



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

**TESI DI LAUREA MAGISTRALE IN
INGEGNERIA DEI MATERIALI**

**STUDIO DELLO SCAMBIO IONICO SU
NANOCOMPOSITI DI SETA E TITANATI**

Relatore: Prof. Alessandro Martucci

Correlatore: Dott.ssa Elena Colusso

Laureanda: Diana Vitiello

ANNO ACCADEMICO 2015/2016

Indice

Introduzione	1
Capitolo 1: la seta	3
1.1 Struttura e proprietà.....	3
1.2 Sintesi: estrazione della fibroina	6
1.3 Nuove opportunità per un materiale antico	8
Capitolo 2: i titanati	11
2.1 Struttura e proprietà.....	11
2.2 Sintesi: realizzazione dei nanosheets	14
2.3 Caratterizzazione mediante raggi X	17
2.4 Caratterizzazione mediante analisi DLS	19
Capitolo 3: lo scambio ionico	21
3.1 Principi dello scambio ionico	21
3.2 Nano compositi a base seta	23
3.2.1 Free standing mediante drop casting.....	24
3.2.2 Film sottili mediante spin coating.....	25
3.3 Processo di scambio ionico	27
Capitolo 4: risultati ed analisi	31
4.1 Caratterizzazione del processo di scambio ionico.....	31
4.1.1 Analisi ICP.....	32
4.1.2 Spettroscopia UV-VIS	35
4.1.3 Spettroscopia di fluorescenza	39
4.1.4 Caratterizzazione mediante FTIR	41
4.1.5 Analisi XRD delle polveri	43
4.1.6 Analisi termiche TGA/DTA	45
4.2 Applicazione del processo di scambio ionico	47
4.2.1 Prove di gas sensing.....	48
Capitolo 5: conclusioni e sviluppi futuri	53
Appendice: caratterizzazioni	55
Riferimenti	63

Introduzione

Lo scambio ionico è un processo molto antico che trova applicazione in una vasta gamma di settori, tra i quali quello alimentare, idro - metallurgico, petrolchimico, farmaceutico, nucleare e nella produzione di semiconduttori. Con questo termine si indica il processo che coinvolge un trasferimento di ioni tra due elettroliti o tra un elettrolita ed un complesso.

Spesso viene utilizzato per indicare processi di purificazione, separazione e decontaminazione delle acque tramite l'impiego di resine polimeriche o di scambiatori di ioni di origine minerale come le zeoliti. Un altro campo di impiego è nella separazione e purificazione dei metalli, quali ad esempio l'uranio dal plutonio, o per separare fra loro i lantanidi. Questi infatti presentano delle proprietà chimico-fisiche molto simili tra loro che ne rendono difficile la separazione. Un altro campo di interesse tecnologico è quello dell'optoelettronica, dove lo scambio ionico viene utilizzato per la fabbricazione di guide d'onda attive e passive, attraverso la sostituzione di ioni sodio o potassio con ioni a diversa polarità e dimensione in vetri silicati o fosfati.

In questo lavoro sperimentale, il processo di scambio ionico è stato investigato allo scopo di introdurre nuove funzionalità all'interno di un nuovo materiale nano composito a base di seta e titanati stratificati (*titanates nanosheets*). Tale processo è possibile grazie alla particolare struttura a *layers* dei titanati, i quali sono costituiti da strati di composizione $[Ti_nO_{2n+1}]^{2-}$ tra i quali si trovano intercalati ioni di tetrametilammonio idrossido (TMAH) e molecole d'acqua. Il lavoro si è inizialmente incentrato sulla caratterizzazione del processo di scambio ionico nel nano composito, andando ad investigare in particolare l'effetto della carica degli ioni e del raggio ionico sulla cinetica di scambio e sulla struttura del materiale. Successivamente il processo è stato utilizzato per introdurre funzionalità all'interno del materiale, in particolare nano particelle plasmoniche (argento) e fluorescenti (erbio).

Il lavoro di tesi ha previsto inizialmente la sintesi dei due diversi materiali, fibroina di seta e titanati, attraverso i rispettivi protocolli. In particolare ci si è focalizzati sulla sintesi dei *nanosheets*, andando a realizzare due diverse formulazioni allo scopo di verificare l'influenza di alcuni parametri di sintesi sulla dimensione delle nano particelle.

Le soluzioni dei due materiali sono poi state utilizzate per realizzare i nano compositi di seta e titanati mediante due metodi: attraverso la tecnica del *drop casting* su un supporto di PDMS si sono realizzati i film *free standing*, mentre per *spin coating* si sono ottenuti film sottili su substrati di quarzo e silicio. I campioni sono poi stati caratterizzati mediante diverse tecniche, prima e dopo il processo di scambio ionico, al fine di valutare l'influenza di tale processo sulla struttura cristallina del materiale, sulla composizione chimica e sulle proprietà ottiche.

La tesi è suddivisa in 5 capitoli. Il primo è interamente dedicato alla seta analizzandone le diverse strutture e le proprietà ad esse legate, il processo di sintesi adottato e le opportunità di impiego di questo materiale antico. Il secondo capitolo è, invece, dedicato ai *nanosheets* di titanati. Ci si sofferma sulle caratteristiche di questa nuova categoria di materiale, passando poi attraverso le sintesi adottate e la caratterizzazione delle proprietà e delle caratteristiche chimiche. Nel terzo capitolo si introduce il processo di scambio ionico, oggetto principale del lavoro di tesi, presentandone gli aspetti principali ed esponendo il procedimento sperimentale e le tecniche di caratterizzazione utilizzate nello studio. I risultati sperimentali ottenuti sono illustrati e discussi nel quarto capitolo. Infine l'ultimo capitolo è dedicato alle conclusioni e ai possibili sviluppi futuri.

Capitolo 1

La seta

La seta è una fibra proteica di origine animale nota in Cina sin dal 3000 a.C. e ampiamente utilizzata in campo tessile e chirurgico. La crescente domanda ha reso questa fibra una delle merci più importanti per il commercio internazionale fino a raggiungere l'industrializzazione della sua produzione. Nel seguente capitolo ci si sofferma sia sulla struttura e le proprietà ad essa legate, sia sul processo di sintesi adottato, sia sugli impieghi.

1.1 Struttura e proprietà

La seta appartiene alla categoria dei biopolimeri, grazie alle sue proprietà biologiche e strutturali. I medici, per secoli, l'hanno utilizzata come materiale da sutura e solo di recente si è posta l'attenzione sulle sue proprietà di biocompatibilità, sulla sua capacità di essere facilmente modificata chimicamente, sulla lenta velocità di degradazione *in vivo* e sulla sua capacità di essere trasformata in diverse forme, sia partendo da soluzioni acquose, che da solventi organici (Figura 1.1)⁽¹⁾.

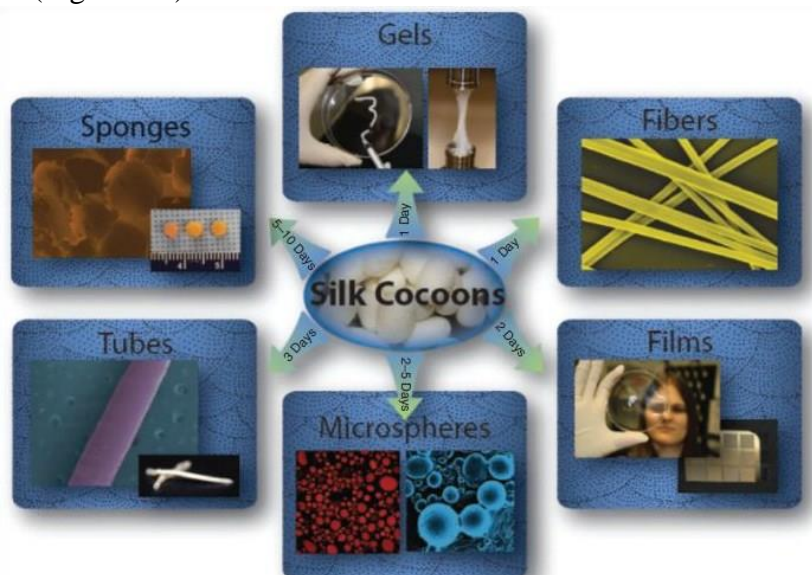


Figura 1.1 Schema delle diverse forme che si possono ottenere a partire dalla fibroina della seta, sia utilizzando processi che partono da soluzioni acquose, sia da solventi organici. Il processo di estrazione comprende complessivamente 4 giorni e il tempo indicato nelle frecce è legato al tempo di trattamento necessario alla soluzione a seconda del materiale che si vuole realizzare [1].

La seta viene prodotta da numerosi animali, principalmente ragni e falene. La seta prodotta dai ragni è interessante perché la proteina che essi secernano per realizzare le ragnatele è molto resistente. A parità di peso è resistente come l'acciaio ed è più tenace di qualsiasi fibra sintetica oggi disponibile, incluso il Kevlar con cui vengono realizzati i giubbotti anti-proiettili. Tuttavia la proteina più comune è quella prodotta dal *Bombyx mori*, noto col nome di baco da seta⁽²⁾. La seta prodotta dal baco è composta da una singola fibra di lunghezza 70-1500 m e diametro 10-20 μm ed ogni singola fibra è un insieme intrecciato di fibrille di diametro 20-25 nm o 30 nm. La struttura primaria della fibra è costituita da due proteine: la sericina e la fibroina (Figura 1.2).

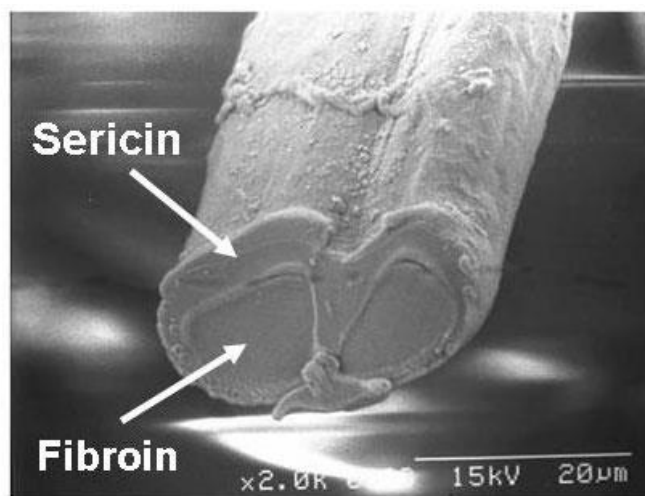


Figura 1.2 Immagine al microscopio elettronico di una fibra di seta in cui si possono osservare i filamenti di fibroina rivestiti di sericina.

La sericina è una proteina adesiva che funge da collante e costituisce il 25-30% del peso totale. La fibroina, invece, è costituita da una catena a basso peso molecolare ($M_w \sim 26$ kDa) ed una ad alto peso molecolare ($M_w \sim 390$ kDa) legate da un ponte disolfuro. La catena ad alto peso molecolare è formata da 12 domini ripetitivi che costituiscono la parte cristallina della fibra e sono legati a loro volta da regioni non ripetitive contenenti zone apolari e idrofiliche⁽¹⁾.

La natura cristallina della seta è stata studiata soprattutto a partire dagli inizi del 20° secolo. L'analisi strutturale della fibra mostra che essa è costituita da piccole unità cristalline di foglietti β antiparalleli immersi in una matrice amorfa (Figura 1.3c). Le proprietà meccaniche sono fortemente influenzate dalla loro dimensione e distribuzione. Questa struttura è comunemente nota col nome di *seta II*. Tuttavia la struttura all'interno del baco, prima della filatura, è molto differente ed è definita come *seta I*. E' una forma solubile (contrariamente alla precedente) che rimane stabile e non viscosa per alte concentrazioni senza precipitare. Essa è costituita da regioni che sono *random coil* e da regioni con una struttura ordinata ben

definita (Figura 1.3a). Esiste, infine, una terza forma, instabile, detta *seta III* caratterizzata da una predominanza di strutture α elica (Figura 1.3b)⁽²⁾. Le strutture α elica sono stabilizzate mediante legami ad idrogeno che si instaurano tra gli ossigeni del gruppo carbonilico C=O e gli idrogeni del gruppo amminico N-H. Le catene R di eventuali residui si posizionano all'esterno della spirale, a causa del loro ingombro sterico. I foglietti β , invece, sono strutture ripiegate in cui si instaura un legame idrogeno intercatena. In questo caso, i gruppi R si dispongono perpendicolarmente al piano, alternativamente al di sopra e al di sotto del foglietto^(2,3).

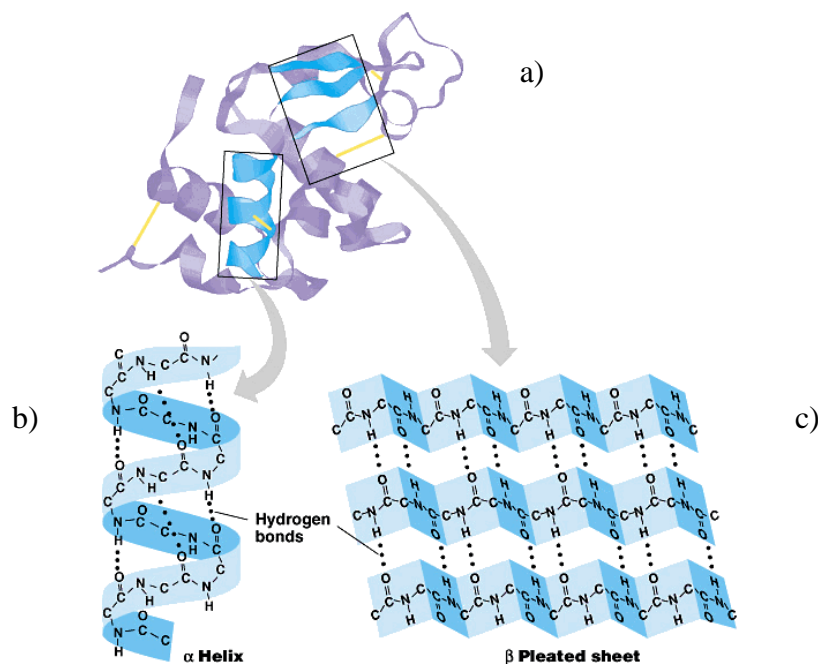


Figura 1.3 a) Rappresentazione di una struttura secondaria caratterizzata da random coil e da strutture ordinate; b) rappresentazione di una struttura secondaria α elica; c) rappresentazione di una struttura secondaria di foglietti β (β -sheets).

I domini cristallini sono costituiti principalmente da ripetizioni di glicina – X, dove X può essere alanina, serina, treonina o valina. Ogni dominio è a sua volta costituito da sub-dominii ricchi in glicina, alanina, serina e tirosina. Il risultato è una proteina idrofobica che si autoassembla a formare un materiale forte ed elastico.

Oltre alle impressionanti proprietà meccaniche, la fibroina è anche un materiale biodegradabile e biocompatibile. Una seta altamente cristallizzata degrada molto lentamente, ma la velocità *in vivo* dipende da diversi fattori tra cui la struttura e la morfologia del sito di impianto, dagli enzimi presenti, e può essere alterata modificando il processo di estrazione della fibroina⁽¹⁾. Per assicurare la biocompatibilità è necessario rimuovere la sericina che causa effetti di ipersensibilità e immunogenicità, attraverso un processo che prende il nome di sgommatura. La risposta infiammatoria ai film di seta viene valutata o *in vitro* su cellule staminali umane o seminando cellule staminali dei ratti sul film e poi impiantandole *in vivo*.

La risposta *in vitro* è simile a quella del collagene e dei tessuti sintetici. Quella *in vivo* mostra un basso potenziale infiammatorio^(1,4).

Al termine del processo di sgommatura, le fibre di seta prive di sericina vengono prima disciolte in una soluzione di bromuro di litio e successivamente sottoposte a dialisi, al fine di ottenere una soluzione acquosa di pura fibroina⁽¹⁾. Questa può essere processata in vari modi: film, spugne, gel ecc. (rivedere Figura 1.1). Una volta ottenuta la forma desiderata, lo step finale è quello di indurre la cristallinità. Questo può essere fatto mediante due metodi: immersione in alcol come metanolo o etanolo; o ricottura in acqua (*water annealing*). Il primo metodo è semplice e veloce, ma se si vuole evitare l'impiego di alcol il secondo metodo è l'unica strada possibile. È un processo che prevede l'incubazione della seta in un ambiente umido per diverse ore^(1,5). Le interazioni tra proteine e solventi sono dei fenomeni molto complessi che coinvolgono diversi fattori quali la temperatura, la pressione, lo stato di sollecitazione interna, il solvente ecc. L'acqua è il solvente principale per le proteine, presente in natura. Durante la ricottura, le molecole d'acqua svolgono due ruoli importanti. Da una parte abbiamo che una parte di esse penetra all'interno della catena proteica e plastifica la struttura con legami idrogeno. Questa fase provoca una notevole riduzione della T_g (temperatura di transizione vetrosa). Dall'altra, il vapor d'acqueo apporta energia termica che deve essere assorbita dal sistema seta-acqua per mantenere l'equilibrio stabile. Questo conferisce una certa mobilità alla catena e fa sì che il sistema si autoassembli a formare unità cristalline di foglietti β con diverse velocità di cristallizzazione.

1.2 Sintesi: estrazione della fibroina

La soluzione di fibroina viene ottenuta a partire dai bozzoli grezzi del *Bombyx mori* mediante l'impiego del protocollo messo a punto da Kaplan et al⁽¹⁾. Di seguito si riportano nel dettaglio i reagenti, la strumentazione e la procedura impiegati.

Reagenti

- ❖ Bozzoli di seta (*Tajima Shoji* o equivalenti);
- ❖ Carbonato di sodio (Na_2CO_3 , Sigma-Aldrich ®);
- ❖ Acqua bi-distillata;
- ❖ Bromuro di litio (LiBr, Sigma-Aldrich ®).

Strumenti

➤ *Estrazione*

- ❖ Becker di vetro (2 L);
- ❖ Hot plate;
- ❖ Spatola.

➤ *Dissoluzione in LiBr*

- ❖ Cilindro graduato (50 ml);
- ❖ Becker di vetro (100 ml);
- ❖ Stirring e ancoretta magnetica.

➤ *Dialisi e centrifugazione*

- ❖ Cassetta da dialisi (12-30 ml; 3,500 MWCO, Thermo Scientific ®);
- ❖ Siringa (10 ml) e aghi (18 G);
- ❖ Stirring e ancoretta magnetica;
- ❖ Centrifuga (capace di lavorare a 4°C);
- ❖ Falcon e eppendorf.

Metodi

La prima fase è l'estrazione della sericina. Vengono bolliti 2 L di acqua bi-distillata in un becker di vetro; in essi vengono aggiunti 4.24 g di Na_2CO_3 e viene realizzata così una soluzione 0.02M. Nel frattempo vengono tagliati i bozzoli di seta in pezzi più piccoli e vengono pesati 5 g. Questi vengono aggiunti alla soluzione precedentemente preparata e viene bollito tutto per 30 min, girando di tanto in tanto con una spatola per favorire una buona dispersione della fibroina. Il tempo di bollitura è un primo parametro fondamentale in quanto esso determina il peso molecolare (PM) finale: minore è il tempo e maggiore è PM, e viceversa. Al termine della bollitura viene rimossa la fase surnatante e la seta viene risciacquata, strizzata e lasciata in un becker contenente 1 L di acqua bi-distillata per 60 min, cambiando l'acqua ogni 20 min e mescolando di tanto in tanto con una spatola. Al termine, la seta viene strizzata e lasciata asciugare in aria sotto cappa per 12 ore.

La seconda fase prevede la dissoluzione della fibroina nella soluzione di LiBr. La seta viene pesata e sciolta in 9.3M di LiBr a 60°C per 4 ore, in modo tale da avere una soluzione finale al 20% w/v di fibroina (viene utilizzato un rapporto seta/LiBr di 1:4). Al termine delle 4 ore la soluzione color miele ottenuta viene prelevata con una siringa da 10 ml ed iniettata in una cassetta per la dialisi, precedentemente messa in acqua per 30 min per dilatare la membrana. La cassetta viene posta in un becker con 1 L di acqua bi-distillata e lasciata in dialisi per 48 ore, il tutto sotto agitazione magnetica. Nell'arco delle 48 ore vengono effettuati 6 cambi. Al termine della dialisi, la soluzione viene estratta e centrifugata a 4°C per 20 min a 9000 rpm.

Per eliminare ulteriori impurezze residue la soluzione viene filtrata con un filtro da 5 μm e posta in frigo per rallentare il processo di gelificazione.

Di seguito (Figura 1.4) è riportata una schematizzazione del processo di sintesi.

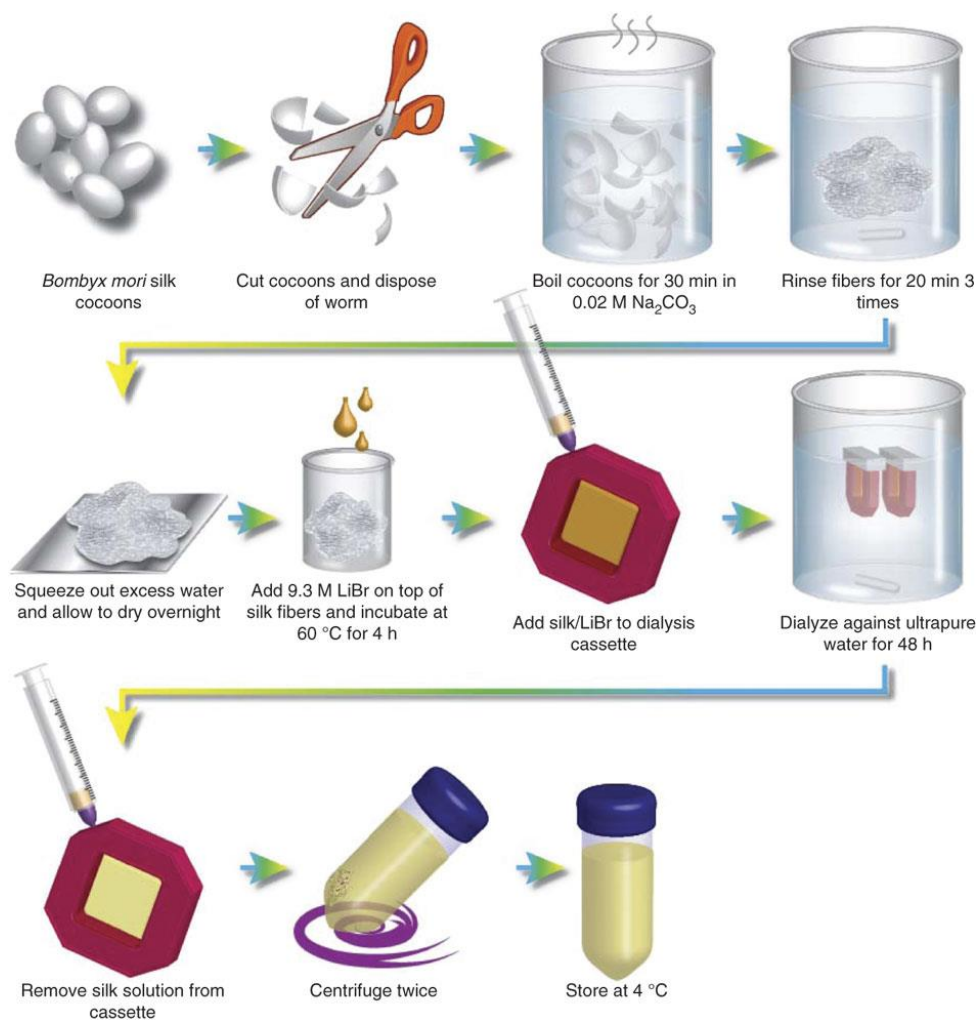


Figura 1.4 Rappresentazione schematica di tutto il processo di sintesi di estrazione della fibroina [1].

