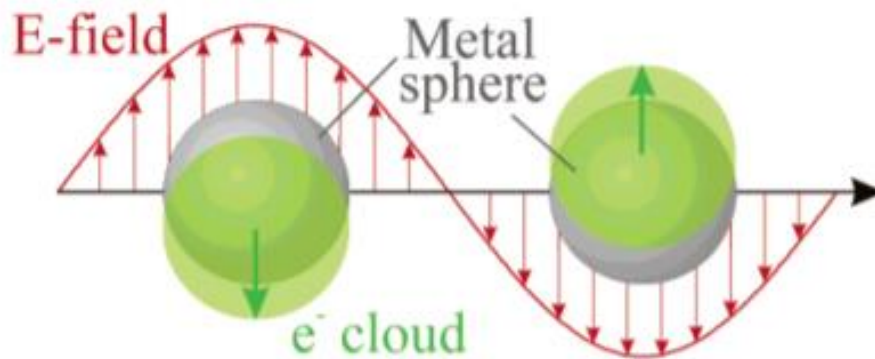


Figura 1.3: Rappresentazione schematica della risonanza plasmonica dipolare di una nanoparticella. Si osserva lo spostamento della nube di carica degli elettroni di conduzione rispetto ai nuclei

La frequenza di oscillazione è determinata dalla massa efficace, dalla carica e densità degli elettroni liberi ed in particolare dalla geometria delle particelle. In condizioni di risonanza la nuvola elettronica degli elettroni liberi è trascinata dall'eccitazione esterna, in questa maniera i dipoli elettrici indotti all'interno di ciascuna particella diventano estremamente grandi. Allo stesso modo i campi locali in prossimità delle nanoparticelle sono di un ordine di grandezza maggiore rispetto ai campi incidenti. In questa maniera lo scattering viene amplificato e si possono osservare forti picchi di assorbimento nella regione del visibile e dell'ultravioletto. Solitamente la risposta ottica delle nanoparticelle metalliche è molto complessa in quanto l'oscillazione della nube elettronica può propagarsi in diverse direzioni. Queste, anche dette modi di risonanza, si distinguono per la loro carica e distribuzione e dipendono fortemente dall'ambiente in cui la particella si trova e dalla sua forma e dimensioni^[15]. La razionalizzazione degli effetti di un'onda elettromagnetica su questi sistemi può essere espressa attraverso la teoria di Mie che costituisce la soluzione esatta al problema di Maxwell per oggetti a simmetria sferica. Approssimando le nanoparticelle a sfere, la teoria di Mie risulta efficace nel descrivere i fenomeni ottici di questi sistemi^[16]. Lo studio delle eccitazioni mediante questo metodo è complesso e l'espansione del campo elettromagnetico ne determina l'applicabilità. Quando le particelle sono molto più piccole rispetto alle lunghezze d'onda coinvolte le risonanze sono di carattere dipolare, per questi sistemi la soluzione si riduce all'approssimazione di Rayleigh per

la diffusione elastica della luce. In questi casi l'approssimazione quasi-statica può essere usata per applicare le equazioni dell'elettrostatica all'elettromagnetismo^[17].

La teoria di Mie è in grado di spiegare i colori che si osservano nei campioni colloidali. Le nanoparticelle metalliche possiedono plasmoni localizzati che, a causa degli effetti quantistici che coinvolgono materiali di piccole dimensioni, portano a deviazioni rispetto al modello con elettroni liberi. Il *band gap* che viene a formarsi tra gli stati di valenze e conduzione modifica il contributo delle transizioni inter-banda dagli elettroni $(n-1)d$ alle bande ibridate nsp , influenzando la posizione dei polaritroni. Le risonanze plasmodiche di questi sistemi vanno considerate come fenomeni ibridi derivanti dal comportamento cooperativo tra gli elettroni d e quelli di conduzione. Questi picchi di risonanza portano a colori caratteristici per le soluzioni colloidali: rosso per Cu e Au e giallo per Ag. Questi cambiamenti cromatici sono dovuti alle posizioni dei picchi e sono influenzati direttamente dalle dimensioni delle nanoparticelle.

Attraverso prove sperimentali si è osservato che fissando la costante dielettrica del mezzo, la variazione della morfologia della particella può influenzare l'efficienza di estinzione. Questo si verifica per via dell'interazione della nanoparticella con l'onda incidente, infatti, quando la particella viene colpita da una sorgente, dissipa l'energia radiante per fenomeni di assorbimento e diffusione. In una particella a simmetria sferica l'eccitazione genera risonanze isotrope indipendenti dalla direzione del campo magnetico incidente. Quando la geometria del sistema viene modificata, ad esempio allungando o comprimendo la sfera, la risposta diviene anisotropa e risulta dipendente dall'orientazione del campo magnetico rispetto all'asse principale. Il rapporto tra i semiassi della particella influenza la frequenza di assorbimento: una variazione longitudinale provoca un *red-shift* mentre una trasversale un *blue-shift*.

La superficie di smorzamento e gli effetti di ritardo provocano uno spostamento della risonanza verso destra all'aumentare delle dimensioni delle nanoparticelle sferiche. La superficie di smorzamento è dovuta ad un ulteriore scattering degli elettroni sulla superficie delle particelle che si verifica per via delle dimensioni paragonabili tra il materiale ed il libero cammino medio degli elettroni. Lo scattering distrugge le oscillazioni coerenti delle cariche e porta ad un ampliamento della banda di risonanza. Gli effetti di ritardo sono invece collegati alla depolarizzazione dinamica della radiazione intorno alla superficie della particella, questi comportano un *red-shift* della risonanza plasmonica all'aumentare delle dimensioni del sistema. Le modifiche alla costante dielettrica (ϵ_d) influenzano la risposta ottica data dal sistema. Le particelle sono disperse in un mezzo denso, pertanto, il campo elettrico locale differisce dall'eccitazione esterna dovuta alla polarizzazione del mezzo. Le stesse particelle sono sorgenti

di campi elettrici in grado di modificare l'ambiente circostante ed il loro campo locale. Per valori di ϵ_d elevati la risonanza si sposta verso lunghezze d'onda maggiori.

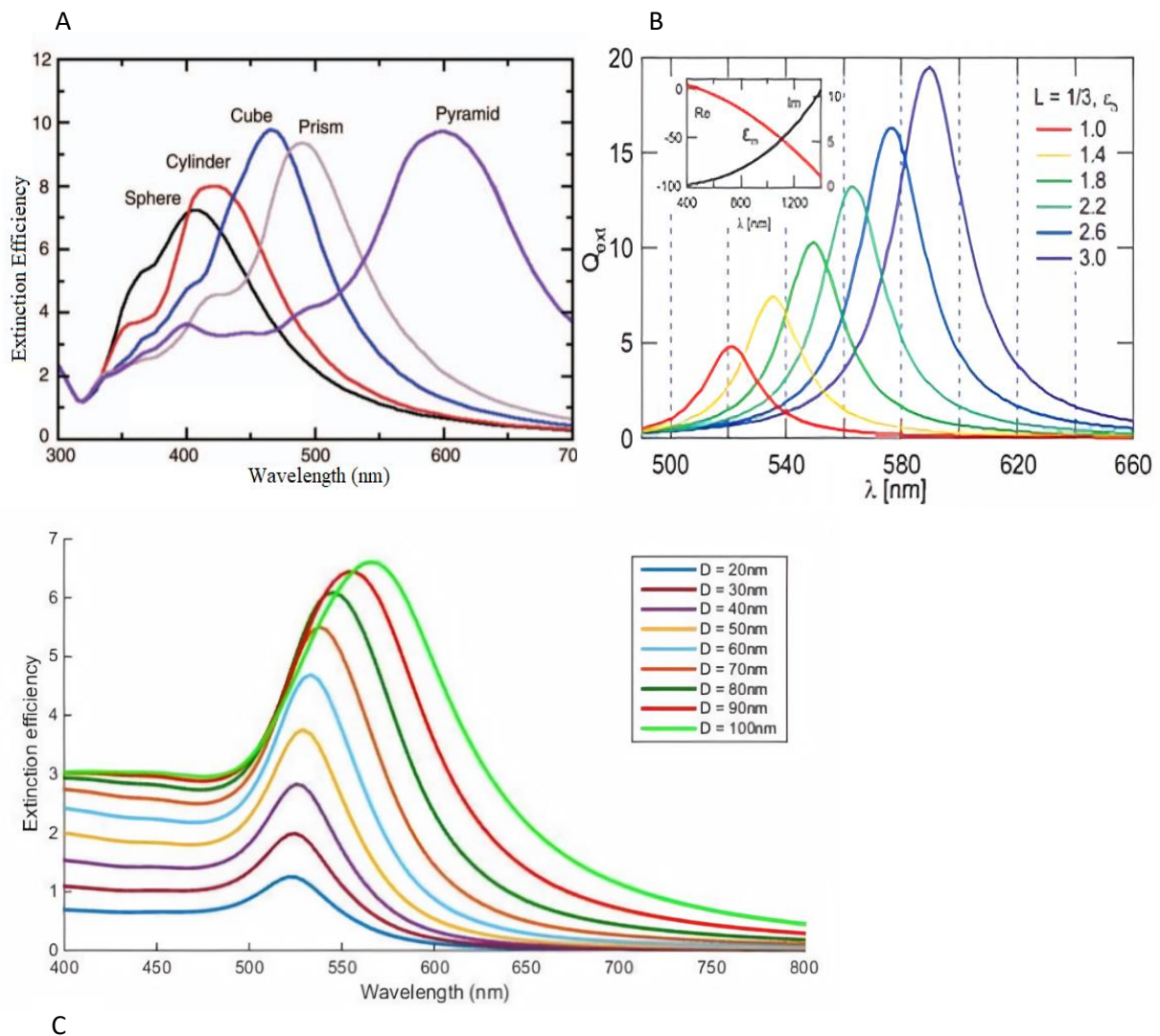


Figura 1.4. Variazione dell'efficienza di estinzione del picco plasmonico: (A) al variare della morfologia delle nanoparticelle^[75]; (B) al variare della costante dielettrica del mezzo in cui sono disperse^[73]; (C) al variare delle dimensioni^[76]

1.2.2 Teoria della stabilizzazione

Le nanoparticelle possiedono un'elevata energia superficiale che le rende instabili rispetto ai materiali massivi. Questo comportamento può essere descritto dalla 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, dG rappresenta l'energia libera di Gibbs. Analizzando l'equazione si può osservare che una diminuzione dell'area superficiale σ , dovuta all'aggregazione delle nanoparticelle, provoca una diminuzione di energia libera di Gibbs e di conseguenza il raggiungimento di uno stato termodinamicamente più stabile. Le soluzioni colloidali sono in uno stato metastabile e la teoria che descrive gli equilibri all'interno di questi sistemi è quella di Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO)^{[18][19]}. Questo modello pone in relazione i contributi delle interazioni attrattive, dovute alle forze di Van der Waals, con le interazioni repulsive che si originano per le cariche dei doppi strati elettrici presenti su particelle adiacenti.

Il contributo di Van der Waals è dato dalla somma di tutti i termini derivanti dalle interazioni dipolari tra le molecole.

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

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. Come si può osservare dalla relazione, le forze di Van der Waals sono forze a corto raggio che decadono rapidamente con una dipendenza dalla distanza pari a D^{-6} . Il primo termine descrive il contributo dato dalle forze dispersive di London, che si instaurano tra i dipoli temporanei generati dalla fluttuazione degli elettroni. Il secondo termine è dovuto all'energia di Keesom tra i momenti di dipolo permanenti, che si origina quando dipoli permanenti si allineano tra loro, con il polo positivo di una molecola diretto verso quello negativo di un'altra molecola vicina.

L'ultimo termine tiene conto delle interazioni di Debye che si sviluppano tra un dipolo permanente ed uno indotto.

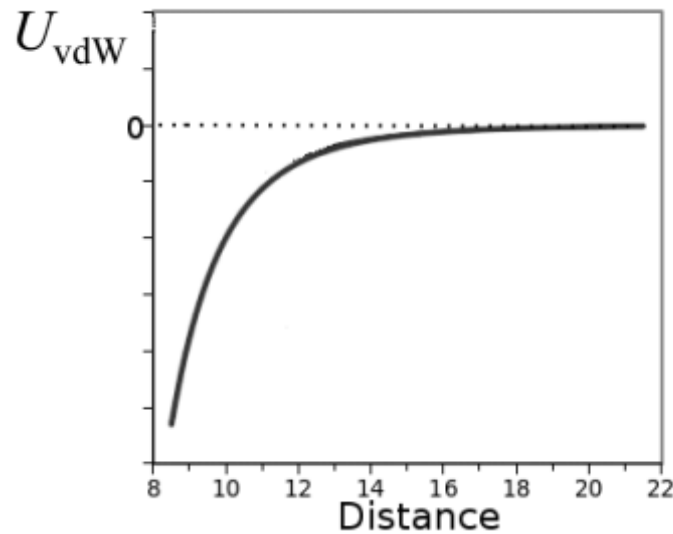


Figura 1.5: Correlazione dell'energia di Van der Waals (U_{vdW}) con la distanza dalla superficie

Per sistemi in fase solida, le interazioni di Van de Waals dipendono dalla forma specifica dei corpi che interagiscono tra loro e vengono descritte dalla seguente espressione:

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

Dove: A_H è la costante di Hamacker; f esprime la dipendenza dai fattori geometrici del sistema; D è la distanza tra i corpi mentre n è un valore adimensionale che dipende dal sistema.

Per nanoparticelle sferiche l'equazione si semplifica considerando i materiali come piastre semi finite:

$$u_{vdw} = -\frac{A_H}{12D^2}$$

Le forze repulsive che si oppongono all'aggregazione delle nanoparticelle sono dovute alle forze del doppio strato elettrico (EDL). Questo è una struttura che si origina all'interfaccia solido-liquido, ed è costituita da due strati di carica paralleli che circondano la superficie dell'oggetto esposto ad un fluido. Nel primo strato, la carica superficiale è costituita da ioni adsorbiti sull'oggetto a causa di interazioni chimiche. Il secondo strato è composto da controioni attratti dalla carica superficiale mediante forze di Coulomb. Tra i vari modelli studiati per descrivere questo sistema il più completo è il modello di Gouy-Chapman-Stern. Questa descrizione divide il doppio strato elettrico in due regioni: lo strato di Stern o compatto e lo strato diffuso o di Gouy-Chapman.

Lo strato di Stern è costituito da una zona interna (*Internal Helmholtz Plane*), nel quale si trova la superficie carica ed i controioni adsorbiti, ed una zona più esterna (*Outer Helmholtz Plane*) che comprende gli ioni solvatati. Nello strato di Stern il potenziale elettrico ψ decresce in maniera lineare con la distanza.

Lo strato diffuso, invece, è costituito da ioni mobili che si muovono nel liquido per effetto delle forze elettrostatiche e dei moti termici. All'interno di questo strato il potenziale elettrico decresce esponenzialmente con la distanza. La distanza per la quale gli ioni mobili sono influenzati dalla carica della superficie è chiamata lunghezza di Debye. La concentrazione degli elettroliti può influenzare questo parametro. Un aumento delle cariche presenti in soluzione può schermare la carica superficiale portando ad una riduzione dello spessore dello strato diffuso.

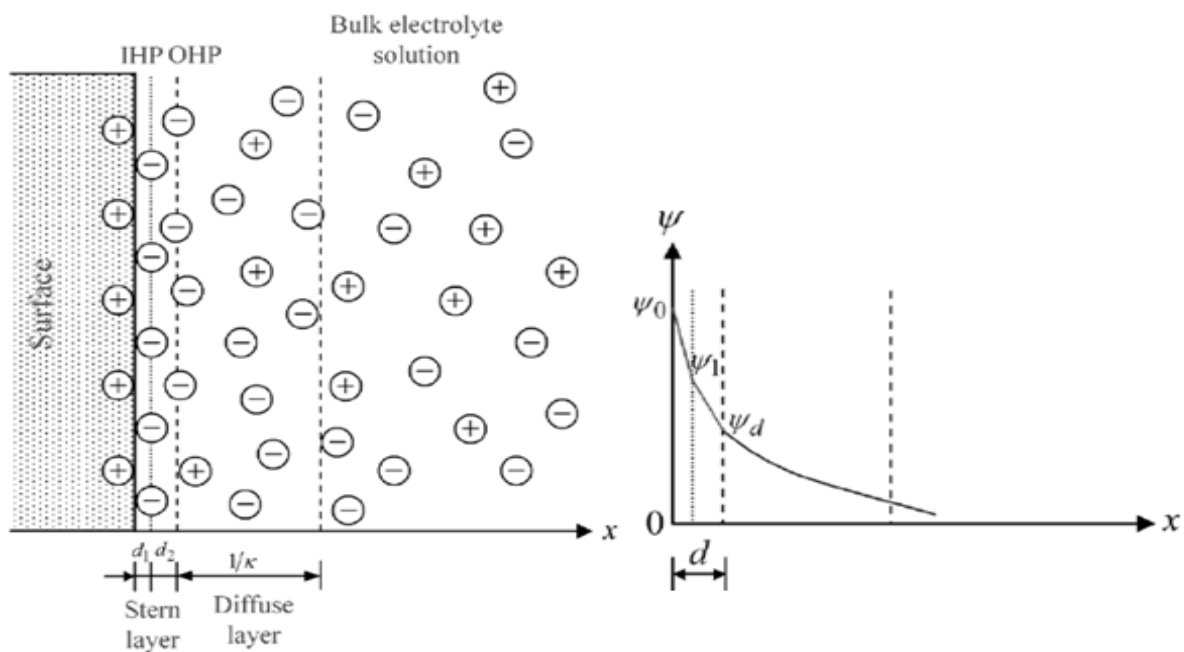


Figura 1.6: A sinistra, rappresentazione schematica del doppio strato elettrico di Gouy-Chapman-Stern; a destra correlazione del potenziale ψ con la distanza dalla superficie

All'interno dello strato diffuso si trova un piano di scorrimento (*shear plane*) che divide il fluido mobile per effetto superficiale, da quello mobile per effetto di campi esterni. Il potenziale sul piano di scorrimento è detto potenziale zeta (ζ). Anche questo parametro può essere modificato tramite l'aggiunta di ioni, questi, infatti, possono adsorbire sulla superficie e ridurre il valore del potenziale zeta.

Due superfici cariche descritte secondo il modello del doppio strato elettrico interagiscono tra loro generando forze di tipo repulsivo.

Nel caso di nanoparticelle sferiche, assumendo la simmetria del materiale come superficie planare, l'insieme delle forze coinvolte può essere descritto dalla seguente 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: k_B è la costante di Boltzmann; 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.

La teoria DLVO combina i contributi delle forze attrattive di Van der Waals con le forze repulsive date dal doppio strato elettrico. La teoria si basa sul presupposto che le forze elettrostatiche date dal doppio strato e le forze di Van der Waals siano indipendenti e pertanto possano essere sovrapposte o aggiunte a tutte le distanze^[20].

$$u_{DLVO} = u_{EDL} + u_{vdW} = 64k_B T C_0 \lambda_D \tanh^2 \left(\frac{e\psi_0}{4k_B T} \right) e^{-\frac{\delta}{\lambda_D}} - \frac{A_H}{12\pi D^2}$$

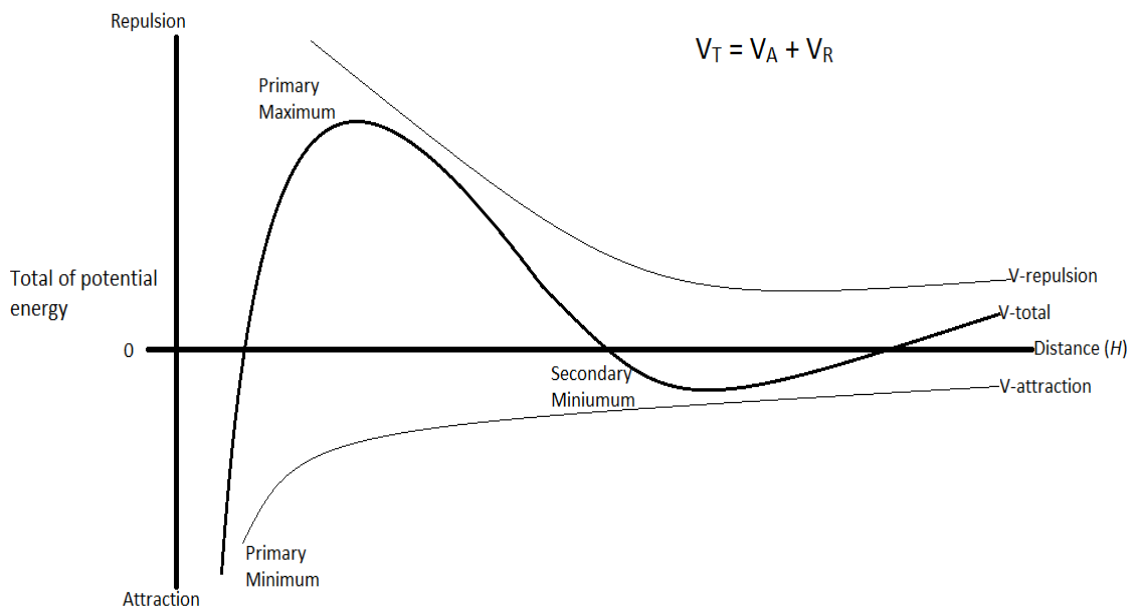


Figura 1.7: Profilo dell'energia potenziale totale secondo la teoria DLVO al variare della distanza

Analizzando il profilo energetico descritto dalla teoria DLVO, si osserva un minimo primario per corte distanze, dove prevalgono le forze attrattive. In questa buca di potenziale si verifica l'aggregazione irreversibile delle particelle, il fenomeno viene detto coagulazione. A distanze maggiori si osserva una barriera energetica corrispondente al massimo della curva. Successivamente il potenziale ricade in un minimo secondario.

La profondità di questo minimo è minore, pertanto l'aggregazione delle particelle risulta essere un fenomeno reversibile che prende il nome di flocculazione. La stabilità del sistema è quindi data dall'altezza della barriera di potenziale. Quando le particelle entrano in collisione con un'energia sufficiente per superare la barriera, le forze attrattive di Van der Waals prevalgono, portando alla coagulazione. L'effetto delle forze attrattive e repulsive può essere influenzato variando i parametri come la costante di Hamaker (A_H), il potenziale di superficie ψ_0 e la concentrazione degli elettroliti (C_0).

Vi sono varie strategie che influenzano la stabilità dei colloidi basate sul controllo delle forze attrattive del sistema. Questi meccanismi si dividono in stabilizzazioni di tipo: sterico, elettrostatico ed elettrosterico.

Nel primo meccanismo le soluzioni colloidali vengono stabilizzate per adsorbimento di catene polimeriche sulla superficie della particella. La stabilità dovuta a questo meccanismo è data dalle variazioni energetiche derivanti dalle interazioni tra le macromolecole adsorbite sui due strati.

La differenza di energia di Gibbs (ΔG), che determina la stabilità del sistema, viene espressa come:

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

Per valori di ΔG negativi si verificano i fenomeni di flocculazione o coagulazione, al contrario, se la differenza di energia è positiva, la soluzione colloidale è stabile. Le interazioni deboli che si instaurano tra le catene polimeriche e le molecole di solvente impediscono la formazione di nuovi legami rendendo trascurabile il termine ΔH . Inoltre, le macromolecole presenti tra le due superfici sono soggette ad una perdita di entropia, infatti, i vincoli geometrici dell'ambiente riducono il numero di configurazioni che i sistemi possono assumere. Una variazione negativa del ΔS , porta ad un aumento dell'energia libera di Gibbs, stabilizzando il sistema. L'aumento della lunghezza delle catene polimeriche porta ad una maggiore differenza di entropia rendendo la stabilizzazione più efficace^[21].

Il meccanismo di tipo elettrostatico si basa sulla variazione della forza ionica del mezzo e della concentrazione degli elettroliti in soluzione. Un aumento degli ioni presenti in soluzione porta ad una diminuzione delle forze attrattive tra le superfici delle particelle per effetto schermante.

La stabilizzazione di tipo elettrosterico combina gli effetti dei due meccanismi precedenti. Unisce le caratteristiche date dalla presenza di cariche in soluzione con l'impiego di sistemi

polimerici. Solitamente vengono impiegati polielettroliti, costituiti da catene polimeriche che possiedono gruppi funzionali che possono essere ionizzati formando polimeri carichi.

1.2.3 Sintesi di nanoparticelle d'oro

Le strategie sintetiche utilizzate per ottenere le nanoparticelle influenzano le proprietà del prodotto finale. Infatti, la sintesi di questi sistemi costituisce un processo estremamente sensibile a numerosi fattori. La maggior parte delle vie di sintesi per ottenere nanoparticelle d'oro sono basate su un approccio di tipo *bottom-up*, che consente di avere un buon controllo sui parametri di processo. Il solvente di reazione costituisce un parametro critico per l'ottenimento di questi sistemi, tipicamente i precursori impiegati sono sali di oro che garantiscono una buona solubilità in ambiente acquoso. La prima sintesi di nanoparticelle d'oro (AuNPs) in soluzione acquosa è stata proposta da Turkevich. Il precursore utilizzato è l'acido tetracloroaurico (HAuCl_4), che grazie al suo potenziale standard viene facilmente ridotto ad opera del citrato di sodio ($\text{Na}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_3$). Nel corso degli anni sono stati individuati diversi agenti riducenti come gli alcoli, gli zuccheri o i sali.^[22]

Nanoparticelle d'oro in solventi organici possono essere ottenute mediante la sintesi di Brust-Schiffrin^[23]. La reazione prevede l'uso del HAuCl_4 come precursore, il quale viene ridotto dal sodio boroidruro in un sistema bifasico costituito da acqua e toluene. Viene utilizzato il TOAB (tetra-ottil-ammonio-bromuro) come catalizzatore e stabilizzante. Lo svantaggio della tecnica è dato dalle deboli interazioni presenti tra l'oro e la catena idrocarburica che rendono questi sistemi altamente instabili.

Le nanoparticelle d'oro possono essere sintetizzate anche attraverso meccanismi di semina e crescita (*Seeding- Growth*). In questo metodo il meccanismo di formazione delle nanoparticelle è diviso in due step. Inizialmente viene utilizzato un agente riducente per ridurre un apposito precursore (solitamente HAuCl_4) e formare dei *nanoseed* di Au^0 . Nel secondo step i *nanoseed* vengono fatti crescere utilizzando opportune molecole come i tensioattivi cationici. Solitamente vengono anche aggiunte piccole concentrazioni di ioni (comunemente alogenuri) per controllare la morfologia e le dimensioni delle nanoparticelle finali^[24]. A seconda dei parametri utilizzati questo metodo consente di ottenere delle nanoparticelle sferiche di dimensioni comprese tra i 5 e 40 nm.

Negli ultimi anni si stanno studiando vie di sintesi *green* che sfruttano agenti riducenti come aminoacidi, enzimi o alcaloidi. La morfologia e le dimensioni sono influenzate da vari fattori come la concentrazione di estratto vegetale, il pH, la temperatura e il tempo di incubazione.

Nell'ottica di un processo sostenibile può trovare applicazione l'utilizzo dell'acido ascorbico come agente riducente. L'acido ascorbico, infatti, è un materiale con una bassa tossicità, ecologico, biodegradabile, biocompatibile e molto solubile in acqua^[25].

Le nanoparticelle possono anche essere ottenute per termolisi di complessi organo-metallici in presenza di polimeri o per fotolisi con raggi UV di sali dispersi in soluzioni contenenti agenti stabilizzanti.

I sistemi costituiti da nanoparticelle supportate vengono impiegati come catalizzatori eterogenei o possono trovare applicazioni in ambito medico. Le vie di sintesi impiegate devono garantire piccole dimensioni delle nanoparticelle e un'elevata distribuzione del metallo sul supporto, in modo da garantire un elevato numero di siti attivi a bassa coordinazione in grado di interagire con i substrati. Tra le varie tecniche di supporto la più utilizzata è l'impregnazione. In questo metodo il supporto viene messo a contatto con una soluzione acquosa contenente il precursore disperso che successivamente viene calcinato in condizioni termiche adeguate. La calcinazione consente di ridurre allo stato metallico i composti di Au^{3+} e Au^{1+} . Tempo di riscaldamento, temperatura di calcinazione e il materiale del supporto sono tra i parametri cruciali che controllano le caratteristiche del catalizzatore finale.

La presenza del cloro nei precursori di partenza durante il trattamento termico promuove la sinterizzazione delle nanoparticelle portando alla formazione di legami a ponte $Au-Cl-Au$. Questo comporta un crollo delle proprietà catalitiche del sistema. Per ovviare questo problema è possibile effettuare un trattamento con gas riducente (come H_2); in alternativa è possibile precedere il trattamento termico da un lavaggio con una soluzione acquosa di ammoniaca o con ammoniaca gassosa^[26]. Entrambi i trattamenti consentono di eliminare il cloro responsabile della formazione dei legami a ponte. La tecnica dell'impregnazione permette di ottenere sulla superficie dei supporti, particelle metalliche altamente disperse. Inoltre, questa via di sintesi è adattabile a vari tipi di supporti e risulta indipendente dal pH. I sistemi ottenuti con questa strategia sintetica, però, sono solitamente polidispersi.

Nelle varie tecniche di impregnazione l'interazione tra il metallo e la superficie del supporto è un parametro fondamentale. È infatti necessario che la fase attiva si depositi nei pori del materiale. Si è osservato che è possibile controllare questo aspetto attraverso il punto

isoelettrico del supporto (IEP), il quale viene definito come il valore di pH al quale il sistema presenta carica elettrica nulla. Per gli ossidi, quando il pH è inferiore al IEP la superficie assume carica positiva consentendo l'adsorbimento di anioni. Quando il pH supera il valore del punto isoelettrico, il materiale assume carica negativa permettendo l'adsorbimento di cationi. La differenza tra i valori del pH e quelli dell'IEP determina la formazione di gruppi carichi sulla superficie: maggiore è questa differenza maggiore è il numero di gruppi carichi.

