

PROGETTO LAUREE SCIENTIFICHE  
DIPARTIMENTO DI CHIMICA  
UNIVERSITA' DI FIRENZE

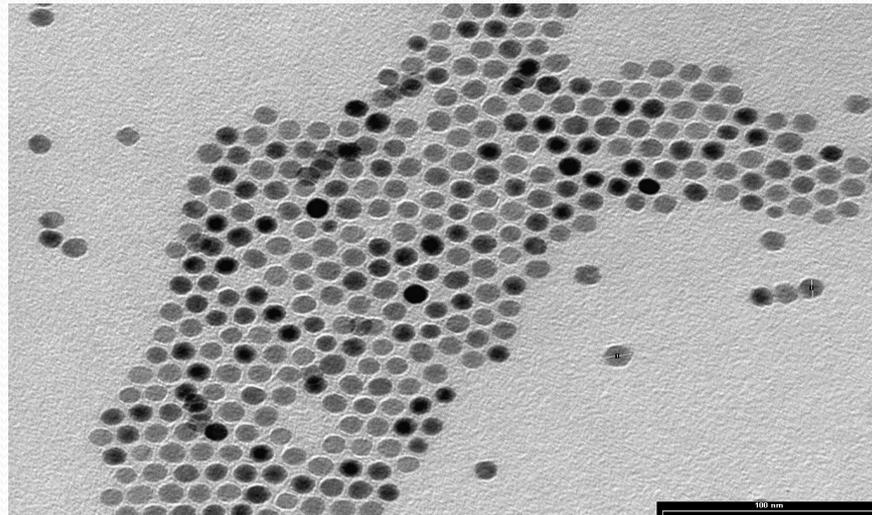


***Materiali con proprietà  
chimico-fisiche  
anomale***

# **Nanoparticelle di Oro**

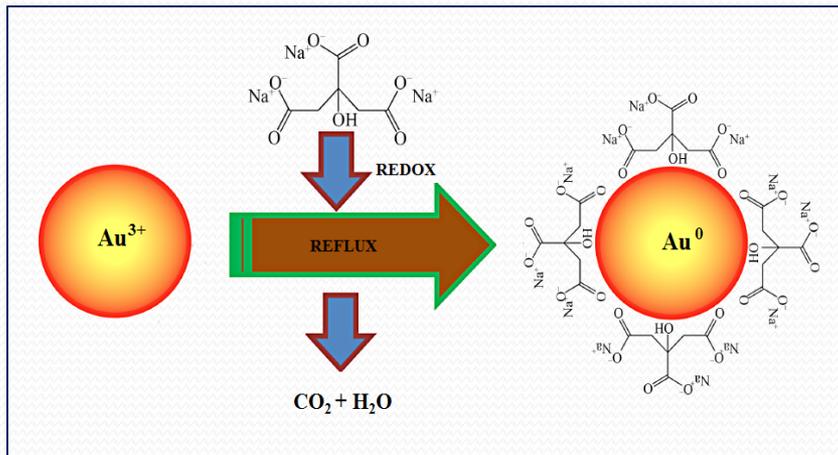
# Nanoparticelle

Sono chiamate nanoparticelle gli aggregati atomici o molecolari di dimensioni comprese tra 2 e 250 nm. Presentano proprietà differenti date dalle dimensioni, dalla forma e dalla composizione. Tali caratteristiche possono essere parzialmente controllate in laboratorio.

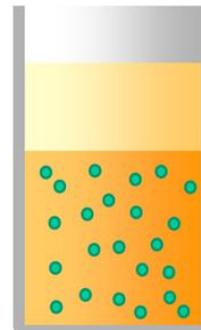


# Il citrato di sodio

Il citrato di sodio diidrato ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) nella sintesi delle nanoparticelle funge sia da agente riducente che da agente capping. Infatti, oltre che ossidarsi, il citrato forma uno strato nanometrico sulla superficie delle particelle che ne impedisce l'aggregazione rendendo la sospensione colloidale stabile.

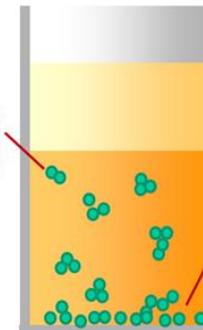


Example of a stable colloid



Example of an unstable colloid

Aggregation



Sedimentation

# Esperienze in laboratorio

## Materiali e Strumenti:

- Bagno ad olio
- Piastra riscaldante
- Ancorina magnetica
- Pallone a tre colli da 50ml
- Termometro
- Refrigerante a bolle e tubi
- Tappi
- Pipette graduate da 1 ml e inferiori
- Cilindro graduato da 50 ml

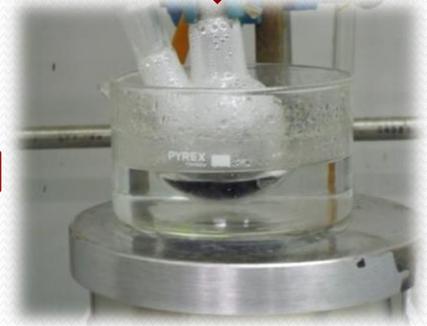
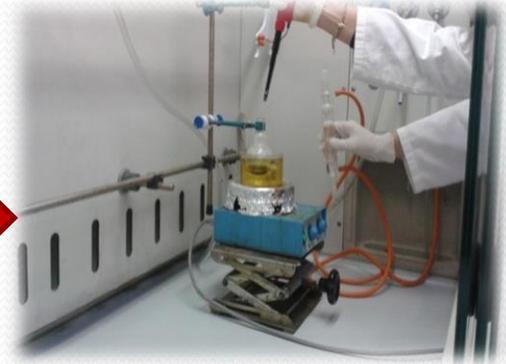
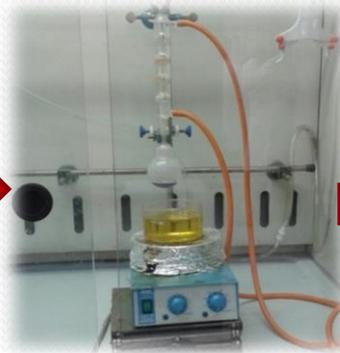
## Reagenti:

- Citrato di sodio diidrato ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ )
- acido tetracloroaurico triidrato ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ );
- $\text{H}_2\text{O}$  MilliQ (deionizzata)

## **Procedimento:**

- Si monta sul supporto un pallone a due colli, inserendo in un collo un termometro e un refrigerante nell'altro. Si regola il supporto in modo da mantenere il pallone all'interno di un bagno ad olio.
- Si pongono nel pallone 10 ml di  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .
- Si porta il tutto ad ebollizione sotto agitazione magnetica.
- Si aggiunge del citrato di sodio (in quantità diverse per ogni gruppo).
- Si agita per 15 minuti.
- Si lascia raffreddare il tutto, ottenendo una sospensione colloidale di NP d'oro.
- Si preparano vari campioni diluendo le nanoparticelle per l'analisi allo spettrofotometro.
- Si pone il campione all'interno di una cuvetta.
- Si effettua la lettura allo spettrofotometro.

# Fasi della sintesi



# Proprietà plasmoniche

Le NP dei metalli nobili possiedono proprietà differenti dagli aggregati macroscopici degli stessi materiali.

Un esempio è il colore delle NP sintetizzate in laboratorio, che hanno mostrato colore diverso da quello dell'oro metallico.

Ciò è dovuto alla capacità degli elettroni esterni di conduzione di essere eccitati collettivamente da una radiazione elettromagnetica. Tale eccitazione è detta plasmone.



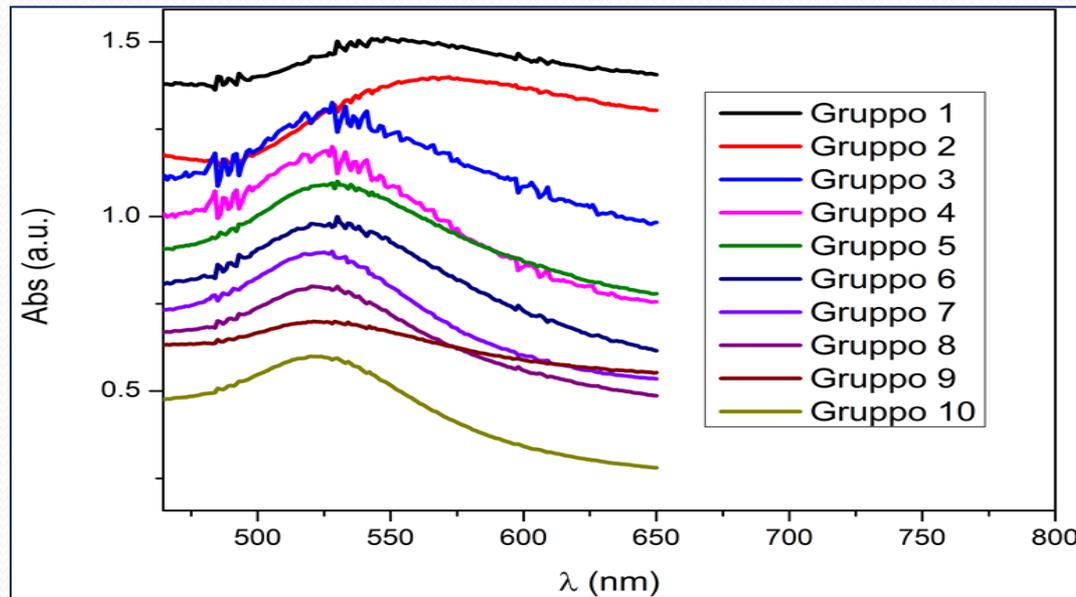
I plasmoni possono essere considerati come oscillazioni collettive della densità elettronica in un materiale conduttore, che si propagano in una direzione ben definita all'interno di esso.