Per determinare la concentrazione w/v della soluzione viene prelevato un volume noto (0.5ml) e viene essiccato per tutta la notte a 60°C.

1.3 Nuove opportunità per un materiale antico

Solo negli ultimi decenni si è iniziato a studiare questo materiale, oltre che per il campo tessile, anche per quello dell'alta tecnologia^(6,7). In questo settore ciò che distingue la seta dagli altri biopolimeri sono le alte proprietà meccaniche (Tabella 1.1), la facilità di controllare le proprietà attraverso il controllo del contenuto d'acqua durante la lavorazione, il

programmabile/controllabile tempo di degradazione e le proprietà ottiche ed elettroniche del materiale.

Tabella 1.1 Confronto delle proprietà meccaniche tra materiali polimerici biocompatibili.

Source of materials	UTS [MPa]	Modulus [GPa]	Strain at break [%]
<i>B. mori</i> silk (with sericin)	500	5–12	19
<i>B. mori</i> silk (without sericin)	610–690	15–17	4–16
<i>N. clavipes</i> silk	875–972	11–13	17–18
Collagen	0.9–7.4	0.0018–0.046	24–68
Cross-linked collagen	47–72	0.4–0.8	12–16
Poly(lactic acid)	28–50	1.2–3.0	2–6

Inoltre le condizioni ambientali durante la lavorazione della seta permettono l'inserimento di componenti biologici labili senza perdita di funzionalità e di biocompatibilità per lunghi intervalli di tempo⁽⁷⁾. Quest'aspetto è molto importante considerando la crescente domanda di interfacce e sensori ottici per applicazioni biomedicali.

Una volta ottenuta la soluzione di seta, essa può essere processata in varie forme: gel, fili, spugne, schiume, film ecc⁽⁶⁾. Tra questi, quelli di maggior interesse dal punto di vista delle applicazioni ottiche e fotoniche sono i film, grazie alla loro trasparenza e alla superficie planare. Questi possono essere realizzati in due modi: o per *spin coating* (§3.2.2) su substrati di quarzo e silicio, o per *drop casting* (§3.2.1) su una superficie di PDMS (Figura 1.5). Gli spessori che si ottengono possono variare da pochi nanometri fino a centinaia di micron.



Figura 1.5 Film free standing di seta ottenuto per drop casting (§3.2.1) su una superficie di PDMS; si può notare la trasparenza e la superficie planare del campione. Il diametro del campione è di 8 cm (diametro del petri).

È importante far notare come questi elementi ottici a base seta, che garantiscono piena biodegradabilità e biocompatibilità, aprano le porte ad una nuova classe di dispositivi in grado di entrare e monitorare un ambiente naturale, come ad esempio il corpo umano⁽⁶⁾. Il vantaggio di questi risiede nel fatto che l'impianto *in vivo* potrebbe essere fatto senza poi aver la necessità di recuperare il dispositivo in una fase successiva, in quanto basterebbe controllare il processo di degradazione del dispositivo stesso. In altre parole, l'uso della seta come ponte tra il mondo dell'ottica e della biologia permetterà la realizzazione di nuovi dispositivi bio-fotonici, compresi filtri ottici bioattivi, cristalli fotonici, bio-sensori, guide d'onda e bio-detector⁽⁶⁾.

Capitolo 2

I titanati

I titanati stratificati sono dei composti inorganici a base di biossido di titanio (TiO_2), un composto chimico che si presenta sotto forma di polvere cristallina incolore, tendente al bianco. Generalmente i titanati risultano essere materiali diamagnetici, alto bollenti e insolubili in acqua. Negli ultimi anni questi materiali hanno destato particolare interesse per le loro proprietà ottiche, fotochimiche, elettroniche e per la possibilità di effettuare processi di scambio ionico, attraverso i quali è possibile conferire al materiale nuove proprietà mediante l'introduzione *inter layers* di ioni funzionali. Nel seguente capitolo si analizzano le proprietà del composto e le diverse sintesi adottate.

2.1 Struttura e proprietà

Il titanio è il nono elemento maggiormente presente sulla crosta terrestre. Il suo composto più comune è il biossido di titanio (TiO_2), spesso usato in molte applicazioni che vanno dai rivestimenti - anticorrosione e autopulenti - e alle vernici, a celle solari e foto-catalizzatori. I motivi sono molteplici, basti pensare al suo basso costo, alla sua stabilità chimica, alla non tossicità, e soprattutto alle sue multifunzionalità in applicazioni catalitiche, fotocatalitiche, elettroniche, fotovoltaiche e bio - mediche^(8,9). Ha inoltre il vantaggio di avere un alto indice di rifrazione che può essere aumentato per irraggiamento UV, oltre che per trattamento termico. Questa proprietà, unita all'alto grado di trasparenza nella regione dello spettro visibile (assorbe nel campo dell'UV), rende l'ossido di titanio il maggior semiconduttore studiato nel campo della conversione chimica e dell'immagazzinamento dell'energia solare, nonostante il fatto che assorba solo il 5% della radiazione solare incidente⁽⁸⁾.

In natura presenta diversi polimorfismi tra cui i più noti sono: rutilo, anatasio e brookite. Quest'ultima è raramente utilizzata per applicazioni industriali a causa della sua rarità e difficoltà di preparazione. Il rutilo è la forma termodinamicamente più stabile in condizioni ambientali, tanto da essere la fase più diffusa in natura. Bisogna però ricordare che la stabilità termodinamica di un materiale dipende dalle dimensioni delle particelle e mediante studi precedenti si è dimostrato che il rutilo è stabile per dimensioni maggiori di 35 nm, mentre l'anatasio al di sotto degli 11 nm⁽¹⁰⁾.

L'unità base del TiO_2 è un ottaedro in cui l'atomo di titanio è circondato da 6 atomi di ossigeno. La disposizione spaziale varia a seconda della fase: la brookite ha una struttura ortorombica; il rutilo e l'anatasio, invece, hanno una struttura tetragonale, ma quella dell'anatasio è più allungata (Figura 2.1). Inoltre, mentre le unità del rutilo condividono tutti gli angoli, ma solo due spigoli, quelle dell'anatasio condividono quattro spigoli.

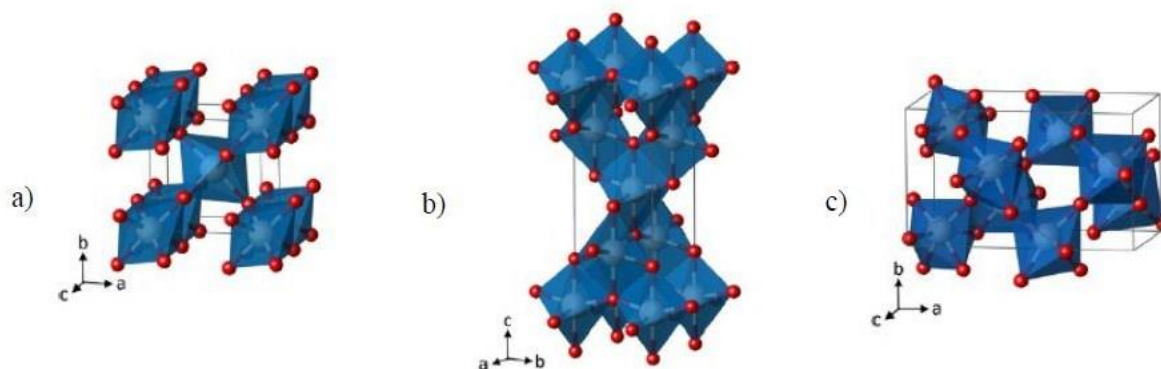


Figura 2.1 Disposizione spaziale degli ottaedri nei tre polimorfismi: a) rutilo; b) anatasio; c) brookite [9].

Oltre a queste strutture ben note, esiste tutta una classe di materiali caratterizzati dalla ripetizione di unità di TiO_2 denominata titanati a strati. Essi sono caratterizzati dalla ripetizione di *nanosheets* (foglietti), disposti secondo un impilamento ordinato ed intercalati da un catione (Figura 2.2b). Il termine *nanosheet* indica dei composti 2D anisotropi, con spessori di dimensioni che vanno dal sub-nanometro al nanometro, infinita lunghezza planare, singola cristallinità e composizione ben definita⁽⁸⁾. Ogni strato è costituito da un numero ben definito di ottaedri di titanata, i quali si dispongono sullo stesso piano condividendo un lato e formando così una sequenza lineare. Ogni sequenza è poi a sua volta legata alle altre, sopra e sotto, mediante la condivisione di altri lati. Quello che si ottiene è una struttura a zig-zag riportata in Figura 2.2a. Questi mettono poi in comune gli angoli terminali a formare i cosiddetti *layers* tra i quali si intercalano gli ioni⁽¹¹⁾.

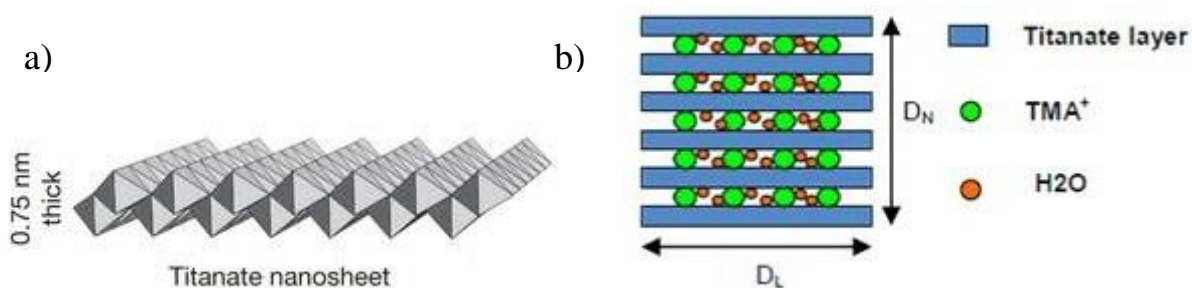


Figura 2.2 a) Rappresentazione della struttura a zig-zag di un singolo strato di titanati; b) rappresentazione della struttura dei nanosheets, intercalati con cationi di TMA.

Per ottenere queste strutture generalmente si utilizza la sintesi idrotermale ovvero una reazione tra TiO_2 e il catione da intercalare ad alte temperature, al termine della quale si fa seguire un processo di esfoliazione. Il vantaggio di quest'ultima, oltre alla formazione di un nano materiale 2D, risiede nel fatto che essi sono dei precursori promettenti per la sintesi di nuovi materiali nano strutturati in quanto i *nanosheets* che si ottengono possono essere facilmente trasformati in altri materiali semplicemente cambiando la loro struttura e morfologia^(11,12). Dai titanati è inoltre possibile ottenere rutilo ed anatasio e viceversa⁽¹¹⁾. In Figura 2.3 sono schematizzati i processi ad umido che si possono fare per ottenere ciascuna fase, il tutto con temperature prossime all'ambiente, contrariamente al processo convenzionale che prevede temperature tra i 700-900°C. Il rutilo, ad esempio, potrebbe essere convertito in anatasio con sodio e titanati protonati (C \rightarrow E \rightarrow A), o semplicemente in nano particelle reattive di titanati (C). L'anatasio a sua volta potrebbe essere prodotto facilmente dalla reazione tra titanati e una soluzione acida diluita (E \rightarrow A).

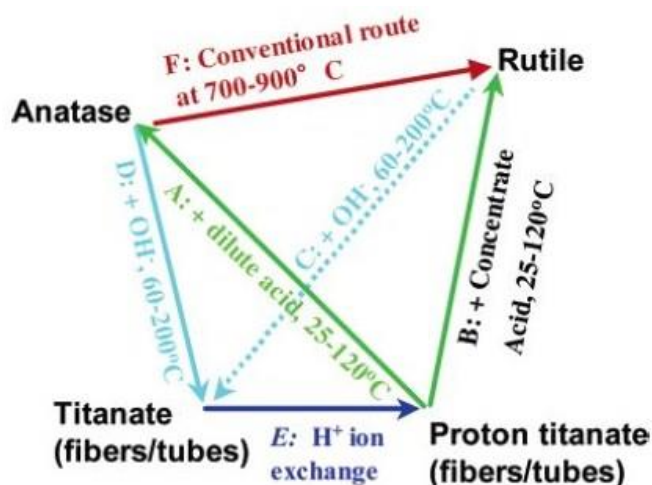


Figura 2.3 Trasformazione di fase tra titanati, anatasio e rutilo mediante reazioni ad umido condotte a bassa temperatura, contrariamente al processo convenzionale che prevede temperature nel range dei 700-900°C [11].

Un'ulteriore sintesi è stata messa a punto da Antonello et al.⁽¹³⁾. Essa parte da una soluzione colloidale con formazione di nano particelle che possono essere impiegate nella realizzazione di nano compositi a base seta. Il catione impiegato è il tetrametilammonio (TMA), il quale insieme alle molecole d'acqua si va ad intercalare tra i vari foglietti. Una volta completato il processo di essiccazione ed ottenuto le polveri, mediante analisi XRD (Figura 2.4) si può osservare la presenza di un picco intenso a bassi angoli (7.7°) indice della presenza di una struttura cristallina ordinata. Esso rappresenta la distanza interplanare che può essere facilmente calcolata mediante la legge di Bragg (Equazione 2.1)⁽¹⁴⁾ ed è pari a 1.14 nm. Un secondo picco si può osservare a 15.5° indice del secondo ordine di diffrazione.

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (2.1)$$

- n = è un numero intero positivo;
- λ = lunghezza d'onda del raggio incidente;
- d = distanza interplanare;
- θ = angolo di diffrazione.

Conoscendo già λ e misurando θ si ottiene una caratterizzazione della struttura geometrica di un cristallo, mentre conoscendo le distanze interplanari e misurando θ possiamo ricavare λ .

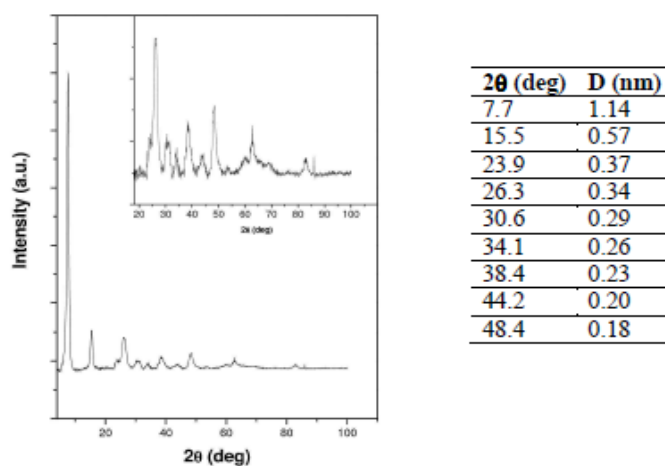


Figura 2.4 Pattern XRD delle polveri di titanati essiccate. In tabella sono riportati gli angoli di diffrazione e le relative distanze interplanari, calcolate applicando la legge di Bragg (Equazione 2.1) [10].

La possibilità di effettuare processi di scambio ionico ha il vantaggio di portare alla sostituzione del TMA con altri ioni, i quali permettono di introdurre funzionalità diverse all'interno del materiale e consentirne così l'impiego in tutta una nuova serie di applicazioni. A seconda dello ione impiegato, si avrà una modifica della distanza interplanare che sarà rappresentata da uno *shift* della posizione del picco a bassi angoli.

2.2 Sintesi: realizzazione dei nanosheets

Per la sintesi dei titanati viene utilizzata la procedura messa a punto da Antonello et al.⁽¹³⁾ (sintesi 1) e una versione scale-up 10x (sintesi 2). Per ognuna di queste tipologie vengono impiegate due varianti, la cui modifica viene apportata sulla quantità di TMA impiegato. Questa è stata dettata dal fatto di aver utilizzato un reagente diverso rispetto a quello

impiegato da Antonello: TMA penta idrato al posto del monoidrato. In Tabella 2.1 e 2.2 si riportano in dettaglio le quantità di reagenti utilizzate nelle sintesi.

Reagenti

- ❖ Glicole etilenico (EG, Sigma-Aldrich ®);
- ❖ Titanio tetraisopropossido ($\text{Ti}(\text{OPri})_4$, Sigma-Aldrich ®);
- ❖ Tetrametilammonio idrossido penta idrato ($\text{TMA} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich ®);
- ❖ Acqua bi-distillata;
- ❖ Acetone (Sigma-Aldrich ®);
- ❖ Metanolo (Sigma-Aldrich ®).

Tabella 2.1 Dati della sintesi messa a punto da Antonello et al. (sintesi 1) e di una versione scale-up 10x (sintesi 2); quest'ultima è ottenuta semplicemente moltiplicando per 10 le quantità di ciascun reagente.

	Sintesi 1	Sintesi 2
Reagente	Quantità	
EG	5.967 ml	59.67 ml
$\text{Ti}(\text{OPri})_4$	3.553 ml	35.53 ml
$\text{TMA} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.820 g	8.20 g
H_2O bi-distillata	5.405 ml	54.05 ml

Tabella 2.2 Dati delle sintesi 1 e 2 in cui viene apportata la modifica della quantità di TMA impiegata.

	Sintesi 1 modificata	Sintesi 2 modificata
Reagente	Quantità	
EG	5.967 ml	59.67 ml
$\text{Ti}(\text{OPri})_4$	3.553 ml	35.53 ml
$\text{TMA} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1.63 g	16.3 g
H_2O bi-distillata	5.405 ml	54.05 ml

Strumenti

- ❖ Pallone a tre colli (50 ml e 250 ml);
- ❖ Tappi di silicone;
- ❖ Mantello riscaldante e agitatore con ancorotta (Electromantle MA solid state);
- ❖ Regolatore di temperatura (TR-HC FALC srl);

- ❖ Sonda a termocoppia (Pt 100);
- ❖ Linea Schlenk;
- ❖ Colonna di condensazione;
- ❖ Pompa a vuoto a membrana (Laboport ®);
- ❖ Siringa di vetro (60 ml);
- ❖ Siringa (10 ml e 60 ml);
- ❖ Centrifuga (XS R-9M);
- ❖ Mortaio e pestello.

Metodi

All'interno di un pallone a tre colli provvisto di refrigerante a riflusso viene inserito un volume di glicole etilenico (vedi Tabella 2.1 e 2.2) e mantenuto a 60°C sotto vuoto per 20 min, il tutto sotto agitazione magnetica costante. Al termine di questo tempo viene impostata la temperatura a 110°C, dopo il passaggio in flusso di azoto. Una volta raggiunta questa temperatura viene iniettato prima il $\text{Ti}(\text{OPr}_i)_4$ che rende la soluzione opaca e poi il TMA disciolto in acqua bi-distillata che in pochi minuti rende la soluzione di nuovo trasparente. A questo punto la sintesi viene condotta a 110°C per 4 ore.

Al termine delle 4 ore, la soluzione ottenuta viene divisa in frazioni uguali e viene indotta la flocculazione aggiungendo acetone (in rapporto 1:2 = soluzione/acetone) e centrifugando a 2500 rpm per 5 min. Il precipitato viene successivamente lavato altre due volte con acetone (1:4 = precipitato/acetone) e due volte in metanolo (1:2 = precipitato/metanolo). Infine, viene essiccato e pestato fino ad ottenere una polvere bianca.



Figura 2.5 Schema delle apparecchiature usate durante il processo di sintesi e polveri finali di titanati.

2.3 Caratterizzazione mediante raggi X

Sulle polveri ottenute è stata effettuata un'analisi XRD per caratterizzarne la struttura cristallina. I parametri adoperati sono riportati in §Appendice. In Figura 2.6 e 2.7 si possono osservare i *patterns* XRD delle sintesi adottate.

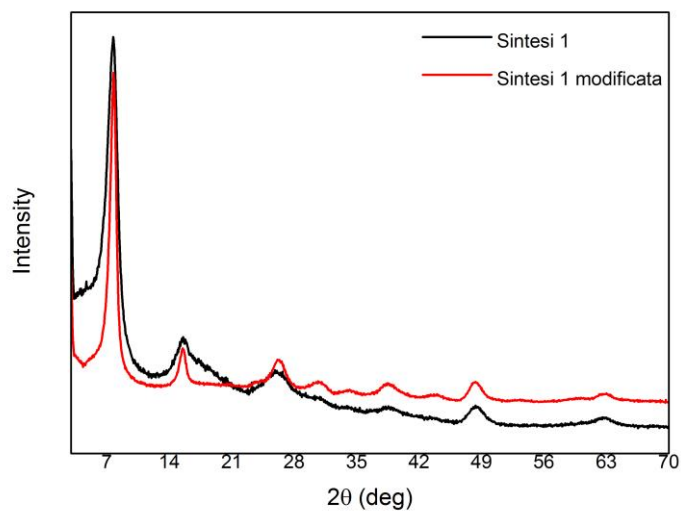


Figura 2.6 Patterns XRD delle polveri ottenute dalla sintesi 1 (linea nera) a confronto con la sintesi 1 modificata della quantità di TMA (linea rossa).

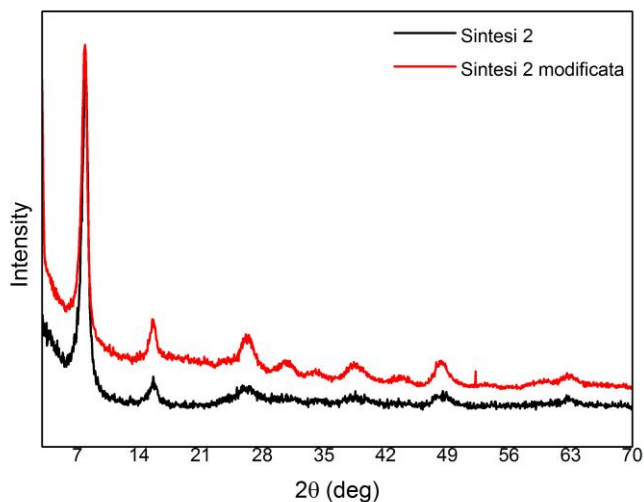


Figura 2.7 Patterns XRD della sintesi 2 (linea nera) a confronto con la sintesi 2 modificata della quantità di TMA (linea rossa). Entrambe le sintesi sono una versione scale-up 10x della sintesi messa a punto da Antonello.

Applicando la legge di Bragg (Equazione 2.1) si può ricavare la distanza interplanare d (nm). I valori sono riportati nella Tabella 2.3 qui di seguito.

Tabella 2.3 Posizione del picco a bassi angoli (2θ) relativo al primo ordine di diffrazione (deg) e distanza interplanare (d) calcolata applicando la legge di Bragg (nm).

Sintesi	Posizione del picco (deg)	Distanza interplanare (nm)
1	7.7	1.147
1 modificata	7.75	1.139
2	7.85	1.125
2 modificata	7.85	1.125

Con la sintesi 1 si verifica quanto già sperimentato da Antonello et al.⁽¹³⁾. Con tutte le altre sintesi, invece, il picco è leggermente spostato verso destra con conseguente diminuzione della distanza interplanare.

