

# Nanoscienze e nanoparticelle

Sintesi e caratterizzazione per via spettrofotometrica di AgNPs

Prof. Filippo Buscaroli

L.S.S.A. "Francesco Alberghetti"

A.S. 2021/2022



# Contenuti della presentazione

## 1 Introduzione

- One-Minute Paper
- Nanoscienze
- Le nanoscienze in natura

## 2 Approccio al nanomondo

- Tecniche e tecnologie
- Nanomateriali

## 3 Nanoparticelle

- Applicazioni
- Proprietà ottiche
- AgNPs

## 4 Attività

- Sintesi di AgNPs
- Metodica
- Caratterizzazione
- Spettroscopia UV-Vis

## 5 Conclusioni



① Cosa significa il termine “nanoparticella“?



- 1 Cosa significa il termine “nanoparticella“?
- 2 Le proprietà fisiche dei materiali dipendono dalla scala dimensionale degli stessi?

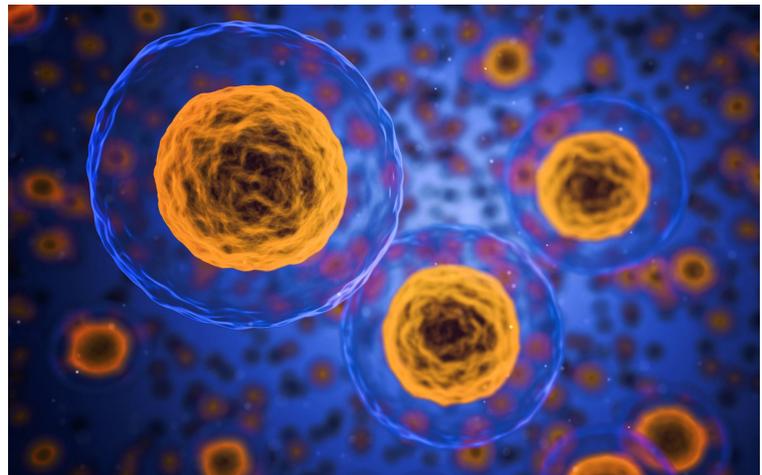


- 1 Cosa significa il termine “nanoparticella“?
  
- 2 Le proprietà fisiche dei materiali dipendono dalla scala dimensionale degli stessi?
  
- 3 Hai mai sentito parlare di “argento colloidale“? Se si, in che ambito?



# Nanoscienze - una definizione

**Studio, manipolazione ed ingegnerizzazione di materia, particelle e strutture di scala nanometrica**



# Nanoscienze

## Materiali macrostrutturati

Proprietà determinate da come le particelle costituenti sono assemblate, piuttosto costanti e caratteristiche.



# Nanoscienze

## Materiali macrostrutturati

Proprietà determinate da come le particelle costituenti sono assemblate, piuttosto costanti e caratteristiche.

- Elettriche
- Ottiche
- Termiche
- Meccaniche



# Nanoscienze

## Materiali nanostrutturati

Proprietà differenti a causa dell'elevatissimo rapporto superficie/volume ed effetti quantomeccanici più evidenti.



# Nanoscienze

## Materiali nanostrutturati

Proprietà differenti a causa dell'elevatissimo rapporto superficie/volume ed effetti quantomeccanici più evidenti.

- Nanoattrito



# Nanoscienze

## Materiali nanostrutturati

Proprietà differenti a causa dell'elevatissimo rapporto superficie/volume ed effetti quantomeccanici più evidenti.

- Nanoattrito
- Superidrofobicità



# Nanoscienze

## Materiali nanostrutturati

Proprietà differenti a causa dell'elevatissimo rapporto superficie/volume ed effetti quantomeccanici più evidenti.

- Nanoattrito
- Superidrofobicità
- Confinamento quantico (*quantum lock*) e superconducibilità



# Nanoscienze

## Materiali nanostrutturati

Proprietà differenti a causa dell'elevatissimo rapporto superficie/volume ed effetti quantomeccanici più evidenti.

- Nanoattrito
- Superidrofobicità
- Confinamento quantico (*quantum lock*) e superconducibilità
- Proprietà catalitiche



# Nanoscienze

## Materiali nanostrutturati

Proprietà differenti a causa dell'elevatissimo rapporto superficie/volume ed effetti quantomeccanici più evidenti.

- Nanoattrito
- Superidrofobicità
- Confinamento quantico (*quantum lock*) e superconducibilità
- Proprietà catalitiche
- Proprietà elettriche



# Nanoscienze

## Materiali nanostrutturati

Proprietà differenti a causa dell'elevatissimo rapporto superficie/volume ed effetti quantomeccanici più evidenti.

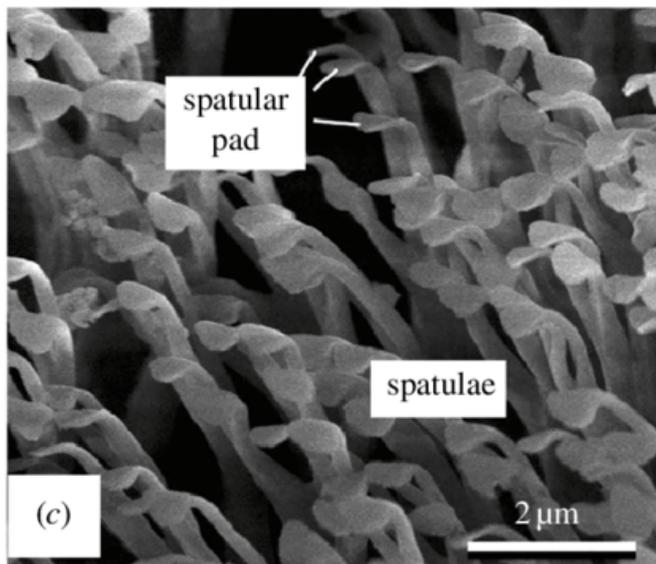
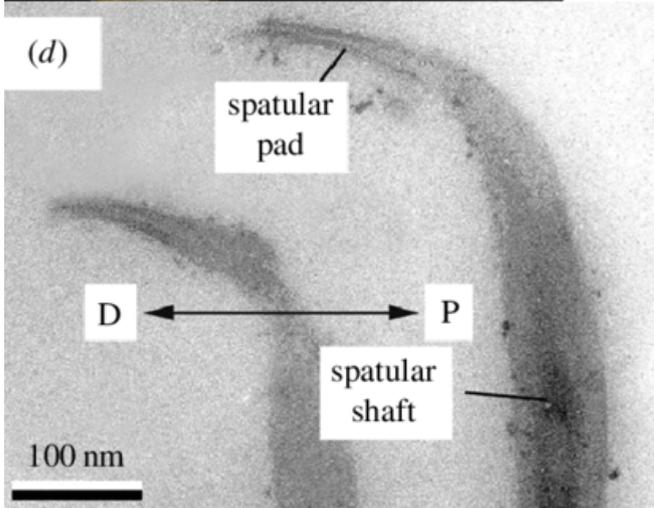
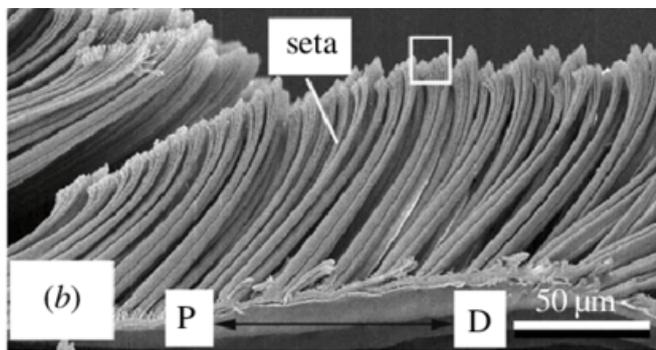
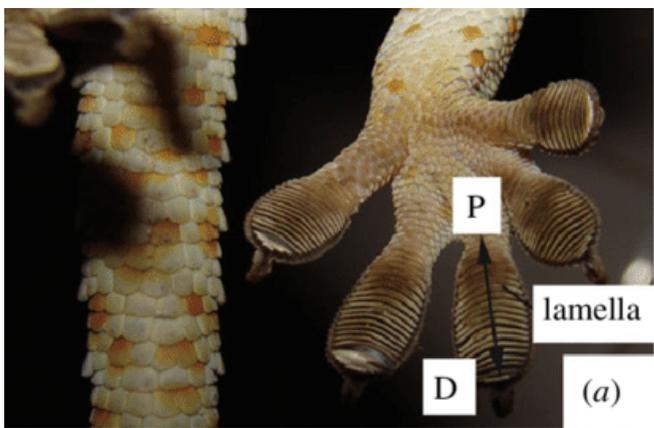
- Nanoattrito
- Superidrofobicità
- Confinamento quantico (*quantum lock*) e superconducibilità
- Proprietà catalitiche
- Proprietà elettriche
- Proprietà ottiche