L'eccitazione di un plasmone di superficie con la luce può avvenire solo su materiali conduttori con dimensioni nanometriche ed è detta risonanza plasmonica di superficie (spr).

L'energia necessaria ad eccitare un plasmone di superficie è molto sensibile a qualsiasi cambiamento che avvenga sulla superficie del metallo, come l'assorbimento di molecole sulla superficie del metallo stesso

# Risultati

I nostri spettri non hanno risposto alle attese sperimentali previste. Sono stati perciò riportati risultati di esperienze precedenti

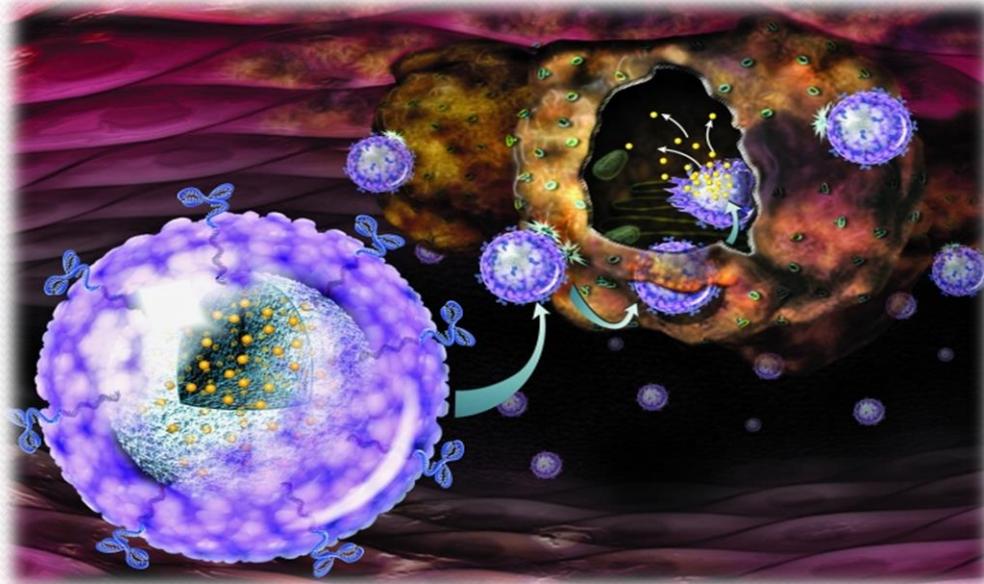


Dal grafico si può osservare che minore è la quantità di citrato presente in soluzione, maggiore è la lunghezza d'onda di assorbimento e quindi il diametro delle particelle ottenute.

# Applicazioni

Le NP Au sono efficaci sistemi per il rilascio di farmaci antitumorali come ad es. la Doxorubicina.

Opportunamente modificate, esse possono agire selettivamente su cellule tumorali, senza intaccare i tessuti sani in quanto possono assorbire la radiazione incidente e convertirla in calore, che può essere utilizzato per distruggere cellule tumorali o infezioni batteriche.



# Ferrofluido



## Cos'è il ferrofluido?

Il ferrofluido è un liquido che si polarizza facilmente in presenza di un campo magnetico, in quanto lo segue. Grazie a questa caratteristica è in grado di assumere le forme più strane e particolari se viene messo vicino ad una calamita. I ferrofluidi sono composti da particelle ferromagnetiche immerse in un liquido che può essere semplice acqua oppure olio.

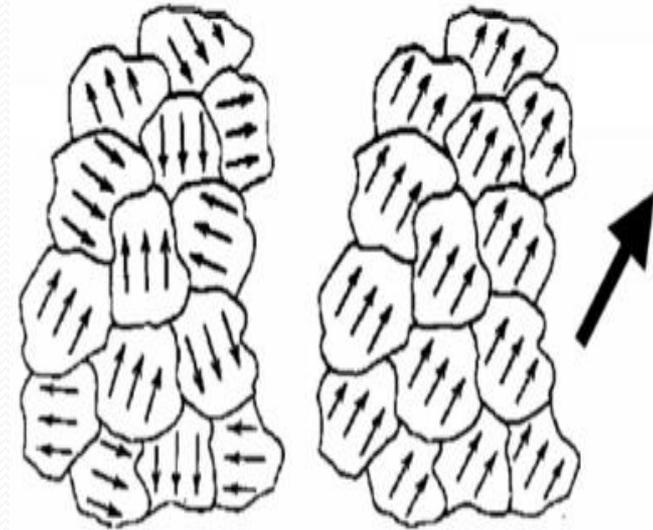
Per tenere le NP separate tra loro usiamo il tetrametilammonio idrossido. Se non utilizzassimo questo tensioattivo le nanoparticelle avrebbero la tendenza ad agglomerarsi facendo perdere tutte le caratteristiche che rendono i ferrofluidi interessanti.

Per ottenere il ferrofluido utilizziamo delle NP di ossido di ferro.



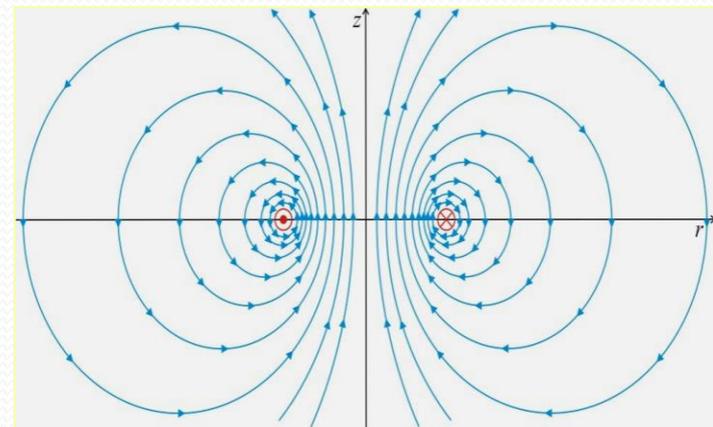
## Orientamento degli elettroni

Il ferrofluido segue il campo magnetico e si orienta lungo le linee di campo, formando delle strutture ben definite, ovvero delle “spine”. Ciò accade perché gli elettroni si orientano tutti nella stessa direzione, mantenendo gli spin paralleli al campo magnetico.



senza sollecitazione magnetica

in presenza di campo magnetico



# Esperienze in laboratorio

## Materiali e Strumenti:

- Becker
- Ancorina magnetica
- Piastra agitatrice
- Imbuto buckner
- Beuta codata
- Bacchette di vetro
- Pompa da vuoto
- Cilindro graduato
- Beuta con sostegni

## Reagenti

- Soluzione HCl 2,0 M
- $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.56g
- $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  1.08 g
- Soluzione 1,0 M di  $\text{NH}_3$
  
- Tetrametilammonio  
 $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+ \text{OH}^-$