Per poter dare un'interpretazione più precisa ai *patterns* ottenuti, sono state effettuate delle analisi TGA/DTA sulle polveri delle sintesi 1 e sintesi 1 modificata (Figura 2.8a e 2.8b), e si sono analizzate poi le polveri con analisi XRD (Figura 2.8c). I parametri adoperati sono riportati in §Appendice.

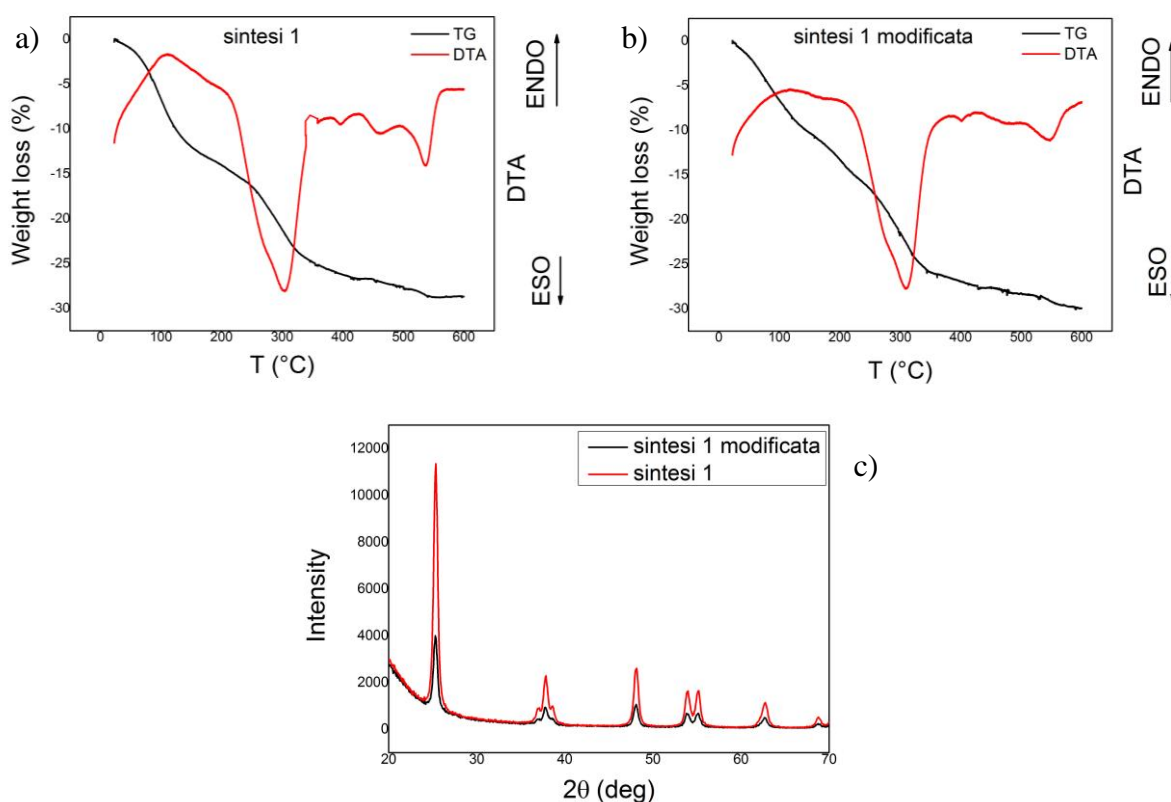


Figura 2.8 a) analisi termiche per le polveri ottenute dalla sintesi 1; b) analisi termiche per le polveri ottenute dalla sintesi 1 modificata; c) XRD delle polveri ottenute dalla analisi termiche di ciascuna sintesi.

Come si può notare in Figura 2.8a e 2.8b, entrambe le sintesi presentano un picco esotermico a circa 300°C indice della cristallizzazione dell'ossido di titanio in anatasio⁽¹⁰⁾. Si ha poi un primo picco endotermico intorno ai 100°C legato all'evaporazione dell'acqua, un altro a circa 200°C legato alla rimozione del TMA (la decomposizione termica del catione termina a temperature inferiori a 500°C)⁽¹⁰⁾ e tutta una serie di picchi nel range dei 400-600°C legati all'accrescimento dei domini cristallini dell'anatasio⁽¹⁰⁾. In entrambi i casi la perdita in peso è di circa 30% (leggermente maggiore nel caso della sintesi 1 modificata).

Analizzando i *patterns* delle polveri emerge che la struttura cristallina è la stessa, infatti i picchi sono posizionati agli stessi angoli. Ciò che varia è l'intensità del picco, sono infatti maggiori nel caso della sintesi 1. Questo è però legato al fatto di aver analizzato un maggior quantitativo di polvere rispetto alla sintesi 1 modificata. Nel primo caso, infatti, sono stati usati 54 mg, nel secondo caso, invece, 41.2 mg.

Pertanto, sembra che la modifica adottata abbia avuto come conseguenza solo la modifica della distanza interplanare anche se in maniera leggera (Tabella 2.3).

2.4 Caratterizzazione mediante analisi DLS

Sulle polveri ottenute è stata poi effettuata un'analisi DLS. Le soluzioni utilizzate sono state realizzate disciogliendo le polveri in soluzioni di TMA a due diverse concentrazioni: nel caso delle sintesi modificate si è adoperata una concentrazione 0.1M; nel caso, invece, delle sintesi non modificate 1M. I parametri adoperati sono riportati in §Appendice. Nella Tabella 2.4 si possono osservare i valori delle dimensioni medie ottenute.

Tabella 2.4 *Raggio idrodinamico delle particelle ottenute da ciascuna sintesi.*

Sintesi	Raggio idrodinamico (nm)
1	2.727
1 modificata	0.646
2	3.305
2 modificata	1.528

Nel corso di questo lavoro sperimentale si è provato a sciogliere le polveri ottenute da ciascuna sintesi in diverse concentrazioni di TMA. Si è così appurato che quelle ottenute dalle sintesi modificate si riescono a sciogliere in una soluzione di TMA con una concentrazione minima dello 0.1M, mentre quelle ottenute dalle sintesi non modificate dello 0.2M. Questo può essere facilmente spiegato considerando i valori riportati in tabella. E' evidente, infatti,

che dopo aver apportato la modifica sulla quantità di TMA impiegato si ottengono delle nano particelle di dimensioni più piccole (dimensioni colloidali). Questa modifica, pertanto, permette di riprodurre le condizioni sfruttate da Antonello. Entrambe le polveri, infatti, sia quelle che si ottengono utilizzando la sintesi di Antonello (con TMA monoidrato come reagente), sia quelle che si ottengono dalla sintesi modificata (con TMA penta idrato come reagente) si possono sciogliere in soluzioni di TMA con concentrazioni dello 0.1M⁽¹⁰⁾. Il vantaggio di ciò è la possibilità di lavorare con concentrazioni più basse di una sostanza tossica per il corpo umano. Lo svantaggio, però, è che queste soluzioni, una volta unite alla soluzione di fibroina per realizzare il nano composito di seta/titanati, tendono a gelificare rapidamente nell'ordine dei minuti. Questo si verifica in quanto a parità di massa abbiamo una concentrazione maggiore di particelle, le quali una volta disperse nella fase liquida tendono a reagire rapidamente e a formare un reticolo interconnesso. Più sono piccole le particelle più sono reattive, grazie alla loro elevata area superficiale. Un altro ruolo importante lo gioca il pH, il quale nel caso in cui sia vicino al punto isoelettrico della soluzione accelera il processo di gelificazione. Mentre per alti o bassi valori di pH il gel non riesce a formarsi grazie alla forza repulsiva esercitata dalle molecole⁽¹⁷⁾.

In Figura 2.9 si possono osservare le distribuzioni dimensionali delle tre soluzioni realizzate, in funzione del numero di particelle (%).

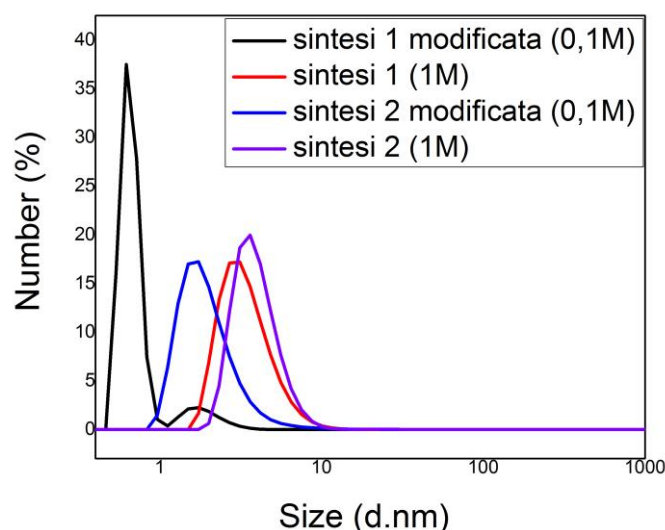


Figura 2.9 Distribuzione dimensionale delle particelle ottenute da ciascuna sintesi, in funzione della distribuzione numerica. Le misure sono condotte diluendo le soluzioni di titanati in TMA 1M o 0.1M in acqua.

Capitolo 3

Scambio ionico

Lo scambio ionico è una tecnica molto antica nota già in età medioevale e rinascimentale. Il termine è spesso utilizzato per indicare il processo di purificazione, separazione e decontaminazione delle soluzioni acquose (o altre soluzioni contenenti ioni) ad opera di solidi polimerici o scambiatori di ioni di origine minerale come le zeoliti. Nel seguente capitolo si studia la possibilità di applicare lo scambio ionico a nano compositi di seta e titanati al fine di conferire nuove proprietà al materiale e permetterne così l'impiego in nuovi settori. Si descrivono i metodi impiegati per la realizzazione del nano composito e il processo di scambio ionico.

3.1 Principi dello scambio ionico

Lo scambio ionico è un processo reversibile in cui gli ioni presenti in una soluzione vengono trasferiti all'interno di una matrice solida sostituendo ioni di altro tipo, ma con la stessa polarità. A seconda della carica dello ione scambiato, gli scambiatori di ioni si dividono in: cationici (carica positiva), anionici (carica negativa) ed anfoteri (entrambe). La forza motrice del processo è un gradiente di concentrazione dalla soluzione (che deve perciò avere un'elevata concentrazione di ioni) alla matrice. Lo stadio controllante è il processo diffusivo, la cui velocità è influenzata dalla temperatura (più è alta e maggiore è la mobilità ionica), dalla dimensione delle particelle (più sono piccole, maggiore è la superficie di scambio), dall'agitazione della massa liquida, dal pH e dalla presenza o meno di altre specie ioniche.

È considerato una tecnologia di grande importanza in molte applicazioni pratiche, come la rimozione di sostanze tossiche o la raccolta di elementi preziosi dall'acqua⁽¹⁸⁾. Molti esperimenti sono stati condotti per realizzare scambiatori di ioni efficienti ed economici, in modo particolare per la decontaminazione dei rifiuti radioattivi generati da incidenti nucleari o per l'estrazione dell'uranio. Senza contare che, sempre nell'industria nucleare, lo scambio ionico può essere usato anche per trasferire il contenuto radioattivo di grandi volumi di liquido in piccoli volumi di solido che può essere collocato in deposito⁽¹⁸⁾.

La tecnica era già nota in età medioevale e rinascimentale, dove veniva utilizzata per la decorazione della ceramica⁽¹⁹⁾. Il processo consisteva nell'applicare un film sottile di vetro contenente una distribuzione eterogenea di nano particelle di rame e argento di dimensioni dell'ordine di 5-100 nm. Il tutto veniva poi riscaldato in atmosfera riducente a 600°C in modo da indurre uno "scambio" tra gli ioni metallici e gli ioni alcalini nel vetro. Le decorazioni finali mostravano proprietà ottiche peculiari, producendo riflessi brillanti di diversi colori e iridescenza⁽¹⁹⁾.

Tuttavia l'applicazione scientifica di questo processo risale a circa 100 anni fa quando per la prima volta fu utilizzato nella tempra chimica del vetro⁽¹⁹⁾. Il processo consisteva nell'immersione dei campioni di vetro in un bagno di sali fusi di potassio a temperature inferiori alla temperatura di transizione vetrosa (T_g). Questo produceva uno scambio tra gli ioni potassio presenti in soluzione e gli ioni sodio del vetro. Poiché le dimensioni ioniche del potassio sono notevolmente maggiori rispetto a quelle del sodio, si instaurava uno stadio di tensioni di compressione superficiale e di trazione interna con conseguente aumento della resistenza del materiale⁽¹⁹⁾.

Esistono diversi tipi di scambiatori di ioni. Quelli più usati dal punto di vista della purificazione/rimozione sono le resine, le quali hanno sostituito in larga scala l'uso delle zeoliti in molte applicazioni di ingegneria chimica. Possono essere di diverso tipo, ma per lo più sono a base di polistirene a cui sono aggiunti gruppi funzionali in grado di catturare o rilasciare ioni^(18,20).

Negli ultimi anni si è posta l'attenzione sugli scambiatori di ioni inorganici a strati come i titanati⁽¹⁸⁾. Il vantaggio di questi nuovi materiali è una maggiore selettività e maggiore resistenza alle radiazioni e alla temperatura.

I principali fattori che influenzano la selettività sono: valenza, raggio ionico e *hardness*. Quest'ultimo viene utilizzato per analizzare la stabilità dei composti chimici, delle reazioni chimiche ecc. Secondo la teoria HSAB (*hard and soft acids and bases*) gli acidi *soft* reagiscono più velocemente e formano legami molto forti con basi *soft*, mentre gli acidi *hard* reagiscono più rapidamente ed intensamente con basi *hard* ⁽²¹⁾. Le principali caratteristiche sono:

- Acidi/base *soft*: ampio raggio ionico/atomico; basso numero di ossidazione; elettronegatività intermedie; alta polarizzabilità;
- Acidi/base *hard*: piccolo raggio ionico/atomico; bassa elettronegatività; bassa polarizzabilità.

Per alcuni materiali stratificati metastabili, inoltre, si assiste ad un collasso della struttura durante lo scambio con conseguente intrappolamento dei cationi ed irreversibilità del

processo⁽¹⁸⁾. Nel caso dei *nanosheets*, infine, il processo di scambio ionico è più efficiente rispetto ai *nanofibers* o altri scambiatori grazie alla loro elevata area superficiale, alla struttura stratificata meno stabile e alla maggior quantità di acqua *inter layers*⁽¹⁸⁾.

3.2 Nano compositi a base seta

Nel corso del seguente lavoro sperimentale vengono realizzati dei nano compositi di seta/titanati, sia sotto forma di film sottili su substrati di quarzo e silicio, sia come film *free standing* su una superficie di PDMS (polidimetilsilossano). Su questi campioni si è poi effettuato uno studio per determinare la cinetica del processo di scambio ionico. Infine si è utilizzato tale processo per introdurre nuove funzionalità nel materiale.

Per la realizzazione del nano composito vengono miscelate due soluzioni acquose, una al 20% w/v di titanati e l'altra al 5% w/v di fibroina. La soluzione di titanati viene realizzata sciogliendo le polveri essiccate in una soluzione acquosa di TMA di concentrazione 1M. Quella di seta, invece, viene ottenuta diluendo la soluzione di fibroina con acqua bi-distillata e successivamente filtrandola con un filtro da 5 µm. Una volta unite, le due soluzioni vengono miscelate il più delicatamente possibile per evitare la formazione di schiuma e perdere così parte del materiale, ma anche per evitare di arrivare a gelificazione. Vengono realizzate diverse formulazioni di soluzione seta/titanati al fine di osservare l'influenza della concentrazione dei titanati sul campione finale e viene preparato anche un campione di sola seta al 5% w/v da usare come riferimento durante le caratterizzazioni. In Tabella 3.1 è riportato il dettaglio delle formulazioni.

Tabella 3.1 Formulazioni utilizzate per la realizzazione dei nano compositi di seta/titanati. I valori sono riportati considerando 1ml di soluzione. Queste formulazioni vengono utilizzate solo per la realizzazione di film *free standing*; nel caso di film sottili si impiegano solo i rapporti 50:50% e 100:0% di seta/titanati.

Rapporto seta/titanati (% w/v)	Sol. di seta (µl)	Sol. di titanati (µl)
100:0	100	-
20:80	500	500
50:50	800	200
80:20	941	59

Le soluzioni ottenute vengono utilizzate per realizzare dei campioni *free standing* mediante la tecnica del *drop casting*. Inoltre, con rapporti di seta/titanati di 50:50% w/v e 100:0% w/v, vengono realizzati anche dei film sottili mediante *spin coating*. Nel primo caso si ottengono campioni più spessi il cui vantaggio consiste nel non dover utilizzare un supporto ed inoltre si ha un segnale maggiore durante le tecniche di caratterizzazione. Nel secondo caso, invece, si ottengono spessori più sottili con processi produttivi più rapidi, i quali consentono un miglior controllo dello spessore e della qualità superficiale.

3.2.1 *Free standing mediante drop casting*

Il *drop casting* è una tecnica che consiste nel versare una goccia di soluzione su una superficie piana e lasciar poi evaporare il solvente. È una tecnica molto semplice in cui non c'è spreco di materiale. Il problema è legato alla difficoltà di avere spessori omogenei e alla scarsa qualità superficiale.

Per realizzare la superficie di PDMS viene utilizzata una miscela di polimero (Sylgard® 184, Sigma-Aldrich ®) e agente di *curing*, in rapporto rispettivamente di 9:1 (in massa). La soluzione viene degasata in vuoto per circa 30 min, fino a completa rimozione delle bolle formatesi durante la fase di mescolamento. Viene versata poi su un petri e lasciata reticolare in forno a 60°C per 4 ore. Per far sì che il prodotto finale abbia uno spessore omogeneo ci si è assicurati che il petri fosse posto su una superficie piana mediante l'ausilio di una bolla.

Il vantaggio di avere una superficie di PDMS su cui realizzare i campioni risiede nel fatto che questa ne facilita la rimozione. Al termine delle 4 ore, il PDMS può essere usato per la realizzazione del *free standing*.

La soluzione di seta/titanati (stessa cosa anche per la sola seta) viene depositata sul substrato posto all'interno di una camera ad umidità controllata (30-50%), posta sotto cappa, e lasciata ad asciugare fino a completa cristallizzazione. Generalmente nel caso del campione di seta/titanati sono stati necessari 2/3 giorni, mentre per la sola seta anche di meno. Questo è legato sia allo spessore, sia alla percentuale di titanati, sia all'umidità in quanto i titanati sono igroscopici.

Si sono ottenuti *free standing* con spessori di 10-30 µm nel caso del nano composito di seta/titanati e di 5-15 µm per il campione di sola seta. Questi valori dipendono dal volume e dalla concentrazione della soluzione utilizzata, e dalla dimensione del petri.

In Figura 3.1 si riporta l'immagine di un campione *free standing* realizzato, mostrando anche la plasticità del materiale che si ottiene.

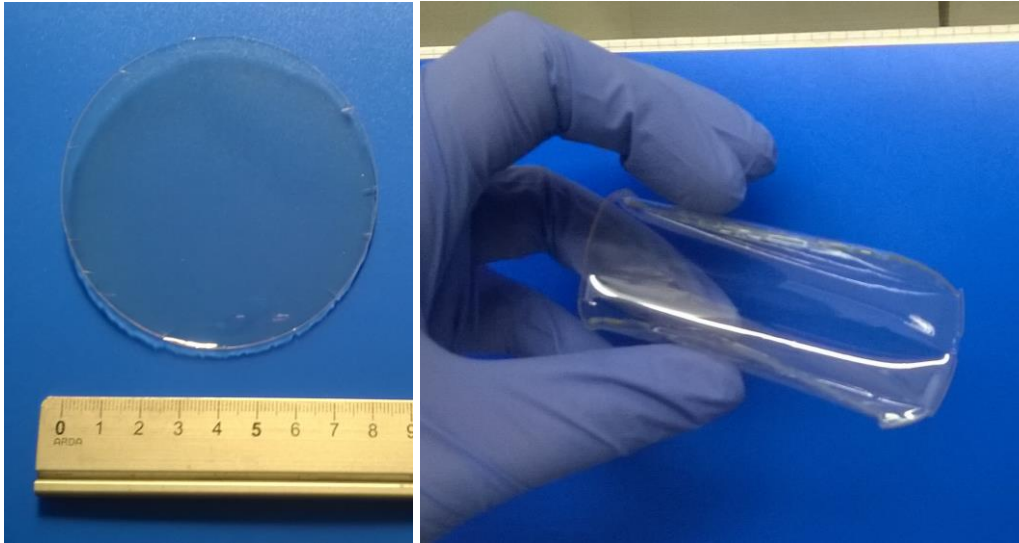


Figura 3.1 Nell'immagine di sinistra viene mostrato un *free standing* di seta/titanati (50:50% w/v) di dimensioni di 8 cm (diametro del petri); nell'immagine di destra, invece, è mostrato lo stesso campione piegato, per dimostrare la plasticità del materiale.

3.2.2 Film sottili mediante *spin coating*

Lo *spin coating* è una procedura utilizzata per applicare un film sottile e uniforme su un substrato solido piano⁽²²⁾. Il processo consiste nel mettere in rotazione il substrato intorno ad un'asse perpendicolare all'area del rivestimento e depositare su di esso un eccesso di soluzione molto diluita, la quale verrà distribuita su tutta l'area interessata per effetto della forza centrifuga. Più alta è la velocità di rotazione, minore è lo spessore del rivestimento.

Prima di procedere alla deposizione del film, i substrati (quarzo o silicio) vengono puliti con una soluzione di acetone all'interno di un bagno di ultrasuoni (5 min) e poi funzionalizzati con una soluzione *piranha* basica allo scopo di realizzare dei gruppi OH superficiali che favoriscano l'adesione del film e la bagnabilità del substrato. La *piranha* è stata realizzata con acqua ossigenata (30% wt, Sigma-Aldrich®), ammoniaca (25% wt, Sigma-Aldrich®) e acqua distillata, in rapporto volumetrico rispettivamente di 3:1:5. I pezzi vengono immersi per 20 min mantenendo la soluzione a 60°C mediante l'ausilio di un *hot plate*.

Il processo di *spin coating* si compone generalmente di 4 fasi: deposizione, spin-up, spin-off, evaporazione (Figura 3.2)⁽²²⁾.

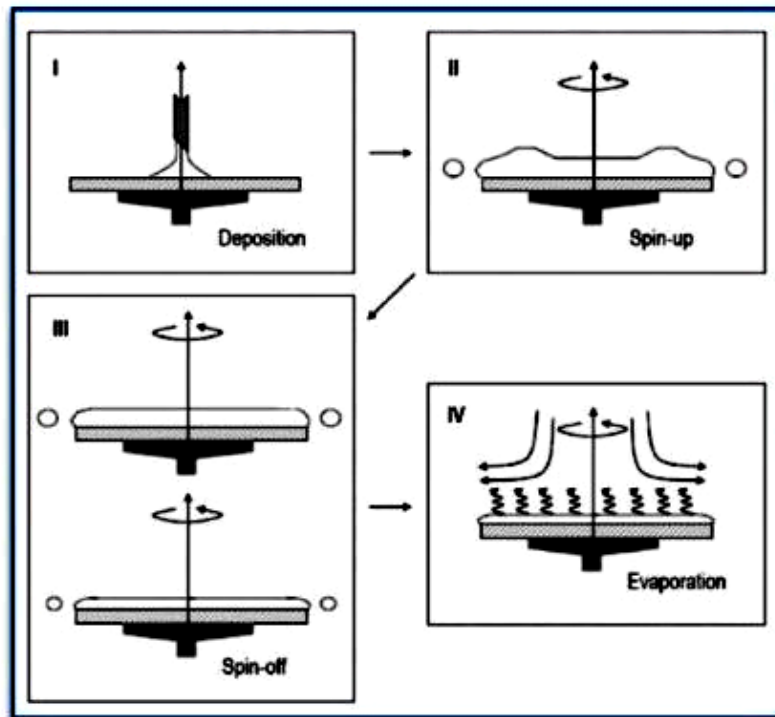


Figura 3.2 Schema di processo di spin coating: I) deposizione; II) spin-up; III) spin-off; IV) evaporazione [22].

