



Formazione PLS-2018  
Perugia 13-09-2018



*Fare chimica con la luce*

*Fare luce con la chimica*



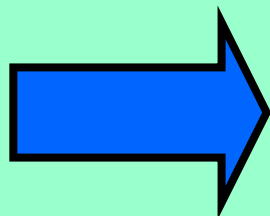
*Prof.ssa Tiziana Del Giacco*  
*Dipartimento di Chimica,*  
*Biologia e Biotecnologia*  
*Università di Perugia*

**CEMIN**

Centro di Eccellenza Materiali  
Innovativi Nanostrutturati  
per applicazioni chimiche,  
fisiche e biomediche



**LUCE**

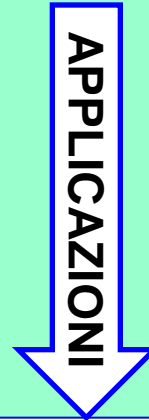


**CHIMICA**

# Parleremo di...

Cosa è la luce

Reazioni fotochimiche

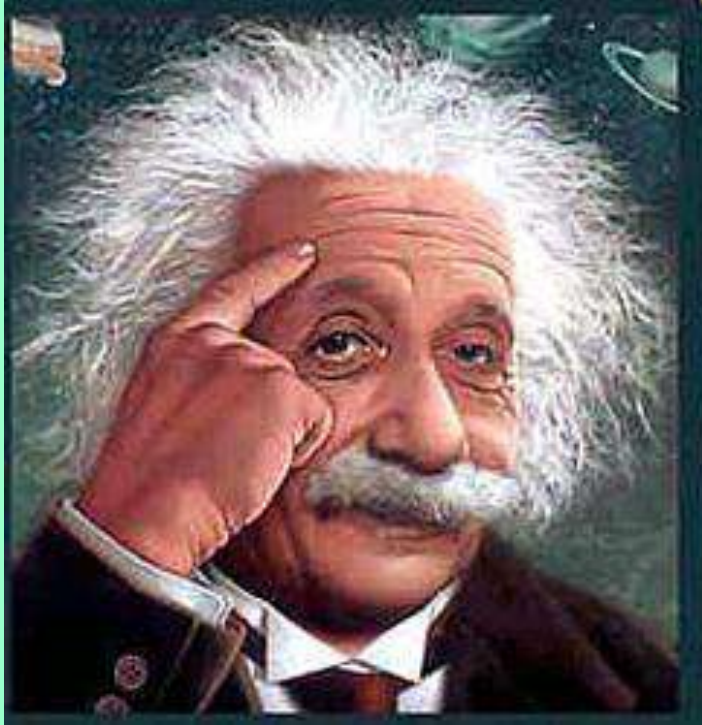


Terapia fotodinamica

Fotocatalisi

Celle fotovoltaiche

# Cosa è la luce?



**Einstein 1879-1955**

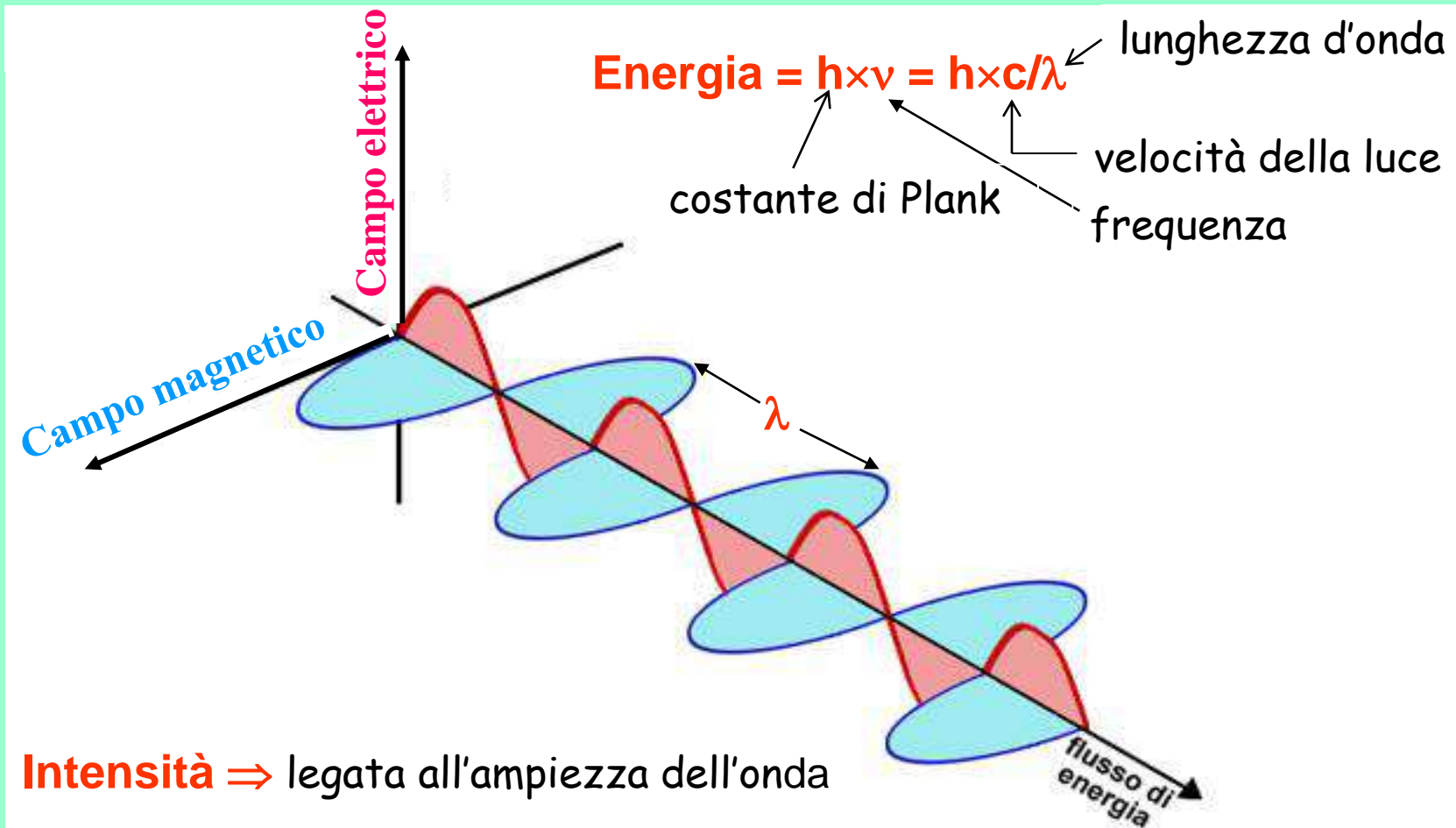
**Cosa sono i quanti di luce?  
Cinquanta anni di intensa  
meditazione non mi hanno  
permesso di rispondere a  
questa domanda. Naturalmente  
oggi tante persone superficiali  
pensano di saperlo, ma  
sbagliano.**

*Lettera a M. Besso, 12 dicembre 1951*

# Cosa è la luce?

**Maxwell, 1864: la luce ha natura ONDULATORIA**

- la luce è una **radiazione elettromagnetica**, ovvero un “**flusso di energia**”
- è generata dall'oscillazione concertata di un **campo elettrico** e **magnetico**



# Cosa è la luce?

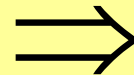
**Planck, 1900: la luce ha natura CORPUSCOLARE**

La radiazione elettromagnetica può essere considerata come un treno di particelle, dette **FOTONI**, ciascuna delle quali è dotata di una certa **ENERGIA**