## Procedimento:

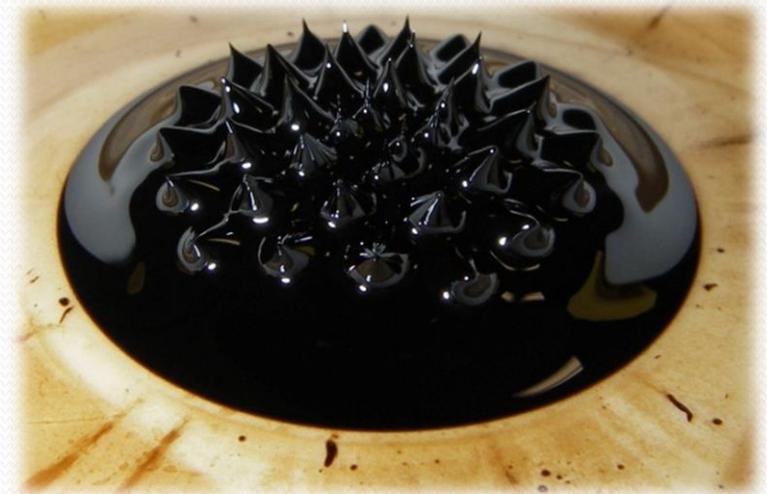
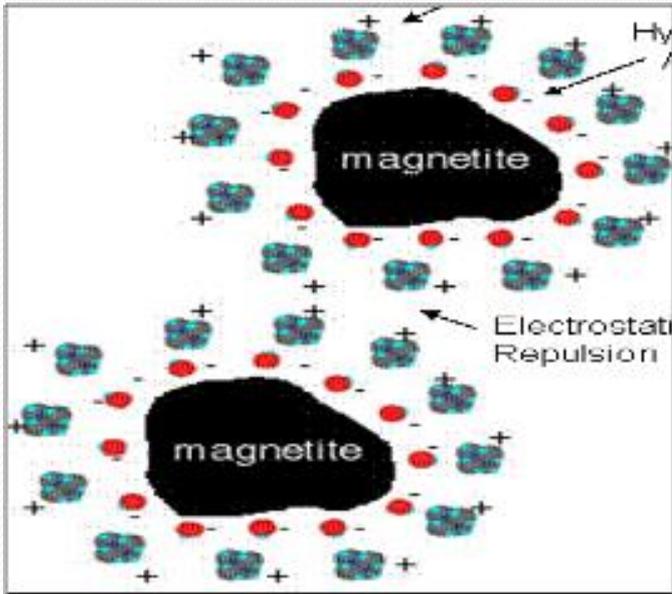
- Preparare una soluzione di HCl 2,0 M.
- Sciogliere 0.56g di  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  in 1ml di HCl 2 M.
- Sciogliere inoltre 1.08 g di  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 4ml di HCl 2 M.
- Unire le 2 soluzioni in un becker, inserire un'ancorina magnetica e porre il tutto su una piastra ad agitazione magnetica a T ambiente.
- Prelevare 3.3 ml di  $\text{NH}_3$  e unirli a 50 ml di  $\text{H}_2\text{O}$  deionizzata per ottenere una soluzione 1,0 M.
- Inserire tale soluzione in una buretta posta sotto cappa e sgocciolarla lentamente (tempo compreso fra 5-10 minuti) nel becker contenente i sali di ferro ( $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{Fe}^{+3}$ ) avendo cura di non fare evaporare l'ammoniaca, in modo da precipitare la magnetite, composto di colore bruno-nero.

## Procedimento:

- Quando la soluzione diventa incolore, si toglie l'ancoretta e si posiziona un magnete sotto il becker, per raccogliere la magnetite formata.
- Si effettuano quindi dei lavaggi con acqua, si mescola e si filtra in depressione.
- Si raccoglie il prodotto di reazione con una bacchettina di vetro, lo si pone su un vetrino da orologio, aggiungendo qualche goccia di tetrametilammonio idrossido.
- Si mescola il tutto e si mette un magnete sotto il vetrino, per osservare il comportamento anomalo del ferrofluido.

# Conclusioni

La sintesi da noi effettuata non è risultata ottimale a causa dell'eccessiva quantità di tensioattivo aggiunto alla soluzione contenente i sali di ferro. Utilizzando un ferrofluido precedentemente preparato si è osservato che esso segue le linee del campo magnetico se sottoposto all'azione di quest'ultimo.



# Applicazioni del ferrofluido

Alcuni esempi:

- sono utilizzati comunemente negli altoparlanti e negli hard disk per formare dei sigilli liquidi attorno ai loro assi di rotazione.
- possiedono caratteristiche di riduzione dell'attrito e quindi vengono impiegati come lubrificanti.
- In medicina, il ferrofluido è impiegato come terapia contro il cancro per indurre una ipertermia magnetica aumentando la temperatura delle cellule tumorali e quindi distruggerle senza danneggiare le cellule sane circostanti.



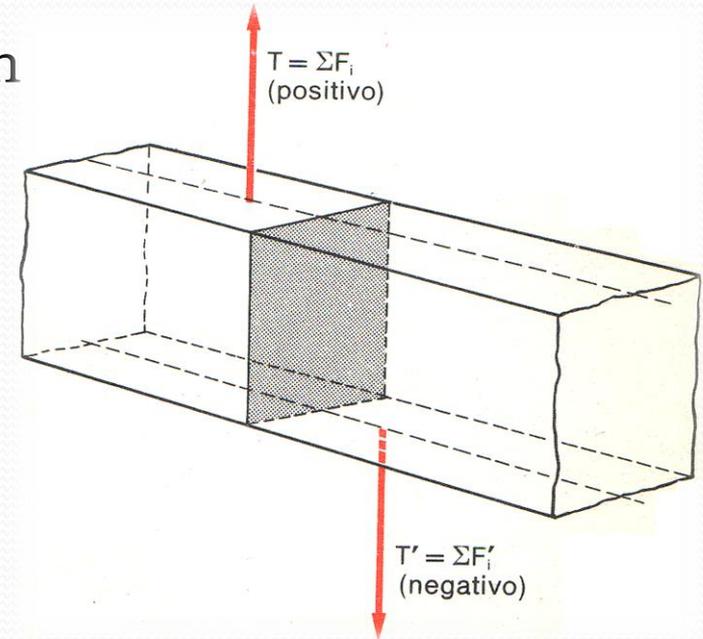
# I fluidi non newtoniani



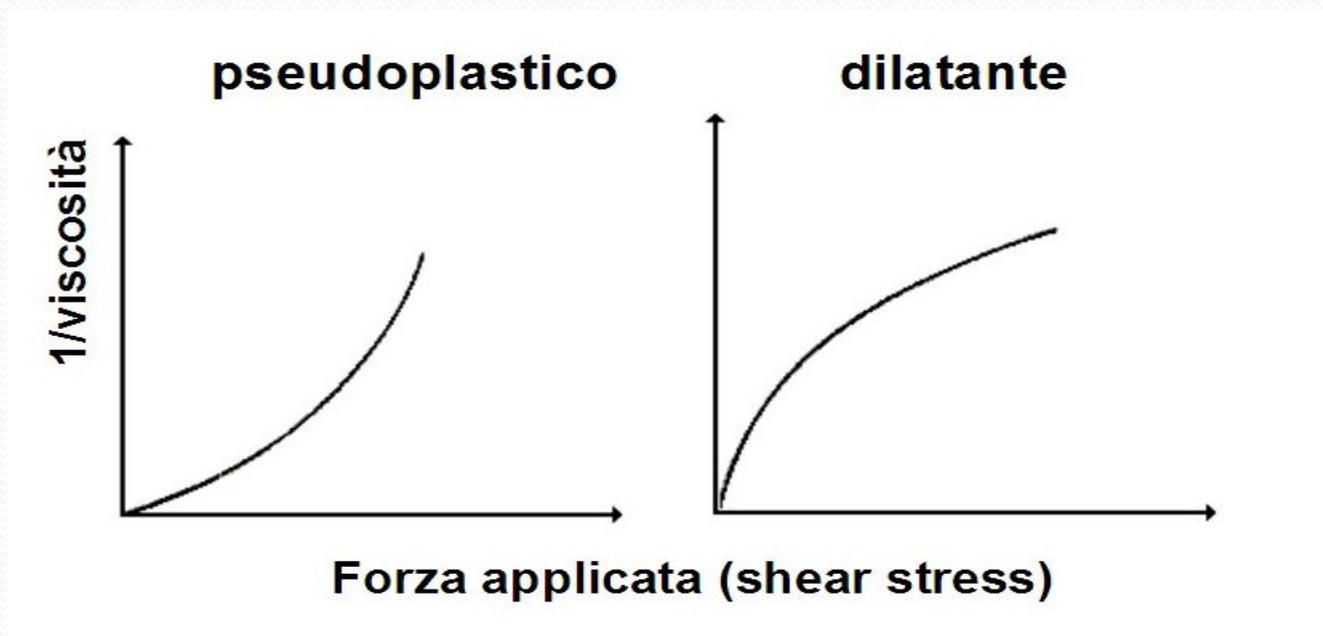
# Cosa sono i fluidi non newtoniani?

Si definisce fluido non newtoniano un fluido la cui viscosità varia a seconda dello sforzo di taglio che viene applicato, a differenza dei fluidi newtoniani che reagiscono in modo lineare se sottoposti all'azione delle forze di taglio. Di conseguenza, i fluidi non newtoniani non hanno un valore definito di viscosità.

In fisica, lo sforzo di taglio è uno degli sforzi elementari cui può essere soggetto un corpo.



La viscosità è la difficoltà che incontra la massa di un fluido (un liquido o un gas), a scorrere liberamente in un condotto; questo fenomeno è anche detto attrito interno, perché dipende dalle forze di coesione esistenti fra le molecole del fluido, le quali oppongono un'azione frenante allo scorrimento degli strati di sostanza gli uni sugli altri.



# Proprietà

Questi fluidi hanno caratteristiche uniche, prima fra tutte la proprietà di aumentare o diminuire la loro viscosità in proporzione alla forza che viene loro applicata.