I metodi di deposizione e precipitazione consentono invece di ottenere nanoparticelle con dimensioni inferiori a 2-3 nm con un'elevata dispersione e una deposizione omogenea sulla superficie del catalizzatore. Vengono utilizzati precursori solubili in soluzione, tipicamente idrossidi ed ossidi idrati del metallo, che in seguito all'aggiunta di una base diventano insolubili, precipitando sulla superficie del supporto. Indipendentemente dai substrati utilizzati il pH della soluzione è sempre basico ed i supporti utilizzati devono avere un IEP superiore a 5, questo ovviamente ne limita la scelta.

La strategia sintetica che ha dimostrato la maggiore efficienza nella preparazione di catalizzatori supportati è la *sol immobilization*^[27]. Uno dei vantaggi principali di questa tecnica è che può essere applicata indipendentemente dal tipo di supporto. A differenza degli altri metodi in cui la formazione delle nanoparticelle e la loro deposizione sul supporto avviene in contemporanea, in questa sintesi i due processi avvengono in step distinti. Viene quindi inizialmente ottenuta la soluzione colloidale e successivamente le nanoparticelle vengono depositate sul supporto. La formazione delle nanoparticelle può essere descritta da una fase di nucleazione ed una di accrescimento. Il sistema presenta un'elevata barriera di attivazione che viene superata dall'aumento della concentrazione di nuclei che si formano; quando le condizioni di sovrasaturazione vengono raggiunte si osserva la coalescenza e la crescita delle particelle.

1.2.4 Applicazioni delle Nanoparticelle di Oro

Le proprietà uniche delle nanoparticelle d'oro le rendono interessanti per l'impiego in numerosi campi. Possono infatti essere utilizzate nel campo della purificazione delle acque, nella catalisi e in applicazioni in ambito medico.

La combinazione degli effetti quantici e dimensionali dona alle nanoparticelle d'oro eccellenti proprietà catalitiche. I catalizzatori a base di nanoparticelle d'oro hanno mostrato la capacità quasi unica di mantenere un'elevata attività anche in condizioni blande e a basse temperature. Questo comportamento fu studiato per la prima volta nel 1980 da M. Haruta che utilizzò questi sistemi come catalizzatori in una reazione di *water gas shift*^{[28][29]}. Da quando sono state scoperte le capacità catalitiche delle nanoparticelle d'oro, queste sono state studiate nelle loro differenti forme, come soluzioni colloidali o nanoparticelle supportate. Ulteriori studi hanno osservato che l'attività di questi materiali è correlata al metodo di preparazione e al supporto utilizzato^[30]. Oltre alle reazioni di *water gas shift*, l'elevata attività che le nanoparticelle d'oro mostrano per l'ossidazione del monossido di carbonio ne permette l'utilizzo in applicazioni per il miglioramento della qualità dell'aria all'interno degli edifici, nei trasporti o anche in sistemi di sicurezza come maschere antigas^[31]. Le nanoparticelle di oro non trovano impiego solo nelle reazioni di ossidazione, ma anche nelle reazioni di idrogenazione di sistemi insaturi. Ad esempio, è stata studiata la riduzione selettiva dell'acetilene ad etilene in cui si è osservato l'adsorbimento non competitivo sulle facce attive del metallo, garantendo la massima selettività del processo^[32]. Questi catalizzatori vengono anche impiegati nelle reazioni di deacetilazione di idrocarburi a corta catena (C2 e C3) derivanti dallo *steam cracking*.

Si è anche studiato l'utilizzo come catalizzatori per reazioni di riduzione di nitro composti ad ammine. L'impiego in queste reazioni consente di risolvere problemi di conversione e di chemoselettività dovuti alla presenza di altre funzionalità che possono competere con i siti attivi.

In ambito medico le nanoparticelle vengono studiate per il *drug delivery* (ad esempio per farmaci antitumorali, antibiotici o agenti di terapia mirata), in queste applicazioni si sfrutta la loro elevata area superficiale per rivestire efficacemente la nanoparticella^{[33][34]}. Il principale limite di questa applicazione è dato dalla scarsa solubilità di questi sistemi in ambiente fisiologico e la bassa permeabilità della membrana cellulare nei loro confronti. Nel tentativo di risolvere il problema sono stati studiati sistemi costituiti da ibridi nano-biomolecole sintetizzati attraverso l'immobilizzazione di sistemi biologici sulla superficie del metallo. Infatti, si è osservato che questi sistemi, per le loro ridotte dimensioni, possono sfruttare il meccanismo dell'endocitosi per entrare e diffondere attraverso la membrana cellulare.

Si stanno studiando applicazioni anche nel campo della terapia fotodinamica, in particolare nelle tecniche di fototerapia per l'eliminazione di cellule tumorali. Il calore viene rilasciato dalle nanoparticelle d'oro quando queste vengono eccitate da una radiazione luminosa (intorno ai

650-900 nm). Uno dei vantaggi di questa tecnica è dato dal fatto che la regione del NIR coincide con la regione spettrale in cui il sangue ed i tessuti molli presentano bassa attenuazione, permettendo una profonda penetrazione delle radiazioni attraverso i tessuti.

Le nanoparticelle potrebbero anche essere utilizzate nell'analisi clinica delle proteine e delle macromolecole. Le nanoparticelle d'oro usate come substrati nella spettroscopia Raman, infatti, possono incrementare e/o permettere la rilevazione delle vibrazioni energetiche dei legami chimici^[35]. Questo ha permesso lo sviluppo della tecnica della spettroscopia Raman di superficie (SERS) utilizzata per la rilevazione di prodotti chimici e biologici. Le nanoparticelle vengono anche impiegate come contrasti nelle tecniche di imaging cellulare, il loro utilizzo è dovuto alle migliori proprietà ottiche e di fotostabilità rispetto agli agenti di contrasto tradizionali.

La maggior parte delle applicazioni medicali che utilizzano le nanoparticelle sono ancora in fase di sviluppo. Prima che questi metodi possano trovare reale applicazione, infatti, occorre determinare le dosi terapeutiche corrette, valutare eventuali problemi di somministrazione, così come studiare la tossicità delle nanoparticelle e dei reagenti utilizzati nella sintesi^[36]. Le loro proprietà uniche le rendono comunque un materiale molto interessante per il futuro.

Nell'ambito della purificazione delle acque le nanoparticelle d'oro possono trovare applicazione nella rimozione dei contaminanti attraverso reazione chimica o fisica, nella degradazione dei contaminanti attraverso reazione catalitica o nella realizzazione di sensori per la rilevazione di inquinanti.

Soluzioni colloidali di nanoparticelle d'oro stabilizzate da citrato possono essere utilizzate per la rimozione del mercurio dalle acque, gli anioni del citrato sono in grado di effettuare una riduzione in situ degli ioni di mercurio da Hg^{2+} a Hg^0 che successivamente formano un amalgama con l'oro delle nanoparticelle. Il solido formatosi può essere facilmente rimosso dalla soluzione e l'oro può essere recuperato trattando l'amalgama ad alte temperature e pressioni. In studi precedenti le acque contenenti gli ioni di mercurio venivano preventivamente trattate con $NaBH_4$ allo scopo di ridurre gli ioni di mercurio^[37]. Ovviamente questo ulteriore passaggio rendeva maggiormente complesso il processo di purificazione. Si è anche studiato l'utilizzo delle nanoparticelle d'oro per la rimozione dalle acque di alogenuri organici o di composti contenenti zolfo. Le nanoparticelle d'oro formano rispettivamente alogenuri metallici o aggregati con lo zolfo che possono essere successivamente rimossi. L'elevata capacità catalitica delle nanoparticelle d'oro può anche essere utilizzata per convertire gli inquinanti nelle acque in composti meno tossici e/o composti a più alto valore aggiunto.

Le nanoparticelle possono inoltre essere utilizzate per rilevare qualitativamente e quantitativamente la presenza di ioni derivanti da metalli pesanti in acqua con capacità di rilevamento che può raggiungere concentrazioni nanomolari. Questi sistemi si basano sull'accoppiamento interparticellare dei plasmoni di superficie, che comporta una variazione di colore visibile anche a livello macroscopico. Inizialmente i sistemi impiegati non consentivano di distinguere la tipologia degli ioni presenti in soluzione^[38]. Nel corso degli anni si sono studiati sistemi in grado di ottenere una capacità di rilevamento selettiva. In particolare, utilizzando nanoparticelle funzionalizzate si sono realizzati sistemi in grado di rilevare gli ioni del mercurio^[39]. Le ricerche in questo settore sono ancora in corso e sfruttando l'elevata capacità di funzionalizzazione delle nanoparticelle d'oro si potrà ancora incrementare la selettività di questi sistemi.

1.3 Polimeri idrosolubili

I polimeri idrosolubili sono polimeri contenenti una elevata quantità di gruppi idrofilici oppure polimeri ionici che contengono ioni chimicamente legati in quantità tale da rendere i polimeri in grado di rigonfiare, dissolversi o disperdersi in un mezzo acquoso.

I polimeri ionici sono idrofilici, quando il loro contenuto ionico è modesto (1-1,5 eq/Kg) i polimeri rigonfiano in acqua, quando invece il contenuto ionico è elevato (4 eq/Kg) il polimero è idrosolubile.

Le proprietà del polimero sono determinate dalla natura chimica, dal numero di unità funzionalizzate e dalla posizione di questi gruppi sulla catena.

I polimeri idrosolubili portano ad una alterazione delle proprietà fisiche della soluzione in cui sono disciolti. Questo fenomeno è dovuto all'effetto delle strutture specifiche assunte dalle macromolecole, si possono definire quattro differenti livelli strutturali. La struttura primaria dipende dalla natura chimica delle unità ripetenti, dalla composizione delle catene polimeriche e dalla loro geometria, quindi è influenzata dalla lunghezza delle catene e dagli angoli di legame. La struttura secondaria è determinata dalla disposizione spaziale del polimero e tiene conto dei legami deboli intramolecolari dovuti ad aspetti configurazionali e conformazionali. La struttura terziaria è definita dalle interazioni intermolecolari, mentre quella quaternaria è determinata dall'aggregazione tra le catene.

1.3.1 Applicazioni dei polimeri idrosolubili

I polimeri idrosolubili per via delle loro proprietà uniche vengono utilizzati in una vasta gamma di applicazioni che vanno dagli impieghi più tradizionali sino a quelli più innovativi. Comunemente vengono usati nell'industria alimentare, edile, delle vernici e degli adesivi come stabilizzanti, disperdenti, tensioattivi od eccipienti. Sono inoltre utilizzati nell'industria tessile e in quella cartaria come riempitivi delle porosità dei prodotti. Nel corso degli anni l'impiego di polimeri idrosolubili è risultato fondamentale in ruoli innovativi nel campo ambientale, medicale ed ingegneristico. L'applicazione di polimeri idrosolubili è tra le strategie utilizzate dai ricercatori per purificare i reflui dagli inquinanti. Alcuni esempi sono dati dagli agenti flocculanti utilizzati negli impianti di depurazione oppure dai polimeri "intelligenti" impiegati per ottenere membrane essenziali nei processi di separazione.

La capacità dei polimeri idrosolubili di aumentare l'efficienza dei fenomeni di trasporto viene sfruttata nella realizzazione di sistemi per il *drug delivery*. Sempre in ambito farmaceutico, l'aggiunta di solubilizzanti, come polimeri a base di polisaccaridi o PVP, permette di incrementare la solubilità dei principi attivi che risultano normalmente biodisponibili in misura limitata. Ad esempio, il PVP o i suoi derivati vengono utilizzati nella formulazione di farmaci come l'indometacina, l'Eprosartan, la tolbutamide e la nifedipina^{[48][49]}.

Anche nel campo petrolchimico, i polimeri idrosolubili trovano applicazione come inibitori nella formazione degli idrati che sono sistemi cristallini in cui le molecole di gas sono intrappolate all'interno delle cavità di strutture poliedriche d'acqua. La loro formazione durante il trasporto e il trattamento dei gas naturali porta a problemi di diversa natura quali l'intasamento dei gasdotti e la compromissione delle fondamenta delle piattaforme di acque profonde. Per prevenire la formazione degli idrati, vengono aggiunti polimeri idrosolubili al flusso del gas. Questi agiscono da inibitori ritardando il fenomeno della nucleazione ed incrementando il tempo necessario alla formazione di idrati sino a renderlo maggiore del tempo di permanenza del gas negli impianti^[40].

1.3.2 Poli-etilenglicole (PEG)

Il poli-etilenglicole (PEG) è un polietere sintetico idrosolubile ottenuto attraverso una reazione di polimerizzazione ad apertura d'anello a partire dall'etilene ossido come monomero. La polimerizzazione spesso è condotta in presenza di piccole quantità di iniziatori come il glicole a basso peso molecolare o triidrossi alcoli^[41]. A seconda del peso molecolare il polimero ottenuto prende il nome di PEG o poli-etilenossido (PEO). Dal momento che non vi è un'uniformità nelle definizioni, i due nomi vengono spesso utilizzati come sinonimi, solitamente si utilizza il termine PEG per riferirsi ai materiali con massa molecolare minore di 30000 mentre polimeri con massa molecolare maggiore vengono classificati come PEO^[42].

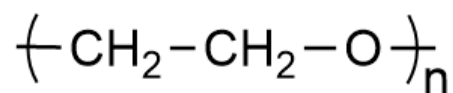


Figura 1.8: Struttura del poli-etilenglicole / poli-etilenossido

Poli-etilenglicole a basso peso molecolare (circa sotto 3000 uma) viene solitamente sintetizzato attraverso l'aggiunta controllata di ossido di etilene al glicole etilenico condotta a 120-150 °C e 3 atm di pressione. La reazione di polimerizzazione anionica richiede un catalizzatore alcalino, come l'idrossido di sodio^[43]. Il PEO ad alto peso molecolare viene invece sintetizzato per polimerizzazione in sospensione. Generalmente si utilizza la tecnica della polimerizzazione vivente poiché è in grado di garantire un maggiore controllo sul peso molecolare e sulla polidispersità del materiale. La polimerizzazione viene condotta in solventi polari aprotici come il THF, DMF o il DMSO. A seconda del peso molecolare l'aspetto del polimero varia, a temperatura ambiente per bassi pesi molecolari (compresi tra 200-700 uma) si presenta come liquido viscoso. A pesi molecolari maggiori (1000-2000 uma) ha l'aspetto di una cera mentre a pesi molecolari superiori a 3000 uma si presenta come solido vetroso. Indipendentemente dal peso molecolare il PEG è completamente solubile in acqua, non irritante e poco tossico.

Il PEG trova impiego in numerose applicazioni: viene utilizzato come lubrificante, agente osmotico, solvente elettrolitico, eccipiente nella cosmesi e anche come lassativo. L'elevata natura idrofila del PEG, aumenta la solubilità dei farmaci idrofobici e ne migliora la stabilità fisica e chimica, impedendo l'aggregazione dei farmaci in vivo, così come durante la conservazione. L'elevato numero di utilizzi nel corso degli anni ha portato ad aumentare la sua produzione sino a raggiungere nel 2019 il valore di 500 migliaia di tonnellate^[44].

Il PEG riveste un ruolo fondamentale in ambito biomedicale per la realizzazione di agenti per il *drug delivery*. Tra i vari sistemi di *drug delivery*, infatti, è particolarmente importante la tecnica della PEGilazione ovvero il processo di unione (con legame sia covalente che non covalente) di una catena polimerica di PEG con una molecola o una macrostruttura come un farmaco o una proteina usata per scopo terapeutico^[45]. I principali vantaggi di questi sistemi sono la riduzione dell'immunogenicità delle proteine, l'aumento del tempo di residenza nell'organismo e la riduzione della degradazione enzimatica. Questi sistemi impediscono l'eliminazione del farmaco dal corpo che si verifica quando questo viene riconosciuto come corpo estraneo. Tutte queste caratteristiche garantiscono che il farmaco raggiunga il sito di azione. I vantaggi dati da questa tecnica fanno sì che la maggior parte dei sistemi di somministrazione di farmaci invisibili al sistema biologico (*stealth drug-delivery systems*) disponibili sul mercato siano prodotti che hanno subito il processo di PEGilazione^[46].

1.3.3 Poli-vinilalcol (PVA)

Il poli-vinilalcol (PVA) è un polimero idrosolubile ottenuto attraverso reazione di idrolisi del poli-vinilacetato (PVAc). Per l'idrolisi possono essere impiegati catalizzatori acidi o basici. Le proprietà del PVA, come il grado di cristallinità o la sua solubilità in acqua, sono determinate dal grado di idrolisi. A differenza della maggior parte dei polimeri, il PVA non viene sintetizzato mediante polimerizzazione diretta del suo monomero a causa della tautomeria cheto-enolica.

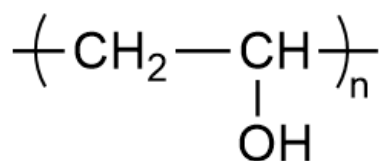


Figura 1.9: Struttura del poli-vinilalcol

L'elevata solubilità in acqua rende il PVA adatto a diverse applicazioni industriali. È ad esempio ampiamente utilizzato in una varietà di vernici e nei processi di lavorazione della carta e dei tessuti.

La filmabilità e le proprietà barriera del PVA lo rendono particolarmente idoneo come materiale per l'imballaggio. Il suo uso in questo campo è incentivato anche dalla sua biodegradabilità

rispetto alla maggior parte dei materiali sintetici alternativi^[47]. Il PVA, infatti, è l'unico polimero vinilico che può essere degradato ad opera di microrganismi presenti nel terreno, arrivando, in opportune condizioni, alla completa mineralizzazione.

Gli enzimi utilizzati per la degradazione del PVA appartengono alla famiglia delle esterasi ma, affinché il PVA possa degradarsi, questi enzimi richiedono la presenza di due gruppi chetonici vicinali. Per migliorare il potenziale di biodegradazione dei prodotti finali a base di PVA sono stati studiati vari sistemi, come l'aggiunta di amido o di polimeri naturali biodegradabili alla matrice polimerica.

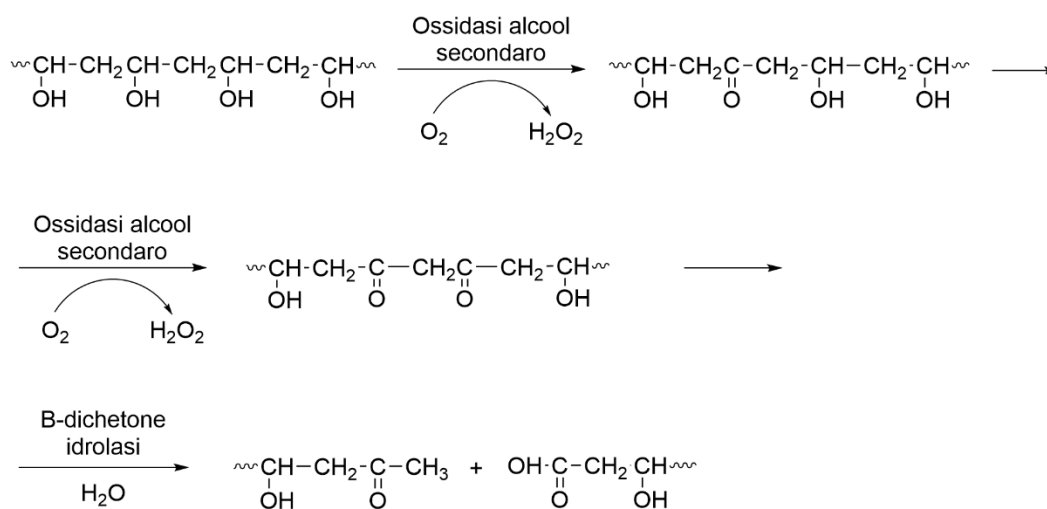


Figura 1.10: Meccanismo di degradazione ad opera di enzimi del PVA

Il PVA è un materiale atossico e biocompatibile che trova soprattutto impiego in ambito medico dove viene principalmente utilizzato sia come agente di aumento della viscosità in formulazioni topiche farmaceutiche e oftalmiche sia nella realizzazione di farmaci a rilascio prolungato. Le proprietà del poli-vinilalcol hanno permesso lo sviluppo di polimeri a memoria di forma per uso medico; il PVA viene infatti utilizzato per realizzare micro-cateteri manovrabili dall'esterno per il trattamento di embolie e per l'imaging intravascolare. I suoi idrogel presentano un comportamento comparabile a quello dei tessuti naturali e vengono comunemente impiegati in campo biomedicale per il rivestimento di cuori artificiali o nella tecnica della *moist wound healing*. Quest'ultima è basata sul mantenimento di una ferita in ambiente opportunamente umido allo scopo di favorirne una rigenerazione più rapida. Allo scopo sono utilizzate schiume o spugne a base di PVA o poliuretano.

L'umidità dell'ambiente determina il volume di acqua assorbito dal sistema polimerico; parametro che può essere facilmente controllato agendo sul grado di idrolisi e sulla porosità delle schiume^[48]. Il poli-vinilalcol riveste un ruolo centrale anche nel campo dell'ingegneria tissutale (TE), intesa come l'applicazione di conoscenze scientifiche e pratiche per progettare, costruire, riparare e migliorare la capacità di funzionamento di cellule strutturali con una funzione specifica nel corpo^[49]. All'interno della tecnologia TE, il PVA svolge un ruolo critico consentendo la realizzazione di strutture sintetiche denominate *scaffold* che sono supporti porosi tridimensionali in grado di favorire l'adesione e la proliferazione cellulare fino alla formazione del nuovo tessuto. Nella progettazione di scaffold per applicazioni TE, è necessario valutare parametri importanti quali la biocompatibilità, la biodegradabilità, le proprietà meccaniche, l'idrofobicità, la cristallinità, il tasso di crescita dei tessuti, la composizione e l'architettura degli stessi *scaffold*. Lo *scaffold* deve infatti dimostrare proprietà meccaniche coerenti con il sito anatomico in cui deve essere impiantato pur rimanendo strutturalmente robusto in modo da consentire la manipolazione chirurgica durante l'impianto. Per consentire alle cellule di crescere e produrre la matrice extracellulare, è necessario che lo *scaffold* sia biocompatibile e biodegradabile. Considerati i requisiti richiesti, vengono largamente impiegati gli idrogel in quanto possiedono sofficià, permeabilità all'acqua, ai nutrienti ed ai principi farmaceutici, offrendo al contempo una resistenza meccanica paragonabile a quella di organi umani. La versatilità propria del PVA, consente di adattare le proprietà dell'idrogel alle diverse esigenze richieste dai differenti tessuti del corpo umano.

1.3.4 Poli-vinilammina (PVAm)

La poli-vinilammina (PVAm) è un polielettrolita debole lineare. La polimerizzazione diretta attraverso il suo precursore, la vinilammina, non è possibile a causa della tautomeria immina-enammina. Pertanto, è possibile sintetizzare la poli-vinilammina solo in maniera indiretta attraverso trattamenti di post-polimerizzazione.

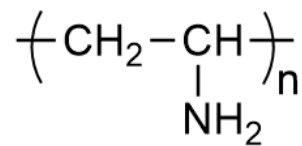


Figura 1.11: Struttura della poli-vinilammina

Le due principali vie per la produzione del PVAm e dei suoi copolimeri sono la polimerizzazione radicalica della poli-vinilammide e successiva idrolisi oppure il riarrangiamento di Hofmann della poli-acrilammide. Il riarrangiamento di Hofmann, anche detto degradazione di Hofmann, è la reazione di conversione di un'ammide primaria ad un'ammina primaria attraverso la perdita di un atomo di carbonio. La reazione procede con l'iniziale formazione di un nitrene, attraverso il trattamento dell'ammide di partenza con una base e bromo. Successivamente avviene il riarrangiamento del nitrene, con formazione di un isocianato che per reazione di idrolisi permette di ottenere un'ammina. La poli-acrilammide è un prodotto economico ma in questo caso specifico la reazione di Hofmann comporta il trattamento del precursore con ipoclorito di sodio (NaClO) a pH elevato, condizioni che portano alla formazione di sottoprodotti che rendono meno economica la reazione. Per questo motivo la procedura comunemente utilizzata per la sintesi del PVAm è la polimerizzazione della vinilformammide, seguita dalla sua idrolisi per ottenere il prodotto finale.

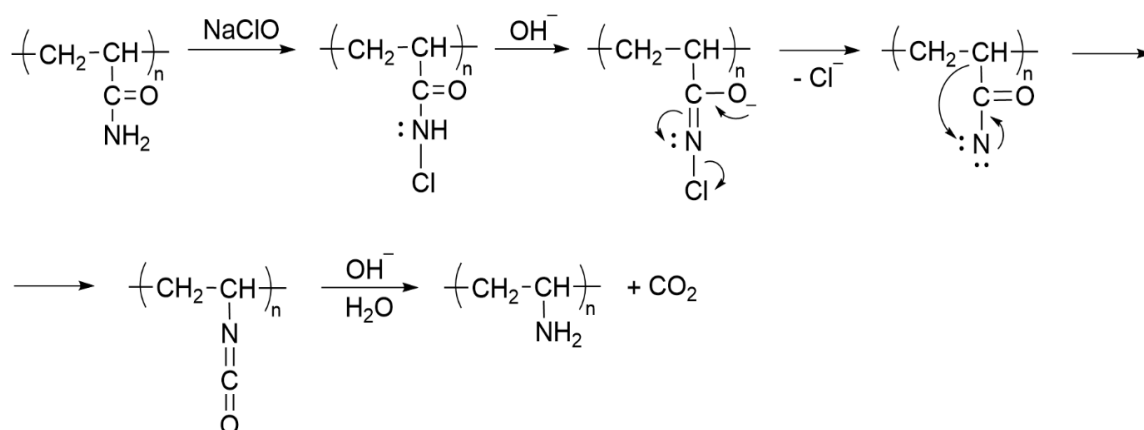


Figura 1.12: Sintesi della poli-vinilammina attraverso riarrangiamento di Hofmann della poli-acrilammide

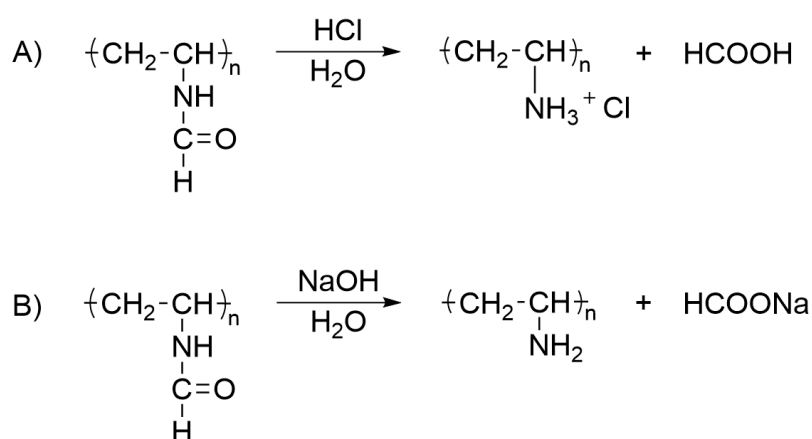


Figura 1.13: Via di sintesi della poli-vinilammina attraverso l'idrolisi della poli(N-vinilformamide).
A) Idrolisi acida. B) idrolisi basica

La facilità con la quale è possibile condurre reazioni di post-polimerizzazione sulla PVAm ne permette l'impiego in numerosi campi d'applicazione nella sintesi di un'ampia varietà di prodotti ad elevato interesse industriale. Le ammine primarie sono tra i gruppi funzionali più versatili nella chimica organica e consentono alla poli-vinilammina di essere facilmente accoppiata covalentemente a superfici, piccole molecole ed oligomeri. La PVAm è comunque un materiale atossico, idrosolubile e con caratteristiche uniche che ne permettono l'impiego in differenti campi d'applicazione anche senza subire reazioni di post-polimerizzazione. La poli-vinilammina viene principalmente utilizzata come agente flocculante o deemulsionante all'interno di vari processi industriali. L'aggiunta di PVAm in soluzione o l'utilizzo di resine a scambio ionico derivanti da PVAm sono sistemi ampiamente utilizzati tanto nella depurazione delle acque di scarico della lavorazione animale o dell'industria cartaria, quanto nel trattamento

delle acque di scarico contenenti idrocarburi derivanti dagli impianti di lavorazione dell'acciaio e dell'alluminio^{[50][51]}.

Le tecniche di purificazioni precedentemente impiegate richiedevano macchinari complessi e costosi oppure l'utilizzo di solventi o ioni metallici con il rischio di inquinare ulteriormente le acque. I sistemi a base di PVAm, al contrario, sono atossici, non richiedono solventi per la dissoluzione, e possono essere facilmente separati in un secondo tempo^[52].

La poli-vinilamina modificata viene anche utilizzata per la sintesi di materiali biocompatibili, sostituendo i materiali sintetici comunemente adoperati nei dispositivi medici che, a contatto con il sangue, possono favorire fenomeni trombotici compromettendo il funzionamento del dispositivo impiantato. La PVAm viene modificata per emulare la struttura del glicocalice, una struttura extra-cellulare che ricopre la superficie esterna dei tessuti, così da risultare biocompatibile e non trombogena.