# Gecko Effect



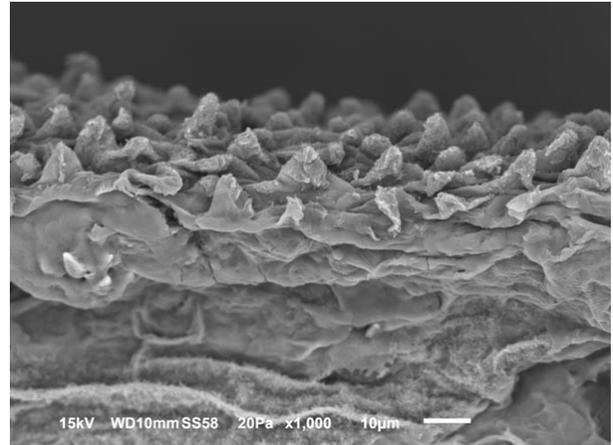
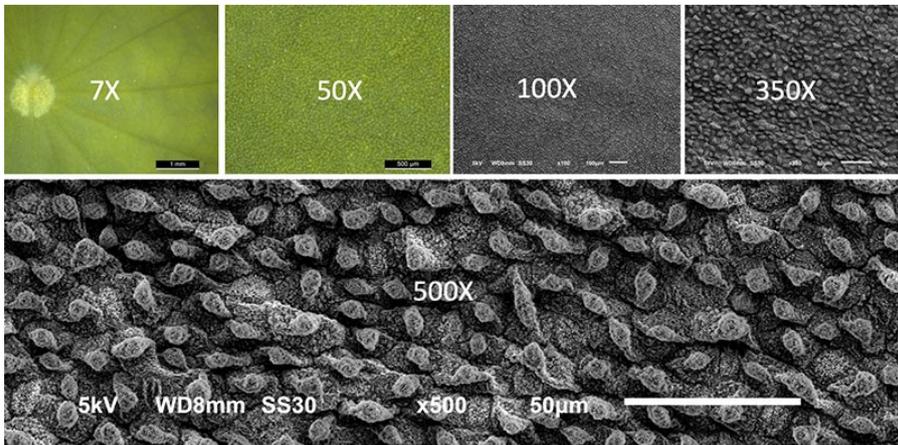
# Gecko Effect



# Lotus Effect



# Lotus Effect

[▶ Video](#)

# Nanotecnologie - una definizione

**Applicazione delle nanoscienze per ottenere materiali nanostrutturati e componenti nanodimensionali per utilizzi tecnologici**