# Esperienze in laboratorio

## Materiali e Strumenti:

- Cilindro da 10ml
- 2 becker da 50ml
- 1 becker da 5ml
- Spatoline
- Refrigerante a spirale
- Cronometro

# Esperienza 1: Maizena

**Reagenti:** Maizena; H<sub>2</sub>O;

**Procedimento:**

- Mescolare una certa quantità di amido di mais (a partire da 0.5g in su, con passo di 0.5g) in 10ml di H<sub>2</sub>O facendo attenzione a far assumere al fluido un aspetto omogeneo evitando che rimanga del solido non sciolto.
- Testare il comportamento viscoelastico del fluido mescolando più o meno velocemente.
- Versare il fluido in un refrigerante a spirale fissato ad un sostegno cronometrando il tempo di scorrimento del fluido. (Il tempo iniziale è l'istante in cui il fluido tocca il refrigerante e l'istante finale è quello in cui la prima goccia arriva nel becker di raccolta).
- Ripetere tre volte la misura, fare la media.
- Dopo ogni misura ricordarsi di lavare il refrigerante con acetone e farlo asciugare con un flusso di aria compressa.

# Osservazioni e conclusioni

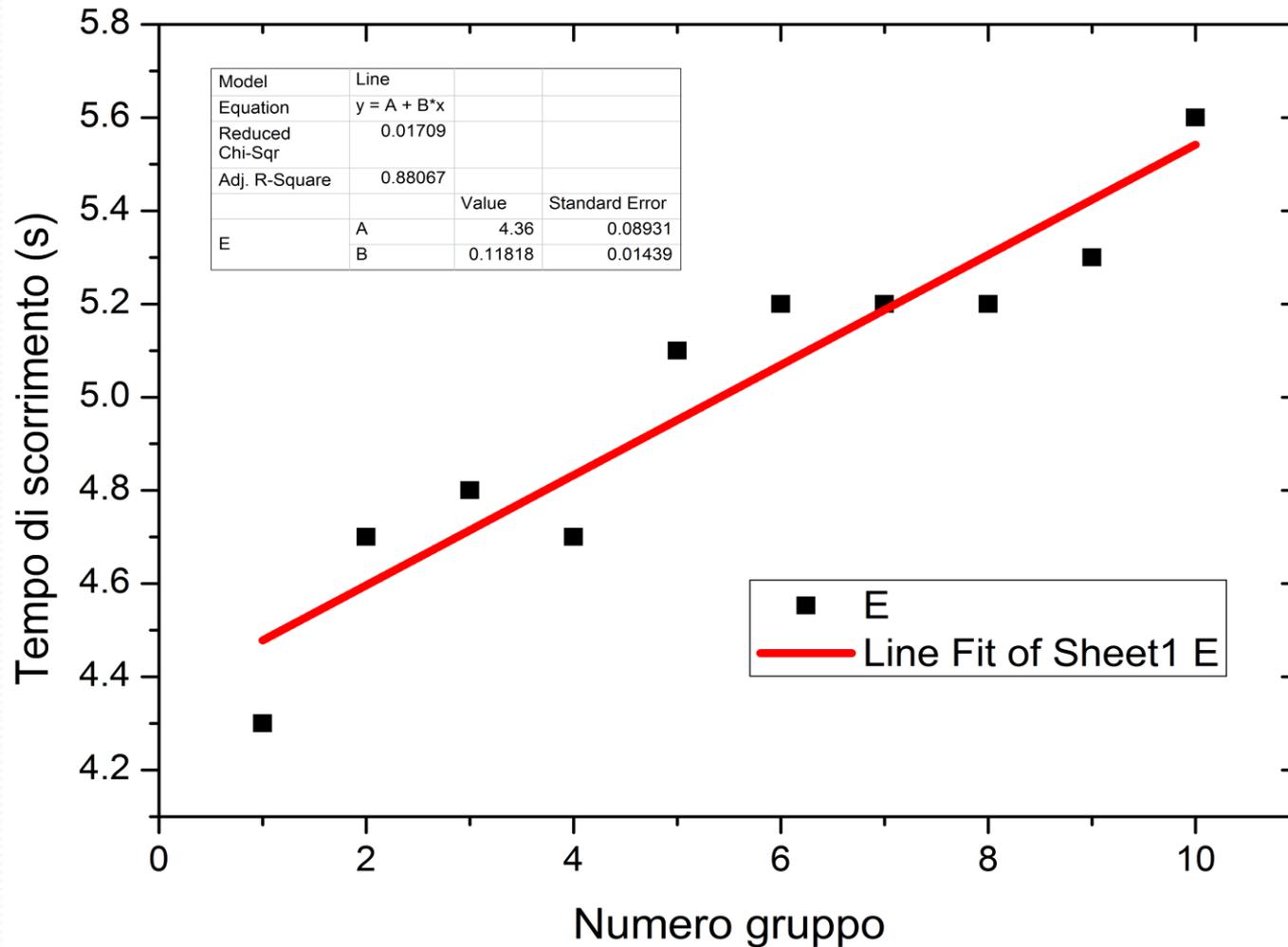
La miscela di amido di mais e acqua, forma **un fluido non newtoniano**: la sua viscosità varia a seconda dello sforzo di taglio che viene applicato.

Esercitando una forza sul fluido, si crea una resistenza allo scorrimento delle sue molecole, le quali alla fine si fermano come se appartenessero a un solido.

Se giriamo con un cucchiaino l'acqua contenuta in un bicchiere, questa continua a girare perché l'acqua è un fluido di tipo newtoniano.

Aggiungendo l'amido, se il movimento è lento, nulla cambia, mentre girando vorticosamente, si incontra una resistenza sempre maggiore, e il fluido si addensa, fino a sembrare quasi solido.





Il tempo di scorrimento varia in modo tendenzialmente lineare con la concentrazione di maizena.

# Lo slime

Lo slime è un **fluido non newtoniano** che, quindi, non segue le leggi di Newton sulla fluidodinamica, per un breve lasso di tempo diventa un solido, acquisendone le sue caratteristiche.



# Esperienze 2: Slime

## Reagenti:

Polivinilalcol (PVA); Borace ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ); colorante;  $\text{H}_2\text{O}$

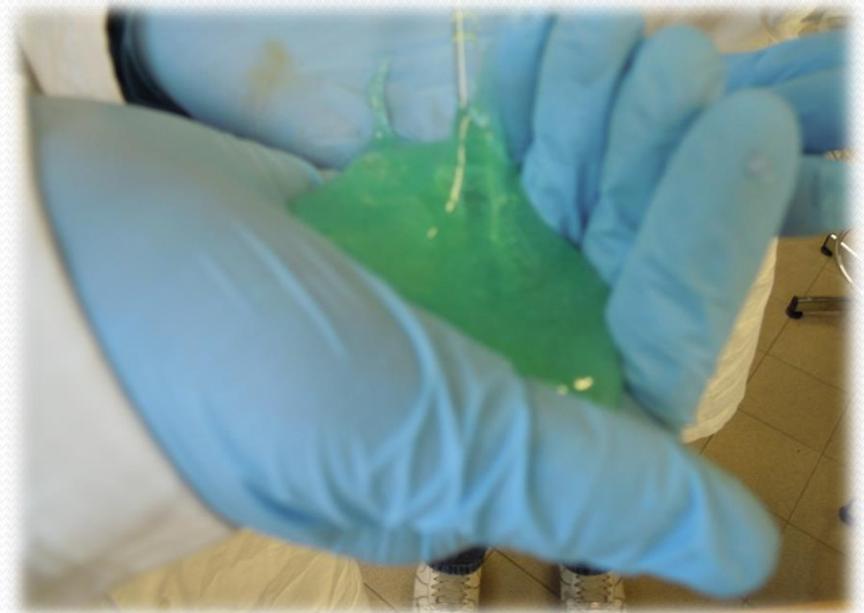
## Procedimento:

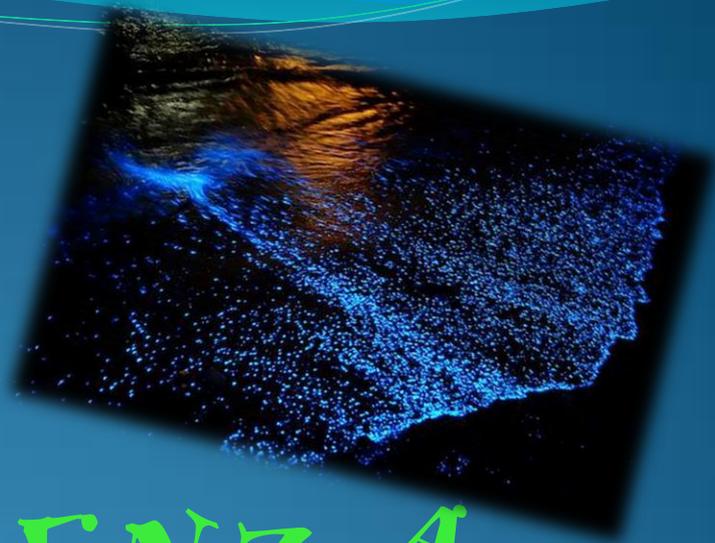
- Preparare 20 ml di una soluzione al 4% in peso di PVA in acqua. Si portano ad alta temperatura (circa 80-90°C) 10ml di  $\text{H}_2\text{O}$  ed aggiungere il PVA in piccole porzioni al fine di ottenere una soluzione omogenea. Attenzione a non far evaporare troppa acqua durante la fase di riscaldamento.
- Preparare 2ml di una soluzione di borace al 4% in peso in acqua ed aggiungere qualche goccia di colorante.
- Unire la soluzione ottenute e mescolare.
- Testare il comportamento viscoelastico del fluido sotto sforzo (sia tirandolo che mescolandolo), inoltre depositarne una piccola quantità sul tavolo e colpirlo osservandone il suo successivo comportamento.