- **Deposizione:** può essere fatta mediante l'uso di pipette che versano la soluzione a gocce o a spruzzo; si versa un eccesso di soluzione perché una parte di essa viene espulsa dal disco durante la rotazione;
- **Spin-up:** si accelera il substrato fino alla velocità desiderata; durante questa fase viene espulso il liquido in eccesso (circa 90% nel 1° secondo) per formazione di vortici a spirale (moto turbolento) ed alte velocità di taglio; alla fine dello stadio il fluido è sufficientemente sottile da poter essere considerato co-rotante col substrato;
- **Spin-off:** si procede a velocità costante; lo strato si assottiglia per effetto della forza centrifuga, al cui moto si oppongono le forze di tipo viscoso; si possono notare variazioni di colore dovute alla variazione di spessore e di conseguenza ai diversi indici di rifrazione;
- **Evaporazione:** il restante 10% del solvente viene rimosso mediante evaporazione; i film vengono stabilizzati a circa 200°C per qualche minuto prima di effettuare la ricottura (trattamento termico definitivo).

Lo spessore finale del film dipenderà dalle proprietà reologiche della soluzione, dalla velocità di rotazione impostata, dal tempo di *spin coating*, dall'atmosfera e dalla temperatura. Durante questo tipo di rivestimento è possibile incorrere in diverse tipologie di difetti. Si può avere formazione di comete: particelle solide grandi presenti sulla superficie o nel liquido stesso che ostacolano il movimento del fluido; queste possono essere eliminate o ridotte lavorando in un

ambiente pulito e filtrando la soluzione durante il processo di deposizione. Si può poi avere formazione di strie: linee orientate radialmente dovute a variazioni di spessore del film per diversa evaporazione del solvente; l'evaporazione precoce di solventi leggeri può provocare un arricchimento di acqua e/o di altre specie meno volatili nello strato superficiale.

La deposizione del film è stata realizzata mediante uno *spin coater* SCS G3P-8 Cookson Elettronics, ad una velocità di spin di 3000 rpm per 60 sec sia nel caso del campione 50:50% w/v, sia nel caso del campione di sola seta. In questo modo si sono ottenuti spessori dell'ordine di 150-250 nm¹. I campioni sono stati lasciati 5 min su un *hot plate* a 80°C per facilitare l'ulteriore rimozione del solvente.

3.3 Processo di scambio ionico

I campioni, sia nel caso di film *free standing*, che di film sottili, vengono sottoposti ad un trattamento in metanolo della durata di 30 min per rendere insolubili i film e poi lasciati ad asciugare all'aria. Nel caso del *free standing* il trattamento viene eseguito dopo aver ritagliato dei pezzi di dimensioni di 1x2 o 2x2 cm. Questi, dopo l'essiccazione in aria, vengono reidratati e posti tra due fogli di PDMS sotto un peso in modo tale che, durante la fase di essiccazione, mantengano una superficie piatta, necessaria per tutte le caratterizzazioni ottiche (in questo modo si evitano fenomeni di *scattering* legati alla rugosità della superficie).

Il trattamento provoca una variazione di spessore e di indice di rifrazione, come si è verificato sperimentalmente tramite misure ellissometriche su film sottili (§Appendice). In Tabella 3.2 sono riportati i valori dello spessore e dell'indice di rifrazione, mentre in Figura 3.3 si può osservare l'andamento dell'indice di rifrazione utilizzando il modello di Cauchy (§Appendice).

Tabella 3.2 Valori di spessore e indice di rifrazione prima e dopo il trattamento in metanolo, su film sottili su quarzo di solo seta e seta/titanati al 50:50% w/v. Nel caso dell'indice di rifrazione si considera una lunghezza d'onda di 630 nm. I campioni sono realizzati utilizzando i valori riportati nel paragrafo §3.2.2.

Rapporto Seta/titanati (% w/v)	Spessore (nm)		Indice di rifrazione	
	PRE	POST	PRE	POST
50:50	102.24	50.65	1.54	1.69
100:0	168.86	154.65	1.53	1.55

¹ I valori vengono verificati mediante misure ellissometriche (§Appendice).

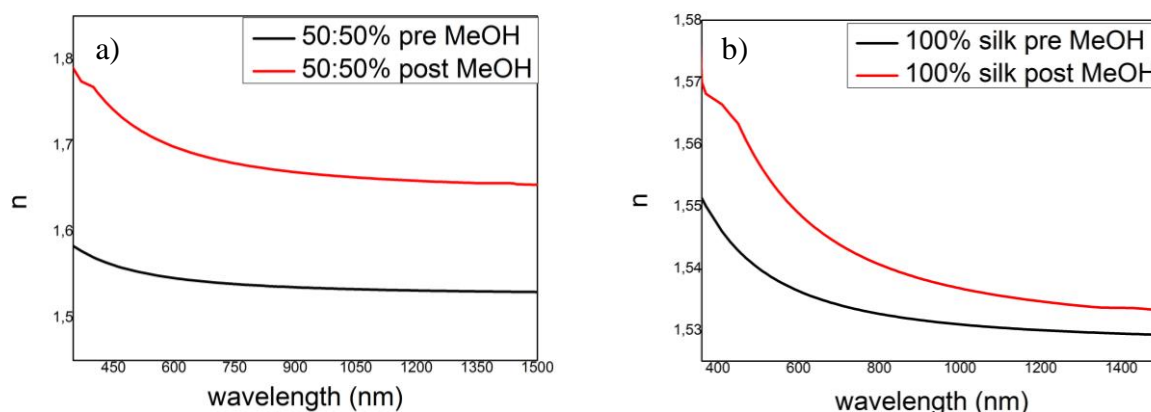


Figura 3.3 a) andamento dell'indice di rifrazione per il campione seta/titanati (50:50% w/v prima e dopo il trattamento in metanolo); b) andamento dell'indice di rifrazione per il campione di sola seta prima e dopo il trattamento in metanolo. L'andamento dell'indice di rifrazione è ottenuto considerando il modello di Cauchy (Equazione 3, §Appendice).

Come si può osservare dalla Tabella 3.2, il trattamento in metanolo provoca una notevole riduzione dello spessore del film nel caso del campione di seta/titanati (50:50% w/v). Questo è dovuto al fatto che il solvente funge da disidratante ed induce una modifica della struttura della seta (cristallizzazione), al tempo stesso rimuove anche parte del catione TMA dalla struttura a *layers* dei titanati. L'indice di rifrazione, al contrario, tende ad aumentare. Questo da una parte è legato alla rimozione del catione intercalato, dall'altro alla riduzione del contenuto di acqua. Quest'ultima ha infatti un indice di rifrazione pari a 1.33 a temperatura ambiente e lunghezza d'onda di 633 nm; la seta, nelle stesse condizioni operative, ha invece un indice pari a 1.54⁽²⁸⁾. Anche la cristallizzazione della seta influisce: l'indice di rifrazione di un materiale cristallino è infatti maggiore di quello di un materiale amorfo.

Nel caso del campione di sola seta, la riduzione dello spessore dopo il trattamento in metanolo è più modesta in quanto esso comporta solo una modifica della struttura cristallina del materiale e funge da disidratante. Stessa cosa per l'indice di rifrazione.

Dopo il trattamento in metanolo (circa 15/20 min dopo) viene effettuato il processo di scambio ionico. I campioni vengono immersi in soluzioni di nitrato metallico (15 ml) di concentrazione 0.1M a temperatura ambiente. Il volume di soluzione è elevato rispetto al volume del campione in modo tale da essere in condizioni di flusso infinito.

Sono stati scelti tre diversi ioni con carica via via crescente per verificare che il processo fosse possibile anche con ioni di valenza maggiore rispetto a quella del TMA. Gli ioni in esame sono: Ag^+ (1.26 Å) ottenuto sciogliendo in acqua AgNO_3 (Sigma-Aldrich ®); Cu^{2+} (0.72 Å) ottenuto sciogliendo in acqua $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (Sigma-Aldrich ®); Eu^{3+} (1.087 Å) ottenuto sciogliendo in acqua $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ (Sigma-Aldrich ®).

Vengono investigati tre diversi tempi di scambio (2, 6, 60 min) per verificare se esso abbia un'influenza sulla variazione delle proprietà chimiche, fisiche ed ottiche del nano composito. Lo scambio è stato effettuato sia sul campione di seta/titanati (50:50% w/v), sia sul campione di sola seta. In questo modo si verifica che lo scambio è effettivamente legato ai titanati.

Nel caso dello ione argento vengono eseguiti degli scambi anche su campioni di seta/titanati in rapporto 20:80% w/v e 80:20% w/v con un unico tempo di scambio (6 min). All'aumentare della concentrazione di titanati, si è osservato che i campioni *free standing* risultano più fragili, tanto che nel caso del campione seta/titanati al 20:80% w/v si è assistito ad una rottura del pezzo durante l'immersione nella soluzione di nitrato metallico. Questo fa supporre che il contenuto di titanati abbia una notevole influenza sulla formazione del film di seta.

In Figura 3.4a, 3.4b e 3.4c si possono osservare dei campioni *free standing* sottoposti a scambio ionico. Si mettono a confronto gli stessi campioni prima e dopo il processo di scambio. La prima cosa che emerge è la variazione di colore. Nel caso dei campioni scambiati con Ag^+ e Eu^{3+} questa variazione è caratterizzata semplicemente da un ingiallimento del pezzo (più accentuato nel caso dell'argento); nel caso di Cu^{2+} , invece, si passa da un colore giallo chiaro a verde. In tutti i casi, comunque, questo cambiamento è già un primo indicatore della presenza dello ione nella struttura a *layers*.

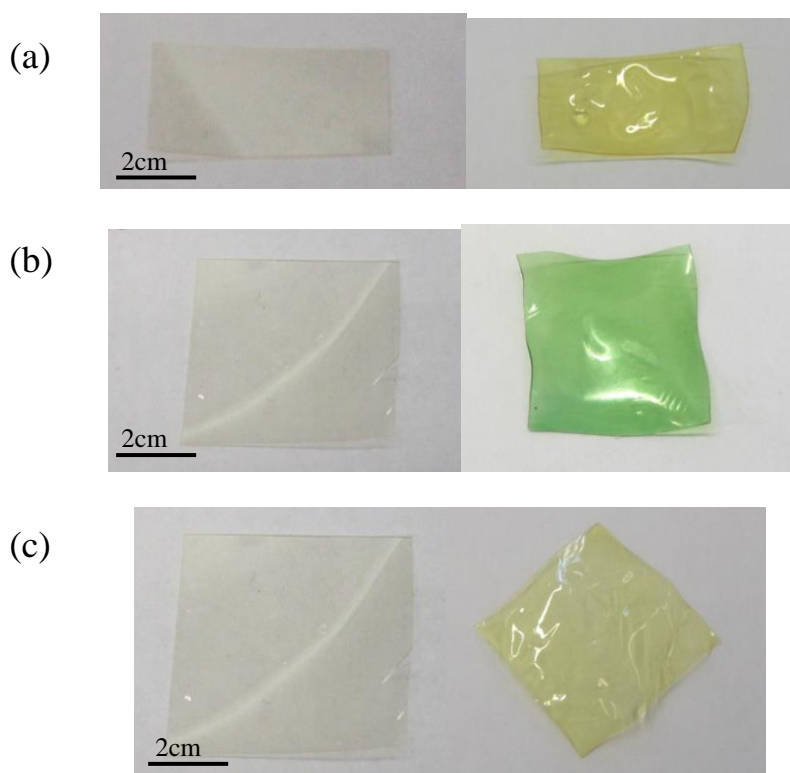


Figura 3.4 Campioni *free standing* di seta/titanati (50%50% w/v) prima e dopo lo scambio con l'argento (a), il rame (b) e l'europio (c). Quello che si osserva nel campione scambiato (foto più a destra) è un cambio di colorazione e formazione di una certa rugosità superficiale. I campioni hanno tutti una lunghezza di 2 cm.

I campioni ottenuti vengono infine caratterizzati mediante diverse tecniche: analisi ICP, spettroscopia UV-VIS-NIR, spettroscopia FTIR, spettroscopia di fluorescenza, spettroscopia ellissometrica, analisi XRD, analisi TGD/DTA. Il dettaglio dei parametri utilizzati è riportato in §Appendice.

Capitolo 4

Risultati ed analisi

Nel seguente capitolo si riportano tutte le analisi effettuate durante quest'esperienza di laboratorio, al fine di studiare il processo di scambio ionico sui nano compositi di seta/titanati. Si analizzano in particolar modo tre ioni: argento (Ag^+), rame (Cu^{2+}) ed europio (Eu^{3+}), analizzandone la cinetica, l'influenza della valenza, del raggio ionico e dell'*hardness*. Il capitolo è suddiviso in due parti: la prima parte è dedicata allo studio del processo di scambio investigando l'influenza di alcuni parametri; la seconda parte, invece, è dedicata allo studio di alcune applicazioni funzionali del processo.

I parametri impiegati in ciascuna caratterizzazione sono riportati in §Appendice.

4.1 Caratterizzazione del processo di scambio ionico

Sono stati realizzati film *free standing* con diverse formulazioni di seta/titanati mediante *drop casting* su un supporto di PDMS (Paragrafi §3.2, §3.2.1). Su tutti i campioni è stata effettuata un'analisi ICP per valutare la cinetica dello scambio al variare della valenza. Le analisi sono state eseguite sui campioni al 50:50% w/v scambiati con argento, rame ed europio, con tre diversi tempi di scambio e confrontati col campione di sola seta. Nel caso dello ione argento sono stati considerati anche *free standing* con rapporti di seta/titanati 20:80% e 80:20% w/v con un unico tempo di scambio (6 min).

Sui campioni scambiati è stata effettuata poi una spettroscopia UV-VIS a diversi tempi di scambio in modo tale da evidenziare l'assorbimento dello ione all'interno del nano composito e verificare l'influenza del tempo di scambio. Inoltre sui campioni scambiati con Eu^{3+} è stata effettuata una spettroscopia di fluorescenza per verificare che l'europio mantenga le sue proprietà di luminescenza anche all'interno del materiale. Anche in questo caso, per una maggior completezza, sono stati considerati diversi tempi di scambio.

Per valutare l'influenza del raggio ionico a parità di valenza, sono stati effettuati scambi con altri ioni (Mg^{2+} , K^+ , Sn^{4+} , Na^+ , Fe^{3+} , Al^{3+}). I campioni sono stati sottoposti ad un'analisi FTIR in modalità ATR, come analisi preliminare per valutare la sostituzione del catione TMA con lo ione in esame, ed un'analisi XRD, per valutare l'influenza dello ione sulla struttura cristallina. Alcuni di questi sono stati poi sottoposti a prove di TGA/DTA fino a 600°C in aria

per determinare le proprietà termiche e la degradazione del film. Le polveri ottenute sono state infine sottoposte ad analisi XRD.

4.1.1 Analisi ICP

Mediante analisi ICP (§Appendice) si può osservare che i film *free standing* di seta/titanati (50:50% w/v) e di sola seta, scambiati con Ag^+ e Cu^{2+} , hanno una cinetica molto veloce, tanto da raggiungere un *plateau* già intorno ai 10 min (Figura 4.1a e 4.1b). Questo avviene anche se gli ioni hanno raggio ionico e valenza differenti.

Come da aspettative, inoltre, la capacità di scambio del nano composito rispetto a quella della sola seta è molto maggiore e questo pertanto dimostra l'efficienza dello scambio ionico dei titanati.

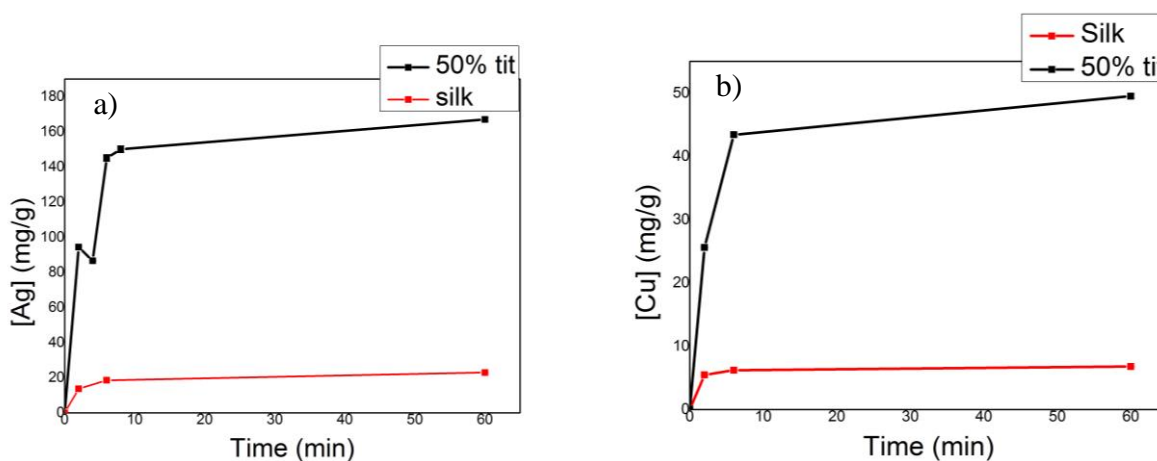


Figura 4.1 Curve cinetiche di scambio dell' Ag^+ (a) e del Cu^{2+} (b) sulla seta (linea rossa) e sul nano composito di seta/titanati al 50:50% w/v (linea nera).

Completamente differente è il comportamento del campione scambiato con Eu^{3+} che presenta al contrario una cinetica più lenta (Figura 4.2). Con i dati in possesso, però, non è possibile determinare dopo quanto tempo si raggiunga un *plateau*, ma è necessario effettuare altre analisi con tempi intermedi tra 6 e 60 min per poter determinare il tempo esatto a cui sarà raggiunto.

Anche in questo caso, è però possibile osservare l'efficienza del nano composito rispetto alla sola seta, in quanto ancora una volta la capacità di scambio di quest'ultima è minore rispetto al campione di seta/titanati.

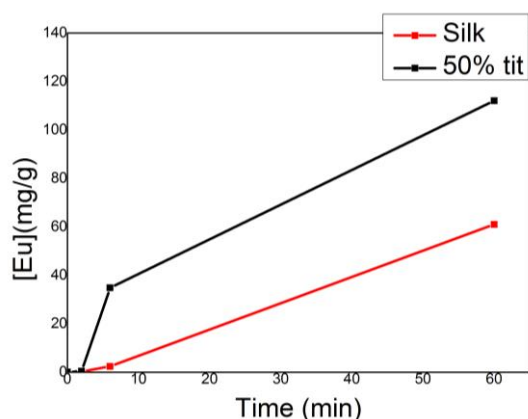


Figura 4.2 Curve cinetiche di scambio dell'Eu³⁺ sulla seta (linea rossa) e sul nano composito di seta/titanati al 50:50% w/v (linea nera).

Ponendo a confronto tutti e tre gli ioni in esami (Figura 4.3) si può osservare che l'Ag⁺ e il Cu²⁺ hanno un comportamento molto simile. La differenza è che la capacità di scambio del rame risulta essere minore rispetto a quello dell'argento. Questo sembra andare in accordo con la valenza: per ogni ione di TMA rimosso si introduce uno ione di Ag⁺, mentre per ogni ione di Cu²⁺ introdotto si rimuovono due ioni di TMA. Se però si considera solo la valenza, non si riesce a spiegare il comportamento dell'eurobio, il quale risulta avere una capacità di scambio intermedia rispetto agli ioni precedenti, contrariamente alle aspettative. Questo potrebbe essere dovuto ad altri fattori come ad esempio il diverso raggio ionico, o al fatto che Ag⁺ e Cu²⁺ sono considerati degli ioni *soft*, mentre l'Eu³⁺ *hard* (Paragrafo §3.1).

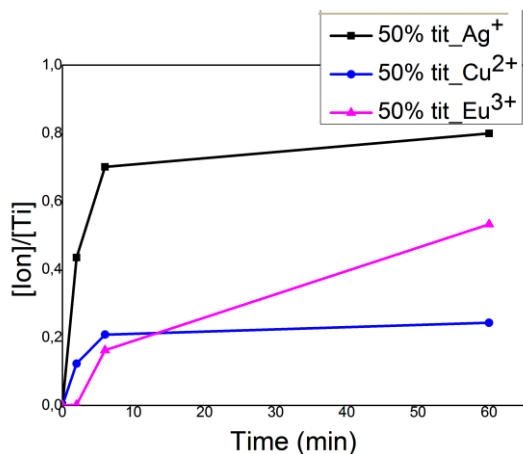


Figura 4.3 Curve cinetiche di scambio dei tre ioni in esame, sul campione free standing di seta/titanati al 50:50% w/v. I valori sono normalizzati con la quantità di titanio presente nel campione.

Un altro fattore che potrebbe aver influito è la diversa affinità dello ione con la matrice di seta. A tale scopo si pongono a confronto le capacità di scambio dei tre ioni sul campione di sola seta (Figura 4.4). Quello che emerge è che per tempi inferiori ai 10 min, l'eurobio ha una

capacità di scambio inferiore rispetto all'argento e al rame, mentre a 60 min ha il valore più alto. Questo potrebbe significare che l' Eu^{3+} ha un'affinità maggiore con la seta rispetto agli altri due ioni, e questa ipotesi aiuterebbe a spiegare il comportamento anomalo delle cinetiche di scambio^(42,43).

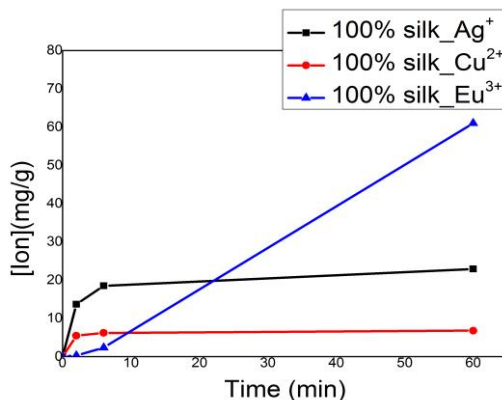


Figura 4.4 Curve cinetiche di scambio dei tre ioni in esame, sul campione *free standing* di sola seta.