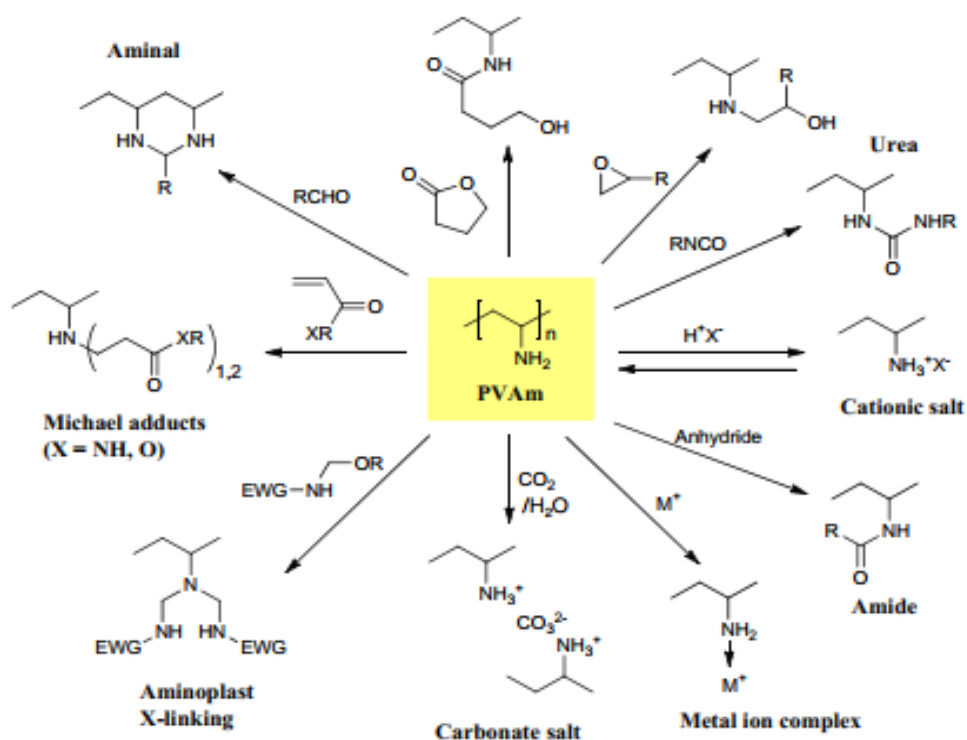


Figura 1.14: Illustrazione schematica delle possibili reazioni di postpolimerizzazione della poli-vinilamina^[70]

1.4 Riduzione del 4-nitrofenolo

I nitrofenoli monosostituiti sono importanti e versatili composti organici industriali. Vengono utilizzati come materie prime nella realizzazione di pigmenti e nella colorazione della pelle ma trovano principalmente applicazione come intermedi nella produzione di fertilizzanti, pesticidi e nella sintesi di prodotti farmaceutici. In particolare, la loro riduzione porta alla formazione di aniline funzionalizzate, una classe di reagenti molto importante in ambito industriale nella sintesi di farmaci o prodotti cosmetici.

Il 4-nitrofenolo ed il suo isomero, il 2-nitrofenolo, sono stati inseriti dall'EPA (*Environmental Protection Agency*) nella lista degli inquinanti principali negli Stati Uniti. I nitrofenoli rientrano nelle 275 sostanze pericolose comunemente individuate nei *Superfund sites* e risultano essere tra i composti organici più abbondanti nelle acque piovane. La principale causa di accumulo dei nitrofenoli nell'ambiente è determinata dalla loro resistenza ai fenomeni di degradazione. Sono stati studiati batteri in grado di metabolizzare questi composti ma si è osservato che la loro attività diminuisce notevolmente nei mesi invernali; recenti studi hanno inoltre dimostrato che la degradazione dei nitrofenoli rallenta notevolmente negli ambienti anaerobici^[53].

La presenza dei nitrofenoli nell'ambiente è dovuta principalmente ai processi industriali che li utilizzano come materie prime o intermedi di reazione ma si è osservato come i nitrofenoli si formino anche nei processi di combustione dei motori a gasolio o nella combustione del legno e del carbone^[54]. I nitrofenoli si originano inoltre per fotodegradazione dei pesticidi ed erbicidi organofosforici presenti nel terreno.

Oltre alle fonti di emissione diretta si è osservato che il 2- e 4- nitrofenolo possono formarsi nell'atmosfera in seguito alla reazione di nitrificazione del fenolo, questo infatti, in presenza dei radicali $\cdot\text{NO}_3$ e $\cdot\text{NO}_2$ può incorrere in una reazione di nitrificazione in fase acquosa o gassosa che porta alla sintesi dei nitrofenoli^[55].

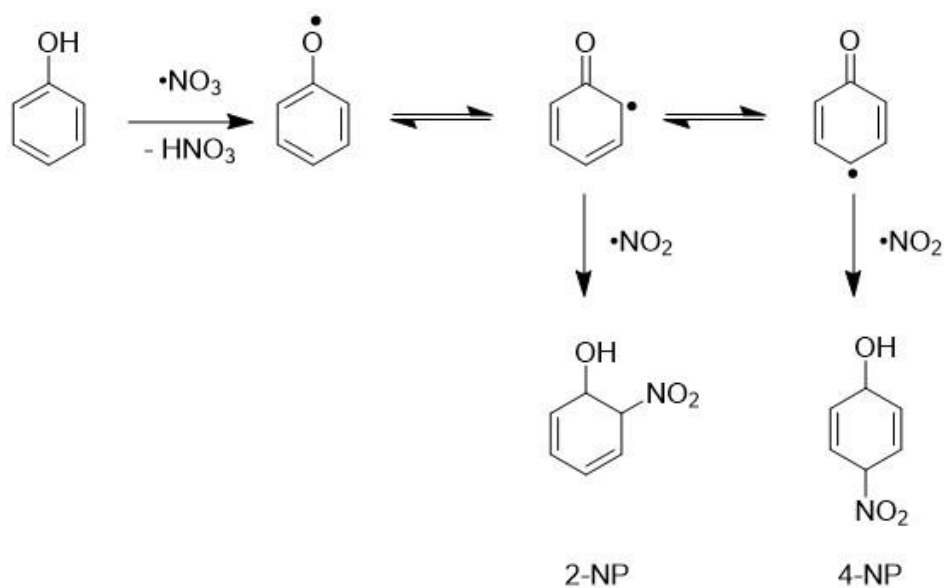


Figura 1.15: Schema del meccanismo di formazione dei nitrofenoli attraverso la reazione tra il fenolo e il radicale $\cdot\text{NO}_3$ ^[74]

Studi sulla tossicità del 4-NP hanno dimostrato che è un composto tossico per l'uomo; l'esposizione provoca irritazione agli occhi, alla cute e causa difficoltà respiratorie. Inoltre, è in grado di interagire con il sangue portando alla formazione di metaemoglobina, una particolare emoglobina che non è in grado di trasportare ossigeno all'interno dei tessuti, la sua presenza nell'organismo porta alla cianosi e alla perdita di coscienza. Recenti studi hanno anche evidenziato come il nitrofenolo e alcuni dei suoi prodotti di degradazione siano composti cancerogeni^[56]. Il 2- e il 4- nitrofenolo sono inoltre composti pericolosi per l'ambiente dal momento che, oltre a risultare tossici per gli organismi acquatici, inibiscono la crescita delle piante interferendo con la traspirazione e l'assorbimento di nutrienti e limitando la germinazione dei semi^[57].

L'ampio utilizzo dei nitrofenoli a fronte della sua tossicità ha portato allo studio di differenti soluzioni per trattare i reflui contaminati. L'elevata solubilità e stabilità del nitrofenolo rende inefficaci le tradizionali tecniche di depurazione. Tra le tecniche più innovative ed efficaci si distingue la riduzione catalitica del nitrogruppo ad ammina. Questa reazione permette di ottenere il 4-amminofenolo, un importante intermedio nella sintesi del paracetamolo, principio attivo alla base di analgesici. Allo scopo sono stati utilizzati differenti catalizzatori e negli ultimi anni si sta studiando l'impiego di nanoparticelle di metalli nobili che potrebbero sostituire gli ossidi di ferro attualmente utilizzati. Questi catalizzatori richiedono l'impiego di solventi organici e portano alla formazione di grandi quantità di fanghi metallici come sottoprodotti^[58].

Al contrario, la riduzione catalizzata con le nanoparticelle d'oro sarebbe una reazione a minore impatto ambientale dal momento che l'idrogenazione avviene mediante una reazione a singolo step che procede senza la formazione di sottoprodotti. Inoltre, non solo la riduzione può essere condotta in soluzione acquosa a temperatura ambiente ma l'evolversi della reazione può essere facilmente monitorato. Attraverso la spettroscopia UV-vis è infatti possibile osservare la diminuzione del picco di assorbimento del 4-NP a 400 nm per determinare la cinetica della reazione.

Tutti questi fattori fanno sì che la riduzione del 4-NP venga utilizzata come reazione modello per la valutazione dell'efficienza di catalizzatori di riduzione, nello specifico quelli costituiti da nanoparticelle di oro^[59]. L'ulteriore vantaggio è dato dal fatto che questa reazione presenta un'elevata barriera di attivazione data dalle forze repulsive tra la carica dell'anione e lo ione idruro, pertanto in assenza di un catalizzatore la cinetica di reazione risulta estremamente lenta, permettendo di comprendere il reale contributo dato dal catalizzatore.

1.4.1 Meccanismo di reazione

Lo studio sul probabile meccanismo della reazione di riduzione del 4-NP catalizzata da nanoparticelle d'oro è stato condotto attraverso l'effetto dell'isotopo cinetico (*KIE*). La tecnica *KIE* si basa sullo studio della variazione di velocità di reazione quando nella stessa reazione un atomo di idrogeno ^1H viene sostituito da un atomo di deuterio ^2H . Questa tecnica permette di valutare lo stato di transizione della reazione e di ottenere informazioni sulla formazione e rottura dei legami. Per lo studio di questa reazione si sono utilizzati come agenti riducenti il NaBH_4 e il NaBD_4 .

È stato osservato che la fase lenta della reazione è costituita dalla dissociazione del legame B-H(D) e dalla successiva formazione di legami Au-H(D) sulla superficie del catalizzatore. Si è osservato che le misure del *KIE* non sono influenzate dalla natura del supporto a conferma che la formazione degli idruri $[\text{Au}]\text{-H}$ è effettivamente lo stadio cineticamente determinante della reazione. La maggior parte dell'idrogeno che si sviluppa dal NaBH_4 viene perso come idrogeno gassoso e solo il rimanente viene chemiadsorbito sugli atomi a bassa coordinazione della nanoparticella. Per questo motivo la reazione viene condotta in largo eccesso di agente riducente.

La specie che si forma in seguito all'adsorbimento è responsabile della riduzione del nitrofenolo alla corrispondente idrossi-fenil-ammina come intermedio di reazione. Nel passaggio successivo ha un ruolo chiave la presenza dell'acqua per il meccanismo della protonazione che in seguito porta alla formazione dell'amminofenolo.

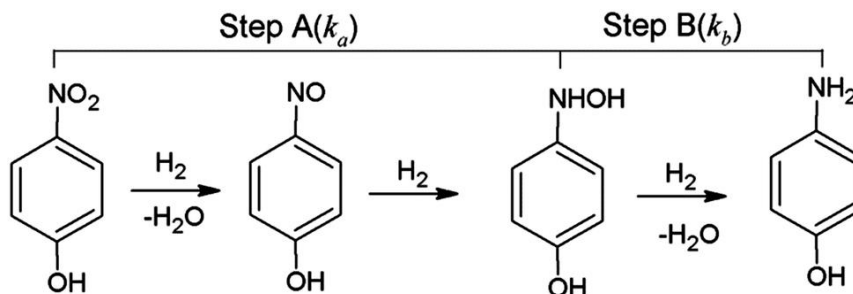


Figura 1.16: Riduzione del 4-nitrofenolo. Step A, stadio veloce della reazione: riduzione del 4-NP al 4-nitrosifenolo e successiva conversione al 4-idrossi-ammino-fenolo. Step B, stadio cineticamente determinante di riduzione ad amminofenolo^[71]

Studi effettuati confrontando composti con sostituenti in para differenti sul nitroarene hanno permesso di osservare che i gruppi elettron-attrattori incrementano la velocità di reazione. Questo suggerisce la presenza di un composto a carica negativa nello stato di transizione che viene maggiormente stabilizzato per effetto induttivo da gruppi elettron-attrattori.

Studi cinetici sulla reazione hanno osservato che l'interazione tra l'idrogeno e il 4-nitrofenolo può essere descritta dal modello di Langmuir-Hinshelwood. Questo modello prevede che entrambi i reagenti debbano essere adsorbiti sulla superficie del catalizzatore affinché possa verificarsi la reazione. In seguito alla reazione, il desorbimento del prodotto libera i siti attivi del catalizzatore ripristinando il ciclo catalitico^[60]. Per descrivere gli equilibri di adsorbimento/desorbimento vengono utilizzate le isoterme di Langmuir.

La coordinazione tra l'idrogeno prodotto dalla decomposizione del NaBH_4 e la superficie del metallo avviene principalmente sui siti difettivi del catalizzatore. Sono stati condotti studi basati sulla teoria del funzionale densità (DFT) che, tramite calcoli di modellazione, permette di valutare le facce più attive dei cluster d'oro che costituiscono la nanoparticella. È stato così possibile ricavare la geometria più stabile attraverso cui la molecola interagisce con la superficie e le energie di legame tra il 4-NP e il metallo. Si è osservato che l' Au (111) presenta energie di legame superiori rispetto alle altre geometrie risultando la faccia con maggiore attività catalitica. Questo viene confermato anche dalla lunghezza dei legami N-Au e O-Au che risultano più corti e di conseguenza più forti.

L'elevata interazione facilita il trasferimento dell'idrogeno sul nitrofenolo. Attraverso i calcoli si è anche osservata una forte interazione tra l'anello benzenico e la superficie del catalizzatore, motivo per cui il substrato risulta stabile sul catalizzatore^[61].

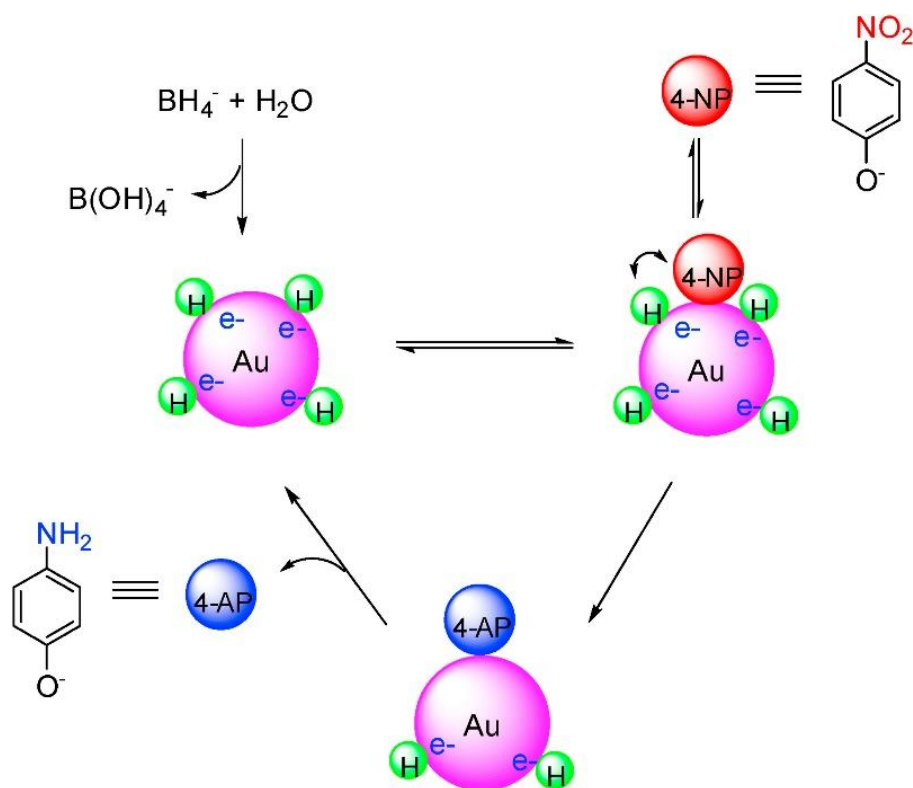


Figura 1.17: Meccanismo del modello di Langmuir–Hinshelwood per la riduzione del 4-NP a 4-AP catalizzata da nanoparticelle d'oro^[63]

1.4.2 Studio cinetico

La cinetica della reazione di riduzione del 4-nitrofenolo è stata studiata attraverso il modello di Langmuir–Hinshelwood, questo permette di descrivere la dipendenza della k_{app} dalla superficie S del catalizzatore. È possibile definire una costante di velocità apparente dal momento che uno dei due reagenti (NaBH_4) è in forte eccesso rispetto all'altro ed è quindi possibile assumere che la sua concentrazione non cambi in modo significativo nel tempo. Queste reazioni sono definite di pseudo-primo ordine, ovvero reazioni che pur essendo del secondo ordine presentano un andamento del primo ordine^{[60][62]}.

L'equazione cinetica della reazione può essere descritta come^[62]:

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

dove: k è la costante cinetica per unità di superficie; c_{NP} è la concentrazione di nitrofenolo, θ_{NP} indica la superficie metallica della nanoparticella ricoperta dalle molecole di 4-NP mentre $\theta_{BH_4^-}$ indica la superficie della nanoparticella metallica ricoperta dalle molecole di boroidruro.

I due termini che esprimono la quantità di reagente sulla superficie del catalizzatore possono essere descritti attraverso le seguenti isoterme 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 di adsorbimento delle specie coinvolte; c_i rappresentano le concentrazioni delle specie in soluzione; n è un coefficiente che dipende dalla specie adsorbita. La cinetica della diffusione dei reagenti sulla superficie del catalizzatore è stata ricavata dal secondo numero di Damkoler (DaII):

$$DaII = \frac{\text{velocità reazione chimica}}{\text{velocità trasferimento di massa}} = \frac{k}{\beta\alpha}$$

dove: k è la costante cinetica della reazione; β è il coefficiente di trasporto di massa; α è l'area superficiale della nanoparticella.

Nella reazione di riduzione del 4-nitrofenolo catalizzata da Au il rapporto tra i due termini è nell'ordine di 10^{-3} . Dal momento che questo valore è inferiore all'unità si può assumere che la diffusione sia più veloce dello stadio lento del processo^[63].

All'aumentare della temperatura la velocità della reazione di riduzione aumenta. La costante cinetica, infatti, segue una relazione di tipo Arrhenius con la temperatura. Le variazioni di temperatura influenzano anche le costanti di adsorbimento dal momento che queste sono direttamente dipendenti dalla k_{app} . È possibile razionalizzare il loro comportamento attraverso l'equazione di Van t'Hoff. Sperimentalmente si osserva la presenza di un tempo di induzione, denominato t_0 , che precede la riduzione del 4-nitrofenolo. Prima della reazione, infatti, si verifica un riarrangiamento spontaneo della superficie del catalizzatore e la diffusione dei reagenti sulla superficie della nanoparticella^{[60][64]}.

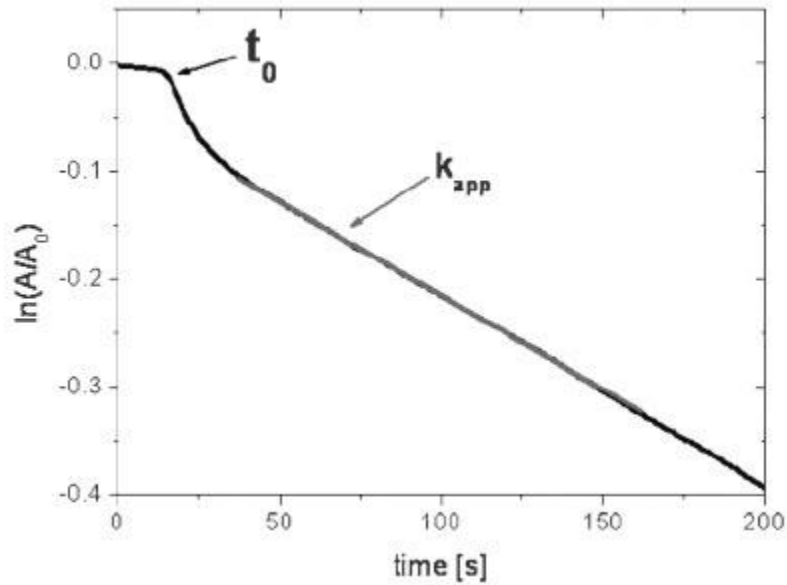


Figura 1.18: Classico andamento cinetico della reazione di riduzione del 4-nitrofenolo^[72]

Dal momento che sia il reagente di partenza (4-nitrofenolo) che il prodotto (4-aminofenolo) sono cromofori, è possibile monitorare la reazione di riduzione attraverso la spettroscopia UV-Vis. Il 4-NP presenta un picco di assorbimento a 400 nm dovuto alla transizione $n-\sigma^*$ del nitro gruppo. Il 4-AP mostra un picco a 300 nm per la transizione $n-\pi^*$ dell'ammina. La variazione del picco di assorbimento comporta un cambiamento nel colore della soluzione che passa dal giallo (4-NP) ad incolore (4-AP). Dal momento che il coefficiente di estinzione molare (ϵ) del 4-amminofenolo è inferiore a quello del 4-nitrofenolo la reazione viene più convenientemente monitorata attraverso la riduzione del picco del 4-NP a 400 nm.^[65]

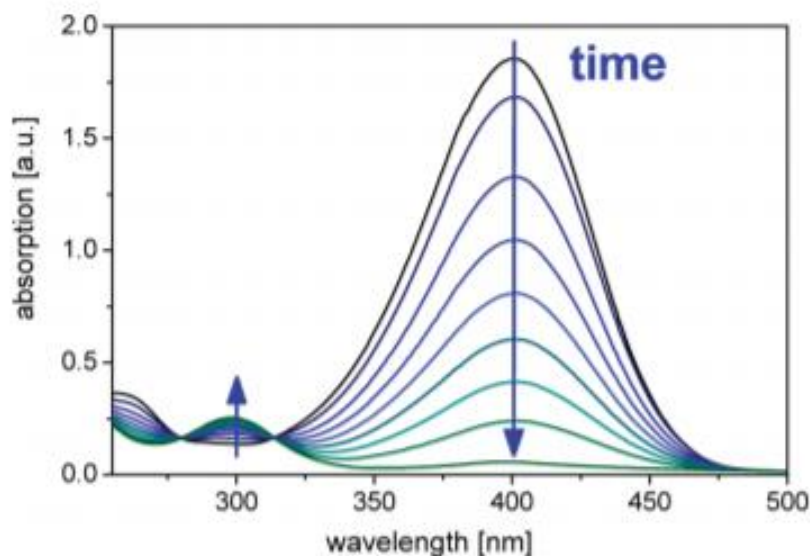


Figura 1.19: Evoluzione temporale della reazione di riduzione del 4-Nitrofenolo osservata attraverso la spettroscopia UV-Vis^[64]

2 Scopo

Il lavoro di tesi è incentrato sulla sintesi di catalizzatori eterogenei nanostrutturati costituiti da nanoparticelle d'oro supportate su carbone attivo. A causa delle dimensioni nanometriche, i nanomateriali possiedono proprietà significativamente differenti rispetto ai materiali *bulk*. Le proprietà dei nanomateriali possono essere ricondotte alla variazione dell'area superficiale del materiale (*surface effect*) ed al confinamento degli stati elettronici del sistema (*quantum effect*). Negli ultimi anni ha riscosso particolare interesse l'utilizzo di nanoparticelle di metalli nobili per la realizzazione di catalizzatori eterogenei, infatti, la combinazione degli effetti quantici e dimensionali dona alle nanoparticelle eccellenti proprietà catalitiche. L'elevata energia superficiale di questi sistemi li rende termodinamicamente instabili rispetto ai materiali massivi e comporta l'aggregazione delle nanoparticelle e la perdita delle loro proprietà. Per evitare questo fenomeno vengono utilizzate differenti tecniche di stabilizzazione; ad oggi la strategia più efficace è costituita dall'utilizzo di polimeri funzionalizzati. Questi sono infatti in grado di influenzare la stabilità del sistema grazie ad un effetto sterico dato dalle macromolecole ed un effetto elettrostatico dovuto alla presenza di opportuni gruppi funzionali sulla catena. Recenti studi hanno dimostrato che la presenza degli stabilizzanti può influenzare l'attività dei catalizzatori nanostrutturati. Si è infatti osservato che l'ingombro dato dalle macromolecole che circondano le nanoparticelle limita l'accessibilità dei reagenti al sito catalitico. Inoltre, è stato anche dimostrato che particolari gruppi funzionali presenti sullo stabilizzante possono instaurare interazioni con la superficie della nanoparticella modificandone l'attività catalitica.

La sintesi dei catalizzatori eterogenei è un processo estremamente sensibile a molti fattori quali il pH, la temperatura e la concentrazione dei reagenti. Per questo motivo risulta complesso modulare le proprietà delle nanoparticelle. Recentemente si è osservato che lo stabilizzante può anche essere in grado di influenzare la morfologia delle nanoparticelle, questa caratteristica potrebbe essere sfruttata per facilitare il processo di sintesi delle nanoparticelle^[78]. L'influenza che gli stabilizzanti esercitano nei confronti della morfologia e dell'attività dei catalizzatori potrebbe permettere un maggiore controllo sulla modulazione delle caratteristiche delle nanoparticelle attraverso la sintesi di stabilizzanti polimerici con opportune proprietà. L'obiettivo del lavoro di ricerca è lo studio dell'influenza che gli stabilizzanti polimerici esercitano nei confronti della morfologia e dell'attività catalitica di nanoparticelle di oro. Nello specifico, per la sintesi delle soluzioni colloidali sono stati utilizzati stabilizzanti polimerici a

base di poli-etilenglicole e poli-vinilammina a diverso peso molecolare. La scarsa disponibilità sul mercato di campioni di poli-vinilammina ha portato alla necessità di individuare una via di sintesi in grado di ottenere campioni a differente peso molecolare. Successivamente i catalizzatori eterogenei sono stati sintetizzati attraverso la tecnica della *sol-immobilization* supportando le nanoparticelle di oro su carbone attivo. L'attività dei catalizzatori nanostrutturati è stata studiata attraverso la riduzione del 4-nitrofenolo (4-NP) a 4-amminofenolo (4-AP), una reazione modello ampiamente utilizzata nel valutare le attività di questa classe di catalizzatori. A livello industriale il 4-NP è un composto organico largamente utilizzato nonostante la sua pericolosità per l'uomo e per l'ambiente. Il composto è stato inserito dall'EPA (*Enviromental Protection Agency*) nella lista dei principali inquinanti negli Stati Uniti.

I risultati dalle analisi dei catalizzatori nanostrutturati stabilizzati da PEG e PVAm sono stati confrontati con i dati emersi da una precedente attività di ricerca dove è stato impiegato del poli-vinilalcol a diverso peso molecolare come stabilizzante nella sintesi di catalizzatori nanostrutturati.

3 Parte Sperimentale

3.1 Reagenti utilizzati

Vinilformammide ($\geq 98\%$), 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), poli-etilen-ossido 1 (Mw: 200), poli-etilen-ossido 2 (Mw: 400), poli-etilen-ossido 3 (Mw: 900), poli-etilen-ossido 4 (Mw: 2200), poli-etilen-ossido 5 (Mw: 8800) e poli-etilen-ossido 6 (Mw: 25000) sono stati forniti da Sigma Aldrich.

I solventi e i reagenti sono stati impiegati senza ulteriori processi di purificazione.

3.2 Sintesi della poli-vinilammina (PVAm)

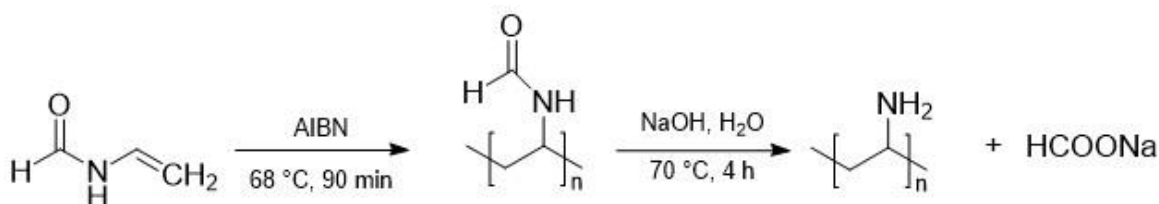


Figura 3.1: Sintesi della poli-vinilammina

La reazione di polimerizzazione del N-vinilformamide viene condotta sotto atmosfera di azoto in un pallone a tre colli da 100 mL munito di termometro e refrigerante. Vengono utilizzati 10 mL di monomero (0,15 mol) in 10 mL di solvente preparati secondo i rapporti descritti dalla *tabella 4.1*. Viene aggiunto AIBN come iniziatore in quantità pari all'1% in moli rispetto al reagente e successivamente si porta la soluzione alla temperatura di 68°. La reazione viene mantenuta sotto agitazione per 90 minuti. Al termine il prodotto viene solubilizzato in acqua distillata calda e successivamente precipitato in metanolo. Il prodotto viene recuperato e posto in stufa a 70°C per eliminare le tracce di solvente. Al termine si presenta come un solido vetroso. Il prodotto è caratterizzato mediante analisi NMR, ATR e viscosimetria a capillare.

Resa di reazione: 90%

$^1\text{H-NMR}$ (400 Mhz in D_2O): 1,6 ppm (2H, $\text{CH}_2\text{-CH}$); 3,8 ppm (1H, $\text{CH}_2\text{-CH}$); 8,0 ppm (1H, CHO)

La successiva reazione di idrolisi del poli-N-vinilformamide (PNVF) viene condotta in un pallone da 100 mL munito di refrigeratore al quale vengono aggiunti 0,6 g di PNVF in 10 mL di acqua. Il sistema viene tenuto in agitazione e portato alla temperatura di 70 °C. Una volta solubilizzato il polimero, si aggiunge una soluzione di NaOH preparata disciogliendo 0,6 g di NaOH in 10 mL di H_2O . La soluzione viene mantenuta alla temperatura di 70 °C sotto agitazione per 4 h. Al termine il polimero viene precipitato in acetone e recuperato. Il prodotto viene lasciato in stufa a 70°C e caratterizzato mediante NMR e ATR.