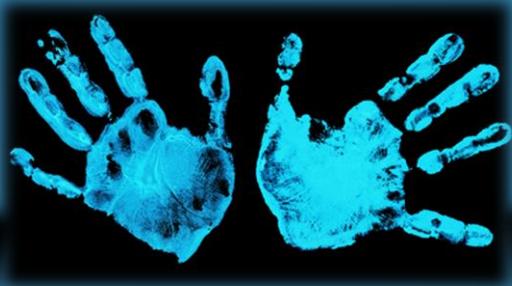
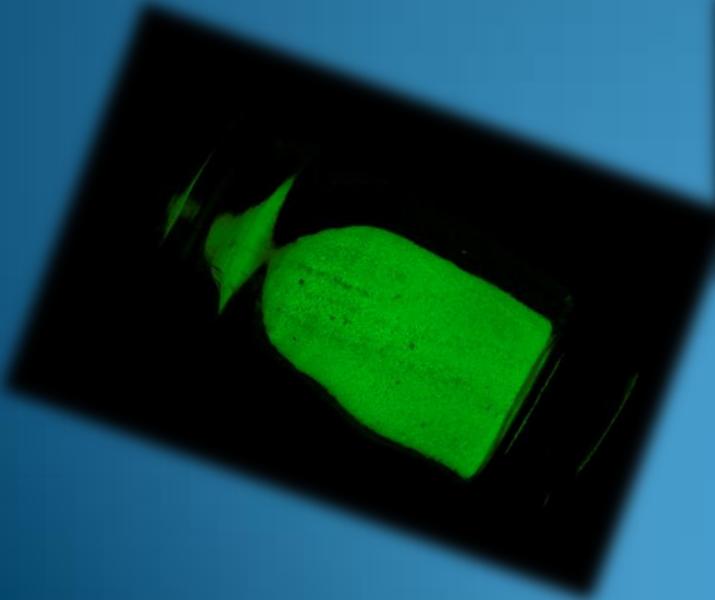
# Osservazioni e conclusioni

La soluzione di borace e colorante, unita alla soluzione di PVA ha dato luogo a una sostanza gelatinosa con alta viscosità che si presentava molliccia al tatto e malleabile. Tirandolo abbiamo osservato inizialmente un'estensione della sostanza che si è poi andata a separare in due parti distinte.





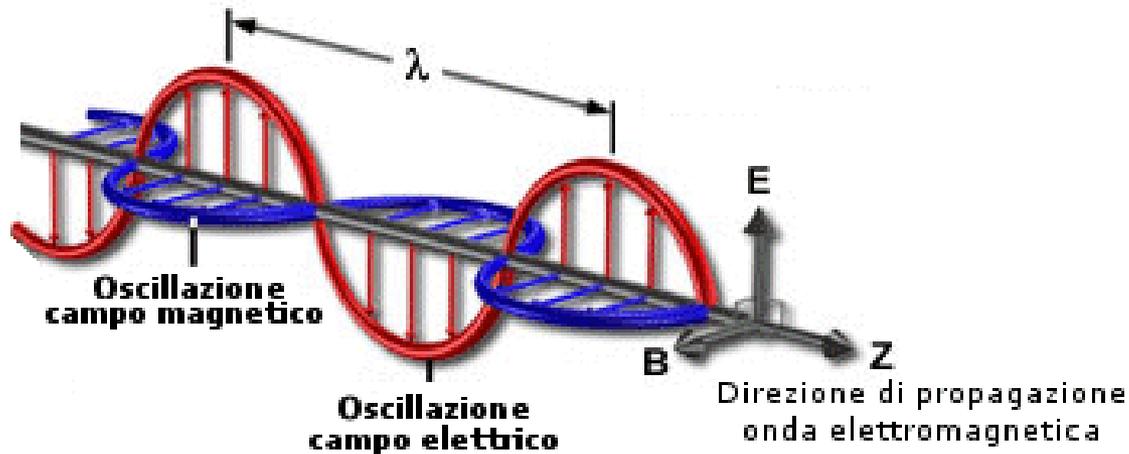
# LUMINESCENZA



# La luce

La radiazione elettromagnetica è un fenomeno ondulatorio dovuto alla contemporanea propagazione di oscillazioni periodiche di un campo elettrico e di un campo magnetico.

La radiazione luminosa ha due nature: corpuscolare e ondulatoria.



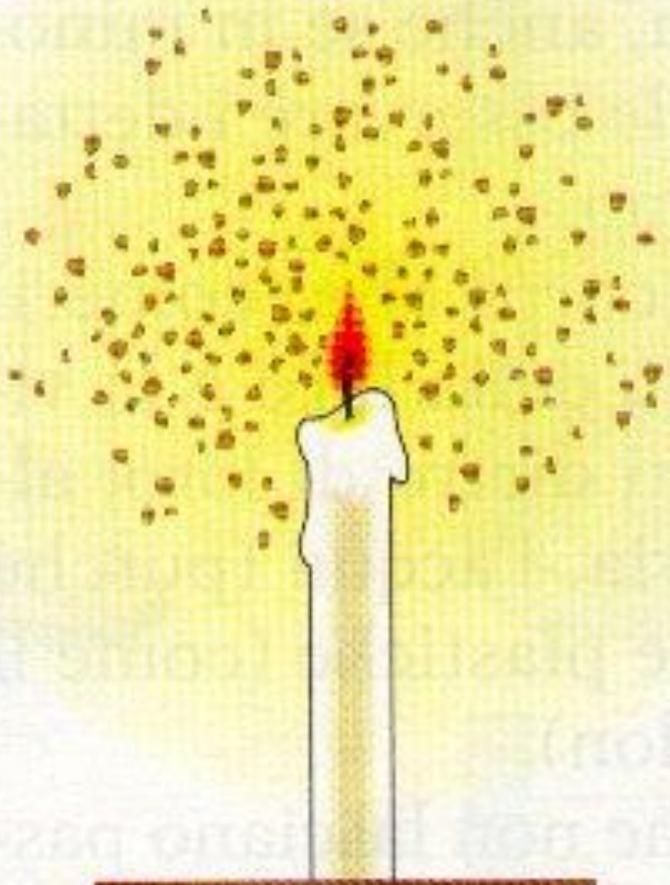
# Dualismo onda-corpuscoło: (la duplice natura della luce)

La luce è considerata come un insieme di particelle o corpuscoli, chiamate fotoni. Tali particelle interferiscono come onde. Questa teoria giustifica la riflessione e il colore della materia.

La luce è considerata come un insieme di onde chiamate onde fotoni.

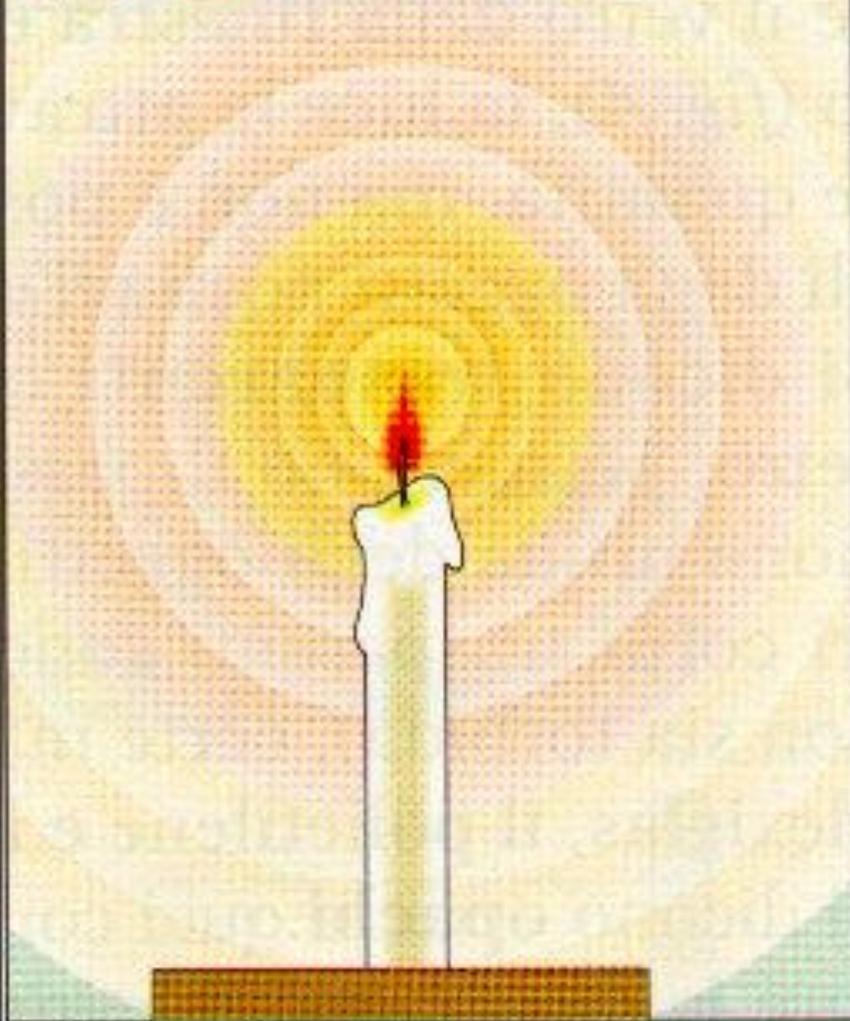
Ciò dimostra i fenomeni di diffrazione e di interferenza.

a) la luce come insieme di corpuscoli (o particelle)



ipotesi corpuscolare

b) la luce come insieme di onde



ipotesi ondulatoria

# Classificazione dei fenomeni di luminescenza

E' detta luminescenza l'emissione di radiazioni luminose: tale emissione avviene durante il passaggio di un elettrone dallo stato eccitato allo stato fondamentale in seguito all'assorbimento di energia. Durante questa fase si libera energia sotto forma di luce caratterizzata da una particolare frequenza e lunghezza d'onda. Lunghezza e frequenza dell'onda sono due grandezze inversamente proporzionali tra loro.