Mediante l'analisi ICP, oltre a valutare la cinetica dello scambio ionico al variare dei fattori principali (valenza, raggio ionico e *hardness*), si è valutata anche l'influenza della percentuale di titanati sul processo di scambio. Le analisi sono state condotte sui campioni *free standing* di seta/titanati in rapporto 50:50%, 20:80% e 80:20% w/v, scambiati con lo ione argento a 6 min. Si è scelto questo tempo perché mediante studi precedenti si è verificato che esso corrisponde al tempo minimo necessario ad ottenere uno scambio completo con l'argento e non introdurre più ioni Ag^+ nel materiale⁽²⁹⁾. Come da aspettative, quello che emerge dalla Figura 4.5 è che man mano che aumenta la percentuale di titanati, aumenta la capacità di scambio. Quindi ancora una volta si sottolinea che il processo di scambio ionico è effettivamente legato alla presenza dei titanati: più è alta la loro concentrazione, maggiore è l'efficienza del processo.

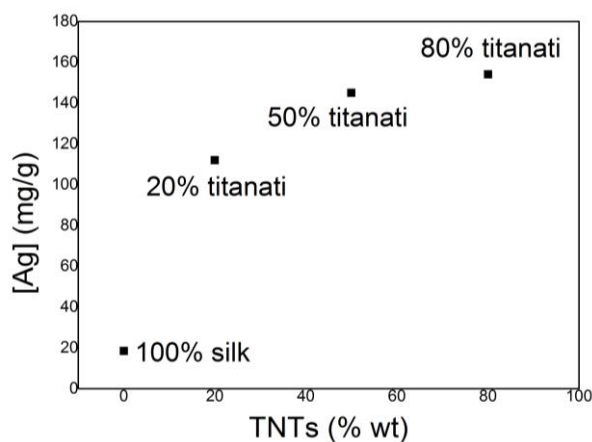


Figura 4.5 Confronto delle capacità di scambio dei diversi *free standing* scambiati con Ag^+ a 6 min al variare della percentuale di titanati; si effettua il confronto anche con il campione di sola seta.

La relazione tra percentuale di titanati e capacità di scambio non risulta però lineare, perciò per alte concentrazioni è possibile che siano necessari tempi molto lunghi prima di arrivare a saturazione.

4.1.2 Spettroscopia UV-VIS

I campioni *free standing* scambiati con Ag^+ sono stati sottoposti a spettroscopia UV-VIS nel range dei 190-900 nm (§Appendice). Le misure sono state condotte sullo stesso campione di spessore 18 μm . In Figura 4.6 è riportato lo spettro di assorbimento del campione ai diversi tempi di scambio.

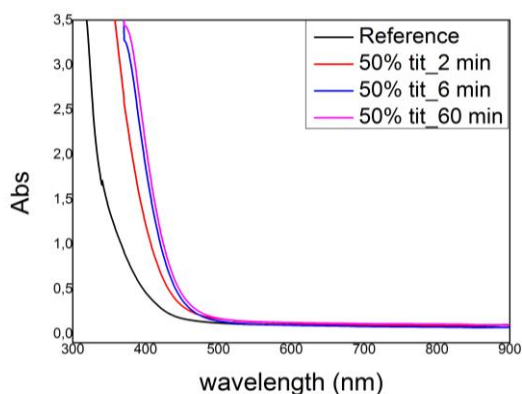


Figura 4.6 Spettro d'assorbimento del campione *free standing* di seta/titanati (50:50%) scambiato con Ag^+ a diversi tempi di scambio, confrontato con il campione non scambiato (linea nera). Si può osservare la presenza di un assorbimento a circa 400 nm.

Dallo spettro si può osservare l'insorgenza di un assorbimento a circa 400 nm caratteristico della presenza di nano particelle di argento^(40,41). L'intensità di assorbimento tende a variare al variare del tempo di scambio. Correlando questi due parametri si può osservare il raggiungimento di un *plateau* già a 10 min (Figura 4.7).

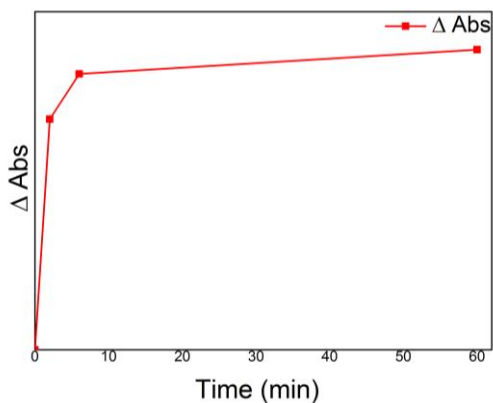


Figura 4.7 Andamento dell'intensità di assorbimento del campione *free standing* (50:50%) scambiato con Ag^+ in funzione del tempo di scambio. I valori sono ottenuti come differenza tra il campione scambiato e il campione non scambiato. Si è scelto come lunghezza di riferimento 390 nm.

Questa analisi, perciò, non fa altro che, ancora una volta, confermare quanto già emerso dalle analisi ICP (§4.1.1) ovvero che 10 min sono più che sufficienti per rimuovere tutto il TMA e sostituirlo con l'argento.

Anche i campioni *free standing* scambiati con Cu^{2+} sono stati sottoposti a spettroscopia UV-VIS nel range di 190-900 nm (§Appendice). Le misure sono state condotte su un campione di spessore 15 μm . In Figura 4.8 è rappresentato lo spettro del campione ai diversi tempi di scambio. Quello che si può osservare è la presenza di un assorbimento intorno ai 400 nm e la presenza di un picco ben evidente a circa 800 nm (Figura 4.9)^(34,35) caratteristico della nano particella di rame, il quale emerge già a 6 min (tempo in cui si ha il massimo della capacità di scambio per il rame, §4.1.1).

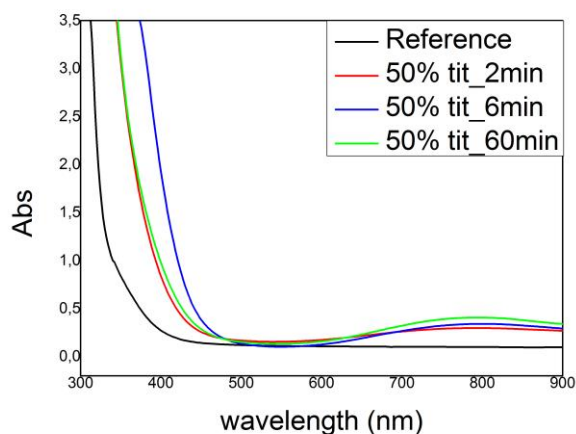


Figura 4.8 Spettro d'assorbimento del campione *free standing* di seta/titanati (50:50%) scambiato con Cu^{2+} a diversi tempi di scambio, confrontato con il campione non scambiato (linea nera). Si può osservare la presenza di un picco ben evidente a circa 800 nm.

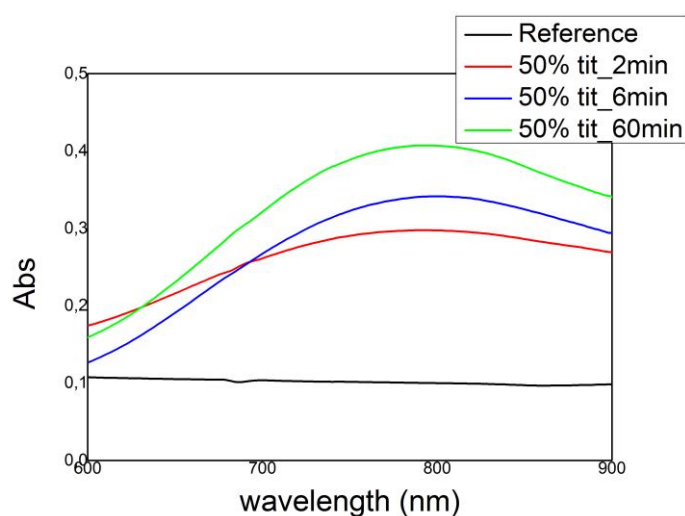


Figura 4.9 Zoom dello spettro di assorbimento del campione scambiato con Cu^{2+} a diversi tempi di scambio, nel range 600-900 nm. Si può osservare come all'aumentare del tempo di scambio, aumenti l'intensità del picco.

Osservando da vicino il picco caratteristico a 800 nm, si può notare come all'aumentare del tempo di scambio aumenti l'intensità di assorbimento. Correlando questi due parametri si può osservare il raggiungimento di un *plateau* già a 10 min (Figura 4.10). Anche in questo caso, perciò, l'analisi conferma quanto già emerso dalle analisi ICP (§4.1.1).

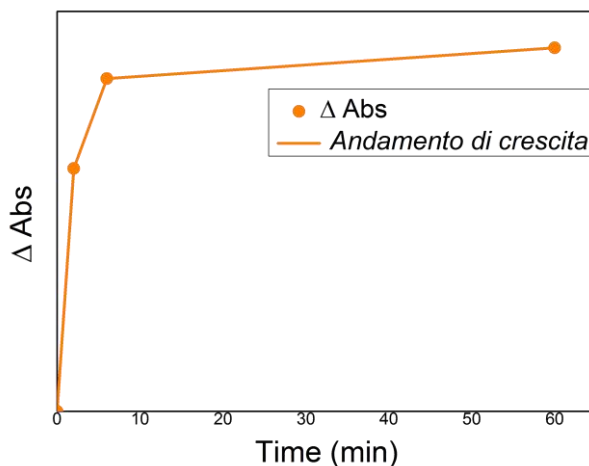


Figura 4.10 *Andamento dell'intensità di assorbimento del campione free standing (50:50%) scambiato con Cu^{2+} in funzione del tempo di scambio. I valori sono ottenuti come differenza tra il campione scambiato e il campione non scambiato. Si è scelto come lunghezza di riferimento 800 nm.*

Stesso ragionamento può essere fatto anche considerando il campione di sola seta (Figura 4.11). In questo caso si può osservare che l'assorbimento è molto più basso rispetto al nano composito, come ulteriore conferma delle analisi ICP, e soprattutto come conferma dell'efficienza dello scambio per i titanati.

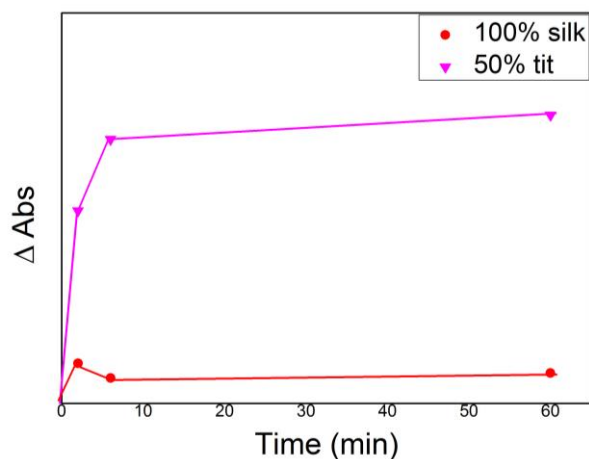


Figura 4.11 *Andamento dell'intensità di assorbimento del campione free standing (linea rosa) e del campione di sola seta (linea rossa) scambiati con Cu^{2+} a diversi tempi di scambi. Si considera come lunghezza di riferimento 800 nm per avere un confronto tra i due anche se nel caso della seta il picco caratteristico è più spostato verso i 700 nm.*

Sono stati sottoposti, infine, a spettroscopia UV-VIS i campioni *free standing* scambiati con Eu^{3+} . Si è eseguito prima uno spettro della soluzione (Figura 4.12) e poi uno spettro dei campioni a ciascun tempo di scambio (Figura 4.13). Poiché dalle analisi ICP (§4.1.1) è emersa la difficoltà di capire la presenza o l'assenza del *plateau* a 10 min, come nel caso degli altri ioni, sono state eseguite delle misure anche su altri due tempi di scambio intermedi (20 e 40 min).

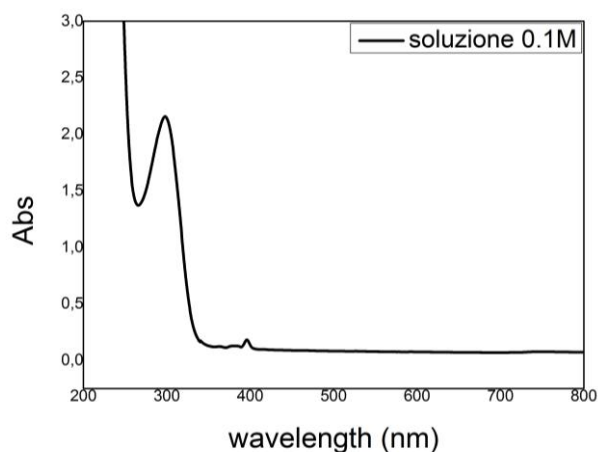


Figura 4.12 Spettro UV-VIS di una soluzione 0.1M di Eu^{3+} . Si osserva un primo picco a circa 300 nm e un altro più piccolino a circa 400 nm che corrisponde poi alla lunghezza di eccitazione usata durante le prove di fluorescenza (395 nm; §4.1.3).

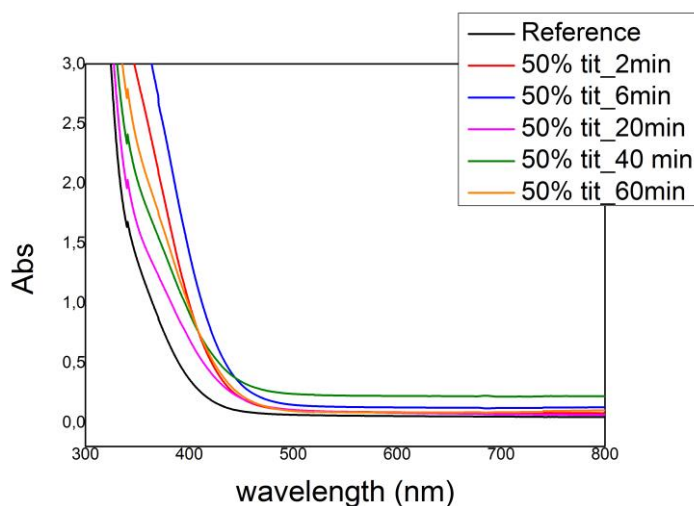


Figura 4.13 Spettro UV-VIS del campione *free standing* scambiato con Eu^{3+} a diversi tempi di scambio. Si osserva un assorbimento a circa 350 nm.

Osservando lo spettro della soluzione si osserva la presenza di un primo picco nitido a circa 300 nm e poi un picco più piccolo a circa 395 nm. Quest'ultimo è la lunghezza d'onda utilizzata per eccitare i campioni nelle prove di fluorescenza (§4.1.3)^(36,37).

Per quanto riguarda invece i campioni *free standing* si può osservare l'insorgenza di un assorbimento a circa 350 nm che varia al variare del tempo di scambio. Per capire la relazione tra i due parametri si può osservare la Figura 4.14.

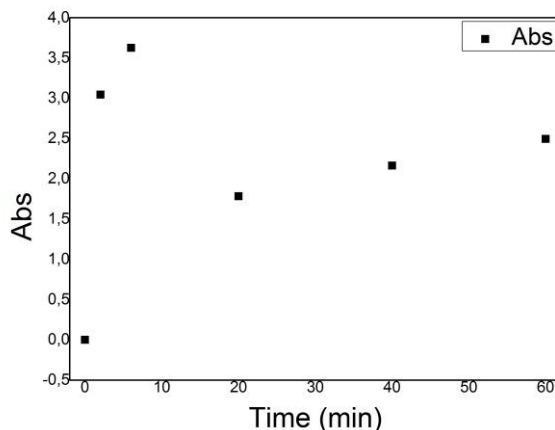


Figura 4.14 Andamento dell'intensità di assorbimento dei campioni *free standing* (50:50%) scambiati con Eu^{3+} in funzione del tempo di scambio. Si è scelta come lunghezza di riferimento 346 nm.

Si può osservare che per bassi tempi di scambio si ha un andamento crescente, molto simile agli altri due ioni. Dai 20 min in su le cose però cambiano. Si ha di nuovo un andamento crescente però con valori di assorbanza più bassi. Questo potrebbe essere legato al fatto che le misure sono state condotte su campioni di spessore differenti. Per tempi inferiori ai 10 min, si è utilizzato un campione *free standing* di spessore 14.5 μm , mentre per tempi superiori un campione di spessore 12.5-13 μm . È noto che all'aumentare dello spessore, aumenta l'intensità del segnale durante le prove di caratterizzazione (§3.2). Pertanto, per avere indicazioni più significative, in futuro sarà opportuno rifare le misure sullo stesso campione ad ogni tempo di scambio, in modo tale da avere come unica variabile il tempo.

4.1.3 Spettroscopia di fluorescenza

L'europio, come la maggior parte dei composti lantanoidei, viene usato in molte applicazioni di fotoluminescenza, ovvero in quei processi in cui la radiazione assorbita induce la formazione di uno stato eccitato che si disattiva in parte emettendo radiazioni, andando così a produrre fluorescenza. Gli stati eccitati a bassa energia per un lantanide sono quelli derivanti da transizioni intra-configurazionali cioè legati al cambio del valore dello stato di spin di un elettrone all'interno di una data configurazione elettronica^(36,37).

Eccitando una soluzione acquosa 0.1M di Eu^{3+} , con una lunghezza d'onda di 395 nm (in presenza di un adeguato filtro), si osserva la presenza di tre picchi caratteristici a lunghezze

d'onda di 590, 620 e 690 nm circa (Figura 4.15). La soluzione è stata realizzata sciogliendo in acqua $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ (Sigma-Aldrich®) (§3.3).

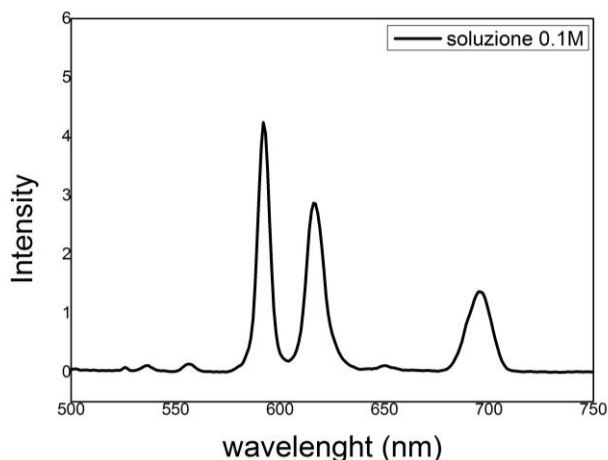


Figura 4.15 Spettro di fluorescenza di una soluzione acquosa 0.1M di Eu^{3+} , eccitata con una lunghezza d'onda di 395 nm. Si possono osservare i picchi caratteristici nel range 550-730 nm. La soluzione è ottenuta con i parametri riportati nel Paragrafo §3.3.

Dopo aver verificato la fluorescenza della soluzione, sono state effettuate con gli stessi parametri gli spettri sui campioni *free standing* di seta/titanati (50:50% w/v) scambiati con l'eurobio a tutti i tempi di scambio (Figura 4.16). Le misure sono state condotte, per tempi inferiori ai 10 min, su un campione di spessore 14.5 μm , mentre per tempi superiori ai 10 min, su un campione di spessore 12.5-13 μm .

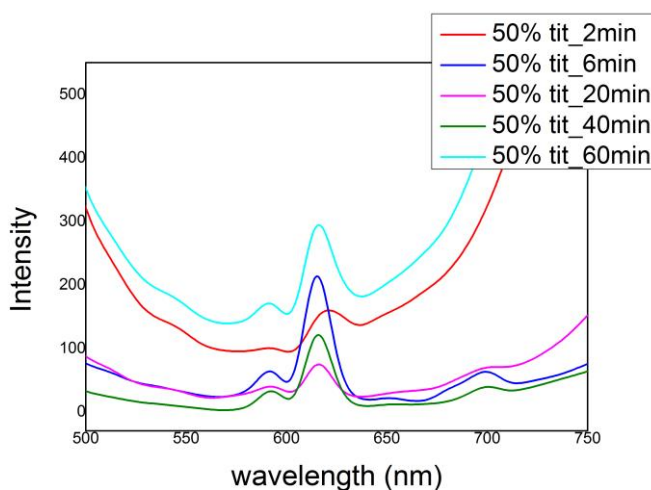


Figura 4.16 Spettri di fluorescenza del campione *free standing* di seta/titanati (50:50%) scambiati con Eu^{3+} a diversi tempi di scambio. Le misure sono eseguite con una lunghezza d'eccitazione di 395 nm.

Emerge subito che il campione mantiene le proprietà di fluorescenza della soluzione. Risultano, infatti, ancora presenti i picchi nel range 550-650 nm, mentre quello intorno 700 nm è presente solo ad alcuni tempi. Correlando le intensità in funzione dei diversi tempi

(Figura 4.17) si può osservare che il comportamento varia per tempi dai 20 min in su, così come era già successo durante le prove di spettroscopia UV-VIS (§4.1.2).

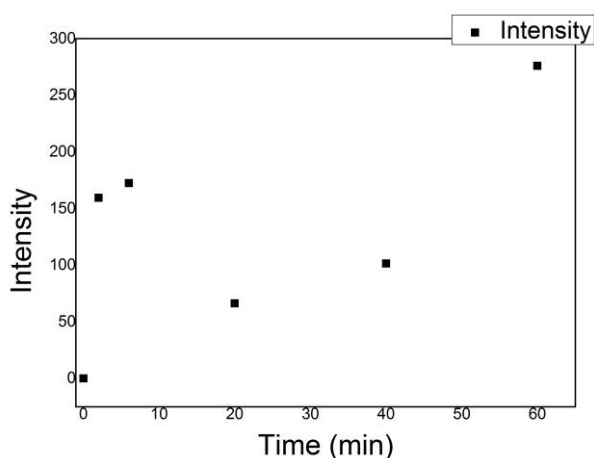


Figura 4.17 Andamento dell'intensità di fluorescenza del campione *free standing* (50:50%) scambiato con Eu^{3+} in funzione del tempo di scambio. Si è scelto come lunghezza di riferimento 625 nm, ovvero la lunghezza del picco più significativo.

Ancora una volta questo è legato al fatto che i campioni hanno diversi spessori e pertanto in futuro sarà opportuno rifare le misure sullo stesso campione per ogni tempo di scambio.

4.1.4 Caratterizzazione mediante FTIR

Sui campioni *free standing* scambiati a 6 min con ciascuno ione è stata eseguita un'analisi FTIR in modalità ATR, al fine di valutare la sostituzione del TMA con lo ione desiderato (§Appendice). Si è scelto come tempo di riferimento i 6 min perché da studi precedenti è stato evidenziato che esso rappresenta il tempo minimo per avere il massimo dello scambio nel caso dello ione argento⁽²⁹⁾. Le analisi ICP, inoltre, (§4.1.1) hanno confermato che questo tempo è sufficiente anche nel caso dello ione rame.

Da letteratura è noto che il TMA ha picchi caratteristici a 1485 cm^{-1} e a 950 cm^{-1} . Questi sono ben evidenti in Figura 4.18 nel campione 50:50% w/v trattato in metanolo (Paragrafo §3.3), ma non scambiato che funge da riferimento (linea nera). Nei campioni scambiati con argento, rame ed europio, invece, questi picchi non sono più presenti. Questo dato è una prima indicazione del fatto che il catione TMA sia stato rimosso e sostituito completamente e che quindi il tempo utilizzato sia sufficiente a raggiungere la massima efficienza di scambio in queste condizioni.

Per poter uniformare i parametri di studio, si è deciso di utilizzare lo stesso tempo anche per il campione scambiato con l'eurobio, nonostante dalle curve di cinetica ricavate dai dati ICP si

può supporre che i tempi necessari per ottenere la massima efficienza di scambio siano maggiori.