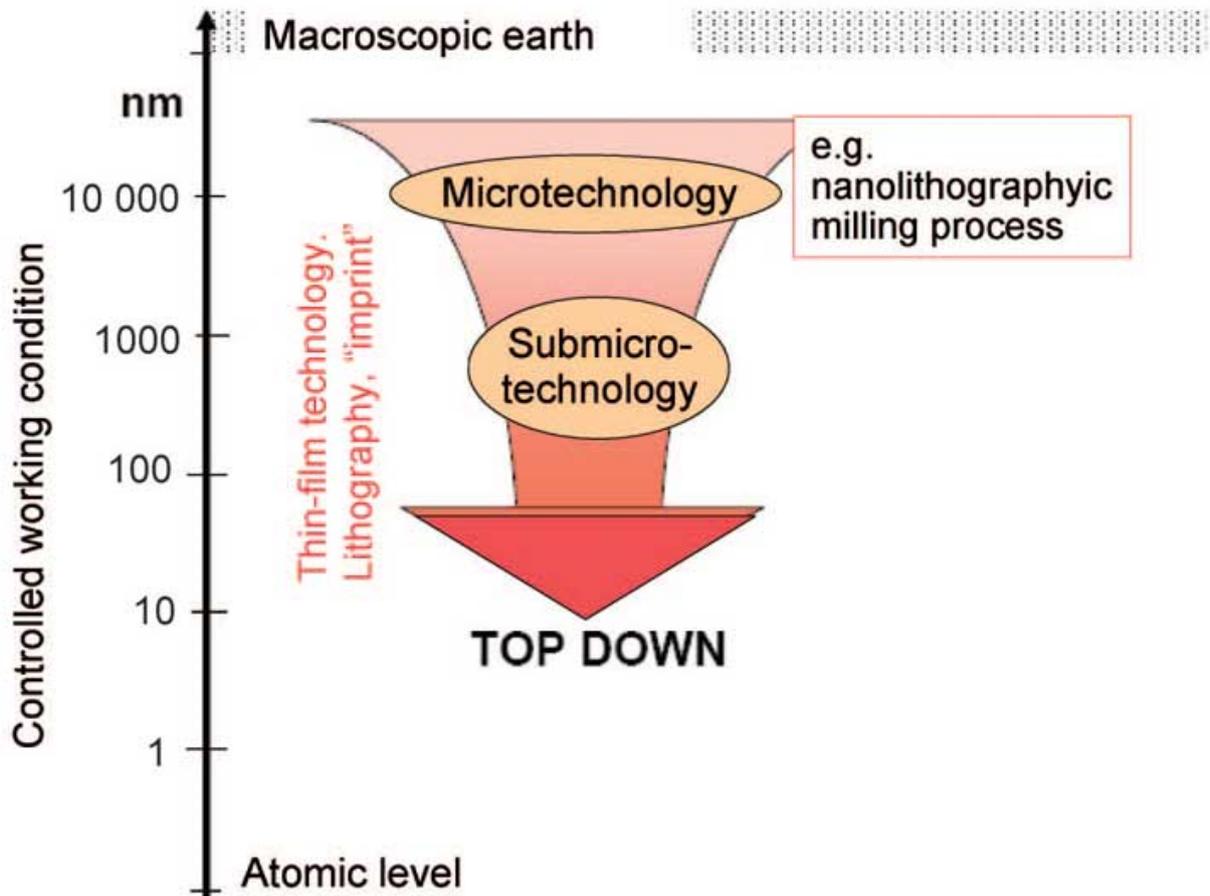
▶ Nano part 1

▶ Nano part 2

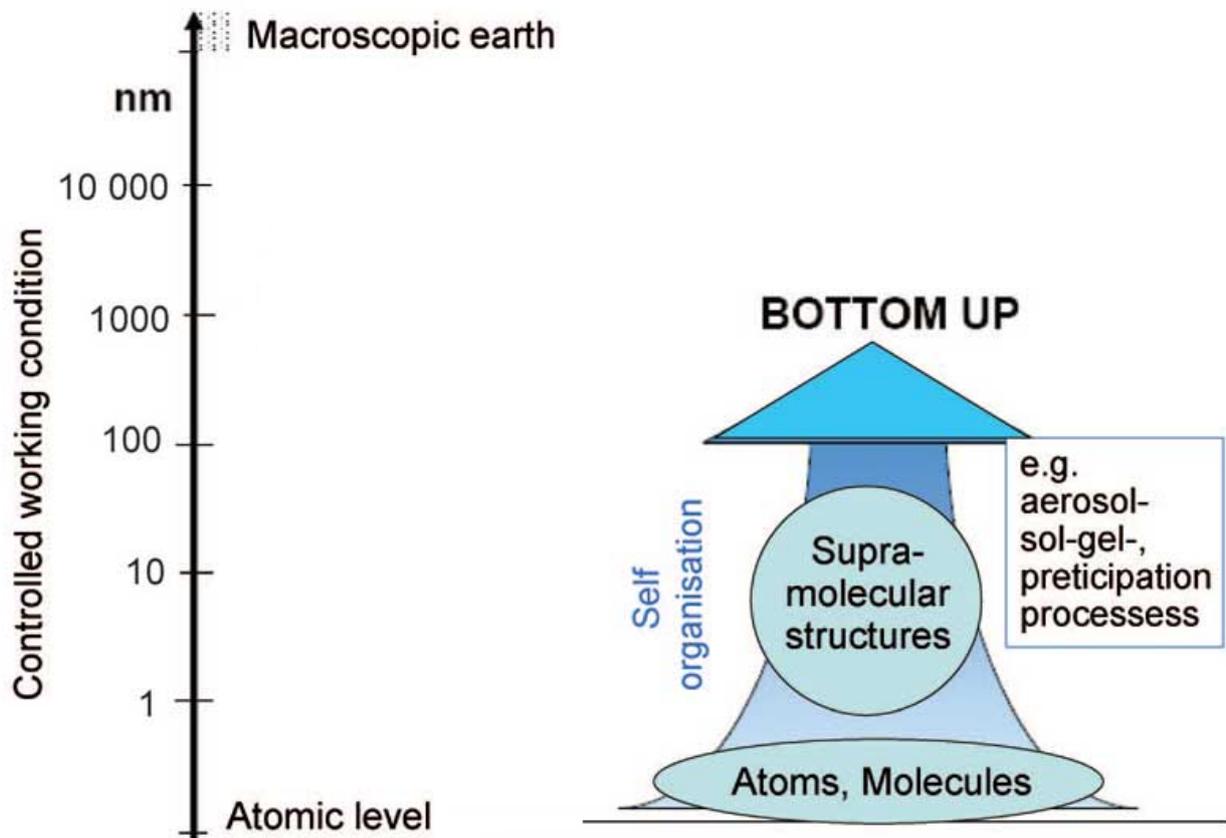
▶ Nano part 3



# Top Down



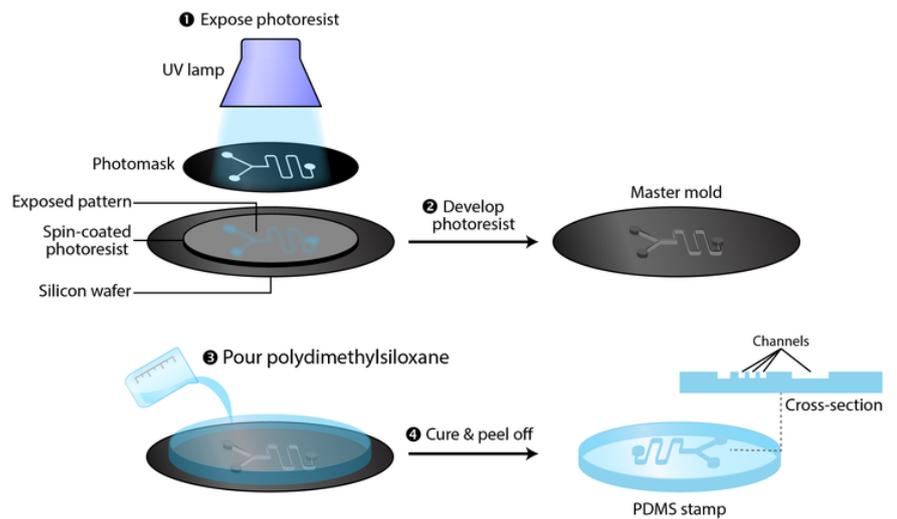
# Bottom Up



# Fotolitografia

Trasferimento di pattern su film sottile o substrato (wafer) utilizzando luce di  $\lambda$  opportuna.

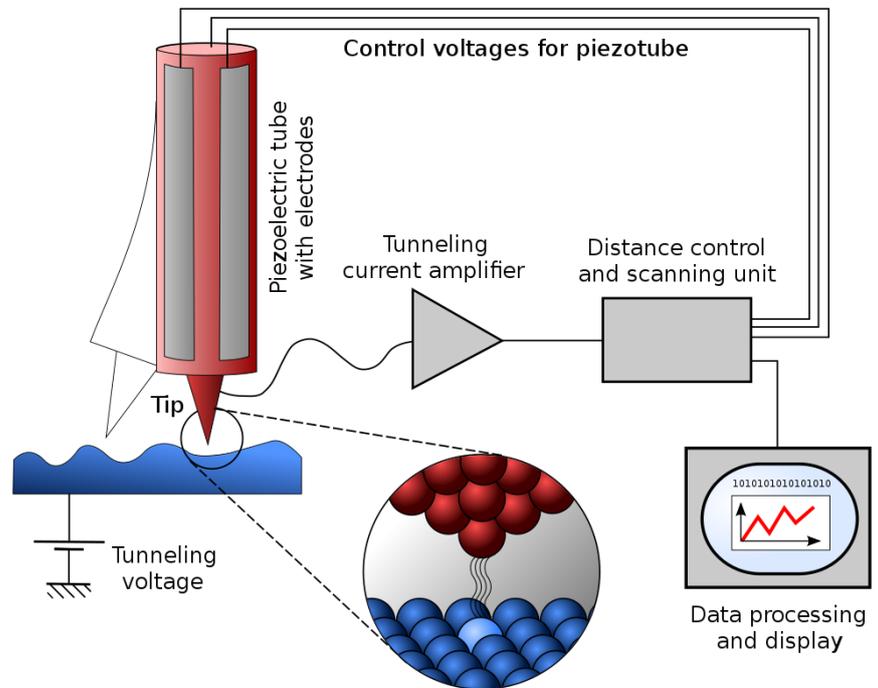
- substrato piatto
- $10^2 - 10^3$  nm
- preciso controllo di forma e dimensione
- produzione di microprocessori e circuiti stampati



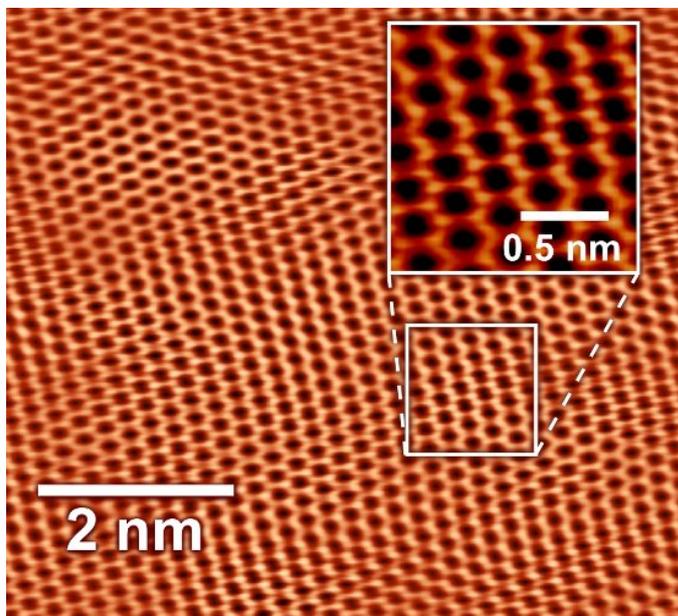
# Scanning Tunnel Microscopy

Misura di corrente di *tunneling* tra la superficie e una punta di *W* o *Pt/Ir*

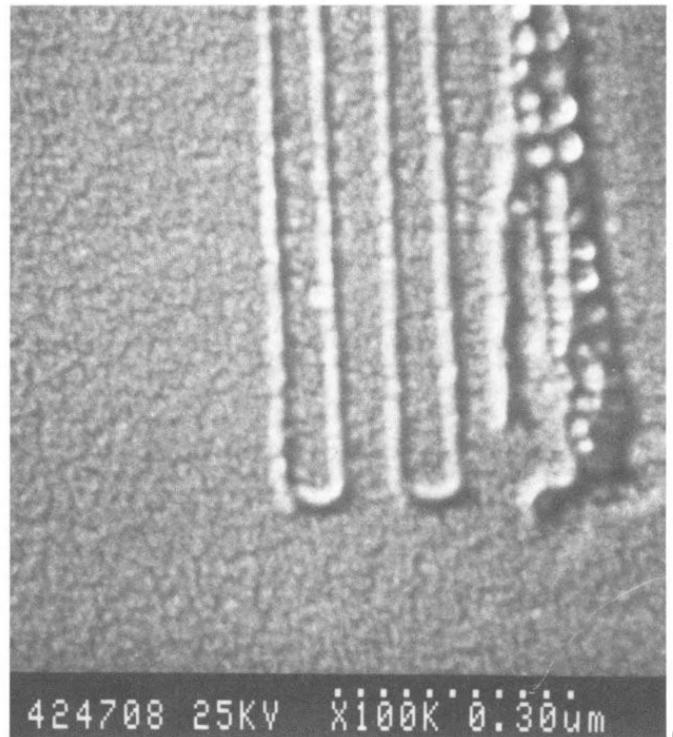
- superfici conduttive
- risoluzione laterale  $0.1\text{ nm}$
- osservazione e manipolazione atomica