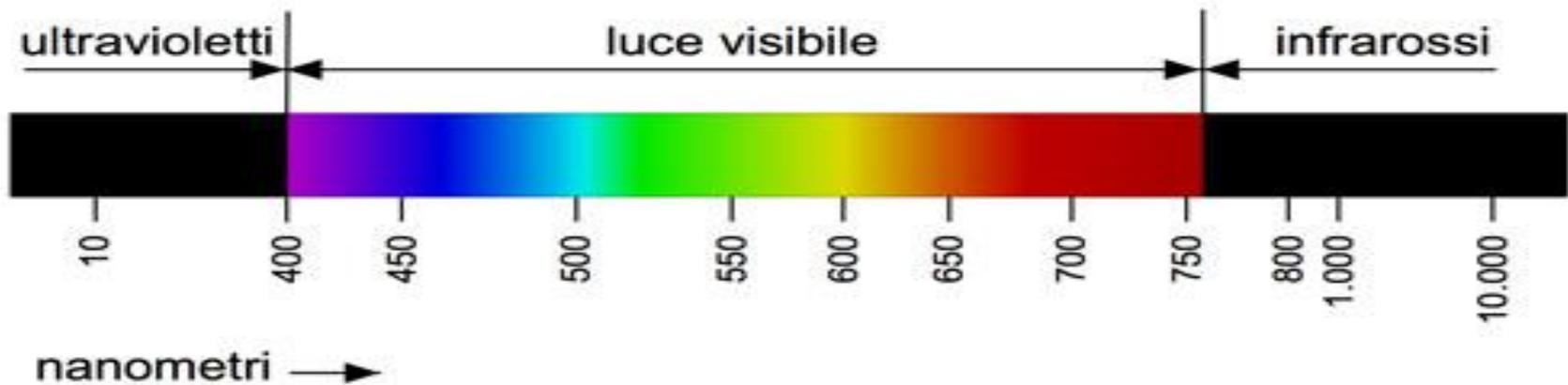
$$E = h \cdot \nu = m \cdot c^2 \rightarrow \nu = c / \lambda$$

Durante un fenomeno di luminescenza si sviluppa una reazione che si può schematizzare come:

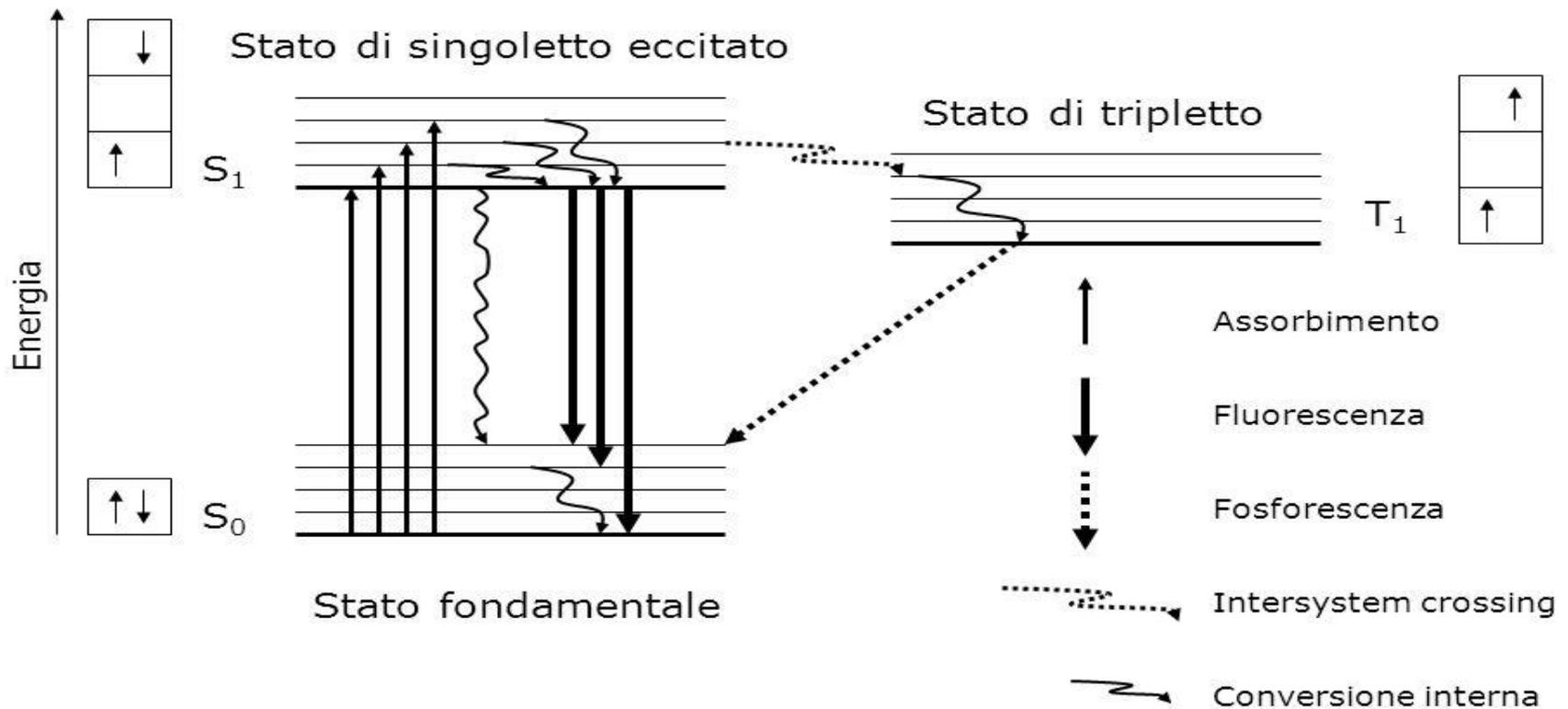


Per far avvenire i fenomeni di luminescenza si deve verificare un assorbimento di energia tramite opportune sorgenti luminose quali:

- Raggi UV
- Luce visibile
- Luce solare
- Raggi X



# Le transizioni elettroniche (*Diagramma di Jablonsky*)



Ci sono quattro tipi di luminescenza:

- Fluorescenza
- Fosforescenza
- Chemiluminescenza
- Bioluminescenza

# Fluorescenza

E' definita fluorescenza la proprietà che una sostanza ha di emettere radiazioni luminose precedentemente assorbite ad una lunghezza d'onda minore.

Si distingue dalla fosforescenza in quanto al cessare della radiazione o alla rimozione della sorgente cessa anche l'emissione luminosa.



# Fosforescenza

E' detta fosforescenza l'emissione di luce da parte di una sostanza in seguito al passaggio di un elettrone da uno stato eccitato a quello fondamentale. A differenza della fluorescenza, la fosforescenza ha un effetto ritardato e l'emissione luminosa si prolunga per un certo lasso di tempo in seguito alla cessazione della radiazione incidente. Interessa principalmente minerali inorganici.



# Chemiluminescenza

Nella chemiluminescenza l'elettrone si eccita in seguito ad una reazione chimica. Nel tornare allo stato fondamentale emette luce sotto forma di fotoni.