L'analisi è però solo qualitativa e fornisce un'indicazione iniziale sull'effettiva rimozione del TMA, ma non permette di stabilire se tale ione è stato completamente sostituito dal catione in soluzione o se parte dello scambio sia avvenuto con cationi $[H_3O^+]$.

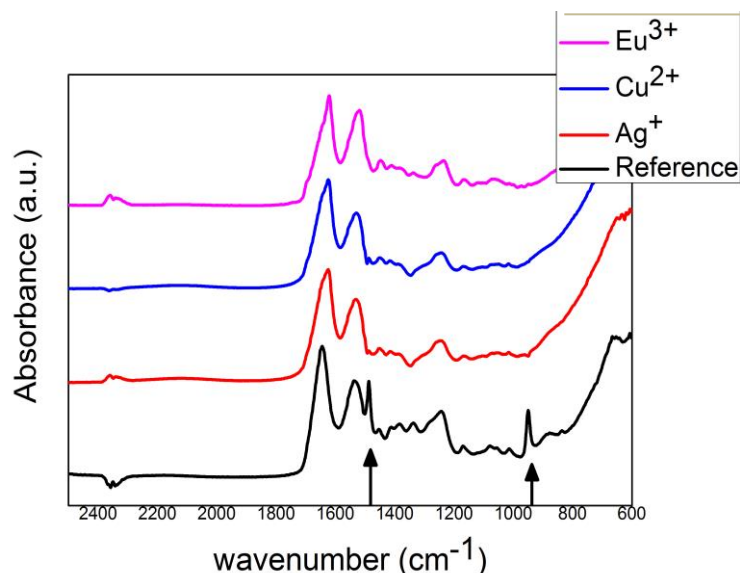


Figura 4.18 Spettri FTIR del campione free standing di seta/titanati al 50:50% w/v scambiato a 6 min con gli ioni in esame e confrontati col campione non scambiato (linea nera). In evidenza i picchi caratteristici del TMA

Si sono inoltre osservati gli assorbimenti compresi nei range dei $1610-1630\text{ cm}^{-1}$ e $1510-1520\text{ cm}^{-1}$ relativi all'ammide primaria, e quelli tra $1554-1648\text{ cm}^{-1}$ e $1535-1542\text{ cm}^{-1}$ all'ammide secondaria⁽³⁰⁾. Quello che emerge dallo spettro è che la struttura della seta non subisce alcun cambiamento in seguito al processo di scambio, ma resta parzialmente cristallina, un'ulteriore indicazione del fatto che il processo coinvolge le nano particelle e non la matrice.

Oltre ad un'analisi preliminare per verificare la sostituzione del catione TMA con gli ioni in esame, l'analisi FTIR è stata anche utilizzata per verificare cosa succede utilizzando ioni con stessa valenza, ma raggio ionico differente. A tale scopo, sono stati effettuati scambi con Mg^{2+} , K^+ , Sn^{4+} , Na^+ , Fe^{3+} , Al^{3+} , sempre tenendo come tempo di riferimento i 6 min (Figura 4.19).

Ancora una volta in tutti i casi si osserva la scomparsa dei picchi caratteristici del TMA e questo fa presupporre che anche cambiando raggio ionico, lo scambio sia possibile.

Un'altra cosa che emerge dallo spettro è la comparsa di nuovi picchi tra $850-1350\text{ cm}^{-1}$ nel caso dello stagno. Questi sono dovuti alla creazione di legami OH, e pertanto all'entrata del complesso di stagno e non dello ione stagno⁽³¹⁾.

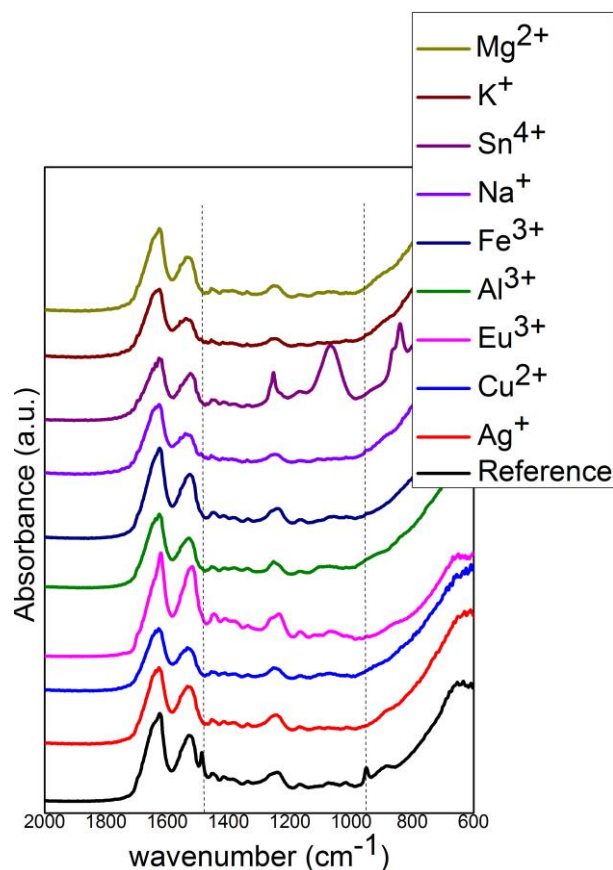


Figura 4.19 Spettri FTIR del campione *free standing* seta/titanati (50:50%) scambiato con ioni di valenza simili, ma raggio ionico differenti, a 6 min, e confrontati col campione non scambiato (linea nera). In tutti emerge la scomparsa dei picchi del TMA (linee tratteggiate). Nel caso dello stagno emergono nuovi picchi.

Con questo genere di analisi non è però possibile affermare con sicurezza l'entrata dello ione nella struttura del nano composito. Questa affermazione è stata dimostrata effettuando uno scambio ionico con l'erbio (Er^{3+}).

Inizialmente gli ioni in esami erano: argento, rame ed erbio. Mediante analisi FTIR si era osservata la scomparsa dei picchi del TMA per tutti e tre gli ioni e si era perciò supposto l'entrata di ciascuno ione nella struttura a *layers*. Dall'analisi ICP dei campioni, però, non risultava la presenza dell'erbio. Saranno pertanto necessarie ulteriori analisi per poter affermare che gli ioni scambiati siano entrati.

4.1.5 Analisi XRD delle polveri

I campioni *free standing* scambiati con i diversi ioni sono stati sottoposti ad analisi XRD per caratterizzare la struttura cristallina e valutare l'influenza dello scambio sulla struttura del nano composito. In Figura 4.20a, 4.20b e 4.20c si riportano i *patterns* XRD suddividendo i

campioni in base alla valenza e riportando in ogni figura anche il *pattern* di riferimento del campione non scambiato.

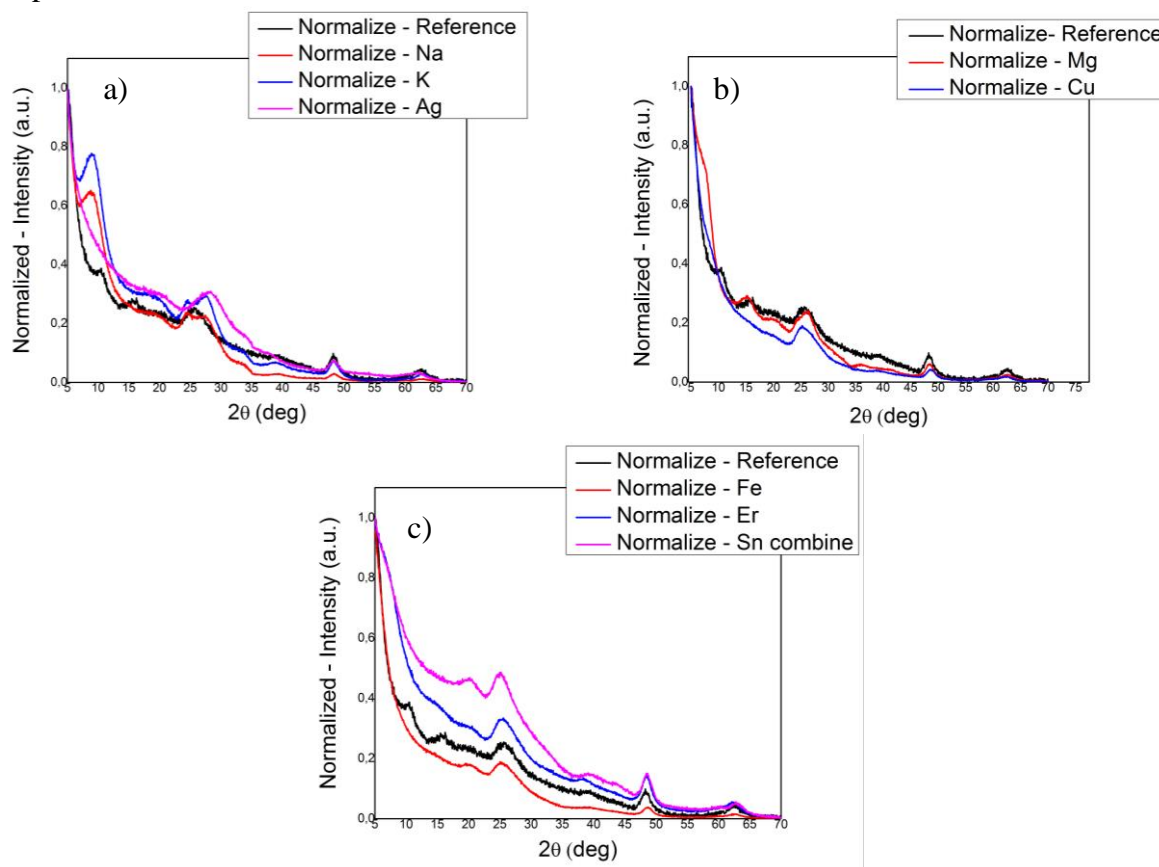


Figura 4.20 a) XRD dei campioni scambiati con ioni con valenza singola; b) XRD dei campioni scambiati con ioni con valenza doppia; c) XRD dei campioni scambiati con ioni con valenza tripla e quadrupla. Sono tutti comparati col campione non scambiato (linea nera).

Come già discusso nel Paragrafo §2.1, i titanati hanno un primo picco caratteristico a 7.7° , indice della distanza interplanare. Questo tende a spostarsi ad angoli più bassi nel momento in cui si realizza il nano composito perché la seta si intercala in parte tra i vari strati aumentandone la distanza. La relazione tra distanza interplanare ed angolo di diffrazione è espressa dalla legge di Bragg (Paragrafo §2.1, Equazione 2.1).

Nel caso di Na^+ e K^+ sembra che questo picco abbia avuto uno *shift* verso destra con conseguente diminuzione della distanza interplanare, mentre per l' Ag^+ sembra essere scomparso. In quest'ultimo caso l'ipotesi sarebbe il collasso della struttura⁽¹⁸⁾. Per tutti gli altri ioni invece non è ben chiaro cosa sia successo. Il picco potrebbe essere scomparso come nel caso dell'argento, o essersi spostato verso sinistra. In quest'ultimo caso ciò comporterebbe un aumento della distanza interplanare. Sarebbe opportuno, in futuro, effettuare ulteriori analisi partendo da angoli più bassi.

Un secondo picco caratteristico dei titanati è a 15.5° , indice del secondo ordine di diffrazione. Per gli stessi motivi precedentemente descritti, questo tende a spostarsi verso angoli più bassi.

L'interpretazione della presenza/assenza di questo picco è però difficile, in quanto in questo stesso range (10-30°) c'è anche la diffrazione della seta. Infatti il picco intorno ai 28° è caratteristico della seta⁽³³⁾, mentre quello a 48° è ancora legato ai titanati⁽¹⁰⁾.

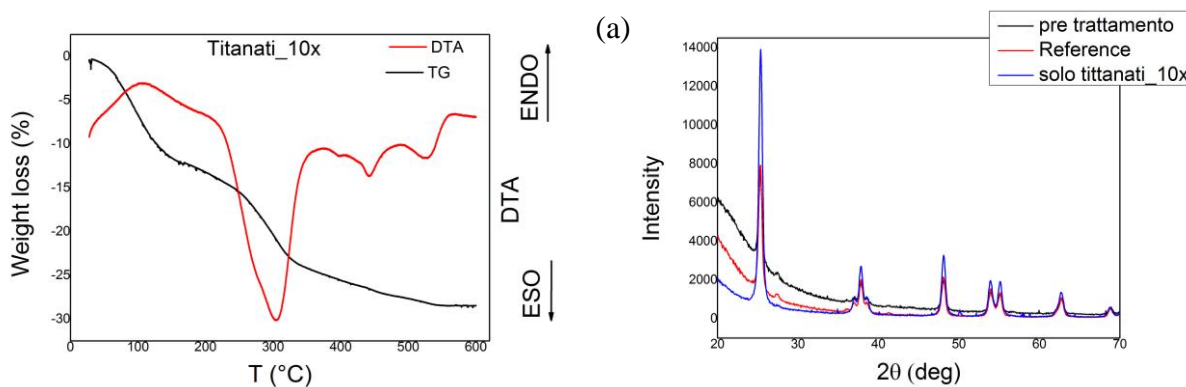
4.1.6 Analisi termiche TGA/DTA

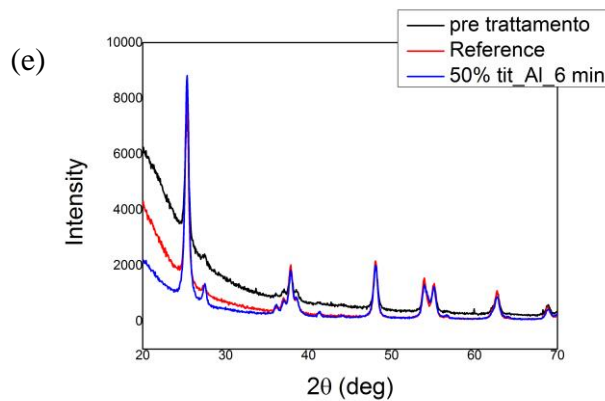
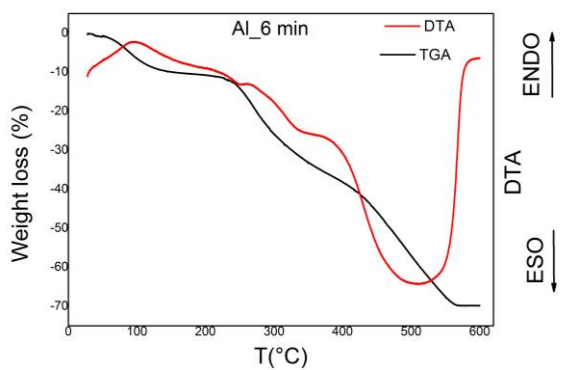
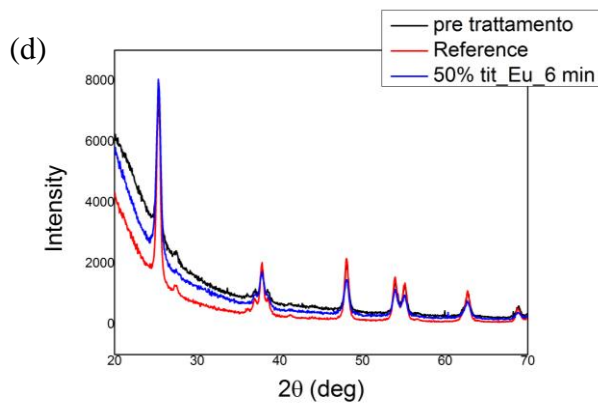
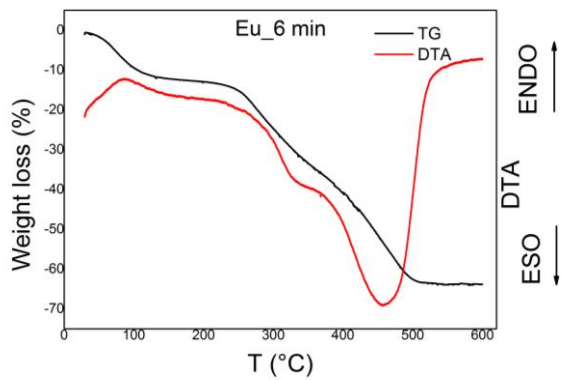
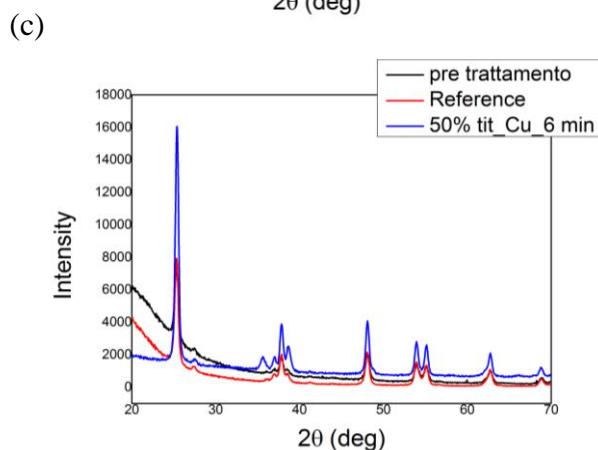
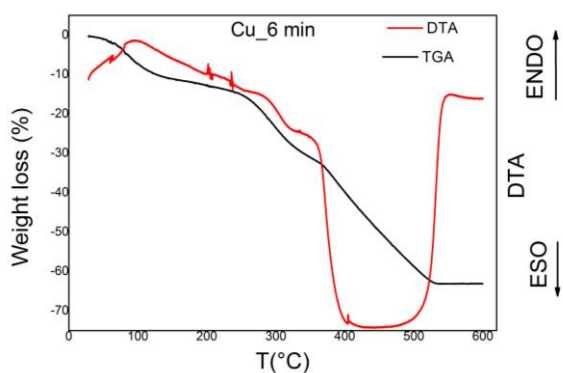
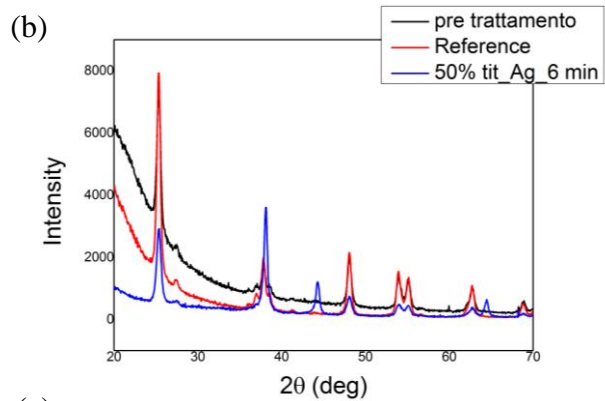
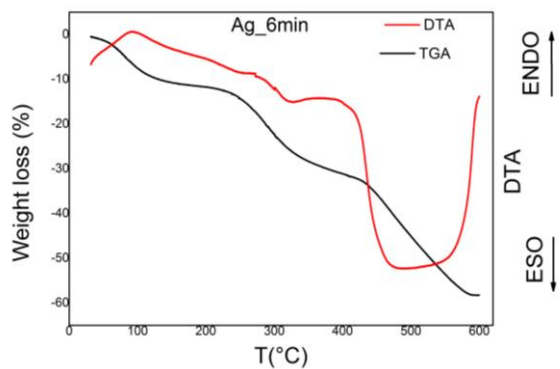
Sono state eseguite delle analisi TGA/DTA sui campioni *free standing* scambiati a 6 min con argento, rame, alluminio, europio e stagno (Figura 4.21). Queste sono state confrontate con le analisi effettuate sul campione non scambiato prima e dopo il trattamento in metanolo, e sulle polveri di titanati, al fine di valutare le proprietà termiche del film dopo la completa degradazione della seta. I dati impiegati sono riportati in §Appendice.

Sulle polveri ottenute sono state effettuate delle analisi XRD al fine di caratterizzarne la struttura cristallina. I picchi sono stati investigati con *Match*.

In Figura 4.21a si può osservare la presenza di un picco esotermico a 300°C legato alla cristallizzazione dell'ossido di titanio in anatasio⁽¹⁰⁾. Si ha poi un primo picco endotermico a circa 100°C legato all'evaporazione dell'acqua, un altro a circa 200°C legato alla rimozione del TMA⁽¹⁰⁾ e tutta una serie di picchi nel range dei 400-600°C legati all'accrescimento dei domini cristallini dell'anatasio⁽¹⁰⁾. La perdita in peso totale è del 30%. Per quanto riguarda il *pattern* XRD, sono ben evidenti i picchi caratteristici della struttura dell'anatasio^(10,38).

In Figura 4.21b, 4.21c, 4.21d, 4.21e e 4.21f si può osservare la presenza di un picco esotermico tra 400-600°C legato alla trasformazione dell'ossido di titanio in anatasio. Si ha poi un primo picco endotermico a circa 100°C, ancora una volta legato all'evaporazione dell'acqua, mentre tutta una serie di picchetti tra 200-400°C legati alla degradazione della fibroina di seta. La perdita in peso è in tutti i casi di 60-70%. I *patterns* XRD mostrano tutta una serie di picchi, tipici della struttura dell'anatasio^(10,38). Solo nel caso del campione scambiato con Ag⁺ vi è la presenza di alcuni picchi legati ad una nuova fase di Ag-Ti (Figura 4.21b).





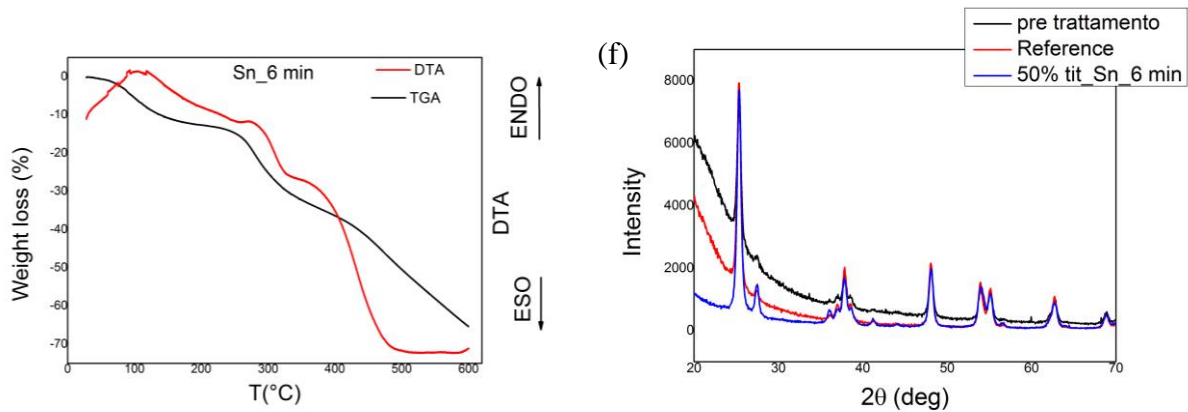


Figura 4.21 Analisi TGA/DTA e patterns XRD delle polveri dei titanati della sintesi 2 (a) e dei campioni free standing di seta/titanati (50:50%) scambiati a 6 min con Ag^+ (b), Cu^{2+} (c), Eu^{3+} (d), Al^{3+} (e), Sn^{4+} (f). Nei patterns si fa il confronto col campione non scambiato prima del trattamento in metanolo (linea nera) e dopo il trattamento in metanolo (linea rossa).