# Scanning Tunneling Microscopy



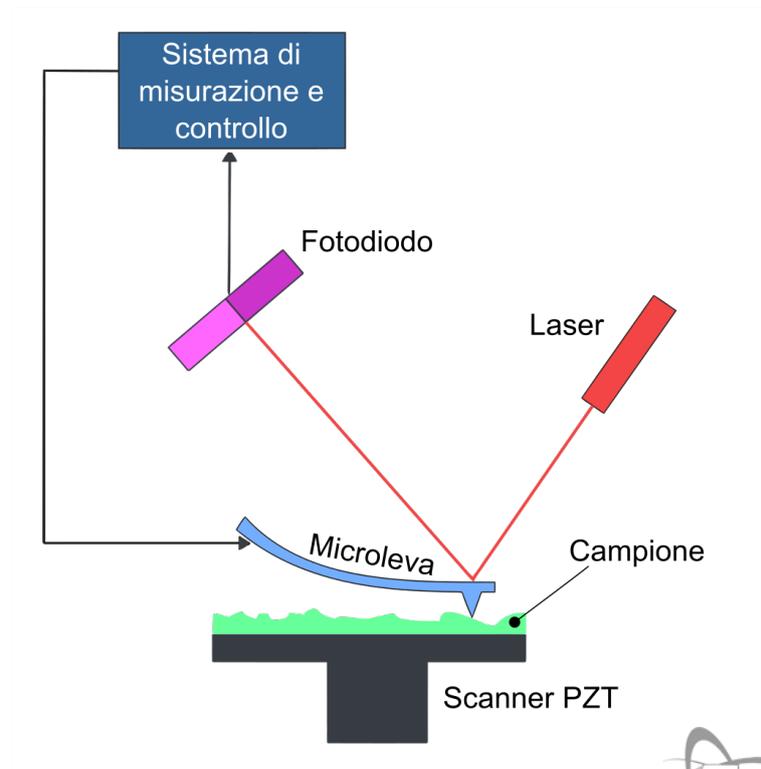
► A boy and his atom



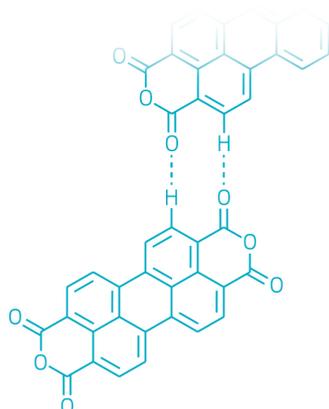
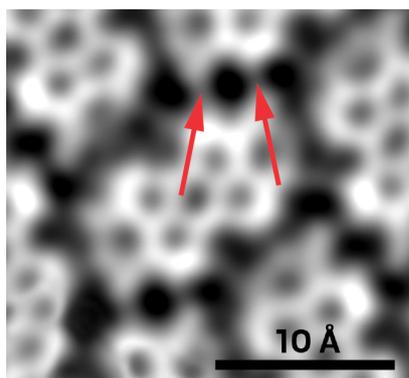
# Atomic Force Microscopy

Misura della flessione di un *cantilever* causata dalle interazioni di Van Der Waals tra gli atomi e una punta di *Si* o *Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>*

- complessa produzione delle punte e trattamento del campione
- profili tridimensionali con risoluzioni comparabili a STM
- osservazione e manipolazione atomica



# Atomic Force Microscopy



60 nm

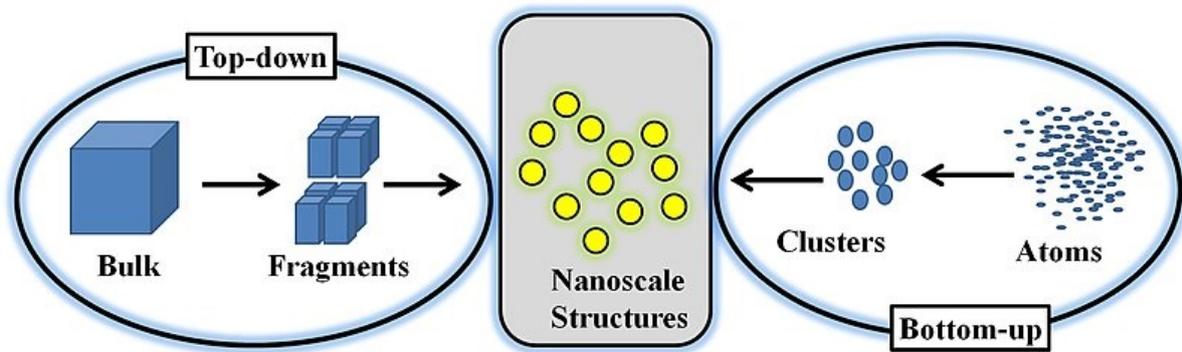
As soon as I mention this, people tell me about miniaturization, and how far it has progressed today. They tell me about electric motors that are the size of the nail on your small finger. And there is a device on the market, they tell me, by which you can write the Lord's Prayer on the head of a pin. But that's nothing; that's the most primitive, halting step in the direction I intend to discuss. It is a staggeringly small world that is below. In the year 2000, when they look back at this age, they will wonder why it was not until the year 1960 that anybody began seriously to move in this direction.

400 nm

Richard P. Feynman, 1960



## Altre tecniche



- *milling*
- *laser etching, ablation*
- strutture autoassemblanti (*molecular machines, SAMs*)
- **sintesi** via aerosol, sol-gel, precipitazione



# Nanomateriali: classificazione

In relazione al numero di dimensioni nanometriche

- strutture 0-D: *quantum dots* come le **nanoparticelle**
- strutture 1-D: nanofili e nanotubi
- strutture 2-D: film sottili



# Nanomateriali: classificazione

In relazione al numero di dimensioni nanometriche

- strutture 0-D: *quantum dots* come le **nanoparticelle**
- strutture 1-D: nanofili e nanotubi
- strutture 2-D: film sottili

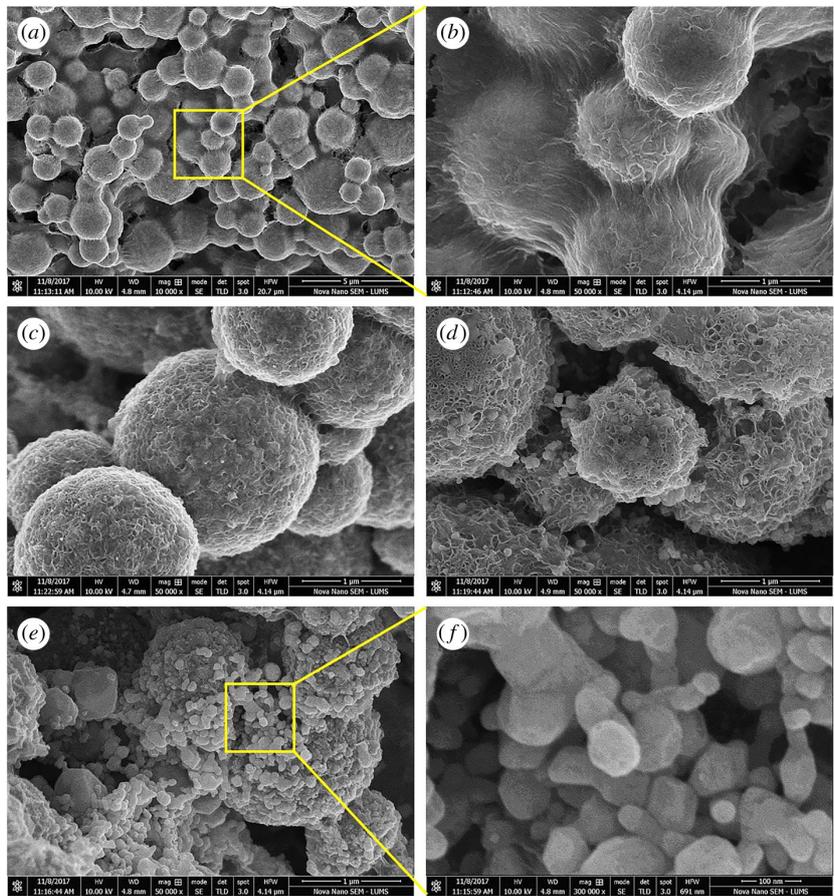
In relazione alla composizione

- *carbon based*
- organici
- **metalli** e leghe metalliche
- semiconduttori
- ceramici
- polimerici
- nanocompositi