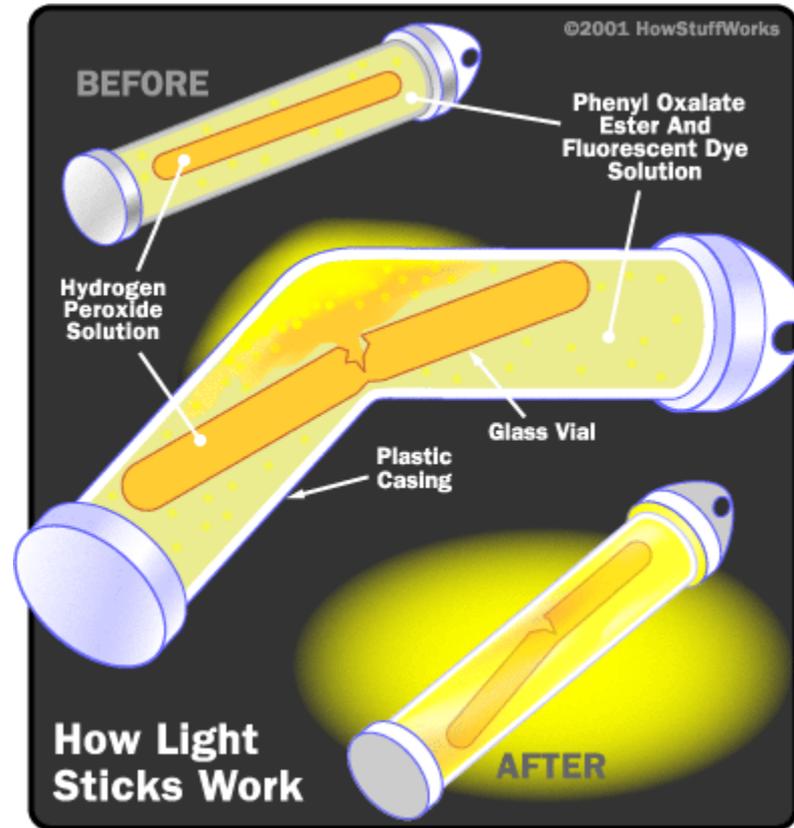


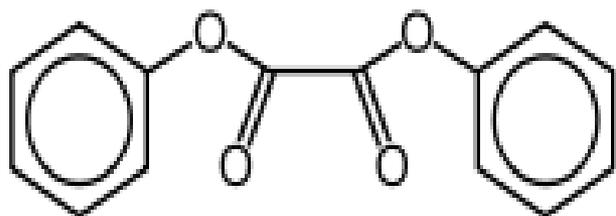
# I glow stick

I glow stick sono costituiti da un tubo di plastica contenente una miscela di difenilossalato e colorante, che conferisce al sistema un particolare colore. I coloranti usati sono composti aromatici coniugati e il grado di coniugazione produce i diversi colori della luce emessa.

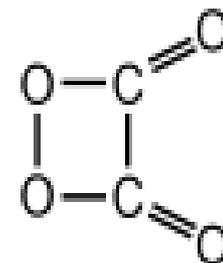
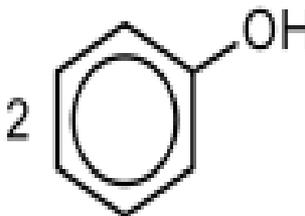
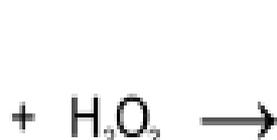
Quando il difenilossalato reagisce con  $H_2O_2$ , si ossida formando il fenolo ed un perossido ciclico, che, reagendo con il colorante, ne promuove un elettrone allo stato eccitato. Quest'ultimo nel tornare allo stato fondamentale emette un fotone.

La reazione che avviene al loro interno è pH dipendente ed è inoltre influenzata dalla temperatura del sistema.

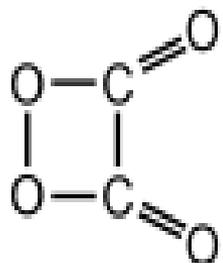




difenilossalato



cicloperossido



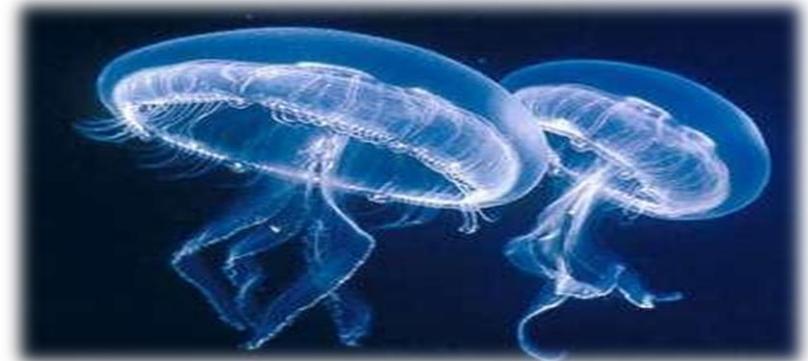
colorante



**Reazioni implicate nei glow stick**

# Bioluminescenza

La bioluminescenza è un processo di luminescenza prodotto da esseri viventi. Alcuni esempi sono le **luciole**, varie specie di **animali marini**, ed alcune **specie di funghi**. E' strettamente legata alla chemiluminescenza, in cui alcune molecole prodotte in uno stato elettronico eccitato emettono una parte dell'energia assorbita sotto forma di radiazione luminosa tornando allo stato fondamentale.



# Esperienze in laboratorio

## Materiali:

Mortaio e pestello

Becker vari

Spatoline

Piastra agitatrice

Beuta 150 ml

Beuta 100 ml

Lampada UV

Faretto

# Esperienza 1: Fluorescenza

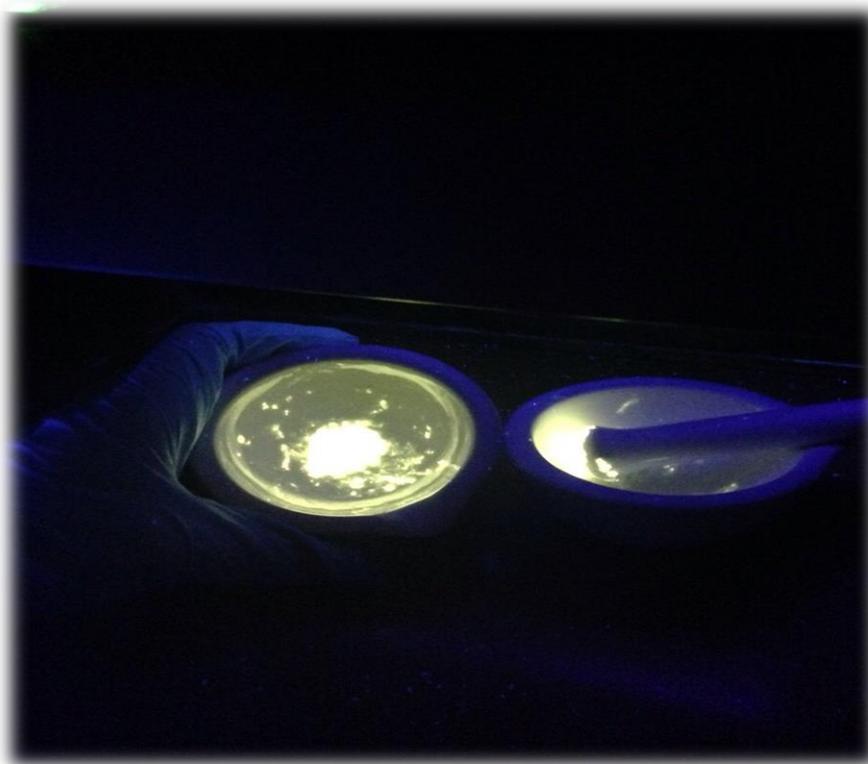
## Reagenti:

$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{SnCl}_2$

## Procedimento:

- Si pongono  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{SnCl}_2$  sotto la lampada UV.
- Si verifica che entrambi i reagenti non fluorescono.
- Si pesano 0,25 g di  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e vi si aggiunge una piccola quantità di  $\text{SnCl}_2$ .
- Si pesta il tutto in un mortaio.
- Si illumina la miscela con la lampada UV.
- Si osservano le differenze rispetto alla prima prova.

Si osserva che durante la seconda prova si verifica un fenomeno di luminescenza.



# Esperienza 2: Fotochimica

## Reagenti:

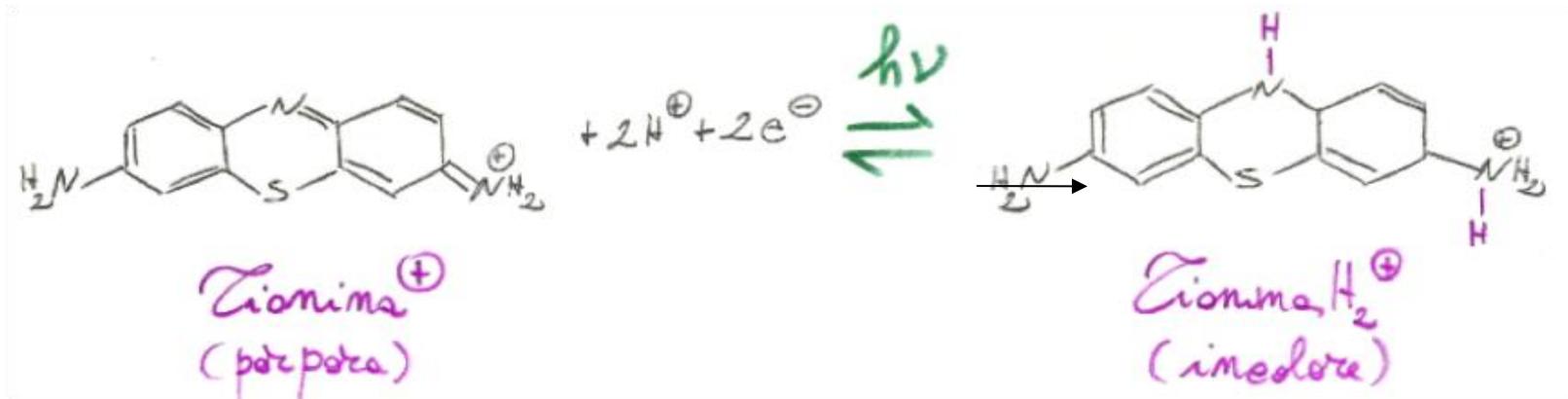
Acido solforico  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; solfato ferroso eptaidrato  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; tionina; acqua ossigenata  $\text{H}_2\text{O}_2$  (3% V/V)

## Procedimento:

- Si prelevano 1.3 ml di soluzione di tionina ( $1 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ).
- Si aggiungono 75 ml di  $\text{H}_2\text{O}$  e 1.3 ml di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (3M).
- Si aggiunge 0,36 mmol ( $\approx 0,10$  g) di  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .
- Si agita sulla piastra fino alla completa dissoluzione del sale.
- Si pone la beuta sotto una fonte luminosa e si osserva la colorazione assunta.
- Si riporta la soluzione all'ombra.