4.2 Applicazione del processo di scambio ionico

Sono stati realizzati film sottili mediante la tecnica dello *spin coating* su substrati di quarzo (Paragrafo §3.2.2). E' stata utilizzata una sola formulazione di seta/titanati, quella al 50:50% w/v, e la si è confrontata con il campione di sola seta. Come descritto nel Paragrafo §3.3, i campioni sono stati sottoposti a trattamento in metanolo e poi a scambio ionico con argento. Su questi sono state effettuate misure ellissometriche prima e dopo il trattamento in metanolo per osservare variazioni di spessore e di indice di rifrazione, e dopo lo scambio ionico per le stesse motivazioni.

Successivamente, sono stati trattati sotto lampade UV per ridurre Ag^+ ad Ag^0 . Questi sono stati investigati mediante spettroscopia UV-VIS, prima e dopo ogni tempo di trattamento, per osservare la comparsa del plasmone, da usare come antenna ottica durante le prove di gas *sensing*. Da letteratura⁽³²⁾ è noto, infatti, che l'ammoniaca è in grado di reagire sia con lo ione argento, che con l'argento metallico. L'obiettivo è perciò valutare la possibilità di realizzare un sensore di ammoniaca, selettivo e reversibile, di seta/titanati, sfruttando il meccanismo di scambio ionico.

I parametri impiegati durante le caratterizzazioni sono riportati in §Appendice.

4.2.1 Prove di gas sensing

I campioni scambiati con Ag^+ sono stati sottoposti a misure ellissometriche (§Appendice). Come precedentemente già osservato (Paragrafo §3.3), il trattamento in metanolo provoca una variazione di spessore nei film sottili e anche una variazione di indice di rifrazione (Tabella 4.1). In modo particolare si può osservare una diminuzione dello spessore per gli stessi motivi già descritti: disidratazione, cristallizzazione, rimozione parziale del catione di TMA. Viceversa, si osserva un aumento dell'indice di rifrazione, ancora una volta legato alla rimozione del catione, cristallizzazione e rimozione dell'acqua. Stessa cosa avviene dopo lo scambio con Ag^+ a 6 min. Questo è legato semplicemente alla completa rimozione del TMA e all'introduzione dello ione argento, il quale ha un raggio ionico più piccolo rispetto a quello del TMA.

Tabella 4.1 Valori di spessore e indice di rifrazione prima e dopo il trattamento in metanolo e dopo lo scambio con Ag^+ a 6 min, su film sottili su quarzo di seta/titanati al 50:50% w/v. Nel caso dell'indice di rifrazione si considera una lunghezza d'onda di 630 nm. I campioni sono realizzati utilizzando i valori riportati nel paragrafo §3.2.2.

Rapporto Seta/titanati (%w/v)	Spessore (nm)			Indice di rifrazione		
	PRE	POST	6 min	PRE	POST	6 min
50:50	102.24	50.65	46.58	1.54	1.69	1.77

In Figura 4.22 è riportato l'andamento dell'indice di rifrazione in funzione della lunghezza d'onda, secondo il modello di Cauchy (§Appendice), del campione non trattato in metanolo (linea nera), trattato in metanolo (linea rossa) e scambiato con l'argento (linea blu). Si può osservare come l'indice tenda a diminuire all'aumentare della lunghezza d'onda e di come, al diminuire dello spessore, si abbiano valori più alti di indice.

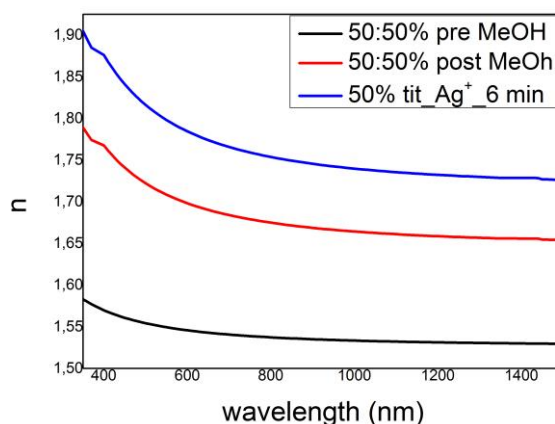


Figura 4.22 Andamento dell'indice di rifrazione in funzione della lunghezza d'onda secondo il modello di Cauchy (Equazione 3, §Appendice).

Su questi stessi campioni è stato poi effettuato un trattamento sotto lampada UV per ridurre l'ione a nano particella. Per far ciò è stata utilizzata una lampada UV a fibra, posta ad una distanza di 6.5 cm e corrispondente ad una potenza di 44.4 mW.

Dopo 15 sec di trattamento si è potuto osservare, già ad occhio nudo, un cambio di colore del film (Figura 4.23) indice della presenza di Ag^0 .

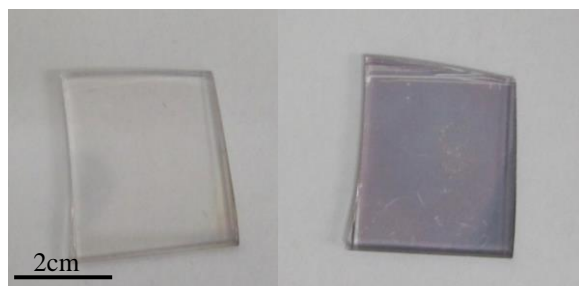


Figura 4.23 Film sottile su quarzo di seta/titanati (50:50%) scambiato con Ag^+ . A sinistra è riportato il campione prima del trattamento UV, a destra il campione dopo 15 sec di trattamento UV. Si nota da subito un cambio di colore, indice della presenza di nano particelle metalliche di argento.

Per caratterizzare la comparsa del plasmone metallico, il campione è stato sottoposto a spettroscopia UV-VIS (§Appendice) prima e dopo il trattamento sotto lampada UV. In Figura 4.24 si può notare la presenza di un picco a circa 550 nm, caratteristico della nano particella di argento⁽³⁹⁾.

Mediante diverse prove è emerso che questo picco è ben evidente solo se il campione è stato sottoposto a pochi e rapidi tempi di trattamento, in modo tale da evitare che le nano particelle appena create possano coalescere. Nei campioni trattati per tempi più lunghi, infatti, non si riusciva ad osservare nitidamente il plasmone, pur risultando evidente un cambiamento di colore del film.

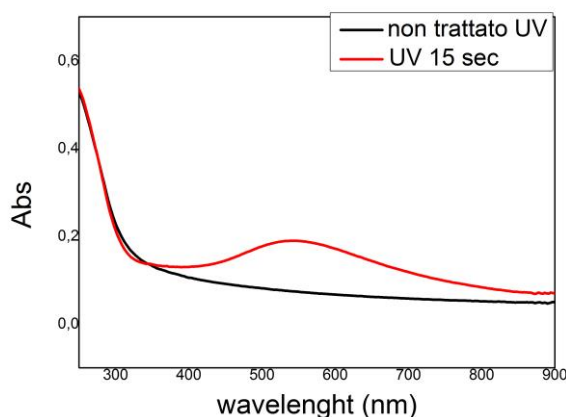


Figura 4.24 Spettro di assorbimento di un film su quarzo di seta/titanati (50:50%) scambiato a 6 min con Ag^+ prima e dopo il trattamento sotto lampada UV. Si osserva la presenza del plasmone a circa 550 nm.

Analoghi risultati sono stati osservati sui campioni *free standing* (Figura 4.25). La differenza che emerge in questo caso è lo spostamento del picco a lunghezze d'onda più basse (circa 350-400 nm). La diminuzione di assorbanza osservata in combinazione con il blue-shift del picco è legata ad una diminuzione di spessore del film a seguito del trattamento che induce una parziale degradazione della fibroina, oltre a provocare un collasso della struttura a strati⁽⁴⁴⁾.

Anche in questo caso è possibile osservare un cambiamento di colore ad occhio nudo sul campione trattato UV.

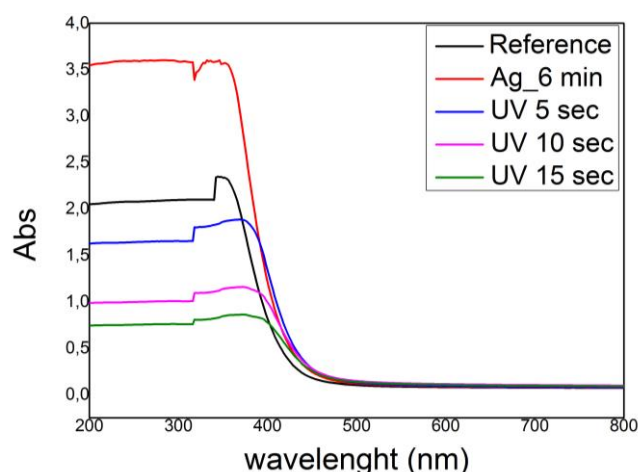


Figura 4.25 Spettro di assorbimento del campione *free standing* sottoposto a diversi tempi di trattamento sotto lampada UV. Si osserva la presenza di un picco nel range di 350-450 nm che tende ad abbassarsi ed ad aumentare, all'aumentare del tempo di trattamento.

I campioni realizzati su un substrato di quarzo sono stati poi sottoposti a prove di gas *sensing*, sfruttando il picco plasmonico dell'argento come antenna ottica ed andando ad osservare i possibili *shift* del picco dovuti all'interazione fra il materiale sensibile e il gas.

In particolare si è scelto di analizzare la risposta del materiale in presenza di gas di ammoniaca. Da letteratura⁽³²⁾ è noto, infatti, che sia lo ione argento, che l'argento metallico sono in grado di reagire con l'ammoniaca. Numerosi lavori confermano la possibilità di utilizzare l'argento come materiale sensibile per sensing di ammoniaca in soluzione. Pochi lavori hanno invece investigato la possibilità di utilizzare il materiale allo stato solido per analisi di ammoniaca in forma gassosa⁽⁴⁵⁾.

I campioni sono stati sottoposti ad un ciclo di aria-NH₃-aria (15 min per ciascun gas) e si è raccolto lo spettro visibile mediante spettroscopia UV-VIS (§Appendice). La prima cosa che è emersa è l'influenza della temperatura sulla sensibilità del materiale. Infatti, sui campioni analizzati a temperatura ambiente non si è riscontrata alcuna variazione, mentre sui campioni analizzati a 50°C si è potuta osservare una variazione (Figura 4.26a e 4.26b). Variazione che viene ricavata algebricamente (OAC). Le prove sono state condotte sullo stesso campione in modo tale che l'unica variabile fosse la temperatura.

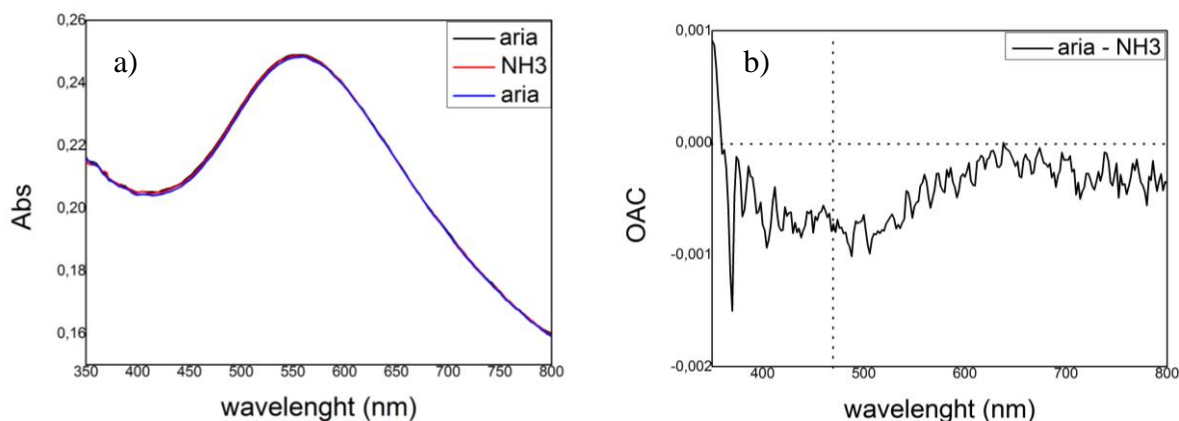


Figura 4.26 a) Spettro UV-VIS del campione film sottile scambiato con Ag^+ e trattato 15 sec sotto lampada UV, sottoposto a prove di gas sensing a 50°C ; b) OAC calcolato sottraendo all'aria inviata dopo l'ammoniaca, l'ammoniaca stessa. Si può osservare una variazione tra 400-500 nm.

Dall'OAC si può osservare una variazione del range dei 400-600 nm. Pertanto si è scelta come lunghezza d'onda da usare nelle prove di dinamica 484 nm. I gas sono stati cambiati ogni 1000 sec (circa 16.16 min). Quello che si può osservare dalla Figura 4.27 è un segnale non del tutto stabile. Durante il flusso in aria si ha una diminuzione di assorbanza, mentre durante il flusso di ammoniaca una crescita. Questa variazione non è però costante. Ulteriori prove sono necessarie per determinare l'effettiva possibilità di utilizzo del materiale per realizzare sensori, andando a controllare le condizioni operative.

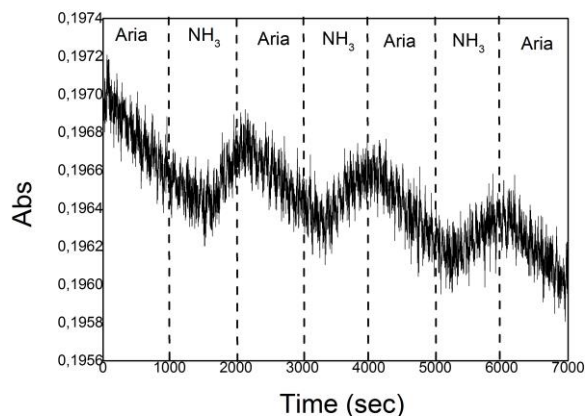


Figura 4.27 Dinamiche del campione analizzato a 50°C . Si utilizza come lunghezza d'onda 484 nm e si effettuano cambi di gas ogni 1000 sec (16.16 min circa). Si osserva un segnale poco stabile.

Un'ulteriore possibilità sarà quella di aumentare la concentrazione di argento per aumentare la sensibilità, o di funzionalizzare superficialmente il materiale per renderlo maggiormente sensibile e selettivo ai gas di ammoniaca.

Capitolo 5

Conclusioni e sviluppi futuri

Lo scopo del lavoro di ricerca presentato in questi capitoli è lo studio del meccanismo di scambio ionico sui nano compositi di seta e titanati. Si è investigata l'influenza dei principali fattori (valenza, raggio ionico e *hardness*) sulla cinetica di scambio e si è poi dimostrata la possibilità di introdurre nuove funzionalità (fluorescenza, plasmoni) nel materiale sfruttando tale processo.

Il nano composito è stato realizzato mescolando due soluzioni: una al 5% w/v di fibroina di seta e l'altra al 20% w/v di titanati dispersi in una soluzione acquosa di TMA. I titanati sono stati sintetizzati mediante sintesi colloidale seguendo il protocollo messo a punto da Antonello⁽¹³⁾ e sviluppando poi due diverse formulazioni scale-up basate sull'impiego di un reagente diverso rispetto al protocollo originale. Le polveri ottenute sono state poi caratterizzate e si è osservato che l'impiego di un diverso reagente ha comportato una leggera diminuzione della distanza interplanare (*shift* a destra del picco XRD a 7.7°) e la realizzazione di nano particelle di dimensioni più piccole.

La soluzione risultante è stata processata per realizzare due tipologie di campioni: film *free standing* su un supporto di PDMS mediante la tecnica del *drop casting*; film sottili su substrati di quarzo e silicio mediante la tecnica dello *spin coating*. I campioni sono stati successivamente trattati in metanolo al fine di rendere insolubili i film e poi sottoposti a scambio ionico immergendo i campioni in delle soluzioni di nitrato metallico a diversi tempi di scambio. Si sono analizzati tre ioni diversi: Ag^+ , Cu^{2+} ed Eu^{3+} .

Una prima conferma dell'avvenuto scambio è stata data dalla variazione di colore dei campioni *free standing* scambiati. Questa variazione in alcuni casi si è trattata di un semplice ingiallimento del materiale (argento, europio), in altri casi di un vero e proprio cambiamento di colore (rame). I campioni sono stati investigati mediante analisi ICP, la quale ha dimostrato la presenza dello ione all'interno della struttura a *layers*. Si è inoltre potuto osservare il comportamento delle cinetiche di scambio in funzione dei fattori principali. È emerso che nel caso di ioni *soft* (Ag^+ , Cu^{2+}) si ha una cinetica molto veloce tanto da raggiungere un *plateau* già a circa 10 min; mentre nel caso dello ione *hard* (Eu^{3+}) si ha una cinetica lenta e con i dati in possesso non è stato possibile verificare il tempo necessario al raggiungimento del *plateau*. Sempre per gli ioni *soft*, inoltre, si è osservato che la capacità di scambio del rame è minore rispetto a quella dell'argento, in accordo con la valenza. Il comportamento anomalo

dell'eurobio ha fatto supporre l'entrata in gioco di altri fattori come ad esempio il diverso raggio ionico o la diversa affinità dello ione con la matrice. Per valutare l'influenza del raggio ionico a parità di valenza, sono stati effettuati scambi con altri ioni (Mg^{2+} , K^+ , Sn^{4+} , Na^+ , Fe^{3+} , Al^{3+}) e sono stati analizzati i *patterns* XRD. Questi hanno mostrato uno *shift* del picco a bassi angoli, ma anche la necessità di effettuare ulteriori misure per poterne dare un'interpretazione più precisa. Dal punto di vista dell'affinità, invece, sembrerebbe essere maggiore nel caso dell'eurobio^(42,43).

Sempre mediante analisi ICP, si è infine verificata l'influenza dei titanati sull'efficienza dello scambio: all'aumentare della % di titanati aumenta la capacità di scambio.

Sfruttando questo processo, si è introdotta una nuova funzionalità nei campioni scambiati con Ag^+ . Questi infatti mediante trattamento UV hanno portato all'introduzione di nano particelle plasmoniche, il cui effetto è stato investigato mediante spettroscopia UV-VIS. Il plasmon è stato utilizzato come antenna ottica in prove di gas *sensing* con gas di ammoniaca^(32,45). È emersa l'influenza della temperatura sulla sensibilità del materiale. Ulteriori prove sono necessarie per determinare l'effettiva possibilità di utilizzo del materiale per realizzare sensori, andando a controllare le condizioni operative.

Un'altra funzionalità è legata all'introduzione di nano particelle fluorescenti (Eu^{3+}) che potrebbe essere sfruttata per la realizzazione di guide d'onda attive e passive. L'obiettivo è quello di realizzare dei film sottili in grado di confinare le onde elettromagnetiche all'interno di un percorso compreso fra due estremità così da avere una propagazione guidata.

Appendice

Caratterizzazioni

❖ Diffrazione a raggi X

La diffrazione a raggi X è una tecnica fondamentale per l'analisi qualitativa e quantitativa dei solidi cristallini. Particolarmente interessante è la sua natura non distruttiva che la rende adatta ad ottenere molte informazioni anche da campioni relativamente piccoli⁽¹⁵⁾. La tecnica si basa sull'interazione tra la radiazione prodotta (avente una certa lunghezza d'onda λ e un certo angolo di incidenza θ) e gli atomi costituenti il reticolo cristallino del materiale, il quale può essere sia solido che polvere. Gli atomi provocano la diffrazione del fascio di raggi X incidente in molte direzioni specifiche. Misurando gli angoli e le intensità di questi raggi diffratti, un cristallografo può produrre un'immagine tri-dimensionale della densità degli elettroni all'interno del cristallo. Da questo valore si possono poi ricavare tutta una serie di informazioni⁽¹⁵⁾. Generalmente il fenomeno della diffrazione viene descritto mediante la legge di Bragg riportata nel paragrafo §2.1.

Le misure sono state effettuate utilizzando un diffrattometro Bruker AXS, D8 Advanced con una lunghezza d'onda di 1.54 Å (legata allo strumento impiegato), un angolo di incidenza di 3°, un incremento di 0.05°, una *scanspeed* di 3 sec/punto in un range di 3-80°. L'indagine è stata condotta sul materiale allo stato di polvere (§2.3). Nel caso delle polveri ottenute dalle analisi TGA/DTA (§2.3, §4.1.6) è stato usato un diffrattometro Philips PW1279 con una radiazione CuK_α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) filtrata a 40 mA e 40 kV. Si è mantenuto invariato l'angolo di incidenza e l'incremento, ma è stata usata una *scanspeed* di 8 sec/punto in un range di 20-70°. L'analisi è stata condotta depositando la polvere su un vetrino *soda-lime*.

❖ Analisi DLS

L'analisi DLS (*dynamic light scattering*) è una tecnica non invasiva nota anche come PCS (*photon correlation spectroscopy*) o QUELS (*quasi-elastic light scattering*). Essa sfrutta l'energia termica delle particelle in sospensione per determinare la loro dimensione media⁽¹⁶⁾. Il campione in sospensione viene irradiato da un laser e la variazione della luce diffusa viene misurata in funzione del tempo. Queste variazioni sono generate dal movimento browniano delle particelle sospese: a parità di temperatura e viscosità, le particelle più piccole si

muovono più rapidamente provocando quindi rapide variazioni dell'intensità di *scattering* e viceversa. Grazie ad un auto-correlatore si possono calcolare la velocità di variazione dell'intensità e il coefficiente di diffusione delle particelle⁽¹⁶⁾. Questo verrà poi convertito nel valore del diametro medio applicando la formula di Stokes – Einstein (Equazione 1):

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta a} \quad (1)$$

- ~ D = diametro medio delle particelle in sospensione;
- ~ k = costante di Boltzmann;
- ~ T = temperatura assoluta;
- ~ a = raggio della particella sferica;
- ~ 1/ (6πηa) = mobilità della particella (μ).

Nell'usare questa tecnica si fanno due assunzioni: la prima è che le particelle siano in moto browniano così da conoscere la densità di probabilità; la seconda che tutte le particelle siano sferiche con dimensioni piccole rispetto alle dimensioni molecolari così da poter adoperare la formula di Stokes – Einstein⁽¹⁶⁾.

Le misure sono state effettuate diluendo la soluzione di TMA + titanati in acqua all'interno di una cuvetta di vetro (§2.4).

❖ Spettroscopia ellissometrica

La spettroscopia ellissometrica è una tecnica ottica usata per l'investigazione delle proprietà dielettriche dei film sottili^(23,24). Essa permette di calcolare l'indice di rifrazione, lo spessore e la porosità del film ottenuto. La tecnica si basa sulla misura e sull'interpretazione della variazione dello stato di polarizzazione tra la luce incidente e quella riflessa, legata all'interazione con la struttura del materiale. Questa variazione viene quantificata in termini di ampiezza ψ e differenza di fase Δ , i quali sono legati tra loro dall'equazione fondamentale dell'ellissometria mediante i coefficienti di Fresnel (Equazione 2):

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan(\Psi) e^{i\Delta} \quad (2)$$

- ~ ρ = rapporto di riflettanza complessa;
- ~ R_p = coefficiente di Fresnel per luce polarizzata di tipo p (parallela al piano);

- ~ R_s = coefficiente di Fresnel per luce polarizzata di tipo s (perpendicolare al piano);
- ~ Ψ = rapporto tra le ampiezze della radiazione incidente prima e dopo la riflessione;
- ~ Δ = differenza della fase indotta.