Resa di reazione: 99%

$^1\text{H-NMR}$ (400 Mhz in D_2O): 1,3 ppm (2H, $\text{CH}_2\text{-CH}$); 2,9 ppm (1H, $\text{CH}_2\text{-CH}$)

3.3 Sintesi delle nanoparticelle d'oro supportate

La soluzione madre di HAuCl_4 è preparata solubilizzando 20 mg di sale in 200 mL di H_2O . Dalla soluzione di partenza vengono prelevati 5,5 mL e diluiti in 385 mL di H_2O . Sotto agitazione si aggiunge una soluzione all'1% di polimero ottenuta solubilizzando 101 mg di polimero in 10 mL di acqua distillata. La quantità di polimero aggiunto viene valutata sulla base del rapporto in peso Au:polimero che si vuole ottenere. Dopo 3 minuti dall'aggiunta del polimero si aggiunge una soluzione di NaBH_4 preparata disciogliendo 9,6 mg di agente riducente in 2,5 mL di H_2O . Il rapporto Au: NaBH_4 è pari a 1:5.

La soluzione colloidale viene mantenuta sotto agitazione per 30 minuti, al termine le nanoparticelle vengono supportate tramite l'aggiunta di 0,99 g di carbone attivo, quantità calcolata in modo da avere un *metal loading* dell'1%. Il pH della soluzione viene corretto fino ad un valore di 2 allo scopo di favorire la deposizione della fase attiva. La miscela viene tenuta in agitazione per 1 ora a temperatura ambiente e successivamente filtrata e lavata con acqua distillata fino al ripristino della neutralità. Il prodotto viene lasciato asciugare all'aria per una notte e successivamente seccato in stufa ad 80° C per 4 h. La soluzione colloidale viene analizzata al DLS e per spettroscopia UV-visibile. I catalizzatori supportati vengono invece analizzati attraverso XRD.

La procedura sperimentale per la sintesi delle nanoparticelle d'oro è stata adottata per la preparazione di tutti i catalizzatori nanostrutturati indipendentemente dallo stabilizzante polimerico utilizzato.

3.4 Tecniche di caratterizzazione

I prodotti sintetizzati sono stati caratterizzati usando strumentazioni presenti nel Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari” di Bologna. Le analisi mediante la tecnica di XRD sono state effettuate con la strumentazione 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 $^1\text{H-NMR}$ e $^{13}\text{C-NMR}$ di campioni in soluzione di CDCl_3 . Per le analisi si è impiegato lo spettrometro “Varian Mercury 400” operante a 400 MHz.

La spettroscopia $^{13}\text{C-NMR}$ è stata utilizzata anche per determinare il peso molecolare dei campioni di PEO commerciale utilizzati. Allo scopo si è registrato uno spettro $^{13}\text{C-NMR}$ in D_2O per i campioni a più basso peso molecolare e si sono integrati i relativi segnali. Tale integrazione non è a rigori corretta ma è stata comunque utilizzata vista l'impossibilità di utilizzare altre tecniche per la determinazione del peso molecolare.

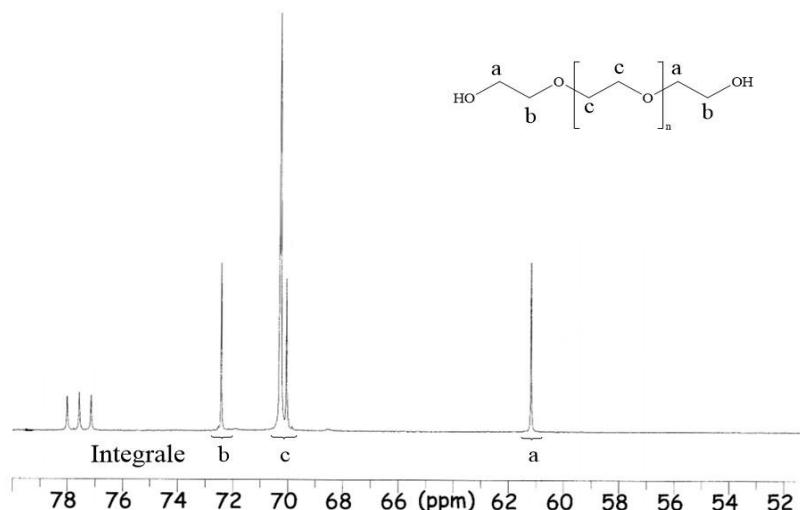


Figura 3.2: Spettro ¹³C-NMR del PEG

Il segnale a 61 ppm corrisponde ai metileni legati direttamente ai gruppi ossidrilici terminali, i segnali a 70 ppm corrispondono ai metileni alifatici presenti nell'unità ripetente mentre il segnale a 72 ppm corrisponde ai metileni nelle unità terminali non legate direttamente ai gruppi ossidrilici. Sommando i valori di integrale dei segnali a 61 e 72 ppm e dividendo il risultato per due si determina il valore di integrale per i due carboni delle unità terminali. Si è quindi diviso l'integrale del segnale dovuto ai metileni nell'unità ripetente (segnale c) per il valore di integrale relativo ai due carboni ottenendo il numero di unità ripetenti in catena. La massa molecolare numerale è data dalla somma delle masse molecolari delle unità ripetenti e le masse molecolari dei gruppi terminali. Si è quindi moltiplicato il numero di unità ripetenti per la relativa massa molecolare (44) e successivamente sommata la massa molecolare delle due unità terminali (45).

$$[\text{Integrale}(a) + \text{Integrale}(b)]/2 = \text{Integrale per due carboni}$$

$$\text{Integrale}(c)/\text{Integrale per due carboni} = \text{numero unità ripetenti (n)}$$

$$M_n = (\text{MW unità terminali}) + (\text{MW unità terminali}) = (45 \times 2) + (44 \times n)$$

3.4.2 Spettroscopia ATR-IR

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

3.4.3 Dynamic Light Scattering (DLS)

Per valutare la distribuzione delle dimensioni delle nanoparticelle in soluzione e la stabilità del sistema, si è analizzata la soluzione colloidale tramite misure del potenziale ζ . Le analisi sono state condotte mediante un Malvern Zetasizer Nano ZS.

Per le analisi delle dimensioni si è utilizzata una cuvetta standard in polistirene mentre per le analisi del potenziale ζ si è utilizzata una cella capillare in policarbonato dotata di elettrodi. In entrambe le misure le celle sono state termostatate a 25°C per la durata dell'analisi.

3.4.4 Spettroscopia UV-visibile

Il fenomeno della risonanza plasmonica superficiale è stato studiato attraverso spettroscopia UV-visibile. Si è osservata l'evoluzione del picco di assorbimento per valutare le dimensioni delle nanoparticelle d'oro in soluzione. Le analisi sono state condotte tramite uno spettrofotometro a doppio raggio "Agilent Cary 3500 UV-Vis" e acquisendo lo spettro da 800 a 200 nm.

3.4.5 Diffrazione a raggi X (XRD)

Questa tecnica è stata utilizzata per determinare le dimensioni delle nanoparticelle supportate su carbone attivo. È infatti possibile correlare le dimensioni dei cristalliti alla larghezza dei picchi di diffrazione attraverso l'equazione di Scherrer:

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

Dove: τ è la dimensione del cristallita; K è la costante di Scherrer ed è un fattore di forma adimensionale; λ è la lunghezza d'onda del raggio X incidente; β è la larghezza della linea a metà dell'altezza del riflesso che si sta analizzando (*FWHM*) e $\cos \theta$ è l'angolo tra i piani cristallografici anche detto angolo di Bragg.

Le analisi sono state effettuate mediante un diffrattometro a geometria Bragg-Brentano “PANalytical X’pert PRO” usando una sorgente al rame con una λ di 1,54 Å. Le misure sono state condotte nella finestra 2θ tra 36-41° ed impostando una frequenza di acquisizione di 0,08° ogni 1500 s. Si è calcolata la dimensione media dei cristalliti di oro studiando il picco relativo al piano cristallografico (111) posizionato a 38,2°.

3.4.6 Viscosimetria

Per determinare il peso molecolare dei polimeri utilizzati in questa attività di ricerca è stata sfruttata la tecnica della viscosimetria a capillare. La relazione tra il peso molecolare del polimero e la viscosità della soluzione è descritta dalla equazione di Mark-Houwink:

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

dove: $[\eta]$ è la viscosità intrinseca; M è il peso molecolare del polimero; K ed a sono costanti che dipendono dalla temperatura e dalle interazioni soluto-solvente.

Attraverso prove sperimentali è possibile individuare il valore della viscosità intrinseca e correlarlo con le costanti per determinare il peso molecolare del polimero analizzato.

Le misure di viscosità vengono condotte attraverso viscosimetri a capillare coi quali si misura il tempo di scorrimento di un volume costante di soluzione attraverso un capillare a sezione definita.

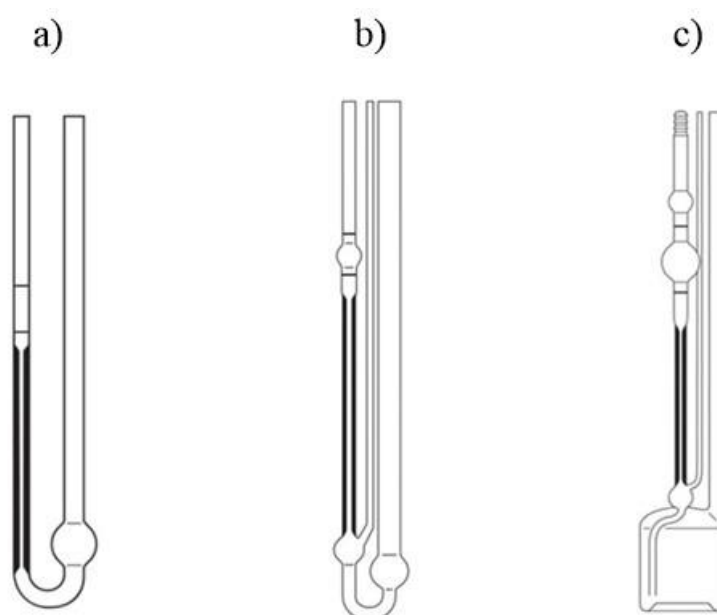


Figura 3.3 Tipologie di viscosimetri a capillare. a) Viscosimetro OSTWALD. b) Viscosimetro UBBELOHDE c) Viscosimetro UBBELOHDE modificato con serbatoio

La relazione tra la viscosità della soluzione e tempo di scorrimento è descritta dalle leggi dell'idrodinamica, in particolare dall'equazione di Hagen-Poiseuille che esprime il volume per unità di tempo di un liquido a viscosità e densità note che fluisce attraverso un capillare di dimensioni definite:

$$\frac{V}{t} = \frac{hg\rho\pi r^4}{8l\eta}$$

dove: V/t è il volume del liquido per unità di tempo; η è la viscosità della soluzione, ρ la sua densità, l è la lunghezza del capillare; r è il raggio del capillare; h è l'altezza della colonna idrostatica e g è la costante gravitazionale.

Dalla legge di Hagen-Poiseuille è possibile notare che la viscosità di una soluzione è proporzionale al tempo che un volume prefissato di liquido impiega per passare attraverso un capillare:

$$\eta = \rho t \left(\frac{hg\pi r^4}{8lV} \right) = \rho t Q$$

dove: Q è una costante che racchiude i parametri strumentali.

La determinazione del peso molecolare di un polimero in soluzione si basa sulla misura dell'incremento relativo della viscosità del solvente dovuto alla presenza delle macromolecole disciolte. Vengono quindi effettuate misure del rapporto del tempo di scorrimento della soluzione polimerica t e il tempo di scorrimento del solvente puro t_0 . Per soluzioni diluite si definisce la viscosità specifica (η_{sp}) come:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \approx \frac{t - t_0}{t_0}$$

L'equazione di Huggins correla la variazione della viscosità specifica con la concentrazione di polimero, per soluzioni diluite può essere espressa come:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k'[\eta]^2 c$$

dove: c è il valore di concentrazione di polimero in soluzione e k' la costante di Huggins.

Il rapporto tra la viscosità specifica e la concentrazione del soluto polimerico (η_{sp}/c) viene definito viscosità ridotta (η_{rid}).

Attraverso l'equazione di Huggins è possibile ottenere un'equazione lineare che consente di valutare graficamente η attraverso l'intercetta e la costante k' attraverso la pendenza.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{rid}$$

Per ridurre l'errore sulla misura della viscosità viene utilizzata anche la viscosità relativa (η_{rel}) ricavata dall'equazione di Kraemer. Per una soluzione diluita la viscosità relativa è uguale al rapporto tra il tempo di scorrimento della soluzione ed il tempo di scorrimento del solvente puro:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} \approx \frac{t}{t_0}$$

L'equazione di Kraemer correla la viscosità relativa con la concentrazione di soluto polimerico:

$$\frac{\ln \eta_{rel}}{c} = [\eta] + k''[\eta]^2 c$$

dove: k'' è la costante di Kraemer che è correlata alla costante di Huggins secondo la relazione $k'' = k' - \frac{1}{2}$. Il rapporto $\ln \eta_{rel}/c$ viene definito viscosità inerente (η_{inh}).

Studiando graficamente le due rette è possibile determinare il valore dell'intercetta corrispondente alla viscosità intrinseca del polimero analizzato. L'utilizzo di entrambe le rette consente di ridurre gli errori nella valutazione della viscosità intrinseca del sistema.

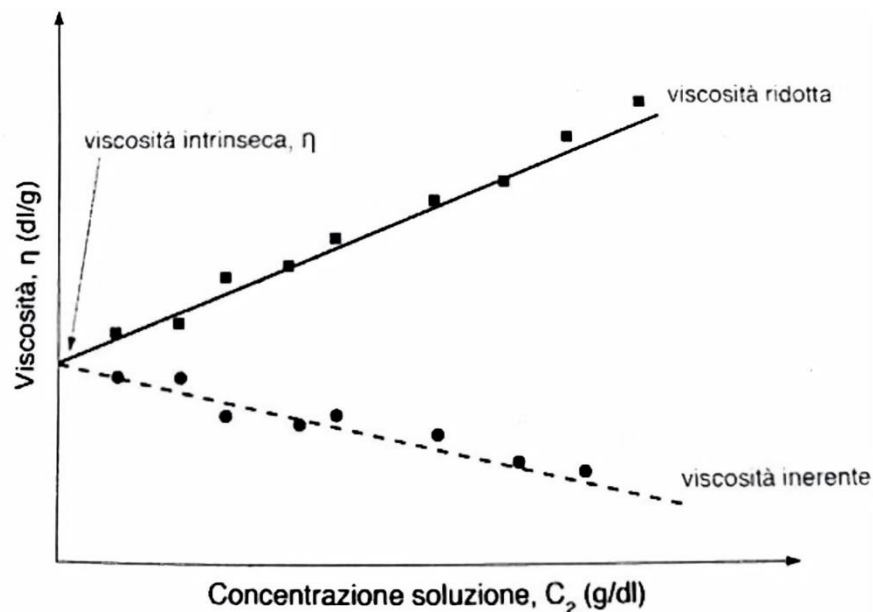


Figura 3.4 Schema del grafico sperimentale dei dati di viscosità riportati secondo le equazioni di Huggins e Kraemer^[77]

Nelle analisi effettuate per la determinazione del peso molecolare è stato utilizzato un viscosimetro con geometria Ubbelohde modificato con serbatoio con una sezione del capillare di tipo 0A (0.53 mm). Per le misure di viscosimetria si è utilizzata acqua distillata come solvente. Essendo la viscosità delle soluzioni polimeriche fortemente dipendente dalla temperatura, tutte queste misure sono state condotte in un bagno termostato alla temperatura

di $30^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$. In tali condizioni le costanti di Mark-Houwink per i polimeri sono state individuate in letteratura per la poli-N-vinilformammide e per il poli-etilenglicole rispettivamente nel capitolo 4.1 e 4.3.

Le analisi sono state effettuate partendo da una soluzione a concentrazione nota di polimero. Attraverso la misura del tempo di scorrimento sono state valutate la viscosità relativa e specifica della soluzione e successivamente i valori di viscosità ridotta ed inerente. In seguito si sono effettuate successive diluizioni della soluzione iniziale. Per ogni diluizione si è misurato il tempo di scorrimento calcolandone i valori delle rispettive viscosità. Mettendo in relazione le viscosità ridotte e inerenti con le relative concentrazioni, sono state ottenute le rette di Huggins e Kraemer. La loro intercetta consente di determinare il valore di viscosità intrinseca e tramite l'equazione di Mark-Houwink ricavare il peso molecolare del polimero. L'analisi è stata quindi ripetuta per determinare il peso molecolare di tutti i polimeri studiati.

3.5 Studio della reazione di riduzione del 4-nitrofenolo

Si è preparata la soluzione madre di 4-nitrofenolo sciogliendo 0,1391 g di prodotto in 100 mL di acqua distillata. Successivamente si sono prelevati 500 μL dalla soluzione madre e si sono diluiti in un matraccio da 25 mL così da ottenere una soluzione con concentrazione di $2 \cdot 10^{-4}$ M. La soluzione di agente riducente viene preparata sciogliendo 8,5 mg di NaBH_4 in 25 mL di H_2O , la soluzione così ottenuta ha una concentrazione pari a $9 \cdot 10^{-3}$ M con un rapporto molare di 4-NP: NaBH_4 pari a 1:45. Il bianco utilizzato per le prove di spettroscopia UV-visibile è stato preparato sciogliendo 4,3 mg di NaBH_4 in un matraccio da 25 mL. Nella reazione vengono impiegati 4,0 mg di catalizzatore.

3.5.1 Spettroscopia Uv-Visibile

La reazione di riduzione del 4-nitrofenolo è stata monitorata tramite la strumentazione descritta nel paragrafo 3.4.4. Allo scopo si è studiato il picco di assorbimento a 400 nm derivante dalla formazione dell'anione 4-nitrofenolato.

Tramite la legge di Lambert-Beer si può 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 di analita.

Il coefficiente d'estinzione molare è stato ricavato tramite una retta di taratura ottenuta analizzando cinque soluzioni a diversa concentrazione di 4-NP e lasciando la concentrazione della soluzione di NaBH_4 fissa al valore di $4,5 \cdot 10^{-3}$ M. Sono stati correlati i valori di assorbanza a 400 nm di ciascuna soluzione con le rispettive concentrazioni. Il valore del coefficiente ε , corrispondente alla pendenza della retta, è risultato essere $18900 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

La reazione di riduzione è stata eseguita aggiungendo all'interno di un beaker il catalizzatore e la soluzione di 4-NP, successivamente si è aggiunta la soluzione di NaBH_4 . Entrambe le soluzioni sono state preparate come descritto nel capitolo precedente (3.5). L'istante dell'aggiunta dell'agente riducente viene considerato il momento esatto in cui inizia la reazione (t_0). La miscela è stata agitata manualmente, trasferita in una cuvetta ed in seguito inserita nello strumento. Dopo esattamente 2 minuti e 30 secondi dall'inizio della reazione è stata fatta partire l'analisi. Lo strumento viene programmato per eseguire una misura ogni 2,5 minuti con un ciclo di 25 acquisizioni, così da osservare la diminuzione della concentrazione di 4-nitrofenolo nel tempo.

3.5.2 Studio cinetico della reazione di riduzione del 4-nitrofenolo

La reazione può essere studiata applicando un modello cinetico di pseudo-primo ordine. È possibile ricavare la k_{app} relativa alla riduzione del 4-NP attraverso la seguente equazione:

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

I valori di concentrazione sono stati calcolati dall'intensità del picco di assorbimento a 400 nm e utilizzando l'equazione di Lambert-Beer. Correlando il logaritmo del rapporto tra la concentrazione al tempo t e quella iniziale al t_0 con il tempo di reazione è possibile ottenere una retta la cui pendenza restituisce la costante apparente della reazione.

I dati ottenuti sono stati utilizzati anche per ricavare la conversione del 4-nitrofenolo attraverso l'equazione:

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

Interpolando i valori della conversione con il tempo è possibile osservare l'andamento della reazione.

4 Discussione e risultati

4.1 Sintesi e caratterizzazione della poli-N-vinil-formammide

La poli-N-vinil-formammide è stata sintetizzata attraverso una polimerizzazione radicalica in soluzione utilizzando AIBN (2-2'-azo-bis-isobutirronitrile) come iniziatore. Per la sintesi di polimeri con differente peso molecolare si è sfruttato il fenomeno del trasferimento di catena. Il meccanismo si avvale di una reazione di terminazione attraverso la quale il centro propagante di una catena polimerica in accrescimento viene disattivato e trasferito a un'altra molecola. Il solvente o la miscela di solventi utilizzati (riportati in *Tabella 4.1*) possono comportarsi come trasferitori modificando il peso molecolare del polimero finale.

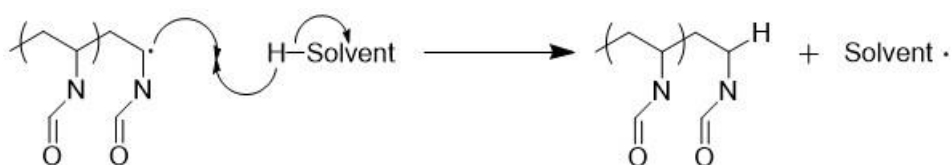


Figura 4.1 Schema del trasferimento di catena tra le macromolecole in crescita ed il solvente

A questo scopo sono stati impiegati tre solventi: l'etanolo, l'etile acetato e il ter-butanolo. La scelta è stata determinata dalla loro struttura che ne influenza l'efficacia nelle reazioni di trasferimento. L'etanolo, date le sue piccole dimensioni ed il suo ridotto ingombro sterico, consente al polimero in crescita di estrarre facilmente l'idrogeno del gruppo ossidrilico portando alla formazione di sistemi a basso peso molecolare. Al contrario, il ter-butanolo avendo un maggiore ingombro sterico intorno all'idrogeno ossidrilico, dato dalla presenza dei gruppi alchilici, mostra ridotti fenomeni di trasferimento di catena. Questo solvente essendo praticamente inerte nei confronti di questo meccanismo consente la formazione di sistemi ad alto peso molecolare. L'etile acetato, infine, possiede una struttura intermedia tra i due solventi con un ingombro sterico maggiore rispetto all'etanolo ma minore del ter-butanolo. Questo solvente consente modesti fenomeni di trasferimento e porta alla formazione di polimeri con peso molecolare intermedio.

	PNVF1	PNVF2	PNVF3	PNVF4
Etanolo	100	50	-	
Etile Acetato	-	50	100	50
Ter-butanolo	-	-	-	50

Tabella 4.1 Rapporti utilizzati nella preparazione delle miscele solventi per la polimerizzazione della PNVF

I polimeri sintetizzati sono risultati non solubili nei solventi di reazione. Sono stati quindi disciolti in acqua e riprecipitati in metanolo. Successivamente sono stati caratterizzati mediante spettroscopia $^1\text{H-NMR}$ usando D_2O come solvente. Lo spettro della PNVF è riportato in *figura 4.2*. Dal momento che i sistemi polimerici presentano tempi di rilassamento maggiori, la presenza di segnali allargati ci conferma l'avvenuta reazione di polimerizzazione. Dallo studio nello spettro è possibile osservare a 1.6 ppm e 3.8 ppm i segnali relativi agli idrogeni della catena alifatica, rispettivamente il CH_2 ed il CH , mentre il segnale a 8 ppm è attribuibile all'idrogeno ammidico. Il segnale visibile a 4.75 ppm è dato dall'acqua, è possibile che il deuterio ossido (D_2O) abbia scambiato i propri idrogeni con quelli presenti nel sistema ripristinando la forma non deuterata.

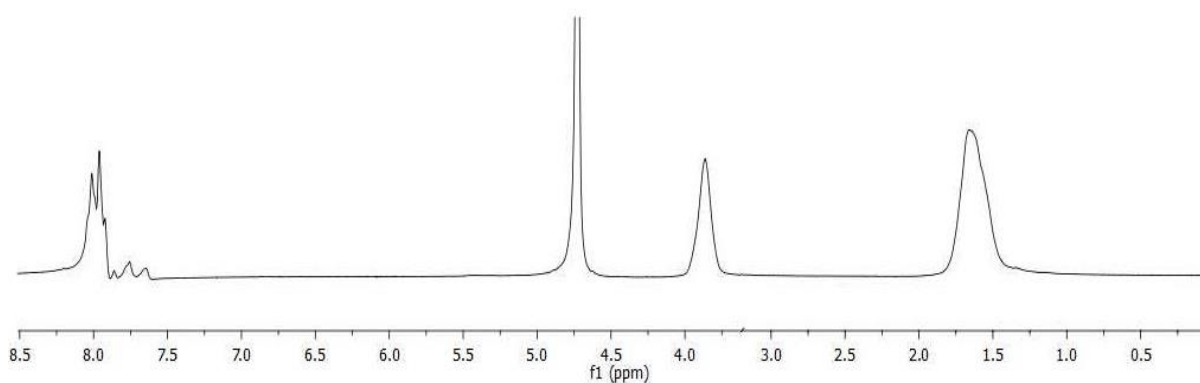


Figura 4.2: Spettro $^1\text{H-NMR}$ in D_2O della poli-N-vinil-formammide

La poli-N-vinil-formammide è stata caratterizzata anche tramite spettroscopia IR, lo spettro è riportato in *figura 4.3*.

Analizzando lo spettro si osserva a 1643 cm^{-1} un segnale intenso dovuto allo stretching del doppio legame $\text{C}=\text{O}$ ammidico. La banda a 3250 corrisponde allo stretching del legame N-H mentre i segnali a 2900 cm^{-1} e a $1530\text{-}1380\text{ cm}^{-1}$ appartengono rispettivamente a moti di *stretching* e di *bending* dei legami C-H della catena alifatica.

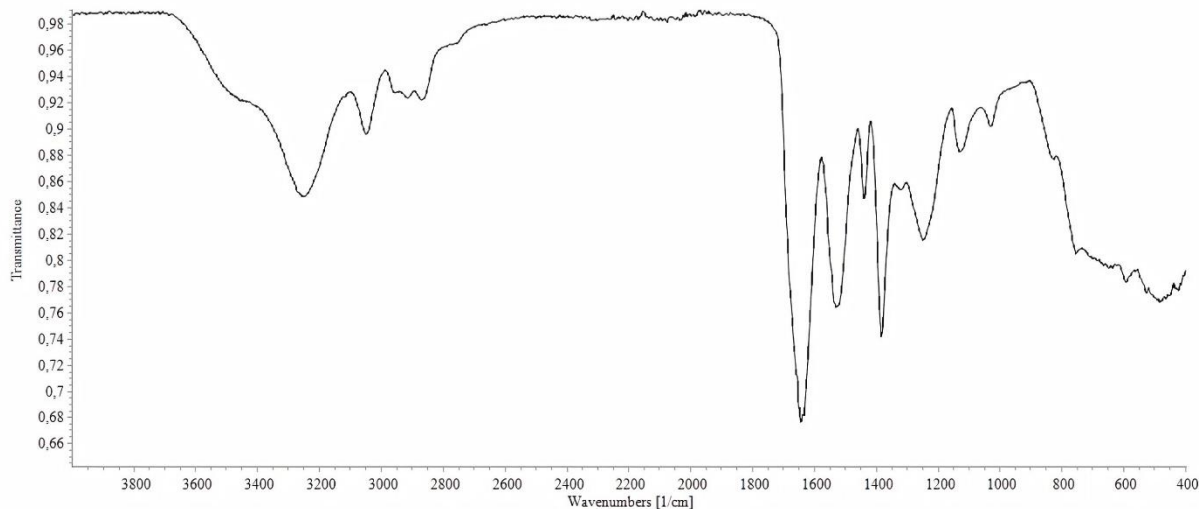


Figura 4.3: Spettro IR della poli-N-vinil-formammide

Il peso molecolare dei polimeri sintetizzati è stato valutato tramite viscosimetria a capillare nelle condizioni descritte nel capitolo 3.4.6.

Di seguito sono riportate le concentrazioni utilizzate nelle differenti prove viscosimetriche e le rispettive rette di Huggings e Kraemer ottenute mettendo in relazione i valori delle concentrazioni con le viscosità inerenti e ridotte. Una volta determinata graficamente la viscosità intrinseca, si è calcolato il valore della massa molecolare viscosimetrica (M_v) attraverso l'equazione di Mark-Houwink utilizzando i seguenti parametri^[66]:

$$[\eta] = 5,43 \cdot 10^{-4} M_v^{0,715}$$

CAMPIONE PNVF 1

	Concentrazione (g/dl)	η_{sp} (dl/g)	η_{rel} (dl/g)	η_{inh} (dl/g)	η_{rid} (dl/g)
C ₀	0,71	1,27	2,27	1,15	1,78
C ₁	0,53	0,90	1,90	1,20	1,68
C ₂	0,36	0,55	1,55	1,24	1,55
C ₃	0,27	0,40	1,40	1,25	1,48

Tabella 4.2: Valori di concentrazione e viscosità relativi all'analisi del campione PNVF1

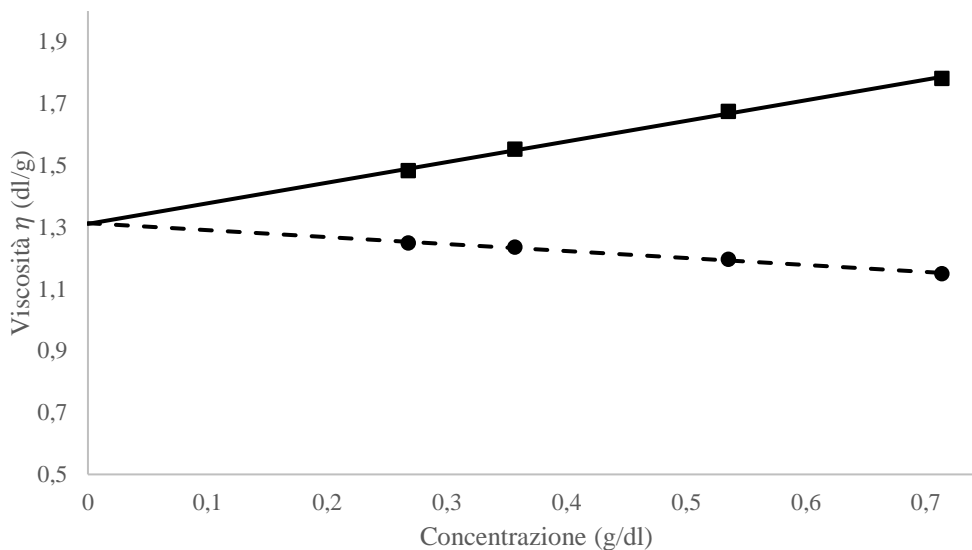


Figura 4.4: Viscosità di Huggins e Kraemer relative all'analisi del campione PNVF1

Dall'elaborazione grafica della figura 4.4 si è determinato che il valore di viscosità intrinseca del polimero corrisponde a $1,31 \pm 0,01$ (dl/g). Il peso molecolare viscosimetrico corrisponde a 53800 g/mole.

