

# Welcome in Colloids Wonderland

PLS 2018- Dipartimento di Scienze Chimiche, Biologiche, Farmaceutiche ed Ambientali. *Proff. Antonino Mazzaglia, Anna Piperno, Angela Scala, Massimiliano Cordaro*

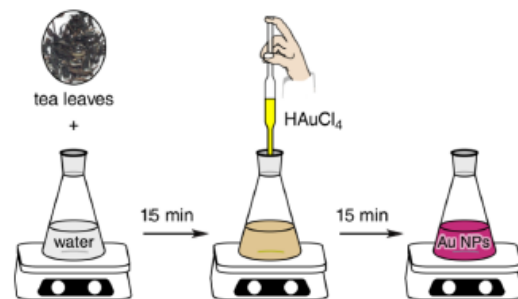


Figure 1. Synthesis of gold nanoparticles (AuNPs).

## PREPARAZIONE DI NANOPARTICELLE DI ORO UTILIZZANDO UN INFUSO DI TÈ

### *Un Esperimento di Green Chemistry*

L' esperimento ha lo scopo di preparare nanoparticelle di oro a partire da sali di oro. I componenti naturali presenti nel tè (teofilina, polifenoli etc.) hanno il duplice scopo di ridurre l'oro da  $\text{Au}^{3+}$  a  $\text{Au}^0$  e di agire come agenti "capping" cioè ricoprire le nanoparticelle impedendo la loro aggregazione. La formazione del colloide d'oro sarà testata tramite effetto Tyndall e monitorata mediante spettroscopia UV-Vis, analizzando la variazione della banda del plasmon dell'oro. Inoltre l'osservazione del cambiamento di colore durante il processo di sintesi permette di monitorare lo stato di aggregazione delle particelle.

### Procedimento

#### 1) Preparazione dell'infuso di tè

Pesare 300 mg di foglie di tè e aggiungere 18 ml di  $\text{H}_2\text{O}$  bi distillata, lasciare sotto agitazione magnetica per almeno 15 min. Filtrare per gravità su filtro di carta e utilizzare la soluzione madre di infuso per i successivi esperimenti.

#### 2) Preparazione delle soluzioni diluite di tè

**Gruppo 1** (diluizione al 40%): prelevare 2 ml di soluzione madre e trasferirla nella beuta con il collo smerigliato, contenente il magnetino. Aggiungere 3 ml di  $\text{H}_2\text{O}$  bidistillata fino al volume finale di 5 ml. Accendere la piastra e lasciare in agitazione.

**Gruppo 2** (diluizione al 20%): prelevare 1 ml di soluzione madre e trasferirla nella beuta con il collo smerigliato, contenente il magnetino. Aggiungere 4 ml di  $\text{H}_2\text{O}$  bidistillata fino al volume finale di 5 ml. Accendere la piastra e lasciare in agitazione.

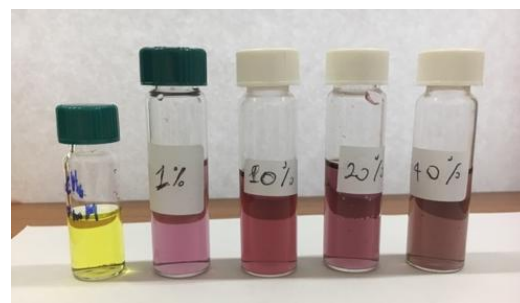
**Gruppo 3** (diluizione al 10%): prelevare 0.5 ml (500 microL) di soluzione madre e trasferirla nella beuta con il collo smerigliato, contenente il magnetino. Aggiungere 4.5 ml di  $\text{H}_2\text{O}$  bidistillata fino al volume finale di 5 ml. Accendere la piastra e lasciare in agitazione.

**Gruppo 4** (diluizione al 5%): prelevare 0.25 ml (250 microL) di soluzione madre e trasferirla nella beuta con il collo smerigliato, contenente il magnetino. Aggiungere 4.75 ml di  $\text{H}_2\text{O}$  bidistillata fino al volume finale di 5 ml. Accendere la piastra e lasciare in agitazione.

**Gruppo 5** (diluizione al 1%): prelevare 0.1 ml (100 microL) di soluzione madre e trasferirla nella beuta con il collo smerigliato, contenente il magnetino. Aggiungere 4.9 ml di  $\text{H}_2\text{O}$  bidistillata fino al volume finale di 5 ml. Accendere la piastra e lasciare in agitazione.

#### 3) Preparazione delle nanoparticelle di oro

Ad ognuna delle diluizioni preparate al punto 2 aggiungere, usando la punta di una pipetta Pasteur, 2 gocce di una soluzione 0.02 M di acido tetracloroaurico ( $\text{HAuCl}_4$ , soluzione gialla dovuta ai sali di  $\text{Au}^{3+}$ ) e lasciare sotto agitazione per 15 minuti. Si formerà una soluzione colloidale stabile di nanoparticelle di oro che avranno una dimensione di 1-100 nm. La formazione delle nanoparticelle verrà visualizzata immediatamente dalla comparsa di una colorazione violetta di intensità variabile in funzione della concentrazione di tè utilizzata. Prelevare con la pipetta Pasteur 3 ml di questa soluzione e trasferirla in una provetta.