Il *fitting* dei dati sperimentali avviene attraverso l'applicazione di modelli analitici che simulano il comportamento dei vari strati del materiale. Nel caso dei materiali trasparenti, dielettrici ed isotropi, il modello seguito è quello di Cauchy (Equazione 3):

$$n(\lambda) = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4} \quad (3)$$

- ~ A_n, B_n, C_n = parametri di Cauchy;
- ~ λ = lunghezza d'onda [μm];
- ~ $n(\lambda)$ = indice di rifrazione.

Le misure sono state effettuate utilizzando un ellissometro VASE, VB-400, J. A. Woollam Co, Inc. per analizzare i film di seta/titanati su un substrato in quarzo (§3.3, §4.2.1). Le misure sono state effettuate ad angoli incidenti di 65-75° per i film con un substrato di silicio e di 50-60° per i film con un substrato di quarzo, nel range di lunghezze d'onda di 300-1500 nm. I dati acquisiti sono stati fittati tramite il software utilizzando un modello di dispersione di Cauchy, tenendo conto del substrato in quarzo o in silicio. Il valore del coefficiente di estinzione k è stato supposto costante e pari a zero per tutti i campioni.

❖ Analisi ICP-OES

L'analisi ICP-OES (*inductively coupled plasma – optical emission spectroscopy*) è una tecnica utilizzata per l'analisi simultanea di numerosi elementi e a livelli tanto bassi quanto 1-10 parti per miliardo (ppm)⁽²⁵⁾. Permette di effettuare analisi qualitative (cercare gli elementi nel campione attraverso la selezione delle righe dello spettro) e quantitative (l'energia emessa è proporzionale al numero di atomi presenti nel campione). Viene utilizzata in numerosi settori: alimentare, metallico, farmaceutico, cementizio, idrico ecc. Durante questo tipo di analisi si utilizza un plasma d'argon nel quale viene iniettato il campione di liquido atomizzato. All'interno del plasma, il campione viene ionizzato mediante l'ausilio di elevate temperature (6500-10000K) e gli ioni iniziano ad emettere luce a diverse lunghezze d'onda caratteristiche che vengono in seguito misurate⁽²⁵⁾. I limiti di rilevabilità sono molto bassi, e vanno da poche unità di $\mu\text{g/l}$ fino a frazioni centesimali di $\mu\text{g/l}$. E' necessario che l'argon

presenti livelli ridotti di ossigeno e acqua perché essi hanno un potere schermante sul segnale di alcuni metalli. Anche i livelli di idrocarburi devono essere bassi perché possono provocare la formazione di depositi carboniosi sullo strumento, riducendo ulteriormente la forza del segnale.

Le misure sono state effettuate utilizzando un nebulizzatore ICP-OES Perkin Elmer Optical DV5300 (§4.1.1). Sono stati sciolti circa 0.05 g di ogni campione in una soluzione di 6 ml di HNO₃, 2 ml di H₂O₂ e 1 ml di HF con un sistema a microonde (Ethos 1600, Microwave Labstation Milestone). Dopo raffreddamento si è tamponato HF con 1 ml di H₃BO₃ e la soluzione rimanente è stata diluita con acqua.

❖ Spettroscopia UV-VIS-NIR

La spettroscopia UV-VIS-NIR è una delle tecniche di analisi ottica più classiche. Mediante questa pratica, è possibile ottenere informazioni sulle proprietà strutturali dei corpi, studiando l'interazione della materia con l'energia elettromagnetica⁽²⁴⁾. Essa si basa sull'assorbimento selettivo delle molecole di fotoni di lunghezza d'onda compresa tra 200-2500 nm. L'assorbimento di queste energie è sufficiente a far vibrare i gruppi funzionali della molecola o a promuovere transizioni elettroniche. La risposta del campione viene registrata ed in base ai dati raccolti è possibile risalire alla composizione del campione. L'analisi può essere sia qualitativa che quantitativa. Nel primo caso l'identificazione avviene attraverso le lunghezze d'onda assorbite; nel secondo caso, invece, si fanno delle calibrazioni con soluzioni a concentrazione nota e si sfrutta la legge di Lambert-Beer (Equazione 4):

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (4)$$

~ A = assorbanza ottica;

~ ε = coefficiente di estinzione molecolare;

~ c = concentrazione della nanoparticelle;

~ d = cammino ottico della radiazione utilizzata per lo spettro.

Le misure sono state effettuate utilizzando uno spettrofotometro UV-VIS Jasco V-650 per i film sottili scambiati con lo ione argento, trattati sotto lampada UV e usati per le prove di gas *sensing* (§4.2.1), in modalità assorbanza nel range 190-900 nm con *baseline* in aria. Si è utilizzata una *scanspeed* di 400 nm/min, una *bandwidth* di 5.0 nm e una *data pitch* di 2.0 nm. I campioni *free standing* scambiati con argento, rame ed europio (§4.1.2) sono stati analizzati con uno spettrofotometro UV-VIS Jasco V-570 mantenendo gli stessi parametri.

❖ Spettroscopia di fluorescenza

La spettroscopia di fluorescenza è un processo di decadimento radiativo per cui una molecola assorbe radiazioni nel campo ultravioletto e le emette nel visibile, con una frequenza cioè più bassa di quella iniziale⁽²⁶⁾. Quando una molecola viene eccitata dall'assorbimento di un fotone, passa dal livello energetico fondamentale ad uno eccitato con una transizione elettronica. All'interno di ogni stato eccitato sono presenti vari livelli vibrazionali. Attraverso urti con altre molecole, la molecola eccitata comincia a perdere energia vibrazionale fino a che raggiunge il più basso stato vibrazionale del livello eccitato. A questo punto la molecola decade a uno dei livelli vibrazionali dello stato fondamentale, emettendo in questo processo un fotone^(24,26). Avendo in parte già dissipato l'energia acquisita, il salto energetico sarà minore del salto iniziale e quindi la radiazione sarà emessa con una frequenza minore. Poiché nello stato fondamentale ci sono vari livelli vibrazionali, i fotoni emessi avranno energie differenti e di conseguenza anche le frequenze emesse saranno differenti. Per la presenza di difetti superficiali si creano dei livelli "trappola" che modificano lo spettro di luminescenza con formazione di nuovi picchi a lunghezze d'onda maggiori. Analizzando lo spettro delle frequenze della luce emessa, assieme alle loro diverse intensità, si possono ricavare informazioni sulla struttura dei livelli vibrazionali implicati.

Le misure sono state effettuate con uno spettrofluorimetro FP6300 per i campioni *free standing* scambiati con lo ione europio (§4.1.3). Le misure sono state ricavate in modalità assorbanza nel range 400-750 nm con lunghezza d'onda di eccitazione pari a 395 nm. Si è utilizzata una *bandwidth* di eccitazione di 5 nm e di emissione di 10 nm, una *scanspeed* di 1000 nm/min e una *data pitch* di 1 nm.

❖ Spettroscopia FTIR

La spettroscopia FTIR è una tecnica di assorbimento utilizzata in genere nella chimica analitica, nella caratterizzazione dei materiali e nella chimica fisica per lo studio dei legami chimici, basata sull'assorbimento di radiazioni IR da parte delle molecole tale da provocare variazioni nella distanza (*stretching*) e nell'angolo di legame (*bending*)^(24,27). Quando un fotone infrarosso viene assorbito dalla molecola, questa passa dal suo stato vibrazionale fondamentale ad uno eccitato. La differenza tra questi livelli determina la lunghezza d'onda di assorbimento, la cui posizione dipende da due fattori: massa degli atomi e rigidità di legame. La spettroscopia IR a trasformata di Fourier (FT-IR) viene realizzata sfruttando un interferometro che permette la scansione di tutte le frequenze presenti nella radiazione IR generata dalla sorgente⁽²⁷⁾. Questo è possibile grazie ad uno specchio mobile che spostandosi introduce una differenza di cammino ottico, il quale genera un'interferenza

costruttiva/distruttiva con il raggio riflesso dallo specchio fisso. Quello che si ottiene è un interferogramma che mostra la rappresentazione dell'intensità del dominio nel tempo; applicando poi la trasformata di Fourier si ottiene lo spettro infrarosso. È una tecnica più veloce rispetto alla modalità classica, infatti è in grado di acquisire lo spettro nel range 4000-400 cm^{-1} in pochi secondi.

La spettroscopia FTIR può essere fatta anche nella modalità ATR (riflettanza totale attenuata) nel caso particolare di campioni massivi. In questo processo si fa passare la radiazione infrarossa attraverso un cristallo di ZnSe, trasparente alla radiazione stessa e con alto indice di rifrazione, che provoca la riflessione della radiazione all'interno molte volte. Questa tecnica è stata utilizzata per l'analisi dei campioni *free standing* che sono stati pressati sulla superficie del cristallo. Si è utilizzato un spettrofotometro FTIR Jasco 620 nel range 4000-600 cm^{-1} con *background* di aria. Si è utilizzata una risoluzione di 4 cm^{-1} e una *scan time* di 64 (§4.1.4).

❖ **Analisi termo gravimetrica (TGA)**

La termogravimetria è una tecnica classica che permette un'analisi termica qualitativa di un campione senza però identificare la natura dei componenti. Essa consente solo di misurare la perdita in peso del campione in funzione della temperatura di degradazione e del tempo di esposizione. È largamente impiegata nel caso di materiali polimerici. Il meccanismo di degradazione è fortemente influenzato dalle condizioni usate durante il processo di degradazione, pertanto la riproducibilità dei dati richiede un controllo quanto più dettagliato delle condizioni operative dell'esperimento, quali possono essere dimensioni e forma del campione, velocità di riscaldamento, tipo di atmosfera in cui avviene il riscaldamento ecc.

La strumentazione è costituita da una bilancia analitica sensibile, da un forno che in genere può andare da temperatura ambiente a 1500°C con velocità di 0-200 °C/min, da un sistema di gas di spurgo che assicura un'atmosfera inerte o talvolta reattiva, e un elaboratore per il controllo dello strumento e per l'acquisizione dei dati.

L'analisi è stata effettuata su campioni *free standing* di seta/titanati trattati in metanolo e scambiati con diversi ioni ridotti in polvere, e sulle polveri di titanati (§2.3, §4.1.6). La misura è stata effettuata in concomitanza con le analisi DTA con le stesse condizioni operative: riscaldamento fino a 600°C in aria con una velocità di riscaldamento di 5°C al minuto.

❖ **Analisi termica differenziale (DTA)**

L'analisi DTA è un metodo termico adatto per studiare trasformazioni esotermiche ed endotermiche e transizioni accompagnate da variazione di calore specifico. Essa misura la

differenza di temperatura che si instaura tra il campione e un riferimento inerte al variare della temperatura nel tempo. In corrispondenza di una trasformazione chimico-fisica si assiste alla comparsa di un picco nel grafico (ΔT in funzione di T o del tempo). L'analisi fornisce delle informazioni qualitative sui processi come ad esempio la temperatura a cui avvengono eventi termici e la natura dell'evento termico. Non si ottengono, invece, informazioni quantitative sui calori scambiati nella trasformazione perché i sensori sono immersi nel campione e nel riferimento.

La strumentazione è costituita da una fornace, da un sistema di programmazione della temperatura e da un sistema di registrazione dei dati. Importante sono poi le due termocoppie collegate ad un voltmetro: una misura la temperatura del riferimento inerte (vetro o allumina), l'altra del campione da analizzare. All'aumentare della temperatura, quando la sostanza da analizzare andrà incontro a trasformazioni di fase o altri processi endo/eso, si verificherà una differenza di temperatura tra campione e riferimento che sarà letta sul voltmetro che collega le termocoppie. La differenza di temperatura si instaura in corrispondenza delle trasformazioni di fase in quanto il calore fornito non sarà più correlato alla temperatura mediante il solo calore specifico, ma parte del calore diventerà calore latente, nel caso di trasformazioni endotermiche, o provocherà un aumento di temperatura nel caso di trasformazioni esotermiche.

L'analisi è stata effettuata su campioni *free standing* di seta/titanati trattati in metanolo e scambiati con diversi ioni ridotti in polvere, e sulle polveri di titanati (§2.3, §4.1.6). La misura è stata effettuata in concomitanza con le analisi TGA con le stesse condizioni operative: riscaldamento fino a 600°C in aria con una velocità di riscaldamento di 5°C al minuto.

Riferimenti

- 1) D. Rockwood, R. Preda, T. Yücel, X. Wang, M. Lovett & D. Kaplan, *Materials fabrication from Bombyx mori silk fibroin*, Nature (2011), 6, 1612-1631;
- 2) T. Asakura, K. Okushita, M. Williamson, *Analysis of the Structure of Bombyx mori Silk Fibroin by NMR*, Macromolecules (2015), 48, 2345–2357;
- 3) S. Perticaroli, JD Nickels, G. Ehlers, H. O'Neill, Q. Zhang, AP Sokolov, *Secondary structure and rigidity in model proteins*, Soft Matter 9 (2013), 40, 9548-9556;
- 4) Wen CM, Ye ST, Zhou LX, Yu Y, *Silk-induced asthma in children: a report of 64 cases*, Annals of Allergy (1990), 65, 375-378;
- 5) X. Hu, K. Shmelev, L. Sun, E. Gil, S. Park, P. Cebe, D. Kaplan, *Regulation of Silk Material Structure by Temperature-Controlled Water Vapor Annealing*, Biomacromolecules (2011), 12, 1686–1696;
- 6) F. Omenetto, D. Kaplan, *A new route for silk*, Nature photonics (2008), 2, 641-644;
- 7) H. Tao, D. Kaplan, F. Omenetto, *Silk Materials – A Road to Sustainable High Technology*, Advanced Materials (2012), 24, 2824-2837;
- 8) L. Wang, T. Sasaki, *Titanium Oxide Nanosheets: Graphene Analogues with Versatile Functionalities*, Chemical Reviews (2014), 114, 9455-9486;
- 9) M. Landmann, E. Rauls, W. G. Schmidt, *The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂*, Journal of Physics: condensed matter (2012), 24, 195503;
- 10) A. Antonello, *Multifunctional nanostructured materials based on CdSe and TiO₂ Nanoparticles* (2009);
- 11) H. Y. Zhu, Y. Lan, X. P. Gao, S. P. Ringer, Z. F. Zheng, D. Y. Song, J. C. Zhao, *Phase Transition between Nanostructures of Titanate and Titanium Dioxides via Simple Wet-Chemical Reactions*, Journal of American Chemical Society (2005), 127, 6730-6736;
- 12) P. Wen, H. Itoh, W. Tang, Q. Feng, *Single Nanocrystals of Anatase-Type TiO₂ Prepared from Layered Titanate Nanosheets: Formation Mechanism and Characterization of Surface Properties*, Langmuir (2007), 23, 11782-11790;
- 13) A. Antonello, M. Guglielmi, V. Bello, G. Mattei, A. Chiasera, M. Ferrari, A. Martucci, *Titanate Nanosheets as High Refractive Layer in Vertical Microcavity Incorporating Semiconductor Quantum Dots*, J. Phys. Chem C (2010), 114, 18423–18428;
- 14) A. Castro, *Proprietà fisiche della material*, (2009);
- 15) AL Ryland, *X-ray diffraction*, Journal of Chemical Education (1958), 35, 80-83;
- 16) M. Sartor, *Dynamic light scattering*;
- 17) Z.H. Ayub, M. Arai, K. Hirabayashi, *Mechanism of the Gelation of Fibroin Solution*, Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry 57 (1993), 11, 1910-1912;

- 18) N. Li, L. Zhang, Y. Chen, M. Fang, J. Zhang, H. Wang, *Highly Efficient, Irreversible and Selective Ion Exchange Property of Layered Titanate Nanostructures*, *Advanced Functional Materials* (2012), 22, 835-841;
- 19) P. Mazzoldi, S. Carturan, A. Quaranta, C. Sada, V. M. Sglavo, *Ion exchange process: History, evolution and applications*, *Rivista del nuovo Cimento* (2013), 36, 9, 397-460;
- 20) D. Reichnberg, *Properties of Ion-Exchange Resins in Relation to their Structure. III. Kinetics of Exchange*, (1952), 75,
- 21) Pearson, G. Ralph, *Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles*, *J. Chem. Educ.* (1968), 45, 1968, 581–586,
- 22) S. Middleman and A.K. Hochberg, *Process Engineering Analysis in Semiconductor Device Fabrication*”, McGraw-Hill (1993), 313;
- 23) R. M. A. Azzam, N. M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, Elsevier Science Pub Co (1987);
- 24) Stracci D., De Matteis F., *Libello di Elissometria e Spettrofotometria*;
- 25) V.A. Fassel, R.N. Kniseley, *Inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy*, *Analytical Chemistry* (1974), 46, 13, 1110-1120;
- 26) Joseph R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, (1999), 2^a ed., Springer;
- 27) G. Amandola, V. Terreni, *Analisi chimica strumentale e tecnica*, Masson Scuola (1995);
- 28) S. T. Parker, P. Domachuk, J. Amsden, J. Bressner, J. A. Lewis, D. L. Kaplan, F. G. Omenetto, *Biocompatible silk printed optical waveguides*, *Advanced Materials* (2009), 21, 1-5;
- 29) C. Bazzan, A. Martucci, E. Colusso, *Scambio ionico in nanocompositi a base seta di seta e titanati*, AA 2014-2015;
- 30) Q. Lu, X. Hu, X. Wang , J. A. Kluge, S. Lu, P. Cebe, D. L. Kaplan, *Water-Insoluble Silk Films With Silk I Structure*, *Acta Biomaterialia* (2010), 6, 1380-1387;
- 31) J. Jouhannaud, J. Rossignol, D. Stuerger, *Rapid synthesis of tin (IV) oxide nanoparticles by microwave induced Thermohydrolysis*, *Journal of Solid State Chemistry* 181 (2008) 1439–1444;
- 32) C. Cannilla, G. Bonura, F. Frusteri, D. Spadaro, S. Trocino, G. Neri, *Development of an ammonia sensor based on silver nanoparticles in a poly-methacrylic acid matrix*, *Journal of Materials Chemistry C* (2014), 2, 5778;
- 33) D.M. Phillips, L. F. Drummy, D. G. Conrady, D. M. Fox, R. R. Naik, M. O. Stone, P. C. Trulove, H. C. De Long, R. A. Mantz, *Dissolution and Regeneration of Bombyx mori Silk Fibroin Using Ionic Liquids*, *J. AM. CHEM. SOC.* (2004), 126, 14350-14351;
- 34) N. Kaur, S. Kumar, *Colorimetric recognition of Cu(II) by (2-dimethylaminoethyl)amino appended anthracene-9,10-diones in aqueous solutions: deprotonation of aryl amine NH responsible for colour changes*, *Dalton Trans* (2006), 3766–3771;

- 35) M. Swadźba-Kwaśny, L. Chancelier, S. Ng, H.G. Manyar, C. Hardacre, P. Nockemann, *Facile in situ synthesis of nanofluids based on ionic liquids and copper oxide clusters and nanoparticles*, Dalton Trans. (2012), 41, 219–227;
- 36) Y. Haas, G. Stein, *Pathways of Radiative and Radiationless Transitions in Europium (III) Solutions: Role of Solvents and Anions*, The Journal of Physical Chemistry (1971) 76, 84;
- 37) S. Quici, M. Cavazzini, G. Marzanni, G. Accorsi, N. Armaroli, B. Ventura, F. Barigelletti, *Visible and Near-Infrared Intense Luminescence from Water-Soluble Lanthanide [Tb(III), Eu(III), Sm(III), Dy(III), Pr(III), Ho(III), Yb(III), Nd(III), Er(III)] Complexes*, Inorganic Chemistry (2005) 44, 3;
- 38) F.O. Ochanda, S. Rajukada, M. R. Barnett, *Controlled Synthesis of TiO₂ Hierarchical Nanofibre Structures via Electrospinning and Solvothermal Processes: Photocatalytic Activity for Degradation of Methylene Blue*, Nanomaterials and nanotechnology (2012), 2, 1-10;
- 39) W. A. Weimera, M. J. Dyer, *Tunable surface plasmon resonance silver films*, Applied Physics letters (2001), 79, 19, 3164-3166;
- 40) A. Sileikaitė, J. Puiso, I. Prosycevas, S. Tamulevicius, *Investigation of Silver Nanoparticles Formation Kinetics During Reduction of Silver Nitrate with Sodium Citrate*, Materials Science (2009), 15, 1, 20-27;
- 41) X. Zhang, B. Shi, *Preparation of a Nanosilver Composite Plant Medium with Antimicrobial Capability Through a Nontoxic Method*, Nanomater Nanotechnol (2015), 5, 21, 1-6;
- 42) C. S. Ki, E.H. Ganga, I.C. Umb, Y.H. Park, *Nanofibrous membrane of wool keratose/silk fibroin blend for heavy metal ion adsorption*, Journal of Membrane Science (2007), 302, 20–26;
- 43) P. Tan, J. Wen, Y. Hu, X. Tan, *Adsorption of Cu²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution by novel electrospun poly(vinyl alcohol)/graphene oxide nanofibers*, Royal Society of Chemistry Advances (2016), 6, 79641-79650;
- 44) Tsuboi Y., Ikejiri T., Shiga S., Yamada K., Itaya A., *Light can transform the secondary structure of silk protein*, Applied Physics A (2001), 73, 637-640;
- 45) S.T. Dubas, V. Pimpam, *Green synthesis of silver nanoparticles for ammonia sensing*, Talanta (2008), 76, 29-33.

Ringraziamenti

Un primo ringraziamento va sicuramente al mio relatore, il professore Alessandro Martucci, che da subito è riuscito a farmi appassionare a questo lavoro di ricerca ed è sempre stato disponibile ad aiutarmi e a risolvere con pazienza ogni mio dubbio. Un ulteriore ringraziamento va al mio correlatore, la dottoressa Elena Colusso: un oceano di distanza e fusi orari diversi non le hanno impedito di essere sempre molto presente. Il suo costante supporto hanno continuamente stimolato la mia curiosità e le sue correzioni/indicazioni sono state molto preziose per questo lavoro.

Un grazie di cuore anche alla mia compagna di laboratorio, Sara, per aver intrapreso insieme quest'esperienza e condiviso i momenti. Così come Anna Silvia per avermi fatto compagnia ed aiutato a “comunicare” con le sintesi. A Marco S. per avermi sopportato, ma anche fatto ridere. Ai tecnici, Mauro e Sirio, per l'aiuto fornito senza il quale sarei stata persa. E poi a tutti i nuovi amici conosciuti a lezione (specialmente Chiara, Debora, Beatrice ed Enrico) e in laboratorio (Renata, Burcu, Arianna, Michele, Luca, Carlo, Alessandro, Ilaria, Jacopo, Daniele) che hanno reso questi mesi indimenticabili. Grazie a loro non ho mai sentito il peso della lontananza da casa. Mi mancheranno le risate in aula, in sala laureandi e i litigi per il posto o il cavo ethernet. Così come le mie coinquiline (Angela, Caterina, Greta, Sabrina, Roberta M., Roberta G., Mothi e Bahar) che ogni anno mi hanno fatto sentire come a casa.

Infine, ma non meno importante, un ringraziamento grande va alla mia famiglia che mi ha permesso di intraprendere quest'esperienza, supportando fermamente ogni mia scelta e credendo ciecamente in me ogni giorno. Famiglia che comprende anche gli amici, dall'infanzia alla Sapienza. Grazie per la fiducia e per avermi fatto sentire tutto il vostro affetto nonostante la distanza. Spero di non avervi mai deluso e di non farlo mai