CAMPIONE PNVF 2

	Concentrazione (g/dl)	η_{sp} (dl/g)	η_{rel} (dl/g)	η_{inh} (dl/g)	η_{rid} (dl/g)
C ₀	0,71	1,77	2,77	1,46	2,53
C ₁	0,53	1,24	2,24	1,53	2,35
C ₂	0,36	0,74	1,74	1,58	2,11
C ₃	0,27	0,53	1,53	1,62	2,01

Tabella 4.3: Valori di concentrazione e viscosità relativi all'analisi del campione PNVF2

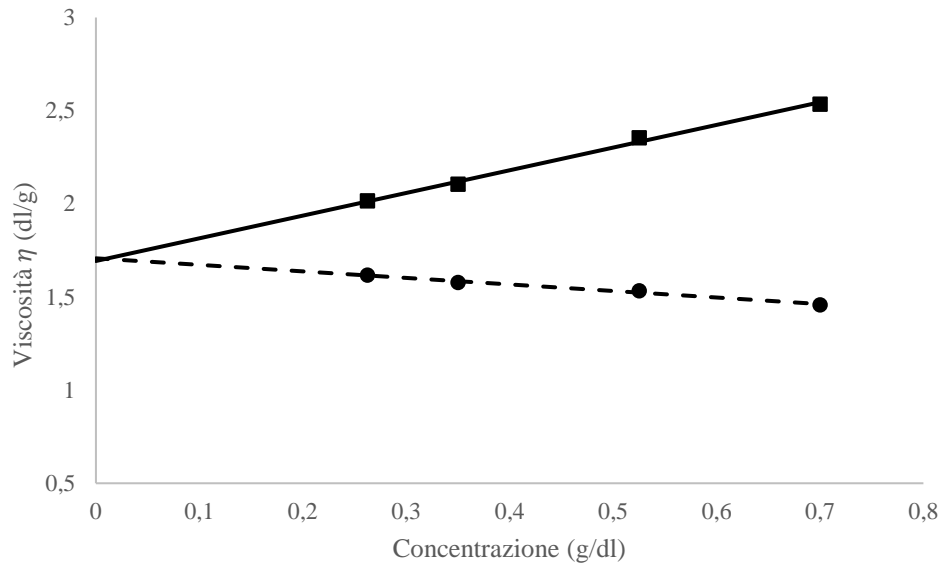


Figura 4.5: Viscosità di Huggins e Kraemer relative all'analisi del campione PNVF2

In figura 4.5 sono riportate le viscosità di Huggins e Kraemer per il campione PNVF2, dall'interpolazione grafica si è determinato che la viscosità intrinseca corrisponde a $1,69 \pm 0,01$ dl/g. Il peso molecolare viscosimetrico per il campione è di 76800 g/mole.

CAMPIONE PNVF 3

	Concentrazione (g/dl)	η_{sp} (dl/g)	η_{rel} (dl/g)	η_{inh} (dl/g)	η_{rid} (dl/g)
C ₀	0,24	0,55	1,55	1,94	2,43
C ₁	0,19	0,47	1,47	1,96	2,40
C ₂	0,15	0,37	1,37	2,06	2,42
C ₃	0,13	0,33	1,33	2,07	2,39

Tabella 4.4: Valori di concentrazione e viscosità relativi all'analisi del campione PNVF3

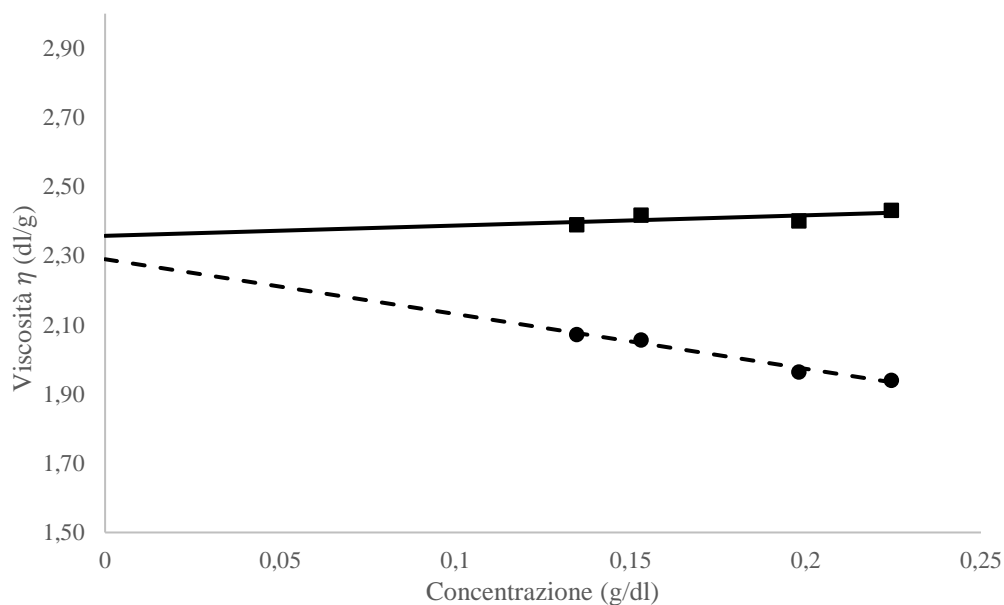


Figura 4.6: Viscosità di Huggins e Kraemer relative all'analisi del campione PNVF3

In figura 4.6 interpolando le rette ricavate dall'analisi del campione PNVF 3 si è determinata la viscosità intrinseca del campione PNVF3, corrispondente a $2,33 \pm 0,03$ dl/g. Il peso molecolare viscosimetrico corrisponde a 120400 g/mole.

CAMPIONE PNVF 4

	Concentrazione (g/dl)	η_{sp} (dl/g)	η_{rel} (dl/g)	η_{inh} (dl/g)	η_{rid} (dl/g)
C ₀	0,71	2,63	3,63	2,55	5,21
C ₁	0,53	1,45	2,45	2,66	4,30
C ₂	0,36	1,28	2,28	2,86	4,43
C ₃	0,27	1,03	2,03	2,81	4,10

Tabella 4.5: Valori di concentrazione e viscosità relativi all'analisi del campione PNVF 4

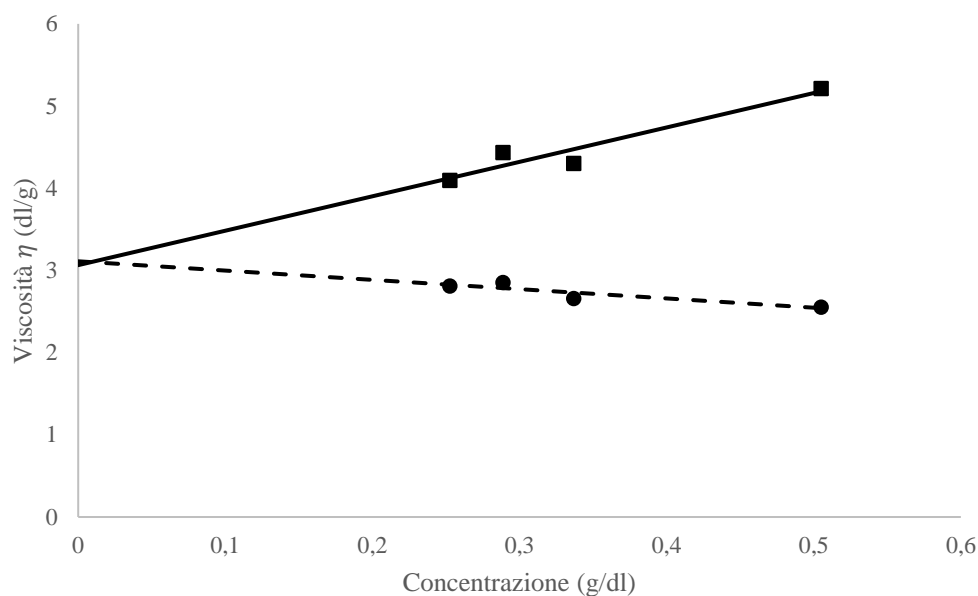


Figura 4.7: Viscosità di Huggins e Kraemer relative all'analisi del campione PNVF4

Interpolando le rette di Huggins e Kraemer si è determinata la viscosità intrinseca del campione PNVF4, corrispondente a $3,1 \pm 0,1$ dl/g. Il peso molecolare viscosimetrico corrisponde a 177800 g/mol.

Nella *Tabella 4.6* sono riassunti i valori di viscosità intrinseca e la massa molecolare viscosimetrica per i 4 campioni studiati.

	η (dl/g)	\bar{M}_v (g/mol)
PNVF1	$1,31 \pm 0,01$	53800
PNVF2	$1,69 \pm 0,01$	76800
PNVF3	$2,33 \pm 0,03$	120400
PNVF4	$3,08 \pm 0,1$	177800

Tabella 4.6: Tabella riassuntiva dei pesi molecolari e dei valori di viscosità intrinseca dei differenti campioni analizzati

Dai risultati ottenuti si può osservare che la variazione del solvente impiegato nella reazione di polimerizzazione ha consentito la sintesi di sistemi a peso molecolare differente. Si conferma che l'etanolo ha facilitato la formazione di sistemi a basso peso molecolare favorendo i

fenomeni di trasferimento della catena, mentre il ter-butanolo non ha agito come trasferitore portando alla formazione di polimeri con peso molecolare maggiore.

4.2 Sintesi e caratterizzazione della poli-vinilammina

La poli-vinilammina è stata sintetizzata mediante reazione di idrolisi della poli-N-vinil-formammide utilizzando una soluzione 1,5 M di NaOH. Gli effetti sterici ed elettrostatici dovuti all'utilizzo di un sistema polimerico come reagente hanno richiesto l'utilizzo di lunghi tempi di reazione per ottenere la conversione completa dei gruppi ammidici.

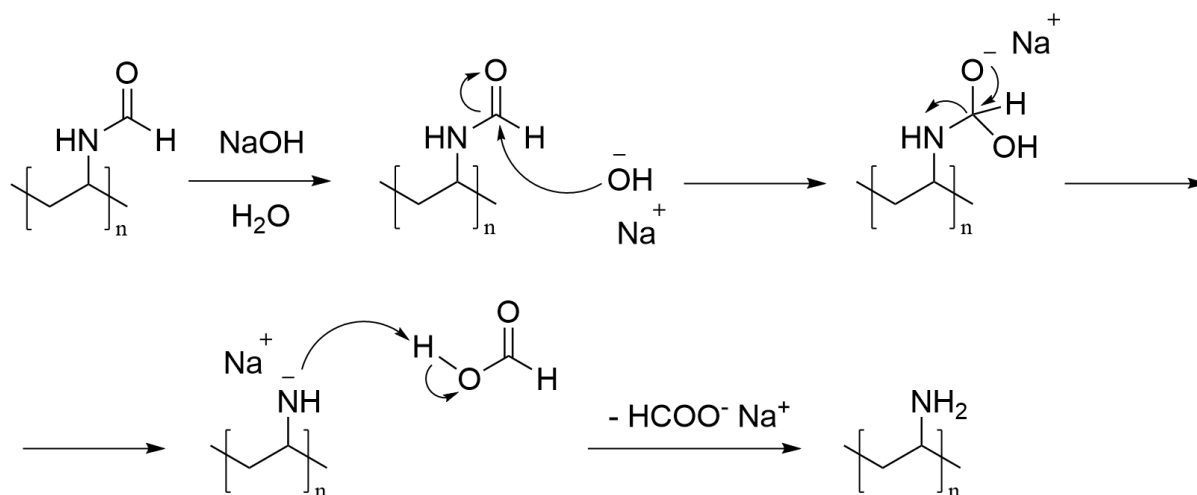


Figura 4.8: Meccanismo di idrolisi della poli-N-vinil-formammide

Al termine della reazione i polimeri ottenuti sono stati precipitati utilizzando acetone come non solvente e sono stati successivamente caratterizzati mediante NMR e ATR. In figura 4.9 è riportato lo spettro IR della poli-vinilammina completamente idrolizzata. La banda allargata che si osserva intorno a 3250 cm^{-1} e il segnale a 1650 cm^{-1} corrispondono rispettivamente allo *stretching* e al *bending* del legame N-H. Inizialmente si era pensato di utilizzare la spettroscopia IR per determinare il grado di idrolisi delle poli-vinilammine sintetizzate. La lettura dello spettro è però risultata complessa soprattutto per la scarsa intensità dei segnali caratteristici del composto dovuta probabilmente al basso momento di dipolo del legame N-C. Inoltre, gli spettri

di assorbimento del prodotto risultano molto simili a quelli del reagente di partenza complicando il confronto tra i due sistemi.

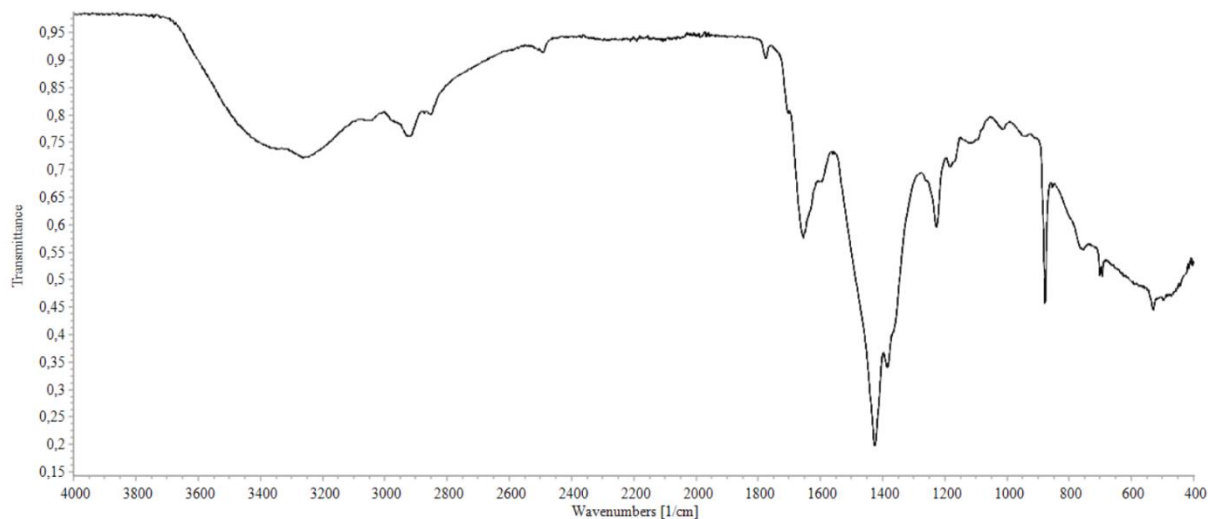


Figura 4.9: Spettro IR della poli-vinilammina

Per stimare il grado di idrolisi si è quindi deciso di utilizzare gli spettri $^1\text{H-NMR}$ della poli-vinilammina osservando la variazione dell'area del segnale dell'idrogeno ammidico. Allo scopo si è integrato il segnale relativo all'idrogeno ammidico residuo (8 ppm) e il segnale corrispondente al CH_2 alifatico (1.25 ppm). Dopo aver impostato il valore dell'integrale degli idrogeni alifatici pari a 2 si è utilizzata la seguente equazione:

$$\text{Conversione gruppi ammidici} = 1 - \frac{\text{integrale segnale ammidico}}{2 \times \text{integrale segnale } \text{CH}_2 - \text{integrale segnale ammidico}}$$

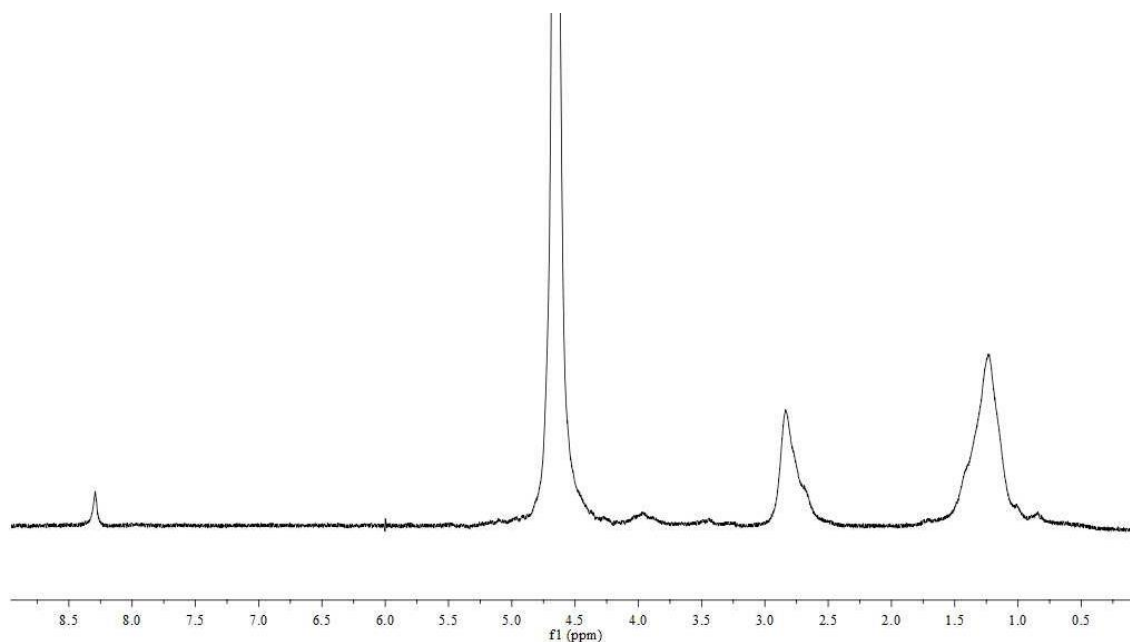


Figura 4.10: Spettro $^1\text{H-NMR}$ in D_2O della poli-vinilammina

Questo ha permesso di calcolare in maniera quantitativa la percentuale di conversione dei gruppi ammidici. Tutte le poli-vinilammine sintetizzate hanno mostrato una percentuale residua di gruppi ammidici inferiore al 5% corrispondente ad un grado di idrolisi del 95%. Si può quindi confermare la quasi completa idrolisi delle poli-N-vinil-formammidi e la sintesi di poli-vinilammine.

Il peso molecolare dei campioni di poli-vinilammina è stato determinato a partire dal peso molecolare viscosimetrico individuato per le poli-N-vinil-formammidi attraverso le analisi viscosimetriche descritte nel capitolo precedente (4.1). Allo scopo per ogni campione si è diviso il peso molecolare viscosimetrico per la massa molecolare dell'unità ripetente di PNVF (71), individuando il numero di unità ripetenti in catena. Per semplificare l'operazione si è assunta la completa conversione dei gruppi ammidici in gruppi amminici, di conseguenza si è moltiplicato il numero di unità ripetenti per la massa molecolare dell'unità ripetente di PVAm (43). Il rapporto restituisce la massa molecolare viscosimetrica per ogni campione.

$$\frac{\bar{M}_{v,PNVF}}{MM_{\text{unità ripetente PNVF}}} = n^{\circ} \text{ unità ripetenti in catena}$$

$$n^{\circ} \text{ unità ripetenti in catena} \times MM_{\text{unità ripetente PVAm}} = \bar{M}_{v,PVAm}$$

4.3 Caratterizzazione del poli-etilenglicole

I poli-etilenglicoli commerciali sono stati utilizzati senza effettuare processi di purificazione. I campioni sono stati caratterizzati mediante spettroscopia IR ed NMR. Gli spettri sono riportati rispettivamente in *figura 4.11* e *4.12*.

In accordo con la letteratura, nello spettro IR si osservano i segnali tipici del poli-etilenglicole^[67]. Tra questi si riconosce il segnale di *scissoring* del CH₂ a 1470 cm⁻¹, il segnale di *twisting* del CH₂ a 1278 e 1241 cm⁻¹ ed il segnale di stretching del C-O, C-C a 1095 cm⁻¹. Anche lo spettro ¹H-NMR ottenuto in D₂O ha confermato la natura del poli-etilenglicole. Si riconosce a 3.55 ppm il segnale dato dai CH₂ in catena e a 4.65 ppm il segnale dei CH₂ legati ai gruppi ossidrilici terminali.

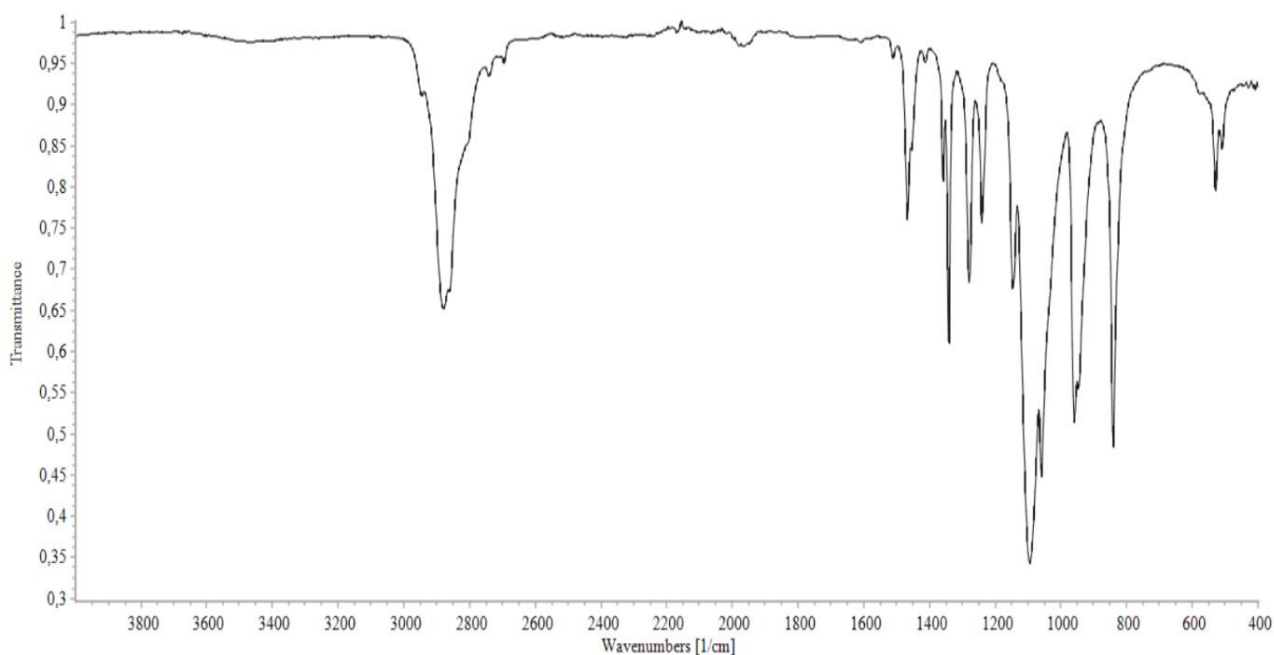


Figura 4.11: Spettro IR del poli-etilenglicole

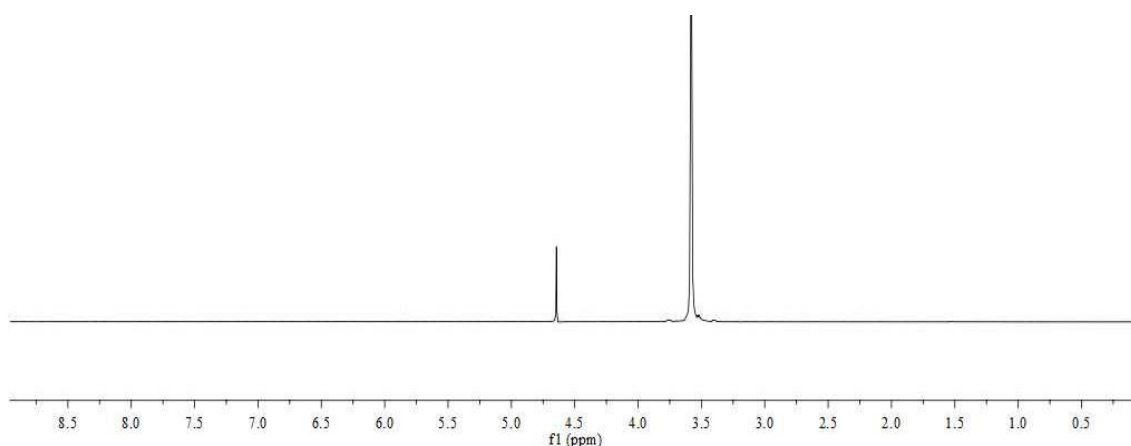


Figura 4.12: Spettro $^1\text{H-NMR}$ del poli-etilenglicole in D_2O

Successivamente sono stati valutati i pesi molecolari dei differenti campioni, allo scopo sono state effettuate analisi viscosimetriche per i campioni ad alto peso molecolare e sono state eseguite analisi mediante $^{13}\text{C-NMR}$ per i sistemi a basso peso molecolare secondo la procedura descritta nel capitolo 3.4.1.

Le analisi viscosimetriche sono state condotte come descritto nel capitolo 3.4.6. Il valore della massa molecolare viscosimetrica è stato ottenuto attraverso l'equazione di Mark-Houwink utilizzando i seguenti parametri^[68]:

$$[\eta] = 1,25 \cdot 10^{-4} M_v^{0,78}$$

CAMPIONE PEG 5

	Concentrazione (g/dl)	η_{sp} (dl/g)	η_{rel} (dl/g)	η_{inh} (dl/g)	η_{rid} (dl/g)
C ₀	1,34	0,22	1,22	0,152	0,167
C ₁	1,18	0,20	1,20	0,152	0,167
C ₂	1,00	0,16	1,16	0,153	0,165
C ₃	0,91	0,15	1,15	0,153	0,164

Tabella 4.7: Valori di concentrazione e viscosità relativi all'analisi del campione PEG5

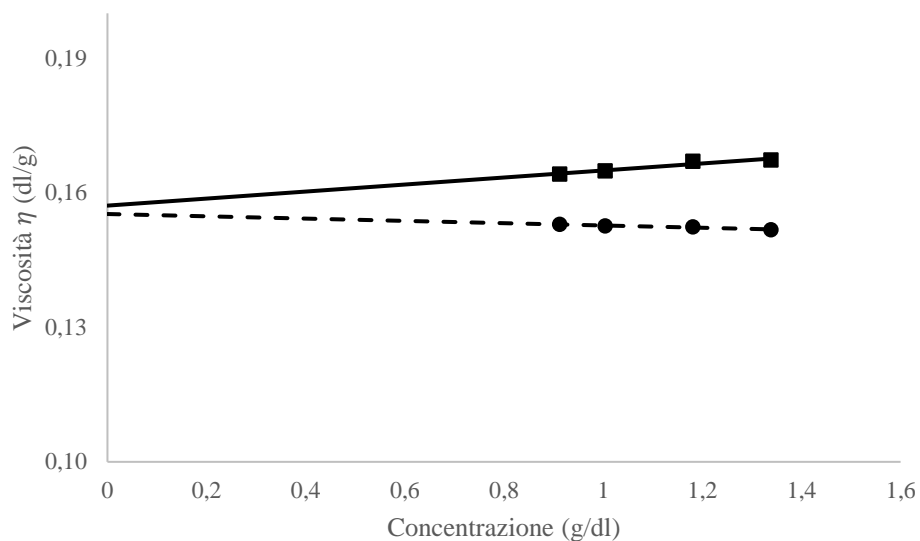


Figura 4.13: Viscosità di Huggins e Kraemer relative all'analisi del campione PEG5

Nella figura 4.13 sono riportate le viscosità di Huggins e Kraemer per il campione PEG5, attraverso la loro interpolazione è stata determinata la viscosità intrinseca del campione, corrispondente a $0,156 \pm 0,002$ dl/g. Il peso molecolare viscosimetrico corrisponde a 9300 g/mole.