# Tionina

La tionina è una molecola organica che cambia colore a seconda del grado di protonazione. In soluzione neutra, essa è color porpora.



La soluzione di tionina preparata ha un colore violetto/porpora. In seguito all'illuminazione la soluzione cambia colori diventando trasparente. Ciò avviene solo se l'ambiente è fortemente acido.



# Esperienza 3:

## Chemiluminescenza

### Reagenti:

- Soluzione di NaOH;
- luminolo ( $C_8H_7N_3O_2$  );
- soluzione di ferrocianuro di potassio,  $K_3[Fe(CN_6)]$ ;
- perossido di idrogeno  $H_2O_2$  al 3%V/V;
- indicatori : verde di bromocresolo, metilarancio, fluoresceina, alizarina, rosso di metile

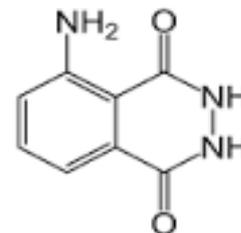
## Procedimento:

- Si sciolgono 2,5 mmol ( $\approx 0,01\text{g}$ ) di NaOH e  $1,9 \cdot 10^{-4}$  mol ( $\approx 0,034\text{g}$ ) di luminolo in 50 ml di H<sub>2</sub>O.
- Si agita per rendere la soluzione omogenea.
- Si aggiungono alcune gocce di indicatore, diverso per ogni gruppo.
- Si preparano 25 ml di soluzione 0.06 M di K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]
- Si aggiungono 2.5 ml di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
- Al buio si aggiunge goccia a goccia la soluzione 2 alla prima senza agitare e osservare la chemiluminescenza.
- Una volta aggiunti 2 ml di soluzione si versa l'intera rimanenza in una singola aggiunta.

# Il luminolo

nome IUPAC: 5-Ammino-2,3- diidro-1,4- ftalazindione  
(C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)

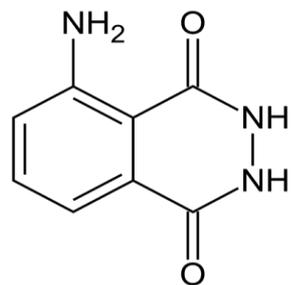
solido bianco solubile in H<sub>2</sub>O e molti solventi organici comuni



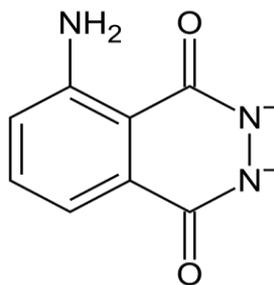
è una sostanza particolare che, se addizionata ad un attivatore (ossidante) da una chemiluminescenza di colore azzurro, secondo la reazione generica:



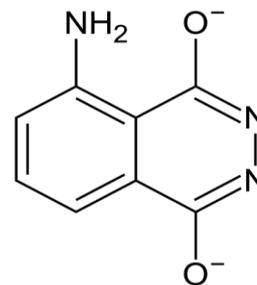
Si forma un prodotto allo stato eccitato P\* ed il suo decadimento allo stato fondamentale avviene con l'emissione di un fotone



Luminol



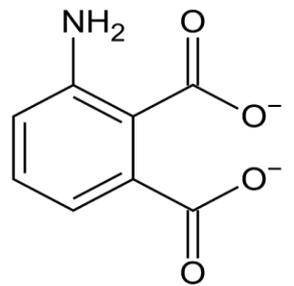
Dianion



Dianion

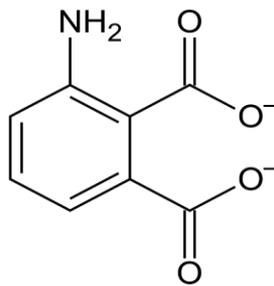
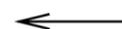


Reaction with  $\text{O}_2$   
produces unstable peroxide



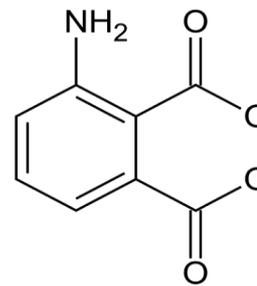
Ground state dianion ( $\text{S}_0$ )

+  $h\nu$



Singlet dianion ( $\text{S}_1$ )  
Excited state

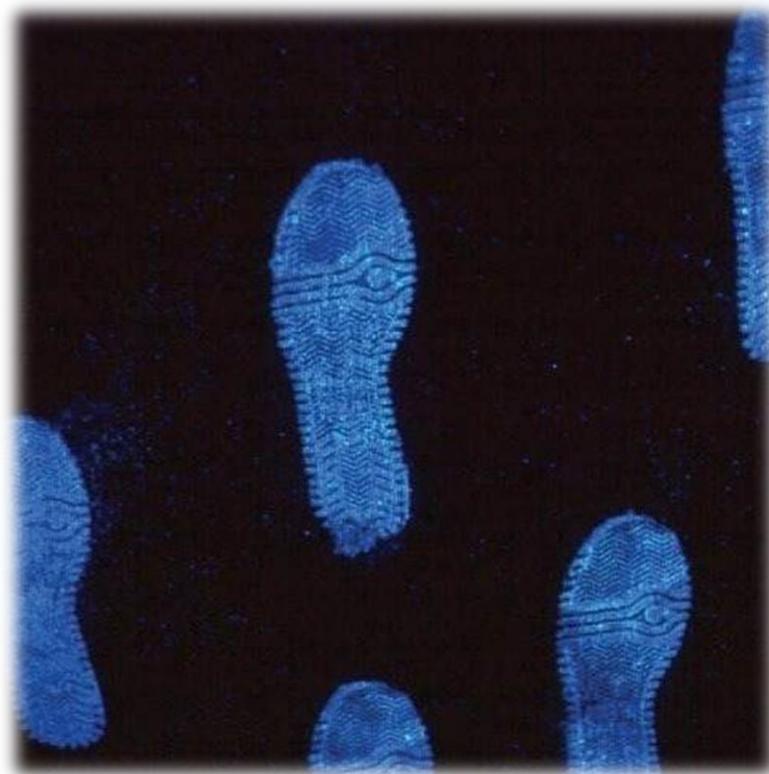
Intersystem  
crossing



Triplet dianion ( $\text{T}_1$ )  
Excited state

+  $\text{N}_2$

Viene impiegato in ambito forense nella ricerca di tracce ematiche, in quanto il ferro dell'emoglobina attiva la luminescenza.



Al buio le due soluzioni non sviluppano alcuna luminescenza tuttavia una volta unite il luminolo emette luce in seguito a cambiamenti che si verificano quando la molecola si trova in ambiente basico ed è esposta a un reagente ossidante.



Durante tutte le attività laboratoriali sono state adottate tutte le norme di sicurezza del caso:

Camice, occhiali, guanti di protezione,

Uso delle cappe aspiranti....

e corretto smaltimento di tutti i reattivi utilizzati.

Si ringraziano:

- Prof.ssa **Claudia Giorgi** – Coordinatrice progetto PLS – Dipartimento di Chimica «U.Schiff» Università di Firenze
- Dott. **Mauro Perfetti** Dipartimento di Chimica «U.Schiff» LA.M.M.-UNIFI

# PROGETTO LAUREE SCIENTIFICHE DIPARTIMENTO DI CHIMICA UNIVERSITA' DI FIRENZE



## **Classe 2^C Meccanica Meccatronica ed Energia**

Calbi Valentina

Contri Lorenzo

Minniti Andrea

Saleh Marco

Tanganelli Lorenzo

## **Docenti referenti**

Faggioni Gabriella

Graziano Alessia

Gigi Isaura

## **Classe 2^F Informatica e Telecomunicazioni**

Becucci Paolo

## **Classe 2^H Informatica e Telecomunicazioni**

Chellini Ilaria

Costanzo Tommaso

Gatta Erika

Marini Anna