### TEST SUL COLLOIDE: EFFETTO TYNDALL

Per dimostrare di aver preparato effettivamente oro colloidale è possibile servirsi di un puntatore laser. Le particelle di un colloide sono infatti sufficientemente piccole per rimanere in sospensione ma abbastanza grandi per produrre una diffusione del raggio di luce incidente (effetto Tyndall). Inviare un raggio luminoso attraverso le tre provette contenenti rispettivamente la soluzione iniziale (giallo paglierino), il liquido rosso rubino ottenuto (colloide d'oro) e semplice acqua distillata. Nel caso del colloide sarà possibile osservare lateralmente la traccia luminosa del raggio laser, mentre questa non sarà visibile nella soluzione e nell'acqua. L'effetto risulterà particolarmente evidente se interporrete tra laser ed oro colloidale la soluzione d'oro: il raggio invisibile nella prima provetta "ricomparirà" quasi magicamente nella seconda!



### Rilevazione del plasmonone dell'oro tramite spettrofotometria UV-Vis

Portare la soluzione nel laboratorio strumentale di chimica industriale per registrare lo spettro UV-Vis nella regione compresa tra 400-700 nm. In Fig. 1 vengono riportati alcuni spettri ottenuti a partire da diverse concentrazioni di tè.

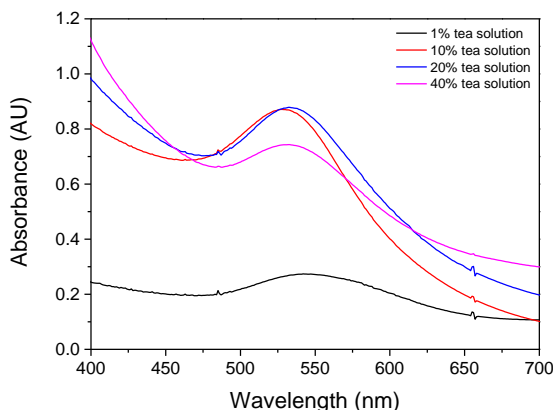


Figura 1

### Proprietà plasmoniche

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

Un esempio è il colore delle nanoparticelle sintetizzate in laboratorio, che hanno 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 **plasmonone**.

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 plasmonone di superficie con la luce può avvenire solo su materiali conduttori con dimensioni nanometriche ed è detta risonanza plasmonica di superficie (SPR)

Poiché l'SPR dipende dalla grandezza, forma ed aggregazione delle nanoparticelle di oro, la spettroscopia UV-Vis può essere utilizzata per valutare la grandezza, la concentrazione e il livello di aggregazione delle nanoparticelle.

L'analisi degli spettri può evidenziare:

- Abbassando la concentrazione di tè la  $\lambda_{max}$  si sposta da 530 verso 560 nm.
- Lo spostamento verso i 560 nm è associato ad un aumento delle dimensioni delle nanoparticelle.
- A basse concentrazioni di tè (poco agente di capping) si formano particelle più grandi
- Ad alte concentrazioni di tè si formano particelle più piccole e meno aggregate.

*Sono qui suggeriti alcuni possibili approfondimenti teorici correlati all'esperienza*

a) *Interazione luce-materia* - Quando una particella d'oro diventa di dimensioni paragonabili a quelle della lunghezza d'onda della luce, interagisce con essa in modo del tutto particolare. Le dimensioni e la forma delle nanoparticelle sono determinanti nel decidere come avviene l'interazione e il conseguente risultato in termini di proprietà ottiche, tra cui il colore.

c) *Spettrofotometria* - Gli spettri di assorbimento e trasmissione e i principi di funzionamento di uno spettrofotometro, strumento le cui applicazioni spaziano dalla chimica (ad es. per stabilire la concentrazione di una sostanza) all'astronomia (studio degli spettri di emissione dei corpi celesti). In particolare è possibile analizzare lo spettro di assorbimento e trasmissione dei vari stadi del colloide d'oro verificando la correlazione tra le lunghezze d'onda assorbite e le dimensioni delle nanoparticelle.

b) *Soluzioni, colloidali, sospensioni* - Si distinguono per la dimensione delle particelle in dispersione e le conseguenti diverse proprietà macroscopiche. I colloidali hanno particelle disperse di dimensioni tra 1 e 1000 nm. In questo range di dimensioni, le particelle non si depositeranno e l'effetto Tyndall sarà evidente. Nelle soluzioni (particelle di dimensioni inferiori al nm) tale effetto non si verificherà. Nelle sospensioni (dimensioni > 1000 nm) sarà possibile ancora osservare l'effetto Tyndall, ma le particelle, diversamente da soluzioni e colloidali, tenderanno dopo un certo tempo a depositarsi sul fondo

d) *I cambiamenti più evidenti e spettacolari passando dal materiale bulk a quello nano* -Parlando d'oro e delle diverse proprietà che presentano i materiali alla scala nanometrica, ricordiamo tra l'altro che esso cambia la propria temperatura di fusione (~300°C per dimensioni attorno ai 2.5 nm contro i 1064 °C dell'oro bulk) e la propria conducibilità termica. Anche nell'assorbimento della radiazione solare all'interno delle celle fotovoltaiche i materiali composti di nanoparticelle appaiono molto più efficienti di film sottili continui dello stesso materiale: minori sono le dimensioni di tali nanoparticelle, maggiore è l'assorbimento.