# Nanoparticelle

Particelle formate da aggregati atomici o molecolari con un diametro compreso indicativamente tra 1 e 100nm



## Coppa di Licurgo - IV sec

Vetro dicroico per presenza di nanoparticelle Au/Ag disperse in tutto il volume (dispersione colloidale)



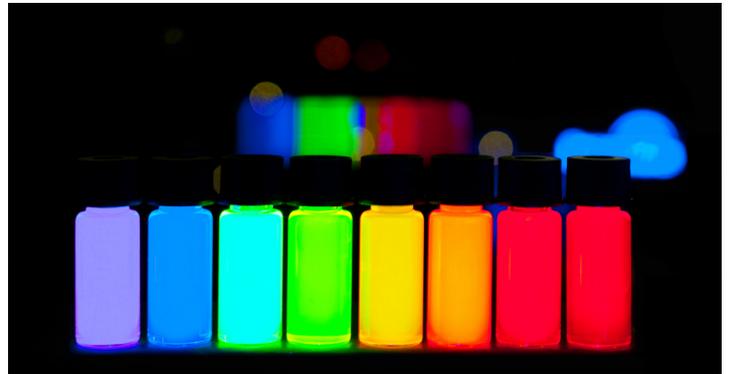
# Applicazioni

- rinforzo di polimeri
- catalisi
- *drug delivery*
- mezzi di contrasto
- filtri solari
- biosensori



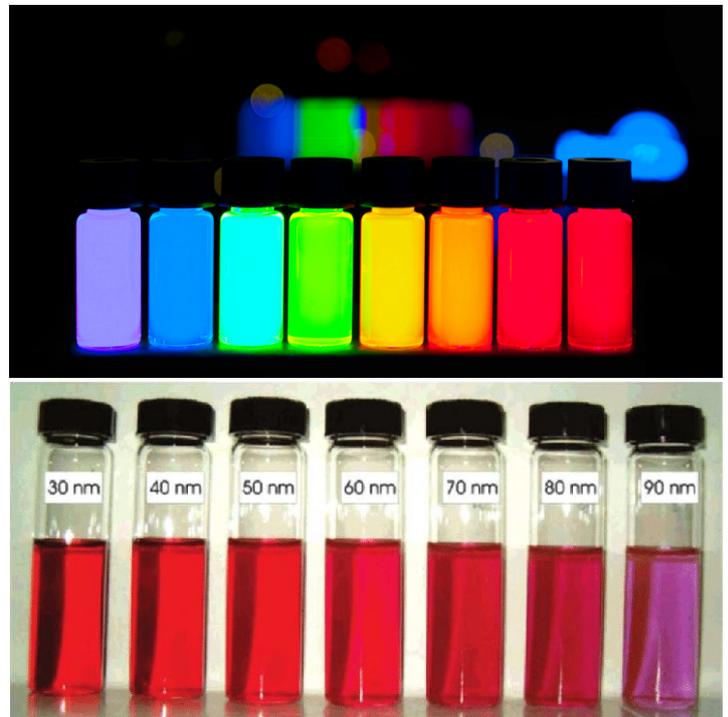
# Applicazioni

- rinforzo di polimeri
- catalisi
- *drug delivery*
- mezzi di contrasto
- filtri solari
- biosensori
- **sospensioni colloidali**



# Applicazioni

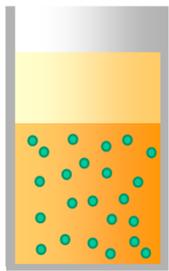
- rinforzo di polimeri
- catalisi
- *drug delivery*
- mezzi di contrasto
- filtri solari
- biosensori
- **sospensioni colloidali**



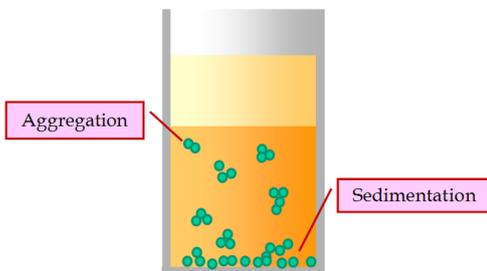
# Colloidi

Miscela in cui una fase costituita da particelle di dimensioni nano- o microscopiche è dispersa in una fase continua disperdente

Example of a stable colloid



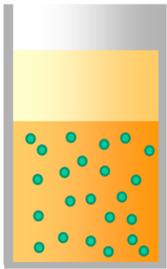
Example of an unstable colloid



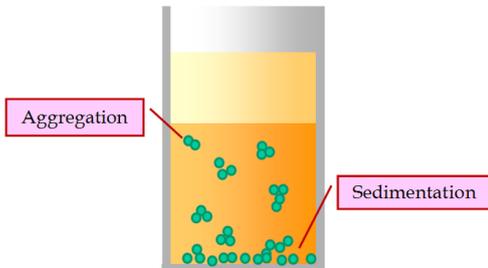
# Colloidi

Miscela in cui una fase costituita da particelle di dimensioni nano- o microscopiche è dispersa in una fase continua disperdente