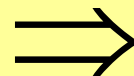
$$E = h \times \nu$$

**ENERGIA** della radiazione



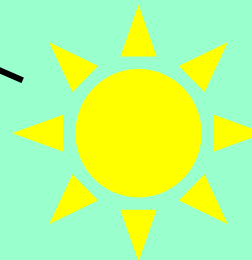
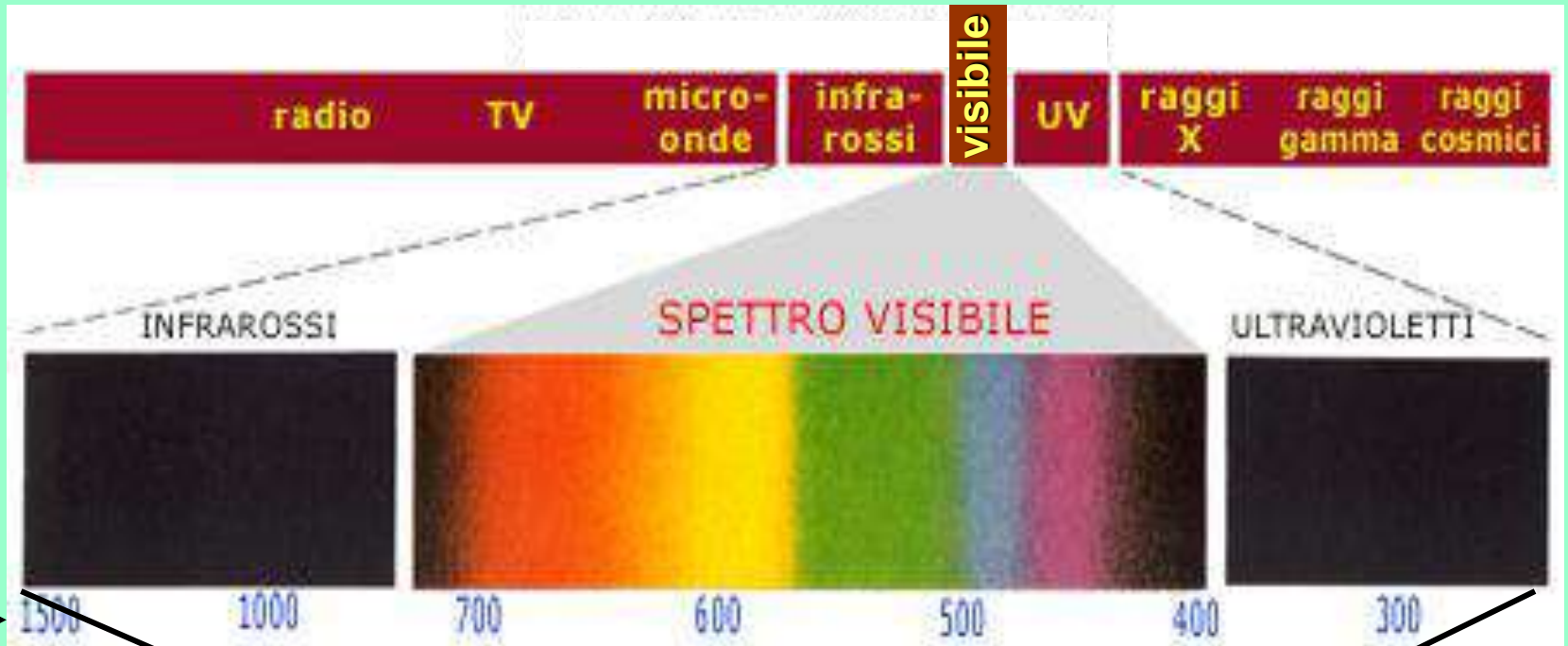
**ENERGIA DEI FOTONI**

**INTENSITÀ** della radiazione



**NUMERO DI FOTONI**

# SPETTRO ELETTROMAGNETICO

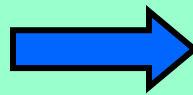


# Cosa è la fotochimica?

**FOTOCHIMICA** { branca della chimica che studia le **reazioni**  
**indotte dalla radiazioni**, soprattutto  
**ultraviolette** e **visibili**