CAMPIONE PEG 6

	Concentrazione (g/dl)	η_{sp} (dl/g)	η_{rel} (dl/g)	η_{inh} (dl/g)	η_{rid} (dl/g)
C ₀	0,692	0,26	1,26	0,339	0,382
C ₁	0,611	0,23	1,23	0,341	0,379
C ₂	0,472	0,17	1,17	0,342	0,370
C ₃	0,433	0,16	1,16	0,343	0,369

Tabella 4.8: Valori di concentrazione e viscosità relativi all'analisi del campione PEG6

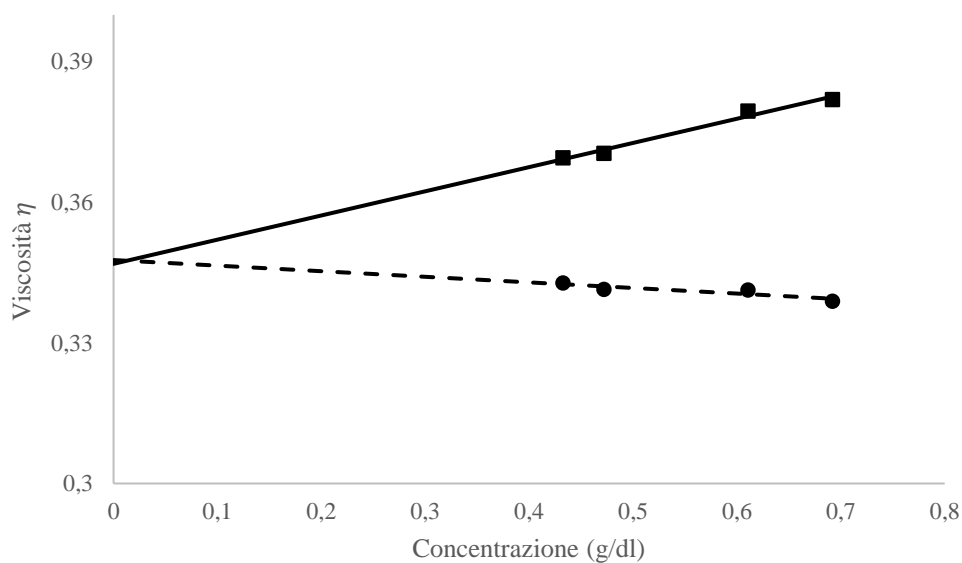


Figura 4.14: Viscosità di Huggins e Kraemer relative all'analisi del campione PEG6

Dall'elaborazione grafica della figura 4.14 si è determinata la viscosità intrinseca del campione PEG6, corrispondente a $0,347 \pm 0,003$ dl/g. Il peso molecolare viscosimetrico corrisponde a 26000 g/mol.

Nella Tabella 4.9 sono riassunti i valori di peso molecolare individuate per i campioni di PEG.

	$[\eta]$ (dl/g)	\bar{M}_n (g/mol)
PEG1	-	200 ^a
PEG2	-	400 ^a
PEG3	-	900 ^a
PEG4	-	2200 ^a
PEG5	$0,156 \pm 0,002$	9300 ^b
PEG6	$0,347 \pm 0,003$	26000 ^b

Tabella 4.9 Tabella riassuntiva dei pesi molecolari e dei valori di viscosità intrinseca dei differenti campioni analizzati. ^a Peso molecolare medio numerale (\bar{M}_n). ^b Peso molecolare medio viscosimetrico. (\bar{M}_v)

4.4 Sintesi e caratterizzazione dei catalizzatori nanostrutturati

I catalizzatori sono stati sintetizzati attraverso la tecnica della *sol immobilization* descritta nel capitolo 3.3. La preparazione del catalizzatore avviene in due step distinti: l'iniziale sintesi della soluzione colloidale di nanoparticelle d'oro stabilizzate e la successiva deposizione delle nanoparticelle sul supporto. La sintesi della soluzione colloidale è stata effettuata in soluzione acquosa utilizzando come precursore l'acido tetracloroaurico (HAuCl₄) e come agente riducente il sodio boridruro (NaBH₄) in presenza di stabilizzanti polimerici (Tabella 4.10). La formazione delle nanoparticelle d'oro può essere seguita qualitativamente attraverso il cambiamento di colore della soluzione da giallo a rosso. Successivamente queste vengono depositate su carbone attivo diminuendo il pH della soluzione fino al valore di 2 per raggiungere il punto isoelettrico substrato e favorire la deposizione della fase attiva. In seguito, si elimina l'acqua fisioadsorbita sul supporto tramite trattamento termico.

Polimeri	Grado di idrolisi (%)	\bar{M}_n (g/mol)
PEG1	-	200 ^a
PEG2	-	400 ^a
PEG3	-	900 ^a
PEG4	-	2200 ^a
PEG5	-	9300 ^b
PEG6	-	26000 ^b
PVAm1	> 95	32600 ^b
PVAm2	> 95	46500 ^b
PVAm3	> 95	72900 ^b
PVAm4	> 95	107700 ^b
PVA1	99	13000-23000 ^a
PVA2	99	13000-23000 ^a
PVA3	99	31000-50000 ^a
PVA4	99	146000-186000 ^a
PVA7	99	46000-186000 ^a

Tabella 4.10 Caratteristiche degli stabilizzanti impiegati. ^a Peso molecolare medio numerale (\bar{M}_n). ^b Peso molecolare medio viscosimetrico (\bar{M}_v)

I polimeri impiegati come stabilizzanti ed i relativi pesi molecolari sono riportati nella *Tabella 4.10* dove si è evidenziato anche il relativo grado di idrolisi. I campioni di poli-etilenglicole sono prodotti commerciali. I campioni di poli-vinilammina sono stati sintetizzati precedentemente come descritto nel relativo capitolo (3.2). I risultati ottenuti verranno confrontati con i dati emersi da un precedente lavoro di ricerca dove è stato utilizzato alcool poli-vinilico (PVA) come stabilizzante.

4.4.1 Effetto del peso molecolare dello stabilizzante

Nel seguente capitolo verrà discusso l'effetto della variazione del peso molecolare degli stabilizzanti sulle dimensioni delle nanoparticelle di oro. Allo scopo sono state sintetizzate soluzioni colloidali stabilizzate da polimeri a diverso peso molecolare. La correlazione tra la morfologia dei catalizzatori nanostrutturati e le proprietà dei sistemi polimerici è stata eseguita sulla base di misure di spettroscopia UV-vis, DLS e XRD. Le analisi UV-vis sono state eseguite utilizzando la strumentazione descritta nel capitolo 3.4.4.

L'aumento delle dimensioni dei sistemi provoca un *red-shift* del picco di assorbimento. Analizzando la banda plasmonica degli spettri di assorbimento delle soluzioni colloidali è quindi possibile determinare indirettamente l'andamento delle dimensioni delle nanoparticelle al variare del peso molecolare dello stabilizzante.

Le soluzioni colloidali sono state analizzate anche attraverso misure di DLS condotte mediante la strumentazione descritta nel paragrafo 3.4.3. La tecnica si basa sulla determinazione del volume idrodinamico del campione. L'analita essendo un sistema complesso composto dal cluster di oro e dalle macromolecole dello stabilizzante altera la reale misura delle nanoparticelle studiate. Il polimero impiegato avendo una natura idrofila instaura inoltre ponti ad idrogeno tra i suoi gruppi funzionali e le molecole di acqua del solvente, incrementando il volume idrodinamico del campione. La tecnica, quindi, non permette di osservare la reale dimensione del sistema.

Per effettuare un'analisi quantitativa sulla grandezza delle particelle studiate, si sono condotte analisi XRD sui catalizzatori supportati. Applicando l'equazione di Scherrer è possibile determinare le dimensioni dei cristalliti. La tecnica è stata eseguita come indicato nel relativo capitolo (3.4.5).

4.4.2 Effetto del peso molecolare del poli-etilenglicole

Si sono confrontati gli spettri delle nanoparticelle sintetizzate usando PEG a differente peso molecolare (Figura 4.15). Confrontando il campione a peso molecolare minore (PEG1, $\bar{M}_n = 200$ g/mol) con quello a peso maggiore (PEG6, $\bar{M}_v = 26000$ g/mol) si può osservare la presenza di uno *shift* del picco plasmonico. Oltre a questo, il valore di assorbanza generalmente aumenta all'aumentare del peso molecolare del PEG. Tutti i campioni a peso molecolare intermedio ($\bar{M}_n = 900$ g/mol, $\bar{M}_n = 2200$ g/mol, $\bar{M}_v = 9300$ g/mol) possiedono un picco plasmonico a 515 nm. Questo comportamento è probabilmente dovuto alla piccola differenza di peso molecolare degli stabilizzanti impiegati, che risulta non sufficiente per poter apprezzare una variazione delle dimensioni delle nanoparticelle di oro attraverso la spettroscopia UV-visibile. Sulla base dello studio del picco plasmonico è possibile affermare che un aumento del M_n dello stabilizzante corrisponde ad un generale incremento delle dimensioni del sistema

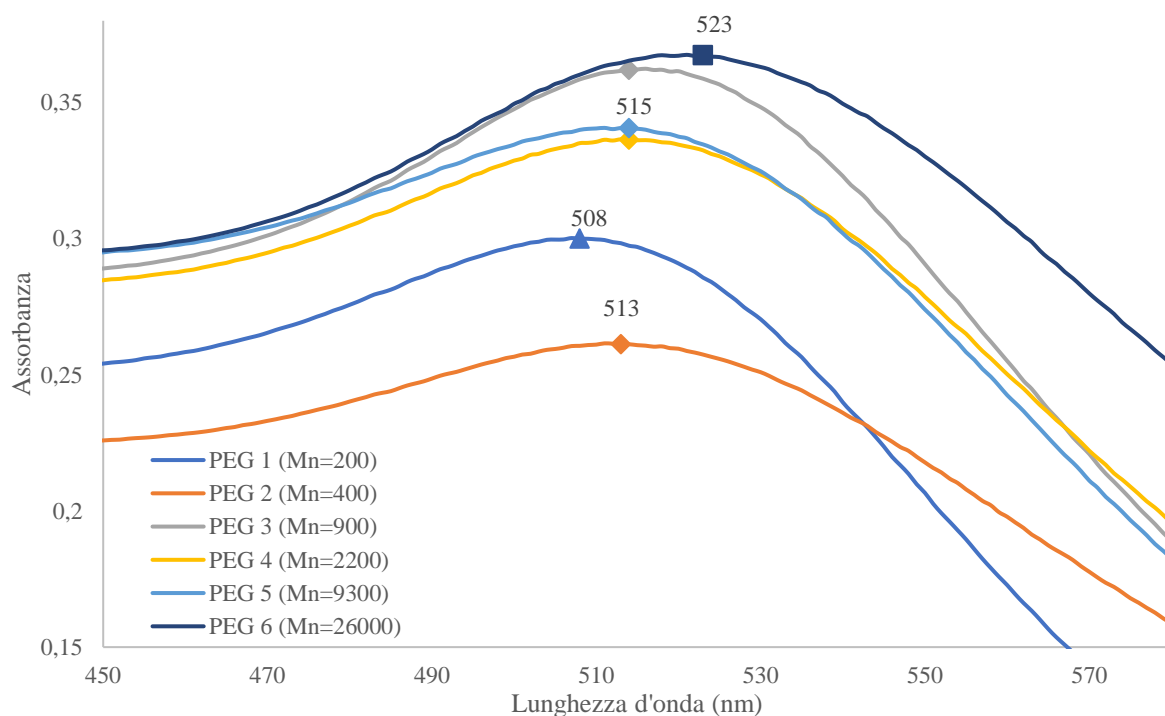


Figura 4.15: Confronto degli spettri di assorbimento relativi al picco plasmonico delle nanoparticelle di oro al variare del peso molecolare del poli-etilenglicole

Al fine di determinare il diametro delle nanoparticelle di oro, le soluzioni colloidali sono state caratterizzate attraverso misure di DLS. I risultati sono riportati nella *Tabella 4.11*.

	\bar{M}_n (g/mol)	d_{DLS} (nm)
PEG 1	200 ^a	6,44
PEG 2	400 ^a	6,99
PEG 3	900 ^a	7,58
PEG 4	2200 ^a	8,28
PEG 5	8900 ^b	9,76
PEG 6	25300 ^b	11,55

Tabella 4.11: Valori del diametro DLS delle nanostrutture sintetizzate con PEG a diverso molecolare.
^a Peso molecolare medio numerale (\bar{M}_n). ^b Peso molecolare medio viscosimetrico (\bar{M}_v)

Dai risultati delle prove è possibile confermare l'andamento osservato nelle analisi spettroscopiche anche nel caso di piccole variazioni di peso molecolare, ovvero che polimeri a peso molecolare maggiore portano alla formazione di *nanocluster* con dimensioni maggiori.

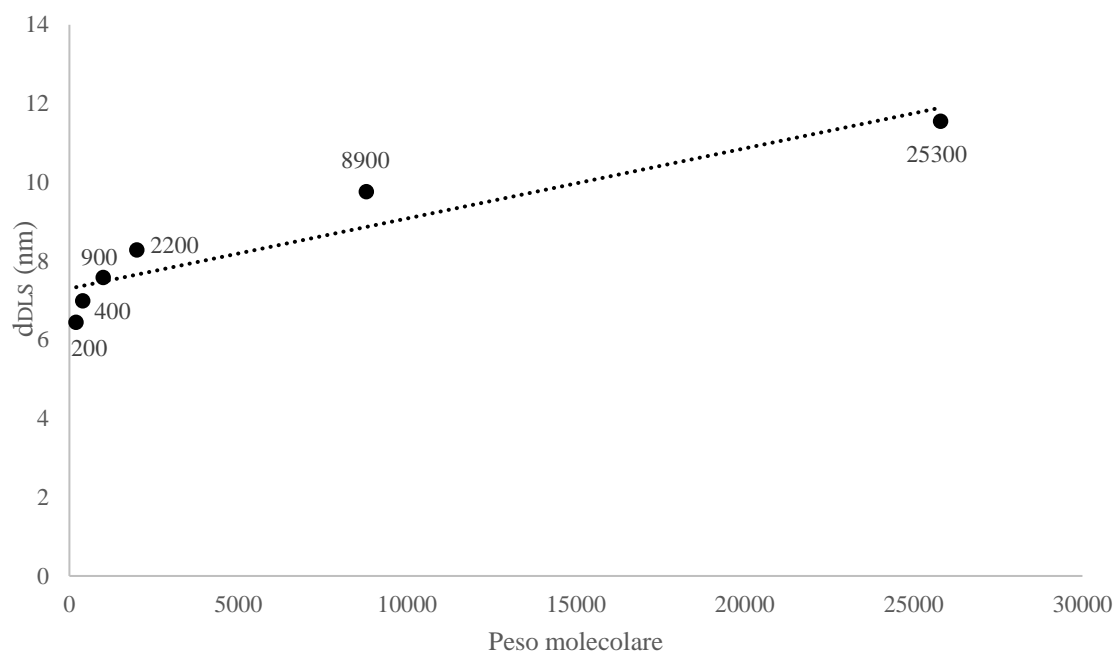


Figura 4.16: Diametro dei nanocluster individuato dalle misure di DLS, in relazione con il peso molecolare dello stabilizzante impiegato

Le nanoparticelle supportate su carbone attivo sono state successivamente studiate mediante diffrazione a raggi X (XRD). Le analisi sono state effettuate sui campioni PEG1, PEG3, PEG5 e PEG6. Tutti i campioni hanno mostrato picchi cristallografici definiti e tramite l'equazione di Scherrer è stato possibile calcolare in maniera affidabile le dimensioni delle nanoparticelle sintetizzate. In *Tabella 4.12* sono riportati i risultati ottenuti.

	\bar{M}_n (g/mol)	d_{XRD} (nm)
PEG1	200 ^a	6,2
PEG3	900 ^a	6,9
PEG5	8900 ^b	7,4
PEG6	25300 ^b	9,5

Tabella 4.12: Diametro delle nanoparticelle sintetizzate utilizzando PEG a diverso peso molecolare determinato attraverso XRD

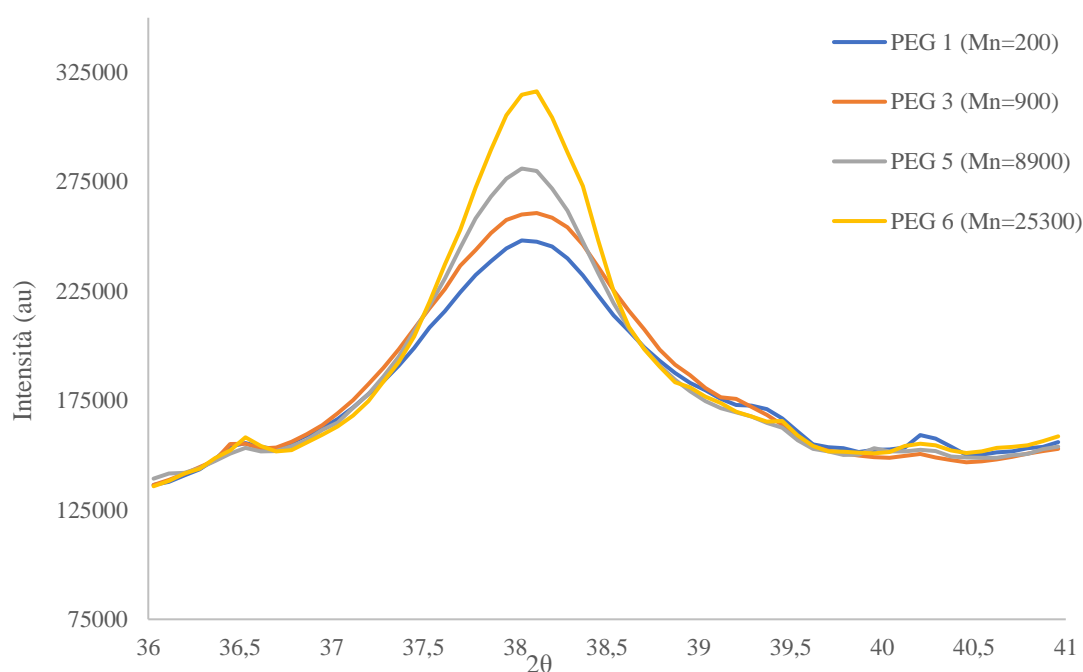


Figura 4.17: Confronto dei diffrattogrammi delle nanoparticelle di oro sintetizzate con PEG a diverso peso molecolare

Analizzando i risultati viene confermato l'andamento ottenuto con le diverse tecniche di caratterizzazione. L'utilizzo del PEO a peso molecolare maggiore ($\bar{M}_v = 25300$ g/mol) ha permesso di ottenere nanoparticelle con un maggiore diametro (9,5 nm). Al contrario usando come stabilizzante del PEG a minore peso molecolare (PEG1, $\bar{M}_n = 200$ g/mol) sono state

sintetizzate nanoparticelle aventi dimensioni di 6,2 nm. A differenza delle analisi di spettroscopia UV-vis, è possibile osservare la variazione delle dimensioni delle nanoparticelle anche per i campioni a peso molecolare intermedio. Infatti i campioni PEG3 ($\bar{M}_n = 900$ g/mol) e PEG5 ($\bar{M}_v = 8900$ g/mol) presentano un diametro delle nanoparticelle rispettivamente di 6,9 e 7,4 nm.

4.4.3 Effetto del peso molecolare della poli-vinilammina

Le soluzioni colloidali sono state caratterizzate mediante misure di spettroscopia UV-Vis. Nei campioni PVAm1 ($\bar{M}_v = 32600$ g/mol), PVAm2 ($\bar{M}_v = 46500$ g/mol), PVAm3 ($\bar{M}_v = 72900$ g/mol), non è visibile la presenza del picco plasmonico. Si può quindi supporre che l'utilizzo di questi stabilizzanti polimerici abbia portato alla formazione di nanoparticelle con dimensioni molto piccole. Il campione PVAm4 ($\bar{M}_v = 107700$ g/mol) è l'unico a presentare un evidente picco plasmonico intorno ai 514 nm.

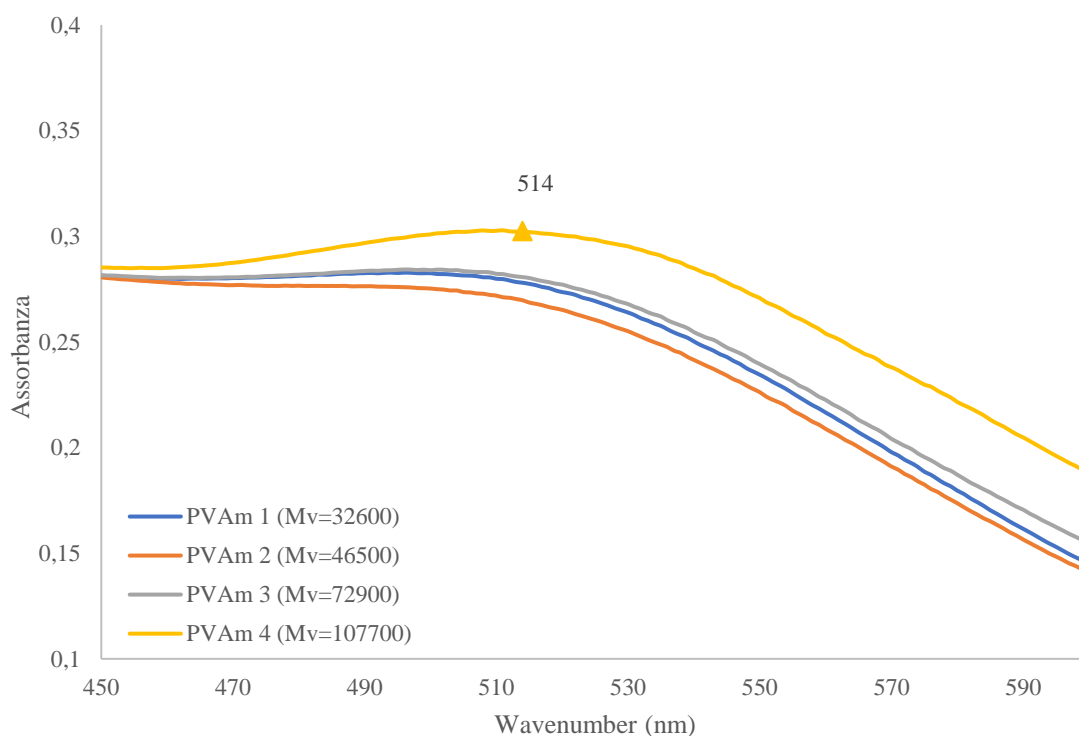


Figura 4.18: Confronto degli spettri di assorbimento relativi al picco plasmonico delle nanoparticelle di oro al variare del peso molecolare della poli-vinilammina

Dal momento che il campione a peso molecolare maggiore è l'unico a presentare un picco plasmonico, si può supporre che l'utilizzo di un polimero a peso molecolare maggiore abbia portato a nanoparticelle di dimensioni maggiori.

Le soluzioni colloidali sono state successivamente analizzate attraverso DLS. I risultati confermano l'andamento ipotizzato attraverso le misure spettroscopiche. Si può osservare che all'aumentare del peso molecolare si verifica un aumento nel diametro delle nanostrutture. La tecnica, come descritto precedentemente, non permette di valutare la reale dimensione dei sistemi studiati a causa delle interazioni tra i gruppi amminici presenti in catena e le molecole di solvente variando il volume idrodinamico del campione. Le misure, quindi, risentono del guscio di solvatazione generato dallo stabilizzante, è comunque possibile individuare una tendenza in linea con i risultati ricavati dalla spettroscopia UV-visibile.

	\bar{M}_v (g/mol)	d_{DLS} (nm)
PVAm1	32600	6,8
PVAm2	46500	9,4
PVAm3	72900	8,7
PVAm4	107700	10,10

Tabella 4.13 Valori del diametro DLS delle nanostrutture sintetizzate con PVAm a diverso peso molecolare

L'analisi quantitativa delle dimensioni delle nanoparticelle supportate è stata effettuata mediante diffrazione a raggi X (XRD). La tecnica è stata descritta nel capitolo 3.4.5. I campioni PVAm1, PVAm2 e PVAm3 che non evidenziavano un picco plasmonico, presentano un segnale spacciato a conferma delle ridotte dimensioni delle nanoparticelle sintetizzate. Il campione denominato PVAm4 presenta un picco cristallografico più intenso, indice delle dimensioni maggiori delle nanoparticelle. Il sistema risulta avere un diametro di 4,6 nm. Confrontando gli spettri è quindi possibile confermare l'andamento osservato nelle precedenti analisi.

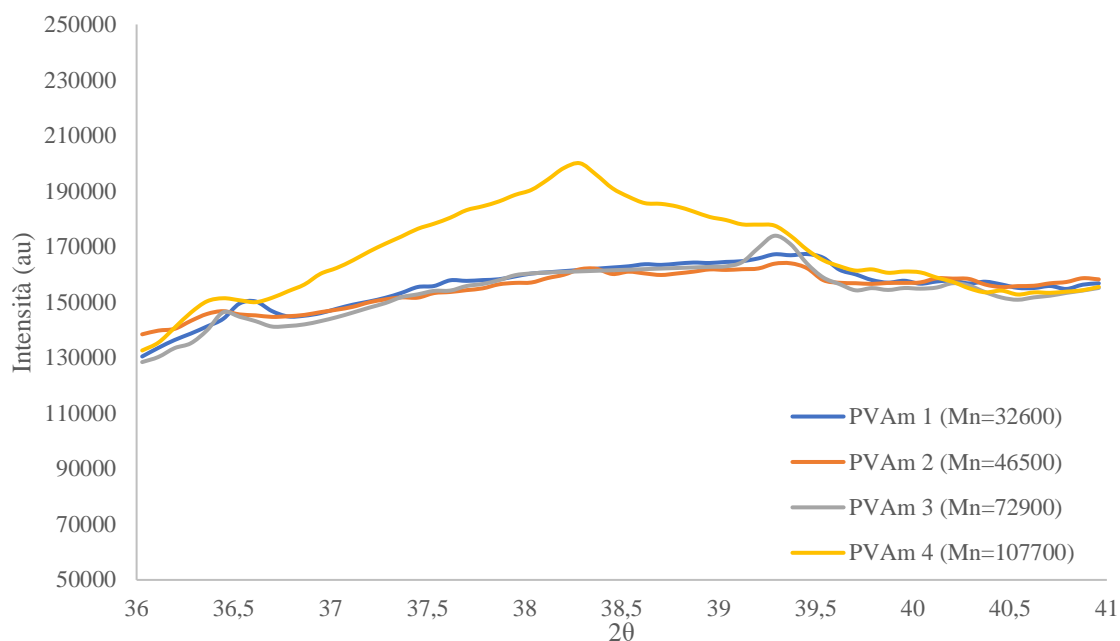


Figura 4.19: Confronto dei diffrattogrammi delle nanoparticelle di oro sintetizzate con PVAm a diverso peso molecolare

4.4.4 Effetto del peso molecolare del Poli-vinilalcol

Sono di seguito riportati i risultati ottenuti nel precedente lavoro di ricerca. Dal confronto degli spettri si è osservato che all'aumentare del peso molecolare il picco plasmonico si sposta verso lunghezze d'onda maggiori. Tale picco nei campioni PVA2 e PVA3 è risultato praticamente assente ad indicare che le nanoparticelle generate erano di dimensioni molto piccole. Al contrario, il campione PVA7 caratterizzato da un peso molecolare maggiore, mostra un picco intorno a 500 nm e incrementando il peso molecolare del polimero (PVA4, $\bar{M}_n = 146000-186000$ g/mol) si è potuto osservare un ulteriore shift fino al valore di 516 nm. Analizzando i risultati è stato possibile confermare qualitativamente che l'utilizzo di polimeri a peso molecolare maggiore porti alla formazione di sistemi a dimensione maggiore.

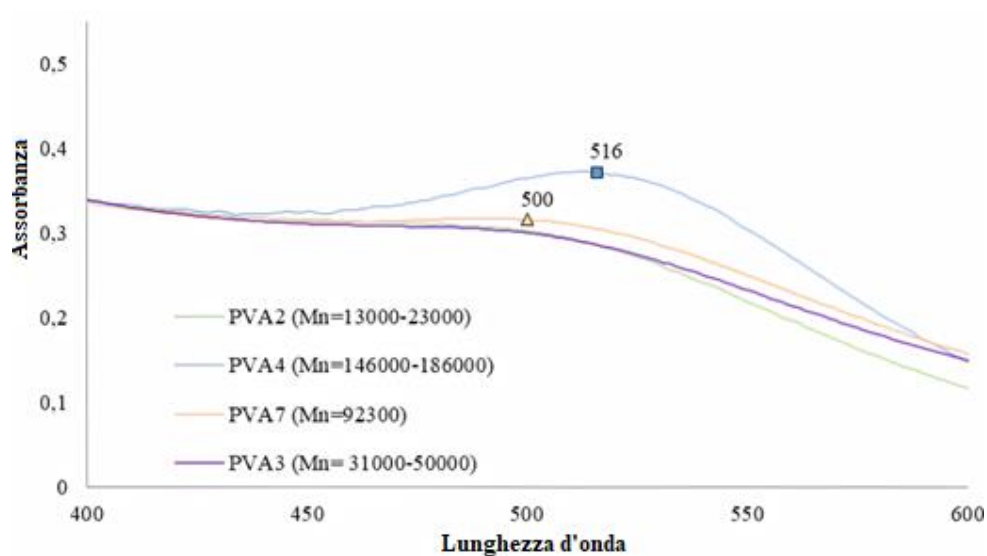


Figura 4.20: Confronto degli spettri di assorbimento relativi al picco plasmonico delle nanoparticelle di oro al variare del peso molecolare dello stabilizzante

Le nanoparticelle sono state analizzate anche mediante misure di DLS. Nella *Tabella 4.14* sono riportati i risultati.

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

Tabella 4.14 Valori del diametro DLS delle nanostrutture sintetizzate con PVA a diverso peso molecolare

L'analisi DLS non ha confermato l'andamento osservato nelle misure spettroscopiche. Come per la poli-vinilammina è possibile che il guscio di solvatazione generato dallo stabilizzante per via della presenza dei gruppi idrofili abbia impedito la valutazione delle reali dimensioni dei sistemi.

Al contrario la tecnica della diffrattometria a raggi X utilizzata sulle nanoparticelle supportate ha confermato quanto osservato attraverso le misure di spettroscopia UV-Vis. I campioni che riportavano un picco plasmonico quasi assente (PVA2 e PVA3) mostrano nel diffrattogramma un segnale particolarmente spanciato, confermando le ridotte dimensioni delle nanoparticelle. Al contrario, i diffrattogrammi relativi ai campioni PVA4 e PVA7, gli unici a presentare picchi di assorbimento nella spettroscopia UV, evidenziano segnali maggiormente intensi, indicando

una maggiore dimensione dei cristalli. Le dimensioni delle nanoparticelle per i due campioni sono risultate rispettivamente pari a 5,9 nm e 4,4 nm.