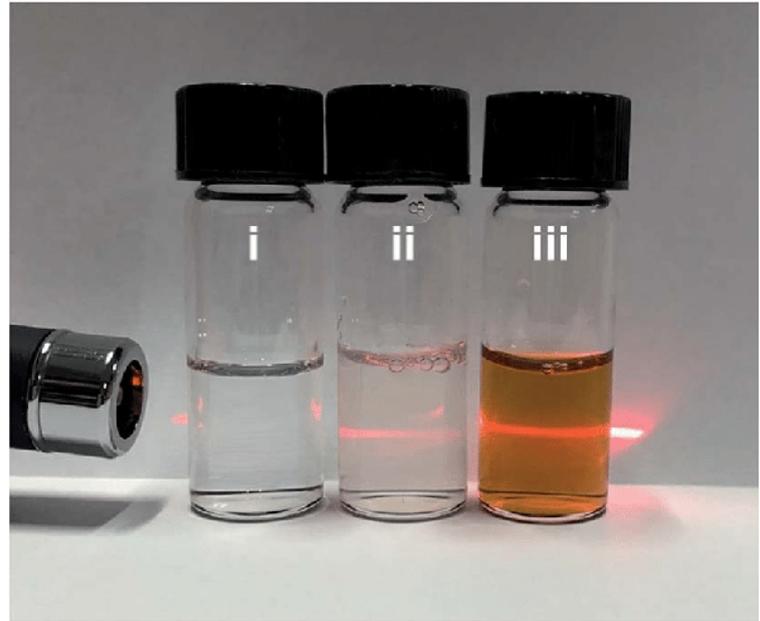
Example of a stable colloid



Example of an unstable colloid

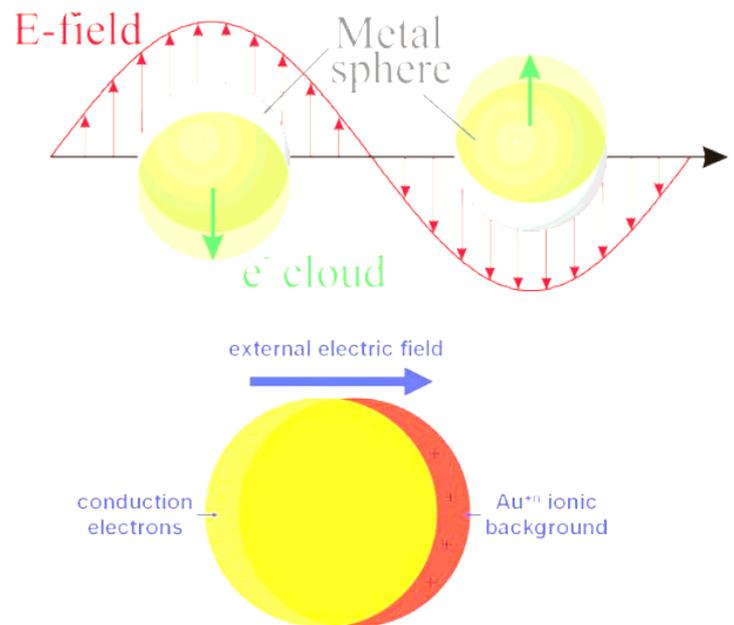


## Effetto Tyndall



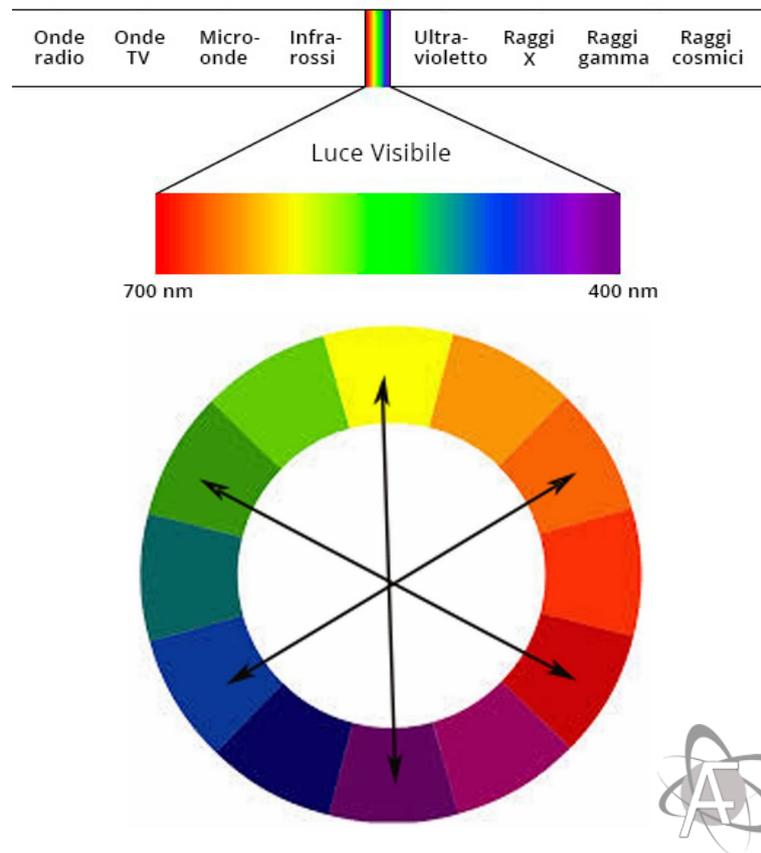
# Risonanza plasmonica superficiale localizzata (LSPR)

- La nuvola elettronica del metallo è confinata in uno spazio paragonabile od inferiore alla  $\lambda$  della luce incidente
- Gli elettroni si muovono in fase in risposta al campo elettrico con oscillazione collettiva detta "frequenza di plasma"
- Il campo elettromagnetico si propaga nel metallo alla stessa frequenza

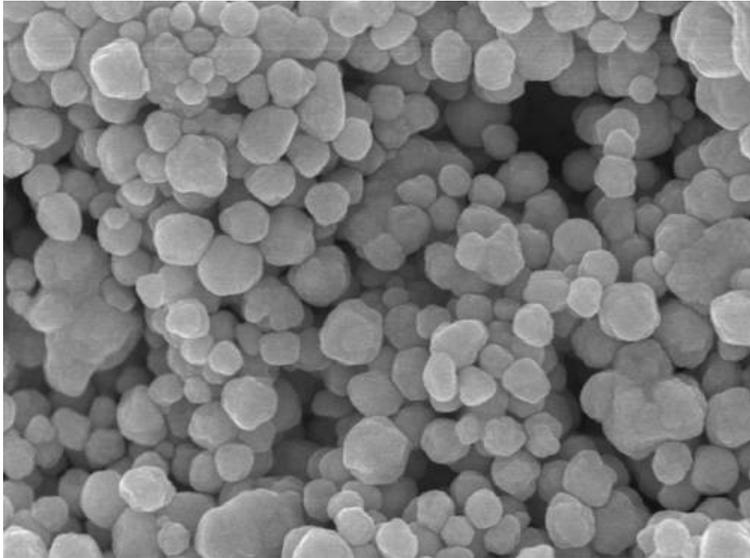


# Risonanza plasmonica superficiale localizzata (LSPR)

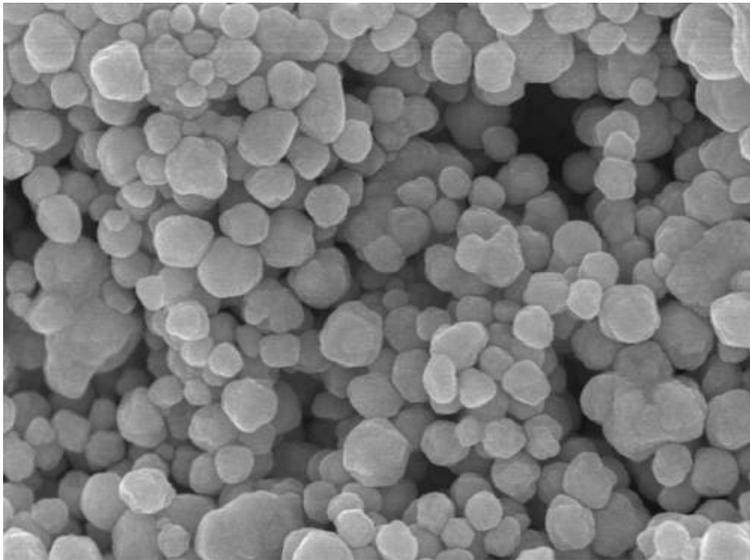
- Per le AgNPs la frequenza è compresa tra  $400 - 450\text{nm}$ , in corrispondenza del viola/blu
- Assorbendo nel viola il colloide appare giallo/arancio
- E' possibile controllare la LSPR attraverso la forma e la dimensione delle NP, che definiscono il confinamento quantico della nube elettronica



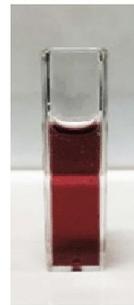
# Nanoparticelle d'argento



# Nanoparticelle d'argento



Ag NSs



Ag NTs



Ag NDs



# Applicazioni

- catalizzatori per reazioni organiche di ossidoriduzione (anche *light-enhanced*)



# Applicazioni

- catalizzatori per reazioni organiche di ossidoriduzione (anche *light-enhanced*)
- purificazione delle acque



# Applicazioni

- catalizzatori per reazioni organiche di ossidoriduzione (anche *light-enhanced*)
- purificazione delle acque
- lavorazioni vetro e ceramiche (**lustro**)



# Applicazioni

- catalizzatori per reazioni organiche di ossidoriduzione (anche *light-enhanced*)
- purificazione delle acque
- lavorazioni vetro e ceramiche (**lustro**)
- *imaging* per medicina diagnostica



# Applicazioni

Attività antibatterica, antifungine, antivirali e disinfettanti.

- adesione alla parete o membrana cellulare e migrazione nel citoplasma
- legame con gruppi tiolici delle proteine di membrana e induzione di pori
- legame con gruppi tiolici degli enzimi ed inibizione della sintesi di ATP
- legami con gruppi fosfati degli acidi nucleici e inibizione della loro replicazione, trascrizione e traduzione



## Applicazioni

Attività antibatterica, antifungine, antivirali e disinfettanti.

- adesione alla parete o membrana cellulare e migrazione nel citoplasma
- legame con gruppi tiolici delle proteine di membrana e induzione di pori
- legame con gruppi tiolici degli enzimi ed inibizione della sintesi di ATP
- legami con gruppi fosfati degli acidi nucleici e inibizione della loro replicazione, trascrizione e traduzione
  
- trattamenti superficiali di tastiere di device elettronici, lavatrici, lavastoviglie
- **argento colloidale** in spray, aerosol come “medicina alternativa”



# Salute e sicurezza

- modesta tossicità *in vitro* su cellule umane



## Salute e sicurezza

- modesta tossicità *in vitro* su cellule umane
- stress ossidativo e infiammazione da ROS



## Salute e sicurezza

- modesta tossicità *in vitro* su cellule umane
- stress ossidativo e infiammazione da ROS
- reazioni allergiche



## Salute e sicurezza

- modesta tossicità *in vitro* su cellule umane
- stress ossidativo e infiammazione da ROS
- reazioni allergiche
- argiria



## Sintesi di AgNPs

Approccio *bottom-up*

Sintesi per nucleazione di nanoparticelle a partire da soluzione di  $AgNO_3$



## Sintesi di AgNPs

### Approccio *bottom-up*

Sintesi per nucleazione di nanoparticelle a partire da soluzione di  $AgNO_3$

### Ossidoriduzione

Riduzione di  $Ag_{(aq)}^+$  ad  $Ag_{(s)}$  per mezzo di glucosio in ambiente basico



## Sintesi di AgNPs

### Approccio *bottom-up*

Sintesi per nucleazione di nanoparticelle a partire da soluzione di  $AgNO_3$

### Ossidoriduzione

Riduzione di  $Ag_{(aq)}^+$  ad  $Ag_{(s)}$  per mezzo di glucosio in ambiente basico

### Cappanti antiaggreganti

Utilizzo di gelatina di PEG e PVP per stabilizzare le nanoparticelle



# Reazioni

- dissociazione completa di  $AgNO_3$   
 $AgNO_3 \rightarrow Ag^+ + NO_3^-$

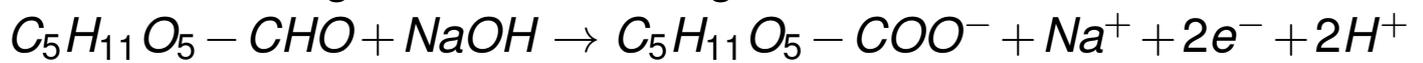


# Reazioni

- dissociazione completa di  $AgNO_3$



- ossidazione di glucosio ad acido gluconico in ambiente basico

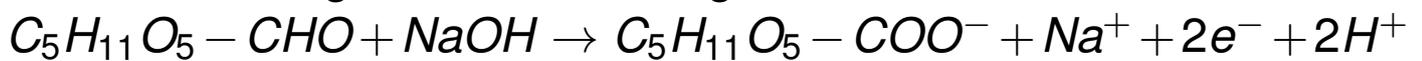


## Reazioni

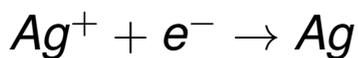
- dissociazione completa di  $AgNO_3$



- ossidazione di glucosio ad acido gluconico in ambiente basico



- riduzione dei cationi argento ad argento metallico



# Metodica

## Materiali

- beker da 250mL
- 2 pipette da 10mL
- pipetta Pasteur
- agitatore magnetico
- ancoretta magnetica
- sostegno
- carta da filtro lentissimo
- imbuto
- beker da 50mL

## Reagenti

- $AgNO_3$  0.2M
- $NaOH$  0.5M
- $C_6H_{12}O_6$  1M
- acqua distillata
- gelatina (PEG,PVP)



## Metodica

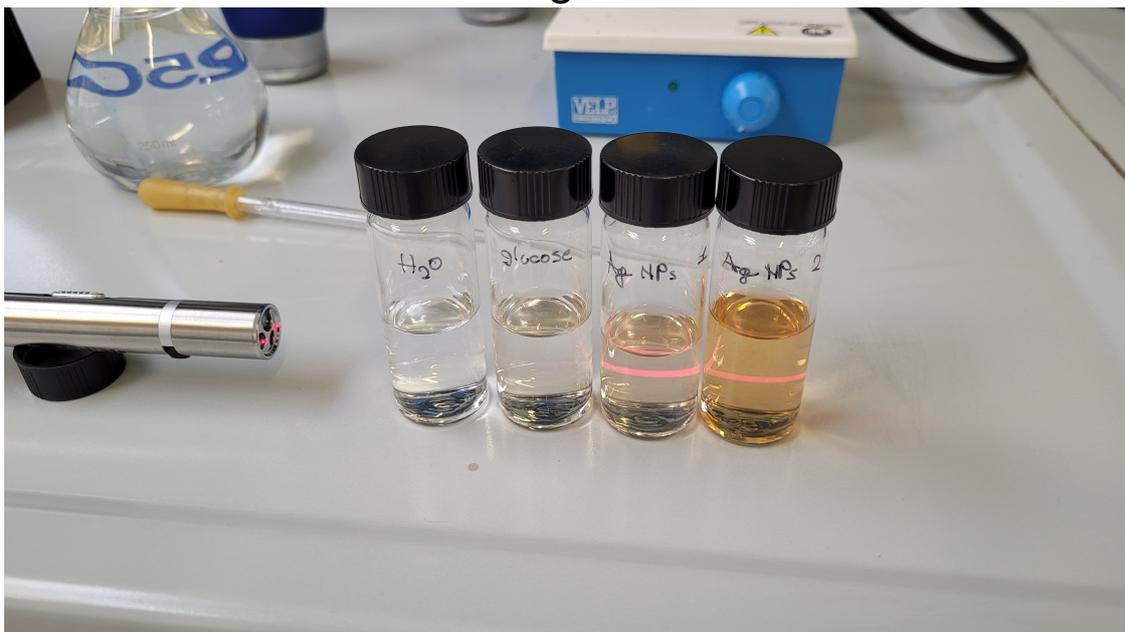
- inserire nel beker grande 10 mL di  $AgNO_3$  e porre sull'agitatore magnetico con l'ancoretta
- aggiungere 10 mL di  $C_6H_{12}O_6$
- aggiungere gelatina fino ad un volume complessivo di circa 50 mL e mescolare vigorosamente
- aggiustare con acqua distillata per mantenere il gel sostenuto ma relativamente fluido
- sotto costante agitazione vigorosa aggiungere **goccia a goccia**  $NaOH$  nelle quantità indicate, attendendo tra una aggiunta e l'altra
- piegare il filtro in 4 e procedere con il filtraggio della parte liquida della sospensione
- si ottiene un liquido colorato ma limpido, una sospensione colloidale di nanoparticelle



Una sospensione colloidale di nanoparticelle di argento ha proprietà ottiche che ne permettono una caratterizzazione qualitativa.

## Effetto Tyndall

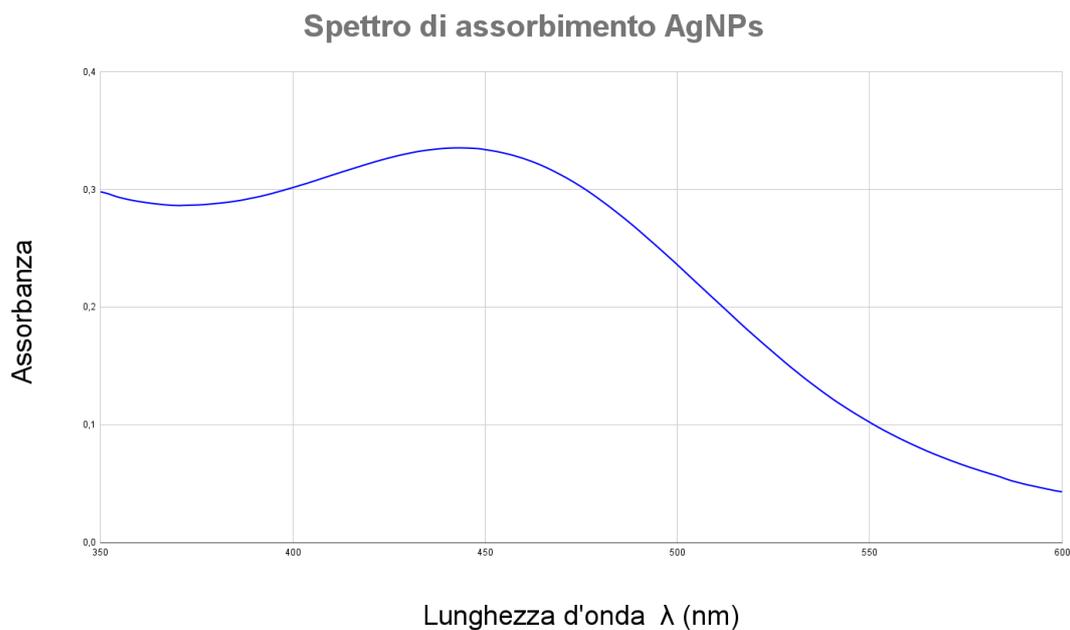
Confronto tra acqua distillata, soluzione vera e sospensione colloidale e una sorgente laser



Una sospensione colloidale di nanoparticelle di argento ha proprietà ottiche che ne permettono una caratterizzazione qualitativa.