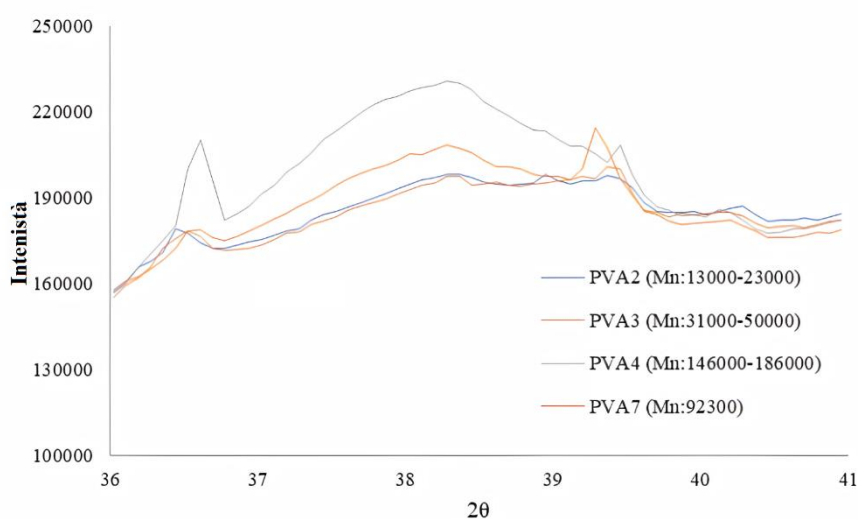


Figura 4.21: Confronto dei diffrattogrammi relativi alle nanoparticelle di oro sintetizzate con PVA a diverso peso molecolare

4.4.5 Confronto dell'effetto del peso molecolare

Dai risultati ottenuti si può osservare che il peso molecolare dello stabilizzante influisce sulle dimensioni delle nanoparticelle di oro sintetizzate. I risultati delle prove di spettrofotometria UV-vis sono concordi per i vari stabilizzanti ed è possibile affermare che all'aumentare del peso molecolare dello stabilizzante si ha un incremento nelle dimensioni delle nanoparticelle sintetizzate. Nelle varie prove, infatti, è stato possibile osservare uno spostamento verso destra del picco plasmonico all'aumentare del peso molecolare dello stabilizzante impiegato. Nelle nanoparticelle sintetizzate utilizzando poli-etilenglicole questo fenomeno è chiaramente visibile attraverso il confronto del picco plasmonico dei campioni a minore e maggiore massa molecolare (rispettivamente PEG1, $\bar{M}_n = 200$ g/mol e PEG6, $\bar{M}_v = 25300$ g/mol).

Le nanoparticelle sintetizzate utilizzando la poli-vinilamina e il poli-vinilalcol come stabilizzante presentano picchi plasmonici quasi assenti per i campioni a basso peso molecolare. Nelle nanoparticelle sintetizzate utilizzando campioni di stabilizzante a peso molecolare maggiore, invece, i picchi plasmonici sono chiaramente definiti.

Le misure DLS hanno invece portato a risultati differenti tra i vari stabilizzanti. Per le nanoparticelle sintetizzate utilizzando PEG i risultati hanno confermato l'andamento osservato

attraverso le analisi spettroscopiche ma al contrario le analisi effettuate sui campioni ottenuti impiegando PVAm e PVA come stabilizzante, hanno portato a risultati non concordi con queste. Si ritiene che questo comportamento sia dovuto all'effetto del guscio di solvatazione data l'elevata quantità di gruppi idrofili presenti nei due sistemi. Si può quindi affermare che la tecnica non è adatta per la caratterizzazione di tutti i sistemi.

Le analisi XRD confermano gli andamenti osservati dalle prove spettroscopiche per tutti gli stabilizzanti impiegati. Nei campioni di poli-etilenglicole si è osservato un progressivo aumento del diametro individuato all'aumentare del peso molecolare. Nelle nanoparticelle stabilizzate da PVA e PVAm, invece, si osservano dei diffrattogrammi spancati per i campioni a basso peso molecolare e picchi definiti all'aumentare del peso molecolare dello stabilizzante. Nella successiva tabella sono riportati i diametri delle nanoparticelle individuati per i vari campioni.

	\bar{M}_n (g/mol)	d_{XRD} (nm)
PEG1	200 ^a	6,2
PEG3	900 ^a	6,9
PEG5	8900 ^b	7,4
PEG6	25300 ^b	9,5
PVAm4	107700 ^b	4,6
PVA7	92300 ^a	4,4
PVA4	146000-186000 ^a	5,9

Tabella 4.15: Dimensione delle nanoparticelle sintetizzate utilizzando PEG, PVAm e PVA a diverso peso molecolare determinate attraverso XRD. ^a Peso molecolare medio numerale (\bar{M}_n). ^b Peso molecolare medio viscosimetrico (\bar{M}_v)

Confrontando i risultati si può osservare che tutti i campioni di PEG, nonostante possiedano pesi molecolari molto inferiori ai campioni di PVAm e PVA, portano alla formazione di catalizzatori di dimensioni maggiori. Dal momento che gli stabilizzanti testati agiscono attraverso effetto elettrosterico è possibile che questo comportamento sia dovuto al minore effetto stabilizzante dato dal PEG. La struttura lineare del PEG privo di sostituenti in catena comporta un minore ingombro sterico rispetto agli altri stabilizzanti, inoltre è possibile che l'assenza di gruppi con doppietti elettronici in catena laterale come il gruppo ossidrilico o

amminico riduca anche l'impatto dell'effetto elettrostatico. La minore stabilizzazione data da questo sistema giustificerebbe le maggiori dimensioni delle nanoparticelle sintetizzate.

Considerando i risultati delle analisi UV-vis e XRD si può affermare che l'aumento di peso molecolare dello stabilizzante porta ad un aumento generalizzato delle dimensioni delle nanoparticelle sintetizzate. Inoltre, dal confronto delle dimensioni individuate dall'analisi XRD si osserva che anche la natura dello stabilizzante influisce sulle dimensioni delle nanoparticelle.

4.5 Studio dell'attività catalitica

L'efficienza dei catalizzatori sintetizzati è stata valutata attraverso la reazione di riduzione del 4-nitrofenolo a 4-amminofenolo. Le reazioni sono state condotte come descritto nel paragrafo 3.5. Nel capitolo seguente sono riportati i dati cinetici ricavati dall'analisi degli spettri di assorbimento acquisiti durante lo studio della reazione, la loro elaborazione è stata effettuata come descritto nel paragrafo 3.5.1.

4.5.1 Effetto del peso molecolare della poli-vinilammina nell'attività catalitica

In *figura 4.22* sono rappresentate le curve cinetiche ottenute dalle reazioni di riduzione del 4-nitrofenolo effettuate utilizzando catalizzatori sintetizzati usando come stabilizzante PVAm completamente idrolizzata ma a differente peso molecolare.

Nella successiva tabella Tab. 4.16 sono riportati i valori delle costanti apparenti e delle conversioni. Dall'analisi dei risultati è possibile osservare come l'attività catalitica non sembri essere influenzata dal peso molecolare dello stabilizzante. Per quanto i campioni PVAm3 e PVAm4 presentino k_{app} inferiori rispetto ai campioni a peso molecolare minore, questi risultati non sono sufficienti per confermare la presenza di una relazione tra l'attività catalitica e il peso molecolare dello stabilizzante.

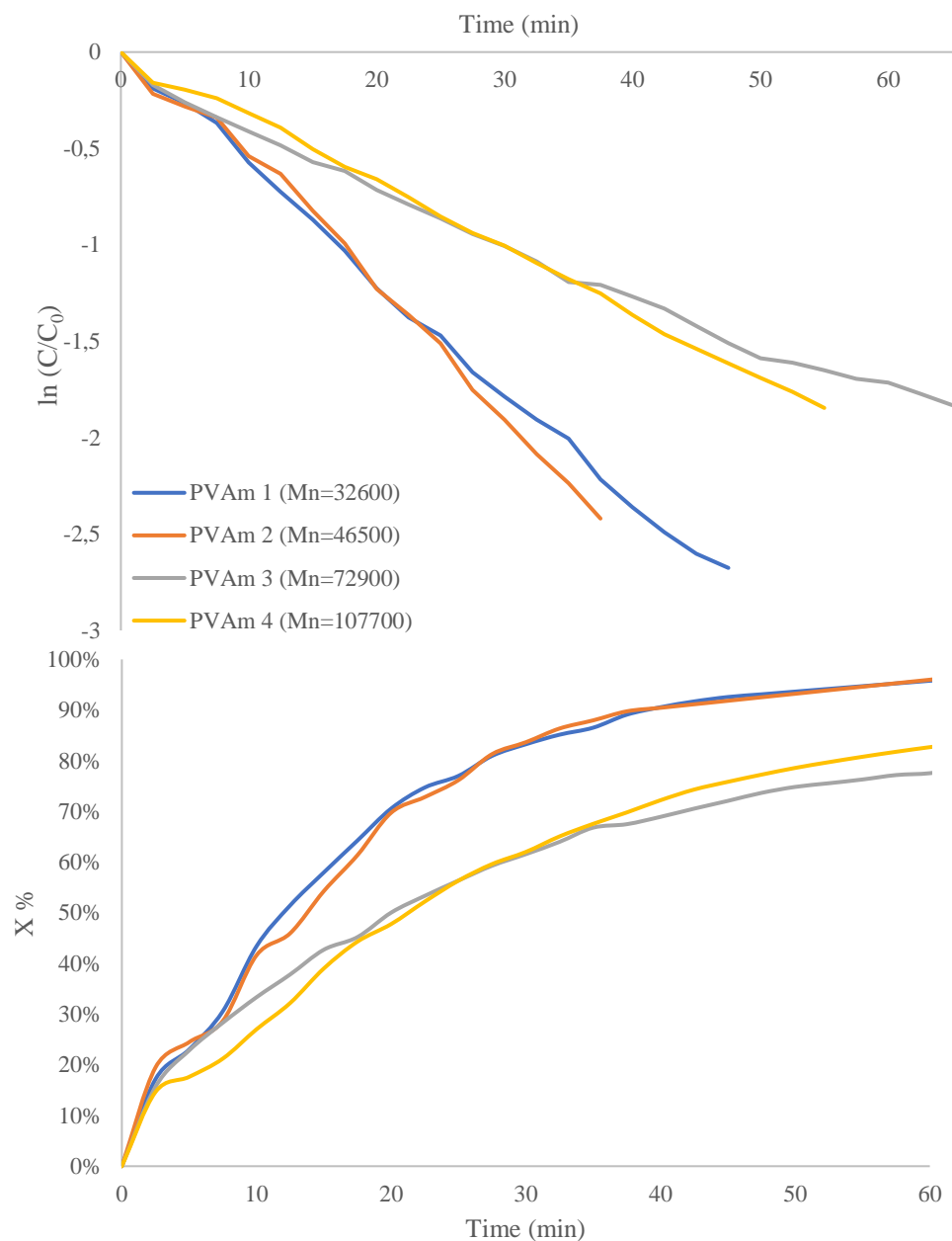


Figura 4.22: Parametri cinetici della reazione di riduzione del 4-nitrofenolo al variare del peso molecolare della PVAm

	\bar{M}_v (g/mol)	k_{app} (min^{-1})	X%
PVAm1	32600	$5,65 \cdot 10^{-2} \pm 7 \cdot 10^{-4}$	96 ± 1
PVAm2	46500	$6 \cdot 10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-2}$	97 ± 6
PVAm3	72900	$3 \cdot 10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-2}$	79 ± 9
PVAm4	107700	$3 \cdot 10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-2}$	83 ± 9

Tabella 4.16: Parametri cinetici della reazione di riduzione del 4-nitrofenolo con catalizzatori sintetizzati usando campioni di PVAm a diverso peso molecolare

In un precedente lavoro, in cui veniva studiato l'effetto del PVA sulle proprietà dei catalizzatori di oro nanostrutturati, è stato osservato che l'attività catalitica nel caso di utilizzo di stabilizzanti ad elevato grado di idrolisi fosse influenzata dall'elevato numero di funzionalità ossidriliche presenti^[79]. Si è ipotizzato di notare il medesimo comportamento anche per le poli-vinilammine, data la presenza dei gruppi amminici sulla catena polimerica. I gruppi amminici, infatti, interagendo tra di loro e con le molecole di solvente, possono schermare la superficie della nanoparticella impedendo al nitrofenolo di raggiungere il sito catalitico. Inoltre, la struttura elettronica del nitrofenolo potrebbe contribuire a limitare la fase di diffusione del reagente dal mezzo di reazione alla superficie del metallo, in quanto i doppietti liberi del nitrogruppo potrebbero generare interazioni repulsive con i gruppi amminici presenti in catena. Per confermare l'ipotesi si è deciso di ridurre il numero di molecole di stabilizzante presenti nel sistema catalitico così da diminuire l'effetto schermante dei gruppi funzionali. Allo scopo sono stati sintetizzati catalizzatori utilizzando un rapporto in peso di Au:PVAm minore di 1:0,65. Si è deciso di utilizzare il campione PVAm1 dal momento che presentava una maggiore attività rispetto agli altri catalizzatori. Nella *Tabella 4.17* sono riportati i parametri cinetici delle reazioni.

	\bar{M}_v (g/mol)	Au:PVAm	k_{app} (min ⁻¹)	X%
PVAm1	32600	1:0,65	$5,65 \cdot 10^{-2} \pm 7 \cdot 10^{-4}$	96 ± 1
PVAm1	32600	1:0,33	$3,4 \cdot 10^{-2} \pm 5 \cdot 10^{-3}$	85 ± 3
PVAm1	326000	1:0,15	$2,6 \cdot 10^{-1} \pm 4 \cdot 10^{-2}$	99 ± 3

Tabella 4.17: Parametri cinetici della reazione di riduzione del 4-nitrofenolo con catalizzatori sintetizzati usando diversi rapporti di Au:PVAm

Il catalizzatore che ha presentato una maggiore attività, è stato quello ottenuto utilizzando un rapporto in peso di Au:PVAm pari a 1:0,15. La reazione raggiunge una conversione del 99% e presenta una costante apparente di un ordine di grandezza superiore rispetto a quelle ottenute utilizzando un rapporto Au:PVAm maggiore. Dall'analisi delle curve cinetiche (*Figura 4.23*) si può confermare la presenza di un effetto schermo dovuto all'elevato grado di idrolisi dello stabilizzante impiegato. Si può osservare infatti che al diminuire del rapporto tra metallo e polimero, l'attività del catalizzatore aumenti sensibilmente.

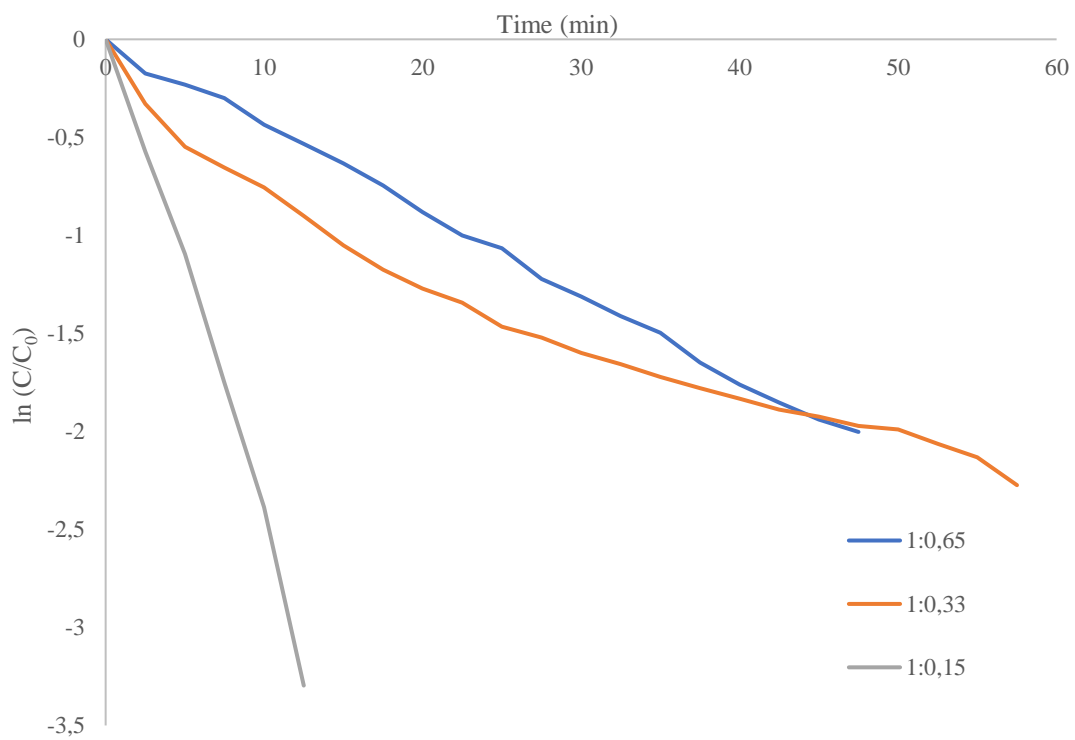


Figura 4.23: Andamenti cinetici della reazione di riduzione del 4-nitrofenolo con catalizzatori sintetizzati usando diversi rapporti di Au:PVAm w/w

4.5.2 Effetto del peso molecolare del poli-etilenglicole nell'attività catalitica

In figura 4.24 sono riportate le curve cinetiche ottenute dalle reazioni di riduzione del 4-nitrofenolo condotte impiegando catalizzatori sintetizzati usando come stabilizzante PEG a differente peso molecolare.

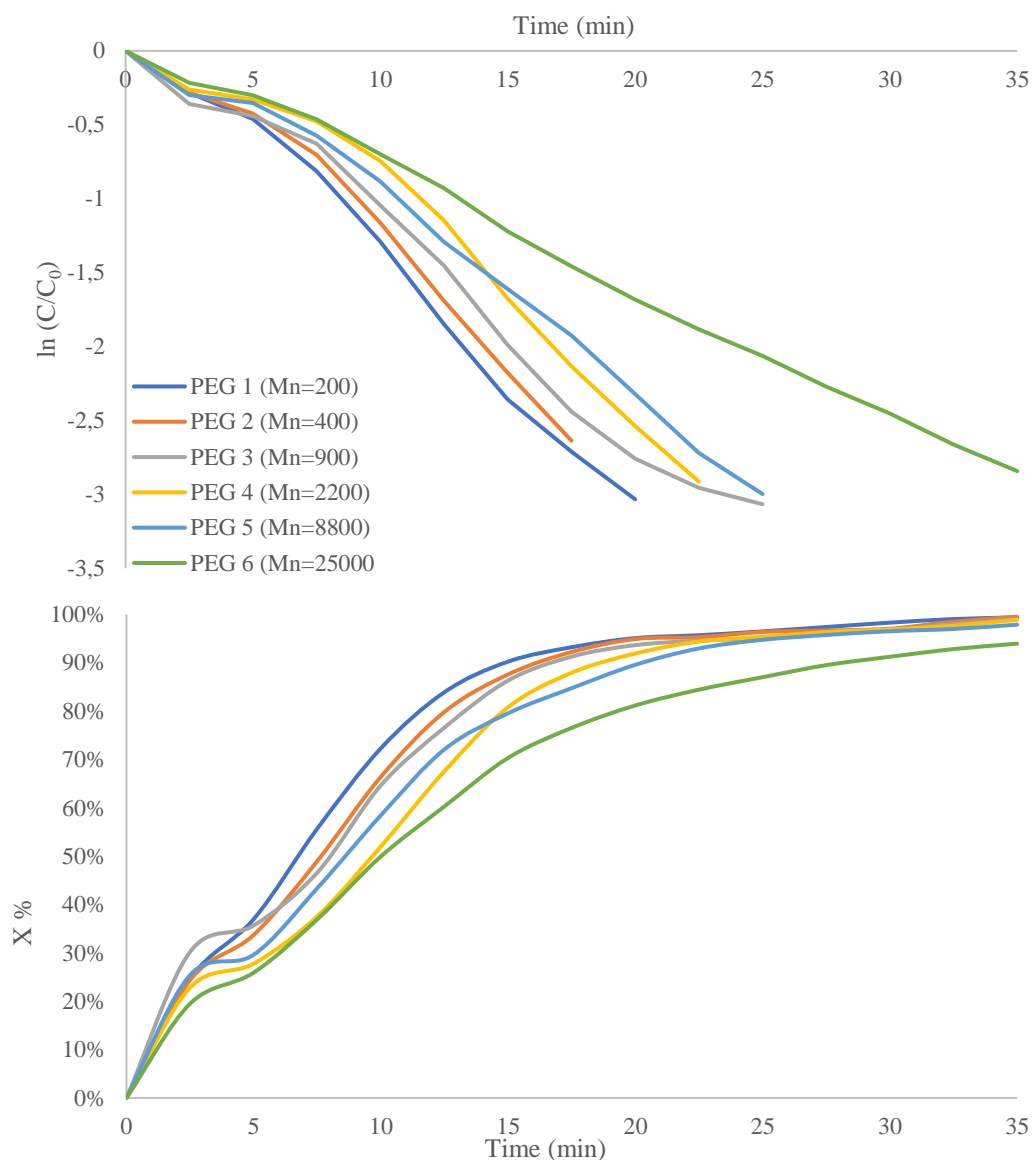


Figura 4.24: Parametri cinetici della reazione di riduzione del 4-nitrofenolo al variare del peso molecolare del PEG

Nella *Tabella 4.18* sono riportati i valori delle conversioni e delle costanti cinetiche apparenti.

	\bar{M}_n (g/mol)	k_{app} (min ⁻¹)	X%
PEG1	200 ^a	$1,6 \cdot 10^{-1} \pm 4 \cdot 10^{-2}$	98 ± 6
PEG2	400 ^a	$1,5 \cdot 10^{-1} \pm 3 \cdot 10^{-2}$	97 ± 4
PEG3	900 ^a	$1,3 \cdot 10^{-1} \pm 2 \cdot 10^{-2}$	97 ± 3
PEG4	2200 ^a	$1,3 \cdot 10^{-1} \pm 1 \cdot 10^{-2}$	97 ± 1
PEG5	9300 ^b	$1,2 \cdot 10^{-1} \pm 1 \cdot 10^{-2}$	97 ± 1
PEG6	26000 ^b	$8,44 \cdot 10^{-2} \pm 9 \cdot 10^{-3}$	93 ± 3

Tabella 4.18: Parametri cinetici della reazione di riduzione del 4-nitrofenolo con catalizzatori sintetizzati usando PEG a diverso peso molecolare. ^a Peso molecolare medio numerale (\bar{M}_n). ^b Peso molecolare medio viscosimetrico (\bar{M}_v)

Analizzando i risultati si può osservare che l'attività catalitica diminuisce all'aumentare del peso molecolare dello stabilizzante. Il campione nominato PEG6 ($\bar{M}_n = 26000$ g/mol) presenta infatti una costante cinetica apparente di un ordine di grandezza inferiore rispetto ai catalizzatori sintetizzati utilizzando stabilizzanti polimerici con pesi molecolari minori. Si può quindi supporre che i pesi molecolari degli stabilizzanti polimerici influiscano sulla attività delle nanoparticelle in termini di disponibilità di accesso dei siti attivi del catalizzatore e di influenza sui fenomeni diffusivi del reagente verso la superficie del materiale.

Dai risultati si osserva che l'attività di questi sistemi risulta maggiore rispetto a quelli ottenuti utilizzando poli-vinilammina come stabilizzante. Le ragioni alla base di questo comportamento possono essere differenti: i campioni di PEG utilizzati hanno masse molecolari molto inferiori rispetto ai sistemi polimerici utilizzati nella sintesi dei precedenti catalizzatori oppure la differente struttura del PEG comporta una minore repulsione nei confronti del 4-NP. Le catene più corte, avendo un minor ingombro sterico potrebbero aver favorito la diffusione del 4-nitrofenolo sulla superficie della nanoparticella.

La differente struttura del poli-etilenglicole potrebbe comportare una minore repulsione elettronica nei confronti del nitrogruppo. Il poli-etilenglicole, infatti, ha una struttura lineare priva di gruppi funzionali in catena laterale. Le molecole di 4-nitrofenolo potrebbero quindi essere in grado di avvicinarsi più efficacemente alla superficie del catalizzatore senza incorrere in interazioni deboli con le funzionalità della macromolecola.

Per valutare l'effetto dato dalle repulsioni elettroniche e per studiare l'influenza data dalla quantità di polimero sull'attività catalitica dei materiali sintetizzati, sono stati preparati dei catalizzatori utilizzando una minore quantità di stabilizzante. Si è utilizzato il campione PEG1 dal momento che presentava la maggiore attività tra i vari catalizzatori e si sono utilizzati rapporti in peso Au:PEG minori di 1:0,65. Nella successiva tabella sono riportati i parametri cinetici delle reazioni.

	\bar{M}_n (g/mol)	Au:PEG	k_{app} (min^{-1})	X%
PEG1	200	1:0,65	$1,6 \cdot 10^{-1} \pm 4 \cdot 10^{-2}$	99 ± 6
PEG1	200	1:0,33	$1,8 \cdot 10^{-1} \pm 3 \cdot 10^{-2}$	99 ± 3
PEG1	200	1:0,15	$1,9 \cdot 10^{-1} \pm 2 \cdot 10^{-2}$	99 ± 1

Tabella 4.19: Parametri cinetici della reazione di riduzione del 4-nitrofenolo con catalizzatori sintetizzati usando diversi rapporti di Au:PEG w/w

Rispetto alle prove condotte variando il rapporto tra l'oro e la poli-vinilammina, non si osservano notevoli differenze nell'attività dei catalizzatori. Le costanti rimangono dello stesso ordine di grandezza anche se è comunque possibile notare un lieve aumento della costante cinetica apparente della reazione al diminuire del rapporto in peso Au:polimero.

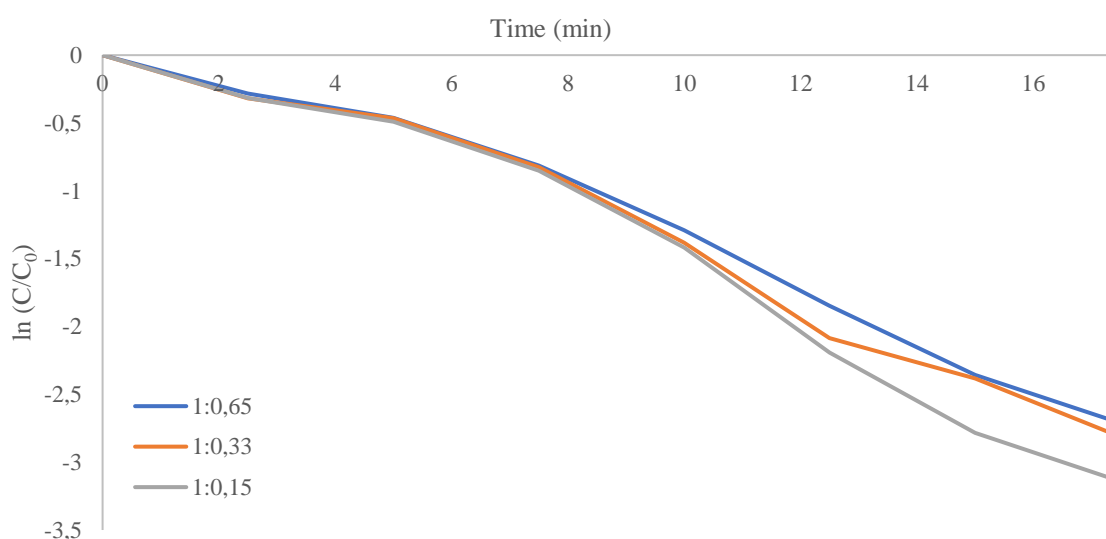


Figura 4.25: Andamenti cinetici della reazione di riduzione del 4-nitrofenolo con catalizzatori sintetizzati usando diversi rapporti di Au:PEG

4.5.3 Effetto del peso molecolare del poli-vinilalcol nell'attività catalitica

Nel precedente lavoro di ricerca si è studiata l'attività di catalizzatori sintetizzati utilizzando PVA completamente idrolizzato a differente peso molecolare. Nella *Tabella 4.20* sono riportati i risultati cinetici ottenuti dallo studio dei sistemi catalitici testati nella reazione di riduzione del 4-nitrofenolo.

	\bar{M}_n (g/mol)	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 4.20: Parametri cinetici della reazione di riduzione del 4-nitrofenolo al variare del peso molecolare del PVA

Si è osservato che indipendentemente dal peso molecolare dello stabilizzante polimerico, tutte le reazioni presentano una bassa costante cinetica e valori di conversione inferiori al 25. Nello studio si è ipotizzato che questo comportamento fosse dovuto all'elevata quantità di gruppi ossidrilici sulla catena. Per validare la teoria si sono sintetizzati catalizzatori utilizzando un rapporto Au:polimero differente. Allo scopo è stato utilizzato il PVA2 con un rapporto Au:PVA minore dei 1:0,65. Nella *Tabella 4.21* sono riportati i risultati.

	\bar{M}_n (g/mol)	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 4.21: Parametri cinetici della reazione di riduzione del 4-nitrofenolo con catalizzatori sintetizzati usando diversi rapporti di Au:PVA w/w

Il catalizzatore che ha presentato una maggiore attività è stato quello ottenuto utilizzando un rapporto Au:PVA di 1:0,15. La reazione ha raggiunto una conversione maggiore del 60 % e ha presentato una costante apparente di un ordine di grandezza superiore rispetto a quelle ottenute utilizzando rapporti Au:PVA maggiori. Questo ha permesso di confermare la presenza di un effetto schermo dovuto all'elevato grado di funzionalizzazione dello stabilizzante impiegato.