## Localized Surface Plasmon Resonance

Analisi spettrofotometrica del colloide per evidenziare la banda di assorbimento tipica intorno ai  $450\text{nm}$



## Elementi di spettroscopia UV-Vis

Misura e studio di uno **spettro elettromagnetico**.

- scambio di energia tra radiazione elettromagnetica e materia



## Elementi di spettroscopia UV-Vis

Misura e studio di uno **spettro elettromagnetico**.

- scambio di energia tra radiazione elettromagnetica e materia
- **assorbimento** della radiazione luminosa che causa **transizioni elettroniche** degli elettroni esterni



## Elementi di spettroscopia UV-Vis

Misura e studio di uno **spettro elettromagnetico**.

- scambio di energia tra radiazione elettromagnetica e materia
- **assorbimento** della radiazione luminosa che causa **transizioni elettroniche** degli elettroni esterni
- variando la  $\lambda$  della radiazione luminosa e quantificando la luce assorbita (**assorbanza**) si ottengono **spettri di assorbimento**



## Elementi di spettroscopia UV-Vis

Misura e studio di uno **spettro elettromagnetico**.

- scambio di energia tra radiazione elettromagnetica e materia
- **assorbimento** della radiazione luminosa che causa **transizioni elettroniche** degli elettroni esterni
- variando la  $\lambda$  della radiazione luminosa e quantificando la luce assorbita (**assorbanza**) si ottengono **spettri di assorbimento**
- per gli atomi isolati si ottiene uno **spettro a righe** tipico, causato dalla quantizzazione netta dei livelli energetici



## Elementi di spettroscopia UV-Vis

Misura e studio di uno **spettro elettromagnetico**.

- scambio di energia tra radiazione elettromagnetica e materia
- **assorbimento** della radiazione luminosa che causa **transizioni elettroniche** degli elettroni esterni
- variando la  $\lambda$  della radiazione luminosa e quantificando la luce assorbita (**assorbanza**) si ottengono **spettri di assorbimento**
- per gli atomi isolati si ottiene uno **spettro a righe** tipico, causato dalla quantizzazione netta dei livelli energetici
- per le molecole o in questo caso le nanoparticelle, si ottiene uno **spettro a bande** allargate a causa della interazione tra gli atomi (sottolivelli roto-vibrazionali)



## Elementi di spettroscopia UV-Vis

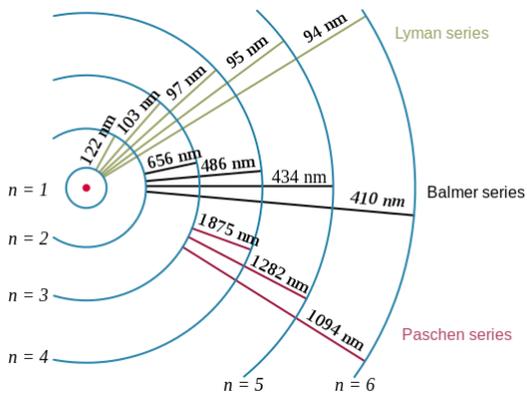
Misura e studio di uno **spettro elettromagnetico**.

- scambio di energia tra radiazione elettromagnetica e materia
- **assorbimento** della radiazione luminosa che causa **transizioni elettroniche** degli elettroni esterni
- variando la  $\lambda$  della radiazione luminosa e quantificando la luce assorbita (**assorbanza**) si ottengono **spettri di assorbimento**
- per gli atomi isolati si ottiene uno **spettro a righe** tipico, causato dalla quantizzazione netta dei livelli energetici
- per le molecole o in questo caso le nanoparticelle, si ottiene uno **spettro a bande** allargate a causa della interazione tra gli atomi (sottolivelli roto-vibrazionali)
- ogni sostanza ha il suo spettro di assorbimento tipico

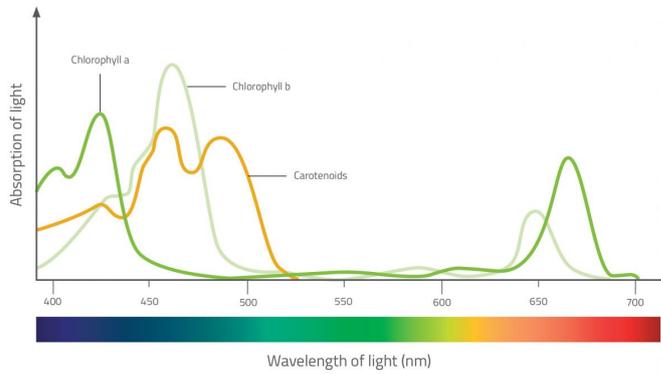
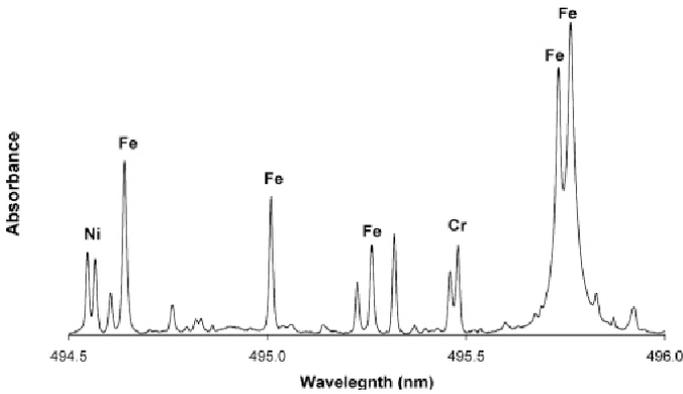
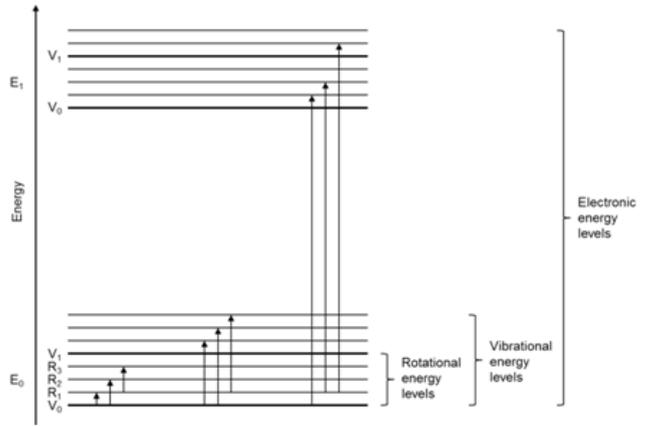


# Elementi di spettroscopia UV-Vis

## Spettri a righe



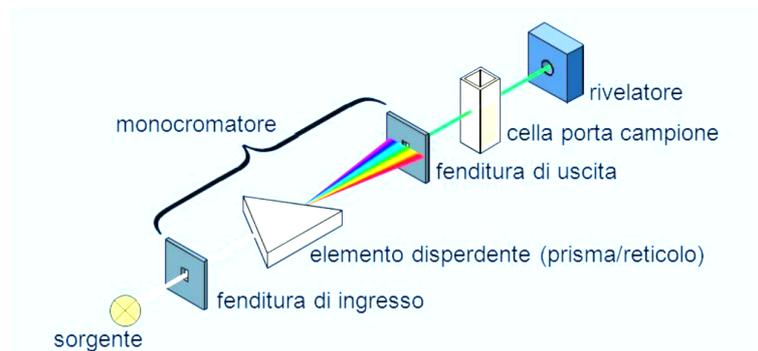
## Spettri a bande



# Spettrofotometro UV-Vis



Spettrofotometro



## Analisi spettrofotometrica

- preparare una cuvetta con il **bianco**, cioè col solo solvente della sospensione
- azzerare lo strumento con il bianco (*baseline*)
- trasferire parte della sospensione colloidale in una cuvetta per l'analisi
- analizzare il campione in cerca della banda di assorbimento corrispondente alla LSPR delle AgNPs tra 350 – 600nm





?