4.5.4 Confronto dell'effetto del peso molecolare dello stabilizzante nell'attività catalitica

Nella successiva tabella sono riassunti i parametri cinetici delle reazioni di riduzione del 4-nitrofenolo a 4-amminofenolo effettuate utilizzando catalizzatori a base di nanoparticelle di oro sintetizzate con un rapporto Au:polimero di 1:0,65.

Confrontando i risultati si può osservare che i catalizzatori sintetizzati utilizzando PEG come stabilizzante presentano un'attività catalitica maggiore rispetto a quelli preparati utilizzando gli altri stabilizzanti polimerici. Le costanti cinetiche apparenti sono infatti di un ordine di grandezza superiore. La maggiore attività può essere dovuta alla minore repulsione elettronica e sterica che il poli-etilenglicole esercita nei confronti del 4-nitrofenolo. Questo è dovuto all'assenza di funzionalità in catena laterale che posseggono doppietti liberi in grado di interagire con le molecole di nitrofenolo, limitando i fenomeni diffusivi del reagente dall'ambiente di reazione alla superficie della nanoparticella. Anche i minori pesi molecolari dei campioni di PEG utilizzati rispetto a quelli degli altri stabilizzanti polimerici potrebbero aver influenzato l'attività di questi catalizzatori. Catene polimeriche più lunghe, pur garantendo un maggior effetto stabilizzante legato a fattori entropici come descritto nel capitolo 1.2.2, ricoprono maggiormente la superficie della nanoparticella rallentando il meccanismo diffusivo e impedendo al nitrofenolo di raggiungere efficacemente il sito catalitico. A sostegno di questa teoria si può osservare la progressiva diminuzione della costante cinetica apparente all'aumentare del peso molecolare del poli-etilenglicole.

Si può quindi supporre che il peso molecolare dello stabilizzante influisca sulla attività dei catalizzatori e che all'aumentare del peso molecolare dello stabilizzante si verifichi una diminuzione dell'attività del catalizzatore. Questo andamento però non è visibile per i catalizzatori sintetizzati utilizzando PVA e PVAm come stabilizzante e le loro reazioni

presentano costanti cinetiche apparenti dello stesso ordine di grandezza. Questo comportamento potrebbe essere dovuto all'effetto schermante dato dall'elevato grado di idrolisi degli stabilizzanti. L'influenza di questo fenomeno sull'attività del catalizzatore potrebbe essere maggiore dell'effetto dato dal peso molecolare dello stabilizzante. Pertanto, l'aumento di peso molecolare potrebbe non essere sufficiente per influenzare in modo significativo le proprietà catalitiche dei materiali.

Polimero	Grado di idrolisi (%)	\bar{M}_n (g/mol)	k_{app} (min^{-1})	X%
PVAm1	> 95	32600 ^b	$5,65 \cdot 10^{-2} \pm 7 \cdot 10^{-4}$	96 ± 1
PVAm2	> 95	46500 ^b	$6 \cdot 10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-2}$	97 ± 6
PVAm3	> 95	72900 ^b	$3 \cdot 10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-2}$	79 ± 9
PVAm4	> 95	107700 ^b	$3 \cdot 10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-2}$	83 ± 9
PEG1	-	200 ^a	$1,6 \cdot 10^{-1} \pm 4 \cdot 10^{-2}$	98 ± 6
PEG2	-	400 ^a	$1,5 \cdot 10^{-1} \pm 3 \cdot 10^{-2}$	97 ± 4
PEG3	-	900 ^a	$1,3 \cdot 10^{-1} \pm 2 \cdot 10^{-2}$	97 ± 3
PEG4	-	2200 ^a	$1,3 \cdot 10^{-1} \pm 1 \cdot 10^{-2}$	97 ± 1
PEG5	-	9300 ^b	$1,2 \cdot 10^{-1} \pm 1 \cdot 10^{-2}$	97 ± 1
PEG6	-	26000 ^b	$8,4 \cdot 10^{-2} \pm 9 \cdot 10^{-3}$	93 ± 3
PVA2	99	13000-23000 ^a	$3,1 \cdot 10^{-3} \pm 8 \cdot 10^{-4}$	14 ± 1
PVA3	99	31000-50000 ^a	$3,7 \cdot 10^{-3} \pm 4 \cdot 10^{-4}$	24 ± 1
PVA4	99	146000-186000 ^a	$2,4 \cdot 10^{-3} \pm 3 \cdot 10^{-4}$	22 ± 1
PVA7	99	46000-186000 ^a	$1,8 \cdot 10^{-3} \pm 4 \cdot 10^{-4}$	20 ± 1

Tabella 4.22: Parametri cinetici delle reazioni di riduzione del 4-nitrofenolo con catalizzatori sintetizzati usando stabilizzanti polimerici a differente peso molecolare e rapporto Au:polimero di 1:0,65 w/w. ^a Peso molecolare medio numerale (\bar{M}_n). ^b Peso molecolare medio viscosimetrico (\bar{M}_v).

Analizzando i parametri cinetici delle reazioni si può osservare che i catalizzatori sintetizzati utilizzando PVAm come stabilizzante presentano una maggiore attività rispetto a quelli sintetizzati utilizzando il PVA. Le costanti apparenti delle reazioni, infatti, sono di almeno un ordine di grandezza superiore e le reazioni raggiungono valori di conversione anche superiori al 90%. La maggiore attività catalitica di questi sistemi può essere dovuta alla presenza dei gruppi amminici legati alla catena polimerica. Questi gruppi funzionali, infatti, potrebbero

incrementare la densità di carica superficiale della nanoparticella tramite meccanismi di *electron transfer*. Grazie alla presenza del doppietto elettronico non condiviso sull'atomo di azoto i gruppi amminici interagiscono con la superficie della nanoparticella attraverso la formazione di un legame di coordinazione. Il meccanismo di *electron transfer* dovuto alla condivisione del doppietto porta ad incrementare la densità elettronica superficiale delle nanoparticelle. La maggiore densità di carica incrementa l'affinità tra le specie metallo-H favorendo l'adsorbimento degli idruri che si formano dalla decomposizione del sodio boroidruro. Inoltre, la maggiore carica elettronica incrementa le interazioni con il nitrofenolo facilitandone il fisioadsorbimento. Di conseguenza tramite il meccanismo dell'*electron transfer* si accelera il trasferimento di elettroni dal donatore (BH_4^-) all'accettore (4-nitrofenolo) incrementando l'attività del sistema^[69]. Il gruppo ossidrilico presente sul poli-vinilalcol, invece, è meno elettrone-donatore del gruppo amminico e la sua interazione con la superficie della nanoparticella porta alla formazione di un legame di coordinazione parzialmente polarizzato. La maggiore elettronegatività dell'ossigeno rispetto all'azoto fa sì che gli elettroni siano maggiormente attratti dall'atomo di ossigeno. Quindi la presenza del gruppo ossidrilico nello stabilizzante non promuove efficacemente un aumento di densità elettronica sulla superficie della nanoparticella e di conseguenza non si osserva un incremento dell'attività del catalizzatore.

Confrontando i parametri cinetici si è osservato che il catalizzatore preparato utilizzando PVAm come stabilizzante con un rapporto Au:polimero di 1:0,15 presenta le migliori caratteristiche dal punto di vista catalitico (k_{app} : $0,26 \text{ min}^{-1}$). Si suppone che la maggiore attività catalitica sia dovuta alla minore quantità di gruppi funzionali che riduce l'effetto schermo nei confronti delle molecole di nitrofenolo e al fenomeno dell'*electron transfer* dei gruppi amminici che aumenta la densità elettronica della nanoparticella favorendo il meccanismo reazione.

5 Conclusioni

Nel corso di questo lavoro si è studiato l'effetto degli stabilizzanti polimerici sulle dimensioni e sull'attività di catalizzatori nanostrutturati a base di nanoparticelle di oro supportate su carbone attivo (AuNPs/AC). Nell'attività di ricerca sono stati utilizzati come stabilizzanti poli-etilenglicole e poli-vinilammina a diverso peso molecolare.

La poli-vinilammina è stata ottenuta attraverso l'idrolisi basica della poli-N-vinil-formammide, a sua volta sintetizzata mediante polimerizzazione della N-vinilformammide. Per modulare il peso molecolare si sono sfruttati i fenomeni di trasferimento di catena dati dal solvente di reazione. I risultati sono stati confrontati con i dati emersi da una precedente attività di ricerca dove è stato utilizzato poli-vinilalcol a diverso peso molecolare come stabilizzante nella sintesi di catalizzatori nanostrutturati.

Dai dati ottenuti si è potuto osservare che la lunghezza della catena polimerica influisce sulle dimensioni delle nanoparticelle. I risultati delle analisi UV-vis e XRD hanno evidenziato che l'aumento di peso molecolare dello stabilizzante porta ad un aumento delle dimensioni delle nanoparticelle sintetizzate. Questo effetto è stato visibile per tutti gli stabilizzanti polimerici studiati (PEG, PVA e PVAm).

Dai risultati delle analisi XRD si è osservato che anche la natura dello stabilizzante influisce sulle dimensioni delle nanoparticelle. Tutti i campioni di PEG utilizzati, nonostante i pesi molecolari inferiori rispetto al PVA e alla PVAm, hanno portato alla formazione di nanoparticelle di dimensioni maggiori. Probabilmente questo comportamento è dovuto alla differente struttura della macromolecola, l'assenza di gruppi laterali probabilmente influisce sulla sua capacità di stabilizzazione in termini di contributi entropici.

Successivamente si è studiata l'attività catalitica dei materiali preparati utilizzando la reazione modello di riduzione del 4-nitrofenolo a 4-amminofenolo. Inizialmente si sono studiati i catalizzatori preparati con un rapporto in massa Au:polimero di 1:0,65. Dai risultati catalitici si è osservato che nel caso del poli-etilenglicole il peso molecolare influenza l'attività del catalizzatore. Si è infatti osservata una progressiva diminuzione nella costante cinetica apparente delle reazioni di riduzione all'aumentare del peso molecolare del polimero. Questo andamento non è visibile per i catalizzatori sintetizzati utilizzando PVA e PVAm come stabilizzante. Si ipotizza che questo sia dovuto all'effetto schermante dovuto all'elevato grado

di idrolisi degli stabilizzanti. È possibile che il peso molecolare dello stabilizzante abbia un minore contributo sull'attività dei catalizzatori rispetto dall'effetto schermante dovuto ai gruppi funzionali. Per valutare la veridicità di questa ipotesi occorrerebbe effettuare ulteriori studi valutando l'attività di catalizzatori sintetizzati utilizzando campioni polimerici a diverso peso molecolare e differente grado di idrolisi.

Nel corso dell'attività di ricerca si è anche deciso di ridurre il rapporto in massa Au:polimero per valutare l'effetto dato dalle repulsioni elettroniche dei gruppi funzionali e per studiare l'influenza data dalla quantità di polimero sull'attività catalitica. I catalizzatori sintetizzati utilizzando PVA e PVAm hanno mostrato un netto aumento dell'attività catalitica quando si è utilizzata la minima quantità di stabilizzante (rapporto Au:polimero di 1:0,15). Questo incremento di attività conferma la presenza di un effetto schermante dovuto all'elevato numero di gruppi funzionali presenti sulla molecola di stabilizzante. Diminuendo il rapporto Au:polimero si ha una diminuzione delle molecole di stabilizzante e di conseguenza una diminuzione dell'effetto schermante. A conferma di questa teoria vi è lo scarso aumento di attività al diminuire del rapporto Au:polimero osservato per i catalizzatori sintetizzati utilizzando PEG come stabilizzante. Il PEG probabilmente esercita un minore effetto schermante nei confronti delle molecole di nitrofenolo rispetto agli altri stabilizzanti studiati, con la conseguenza che una diminuzione della concentrazione delle molecole di stabilizzante non determina un incremento di attività del catalizzatore.

Si è osservato che il catalizzatore che presenta le migliori caratteristiche dal punto di vista catalitico è quello sintetizzato utilizzando PVAm1 ($\bar{M}_v = 32600 \text{ g/mol}$) con un rapporto di 1:0,15 ($K_{app}: 0,26 \text{ min}^{-1}$). Si ipotizza che la maggiore attività sia connessa all'effetto *electron transfer* dei gruppi amminici. Il maggior effetto elettron-donatore dei gruppi amminici porta alla formazione di un legame di coordinazione che incrementa la densità di carica superficiale delle nanoparticelle. Questa maggiore carica superficiale favorisce l'adsorbimento dei reagenti incrementando l'attività catalitica del sistema.

Dai risultati ottenuti si può affermare che le proprietà dei catalizzatori nanostrutturati sono influenzate dalle caratteristiche degli stabilizzanti come il peso molecolare, la presenza di determinati gruppi funzionali ed il grado di funzionalizzazione della macromolecola.

Osservando i parametri cinetici del catalizzatore ottenuto utilizzando PVAm si è anche visto che i gruppi amminici sulla macromolecola sono in grado di migliorare le proprietà dei

catalizzatori nanostrutturati incrementandone l'attività catalitica rispetto a quelli ottenuti da PVA.

Si è quindi dimostrato che è possibile modulare le caratteristiche dei catalizzatori e superare le problematiche connesse alla complessità della sintesi di nanoparticelle, agendo sulle proprietà e sulla natura dei polimeri utilizzati come stabilizzanti. Lo sviluppo di queste strategie è favorito dalla elevata versatilità dei polimeri che potrà essere sfruttata per modellare le caratteristiche dei catalizzatori ed ottenere materiali maggiormente performanti.

Bibliografia

- [1] M. N. Florian J. Heiligtag, «The fascinating world of nanoparticle research,» in *Materials Today*, 2013, pp. Pages 262-271.
- [2] R. Feynman, «There's plenty of room at the bottom: An invitation to enter a new field,» in *Engineering and Science*, n. 23, 1959, pp. 22-35.
- [3] K. Drexler, «Molecular engineering: An approach to the development of general capabilities for molecular manipulation,» *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, pp. 5275-5278, 1981.
- [4] N. Toniguchi, «On the Basic Concept of 'Nano-Technology',» in *Proceedings of the International Conference on Production Engineering*, Tokyo, 1974.
- [5] «Official Journal of the European Union, L 275,» p. Volume 54, 20 October 2011.
- [6] P. Christian, F. V. d. Kammer, M. Baalousha e T. Hofmann, «Nanoparticles: structure, properties, preparation and behaviour in environmental media,» *Ecotoxicology*, n. 17, pp. 326-343, 2008.
- [7] A. Yoffe, «Low-dimensional systems: quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems,» in *Advances in Physics*, Volume 42, Issue 2, 1993, pp. 173-262.
- [8] 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*, vol. 53, n. 22, pp. 2173-2176, 26 November 1984.
- [9] V. D. 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,» *Z Phys D - Atoms, Molecules and Clusters*, vol. 12, p. 587-590, 1989.
- [10] A. Sandell, J. Libuda, P. Bruhwiler, S. Andersson, A. Maxwell, M. Baumer, N. Martensson e H. J. Freund, «Electron Spectroscopy Studies of Small Deposited Metal Particle,» *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, n. 76, pp. 301-306, 1995.
- [11] J. L. Gardea-Torresdey, E. Gomez, J. R. Peralta-Videa, J. G. Parsons, H. Troiani e M. J.-Y. Jose-Yacaman, «Alfalfa Sprouts: A Natural Source for the Synthesis of Silver Nanoparticles,» *Langmuir*, vol. 19, n. 4, p. 1357-1361, 2003.
- [12] T. Bashir e M. Z. Qureshi, «Phytosynthesis of silver nanoparticles using *E. Camaldulensis* leaf extract and their characterization,» *Journal of the Chilean Chemical Society*, vol. 60, n. 1, pp. 2861-2863, 2015.

- [13] M. Vert, Y. Doi, K. Hellwich, M. Hess, P. Hodge, P. Kubisa, M. Rinaudo e F. Schué, «Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012),» *Pure and Applied Chemistry*, vol. 84, n. 2, pp. 377-410, 2012.
- [14] J. Jeevanandam, A. Barhoum, S. C. Y., A. Dufresne e K. D. M., «Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations,» *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 9, p. 1050–1074, 2018.
- [15] C. Noguez, «Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment,» *The Journal of Physical Chemistry C.*, vol. 111, n. 10, p. 3806–3819, 2007.
- [16] K. Kelly, E. Coronado, L. Zhao e G. Schatz, «The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, n. 3, p. 668–677, 2003.
- [17] C. Bohren e D. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*, Wiley, 1998.
- [18] B. Derjaguin e L. Landau, «Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes,» *Progress in Surface Science*, vol. 43, n. 1-4, pp. 30-59, 1993.
- [19] E. J. W. Verwey, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids: The Interaction of Sol Particles Having an Electric Double Layer*, Elsevier Publishing Company, 1948.
- [20] J. Adair, E. Suvaci e J. Sindel, «Surface and Colloid Chemistry,» in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, K.H. Jürgen Buschow; Robert W. Cahn; Merton C. Flemings; Bernhard Ilshner; Edward J. Kramer; Subhash Mahajan; Patrick Veysseyre, 2001, pp. 1-10.
- [21] D. F. Evans e H. Wennerström, «The colloidal domain: Where physics, chemistry, biology, and technology meet,» *Advanced Materials*, vol. 8, n. 3, 1996.
- [22] C. D. D. Souza, B. R. Nogueira e M. E. C. Rostelato, «Review of the methodologies used in the synthesis gold nanoparticles by chemical reduction,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 798, pp. 714-740, 2019.
- [23] «Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid–Liquid system,» *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pp. 801-802, 1994.
- [24] N. R. Jana, L. Gearheart e C. J. Murphy, «Seeding Growth for Size Control of 5–40 nm Diameter Gold Nanoparticles,» *Langmuir*, vol. 17, n. 22, p. 6782–6786, 2001.
- [25] K. S. Siddiqi e A. Husen, «Recent advances in plant-mediated engineered gold nanoparticles and their application in biological system,» *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, vol. 40, pp. 10-23, 2017.

- [26] L. Delannoy, N. E. Hassan, A. Musi, N. N. L. 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*, vol. 110, n. 45, p. 22471–22478, 2006.
- [27] A. Villa, D. Wang, G. M. Veith, F. Vindigni e L. Prati, «Sol immobilization technique: a delicate balance between activity, selectivity and stability of gold catalysts,» *Catal. Sci. Technol.*, vol. 3, pp. 3036-3041, 2013.
- [28] H. Masatake, K. Tetsuhiko, S. Hiroshi e Y. Nobumasa, «Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0 °C,» *Chemistry Letters*, vol. 16, n. 2, pp. 405-408, 1987.
- [29] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi e S. Iijima, «Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide,» *Journal of Catalysis*, vol. 115, n. 2, pp. 301-309, 1989.
- [30] M. Haruta, «Size- and support-dependency in the catalysis of gold,» *Catalysis Today*, vol. 36, n. 1, pp. 153-166, 1997.
- [31] D. T. Thompson, «Using gold nanoparticles for catalysis,» *Nano Today*, vol. 2, n. 4, pp. 40-43, 2007.
- [32] A. C. Gluhoi, J. W. Bakker e B. E. Nieuwenhuys, «Gold, still a surprising catalyst: Selective hydrogenation of acetylene to ethylene,» *Catalysis Today*, vol. 154, n. 1-2, pp. 13-20, 2010.
- [33] R. Raliya, D. Saha, T. Chadha, B. Raman e P. Biswas, «Non-invasive aerosol delivery and transport of gold nanoparticles to the brain,» *Scientific reports*, vol. 7, n. 44718, 2017.
- [34] W. Li, X. Zhao, B. Du e e. al, «Gold Nanoparticle–Mediated Targeted Delivery of Recombinant Human Endostatin Normalizes Tumour Vasculature and Improves Cancer Therapy,» *Scientific Reports*, vol. 6, n. 30619, 2016.
- [35] Y. Zhang, W. Chu, A. Foroushani, H. Wang, D. Li, J. Liu, C. Barrow, X. Wang e W. Yang, «New Gold Nanostructures for Sensor Applications: A Review,» *Materials (Basel)*, vol. 7, n. 7, pp. 5169-5201, 2014.
- [36] C. D. D. Souza, B. R. Nogueira e M. E. C. Rostelato, «Review of the methodologies used in the synthesis gold nanoparticles by chemical reduction,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 798, n. 25, pp. 714-740, 2019.
- [37] I. Ojea-Jiménez, X. López, J. Arbiol e V. Puntes, «Citrate-Coated Gold Nanoparticles As Smart Scavengers for Mercury(II) Removal from Polluted Waters,» *ACS Nano*, vol. 6, n. 3, pp. 2253-2260, 2012.
- [38] Y. Kim, R. C. Johnson e J. T. Hupp, «Gold Nanoparticle-Based Sensing of “Spectroscopically Silent” Heavy Metal Ions,» *Nano Letters*, vol. 1, n. 4, p. 165–167, 2001.

- [39] C. Huang e H. Chang, «Parameters for selective colorimetric sensing of mercury(ii) in aqueous solutions using mercaptopropionic acid-modified gold nanoparticles,» *Chemical Communications*, pp. 1215-1217, 2007.
- [40] M. S. Kamal, I. A. Hussein, A. S. Sultan e Nicolas von Solms, «Application of various water soluble polymers in gas hydrate inhibition,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 60, pp. 206-225, 2016.
- [41] J. K. Fink, *Handbook of Engineering and Specialty Thermoplastics, Volume 2: Water Soluble Polymers*, Wiley, 2011.
- [42] J. Herzberger, K. Niederer, H. Pohlitz, J. Seiwert, M. Worm, F. R. Wurm e H. Frey, «Polymerization of Ethylene Oxide, Propylene Oxide, and Other Alkylene Oxides: Synthesis, Novel Polymer Architectures, and Bioconjugation,» *Chemical Reviews*, vol. 116, n. 4, p. 2170–2243, 2016.
- [43] F. E. Bailey e J. V. Koleske, *Poly(ethylene oxide)*, New York: Academic Press, 1976.
- [44] G. V. Research, «Polyethylene Glycol Market Size, Share & Trends Analysis Report By Application (Medical, Personal Care, Industrial) And Segment Forecasts, 2012 - 2020,» 2015.
- [45] V. F. M. e P. Gianfranco, «PEGylation, successful approach to drug delivery,» *Drug Discovery Today*, vol. 10, n. 21, pp. 1451-1458, 2005.
- [46] V. G. Kadajji e G. Betageri, «Polymers,» *Water Soluble Polymers for Pharmaceutical Applications*, vol. 3, n. 4, 2011.
- [47] G. V. Research, «Polyvinyl Alcohol (PVA) Market Size, Share & Trends Analysis Report By End Use (Paper, Food Packaging, Construction, Electronics), By Region, And Segment Forecasts, 2019 - 2025,» 2019.
- [48] M. Sambasivam, R. White e K. Cutting, «Exploring the role of polyurethane and polyvinyl alcohol foams in wound care,» in *Wound Healing Biomaterials Volume 2: Functional Biomaterials*, Woodhead Publishing, 2016, pp. 251-260.
- [49] C. K. Sudhakar, N. Upadhyay, A. Jain, A. Verma, R. Charyulu e S. Jain, «Chapter 5 - Hydrogels—Promising Candidates for Tissue Engineering,» in *Nanotechnology Applications for Tissue Engineering*, William Andrew Publishing, 2015, pp. 77-94.
- [50] A. G. Sommese e D. K. Chung, «Use of polymers containing vinylamine/vinylformamide for the treatment of food processing wastewater». United States Brevetto US 6,610,209 B1, 2003.
- [51] R. C. O'Brien, «Method for recycling paper mill waste water». United States Brevetto US 4,115,188, 1978.
- [52] A. G. Sommese e K. J. Pillai, «Vinylamine copolymer coagulants for use in coal refuse dewatering». United States Brevetto US 5,622,533, 1997.

- [53] V. Uberoi e S. K. Bhattacharya, «Toxicity and Degradability of Nitrophenols in Anaerobic Systems,» *Water Environment Research*, vol. 69, n. 2, pp. 146-156, 1997.
- [54] K. Nojima, A. Kawaguchi, T. Ohya, S. Kanno e M. Hirobe, «Studies on photochemical reaction of air pollutants. X. Identification of nitrophenols in suspended particulates,» *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, vol. 31, pp. 1047-1051, 1983.
- [55] E. Bolzacchini, M. Bruschi, J. Hjorth, S. Meinardi, M. Orlandi, B. Rindone e E. Rosenbohm, «Gas-Phase Reaction of Phenol with NO₃,» *Environ. Sci. Technol.*, vol. 35, n. 9, p. 1791–1797, 2001.
- [56] F. M. M. Tchieno e I. K. Tonle, «p-Nitrophenol determination and remediation: An overview,» *Reviews in Analytical Chemistry*, vol. 37, n. 2, 2018.
- [57] M. A. Harrison, S. Barra, D. Borghesi, D. Vione, C. Arsene e R. I. Olariu, «Nitrated phenols in the atmosphere: a review,» *Atmospheric Environment*, vol. 39, n. 2, pp. 231-248, 2005.
- [58] H. Qian, L. A. Pretzer, J. C. Velazquez, Z. Zhao e M. S. Wong, «Gold nanoparticles for cleaning contaminated water,» *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 88, n. 5, pp. 735-741, 2013.
- [59] W. Xu e J. Kong, «Single-molecule nanocatalysis reveals heterogeneous reaction pathways and catalytic dynamics,» *Nature Mater*, vol. 7, p. 992–996, 2008.
- [60] 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 Catal.*, vol. 1, n. 8, p. 908–916, 2011.
- [61] C. C., C. PeiJu, L. KaUn, L. ChingWen e M. H. Huang, «Facet-Dependent Catalytic Activity of Gold Nanocubes, Octahedra, and Rhombic Dodecahedra toward 4-Nitroaniline Reduction,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, n. 44, p. 23757–23763, 2012.
- [62] S. Gu, S. Wunder, Y. Lu, M. Ballauff, R. Fenger, K. Rademann, B. Jaquet e A. Zacccone, «Kinetic Analysis of the Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol by Metallic Nanoparticles,» *Phys. Chem. C*, vol. 118, n. 32, p. 18618–18625, 2014.
- [63] P. Zhao, X. Feng, D. Huang, G. Yang e Didier Astruc, «Basic concepts and recent advances in nitrophenol reduction by gold- and other transition metal nanoparticles,» *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 287, pp. 114-136, 2015.
- [64] S. Wunder, F. Polzer, Y. Lu, Y. Mei e M. Ballauff, «Kinetic Analysis of Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol by Metallic Nanoparticles Immobilized in Spherical Polyelectrolyte Brushes,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, n. 19, p. 8814–8820, 2010.
- [65] D. Motta, F. Sanchez, K. Alshammari, L. E. Chinchilla, G. A. Botton, D. Morgan, T. Tabanelli, A. Villa, C. Hammond e N. Dimitratos, «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*, vol. 7, n. 5, pp. 2213-3437, 2019.
- [66] E. J. Singley, A. Daniel, D. Person e E. J. Beckman, «Determination of Mark-Houwink parameters for poly(N-vinylformamide),» *Journal of Polymer Science Part A*, vol. 35, pp. 2533-2534, 1997.
- [67] N. S. Vrandečić, M. Erceg, M. Jakić e I. Klarić, «Kinetic analysis of thermal degradation of poly(ethylene glycol) and poly(ethylene oxide)s of different molecular weight,» *Thermochimica Acta*, vol. 498, pp. 71-80, 2010.
- [68] American Polymer Standards Corporation, «Mark-Houwink Parameters for Polymers,» Last Revised: October 1, 2020.
- [69] L. Zhang, Z. Wei, M. Meng, G. Ung e J. He, «Do polymer ligands block the catalysis of metal nanoparticles? Unexpected importance of binding motifs in improving catalytic activity,» *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, pp. 15900-15908, 2020.
- [70] W. E. Carroll, N. Chen, J. Drescher, A. F. Nordquist, R. K. P. Jr., W. L. Renz e K. J. Yacoub, «Macromol. Sci.,» *Pure Appl. Chem*, vol. A34, p. 1885 – 1905, 1997.
- [71] M. Ballauff, S. Gu, J. Kaiser, Y. Lu e M. Albrecht, «Kinetic analysis of the reduction of 4-nitrophenol catalyzed by Au/Pd nanoalloys immobilized in spherical polyelectrolyte brushes,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 42, 2015.
- [72] P. Hervés, M. Pérez-Lorenzo, L. M. Liz-Marzán, J. Dzubiella, Y. Lu e M. Ballauff, «Catalysis by metallic nanoparticles in aqueous solution: model reactions,» *Chem. Soc. Rev.*, 2012,41, , vol. 41, pp. 5577-5587, 2012.
- [73] M. Quinten, *Optical Properties of Nanoparticles System*, Wiley, 2011.
- [74] W. P. Carter, «A detailed mechanism for the gas-phase atmospheric reactions of organic compounds,» *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, vol. 24, n. 3, pp. 481-518, 1990.
- [75] A. Haes, C. Haynes, A. McFarland, G. Schatz, R. Duyne e S. Zou, «Plasmonic Materials for Surface-Enhanced Sensing and Spectroscopy,» *MRS Bulletin*, vol. 30, n. 5, pp. 368-375, 2005.
- [76] A. R. Shafiq, «Nanoparticle Optical Properties: Size Dependence of a Single Gold Spherical Nanoparticle,» in *J. Phys.: Conf. Ser. 1083 012040*, 2018.
- [77] E. Pedemonte, *Fondamenti di struttura, proprietà e tecnologia dei polimeri*, Edizioni Nuova Cultura, 2011.
- [78] T. Song, F. Gao, S. Guo, Y. Zhang, S. Li, H. Youa, Y. Du, «A review of the role and mechanism of surfactants in the morphology control of metal nanoparticles, » *Nanoscale*, vol. 13, pp. 3895-3910, 2021

[79] S. Scurti, E. Monti, E. Rodríguez-Aguado, D. Caretti, J. A. Cecilia, N. Dimitratos, «Effect of poly-vinyl alcohol ligands on supported gold nano-catalysts: morphological and kinetics studies, » *Nanomaterials* (submitted), 2021