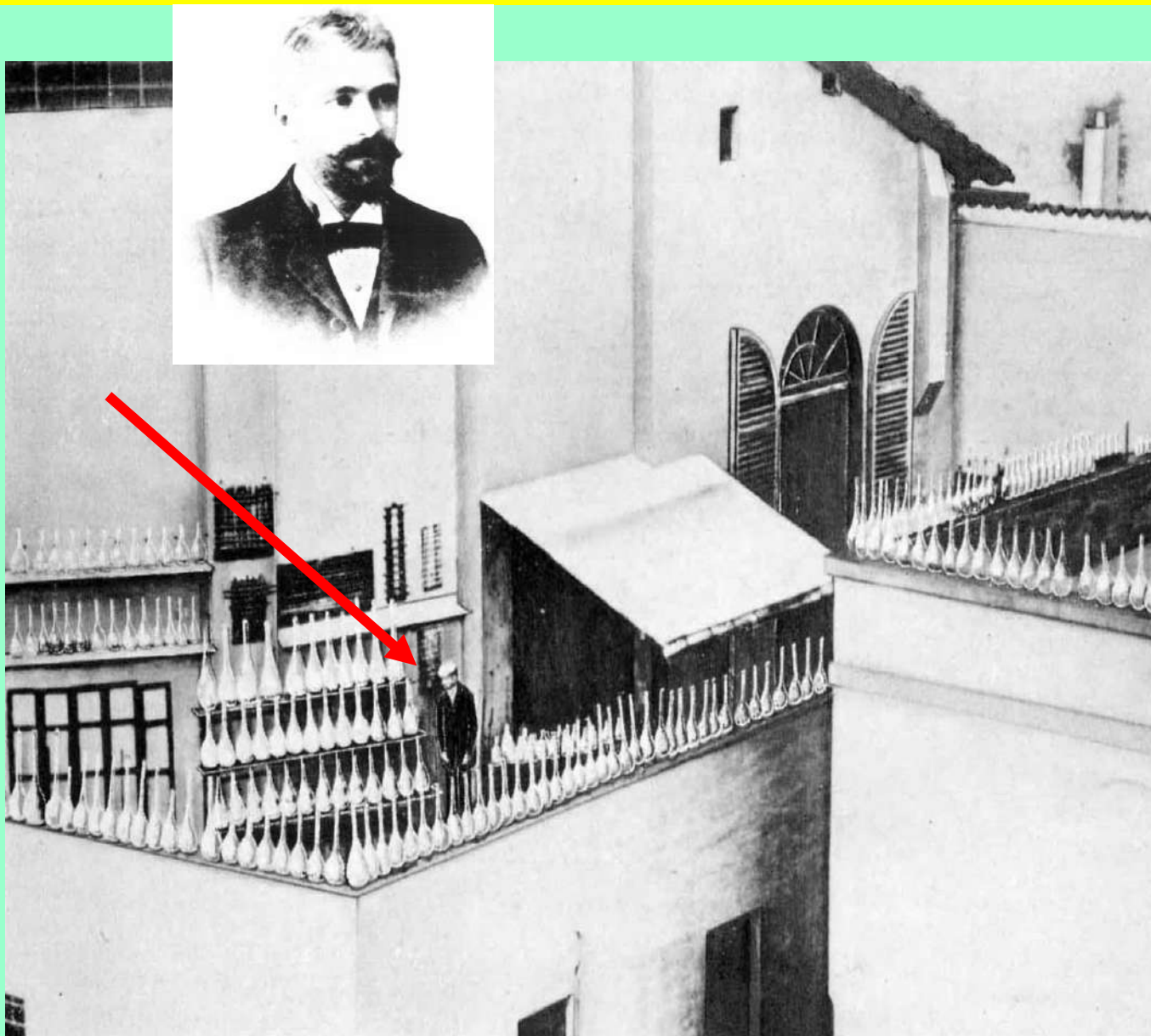
**SPECIE A**



**SPECIE B**



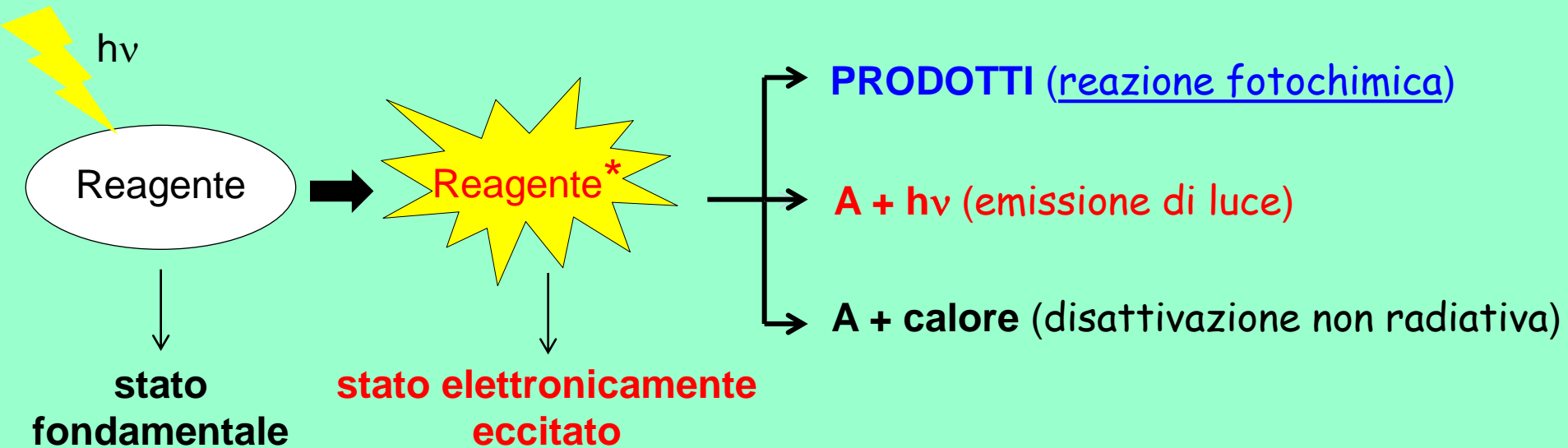
# Pioniere della fotochimica è Giacomo Ciamician (1857-1922)



*Ciamician ispeziona i recipienti di reazione esposti alla luce solare su un terrazzo sovrastante il laboratorio chimico dell'Università di Bologna.*

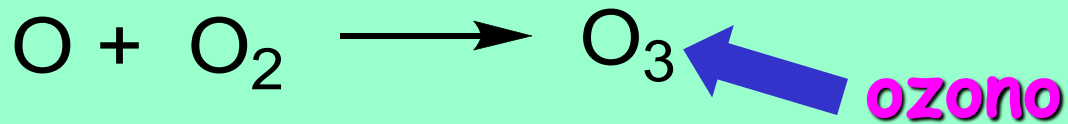
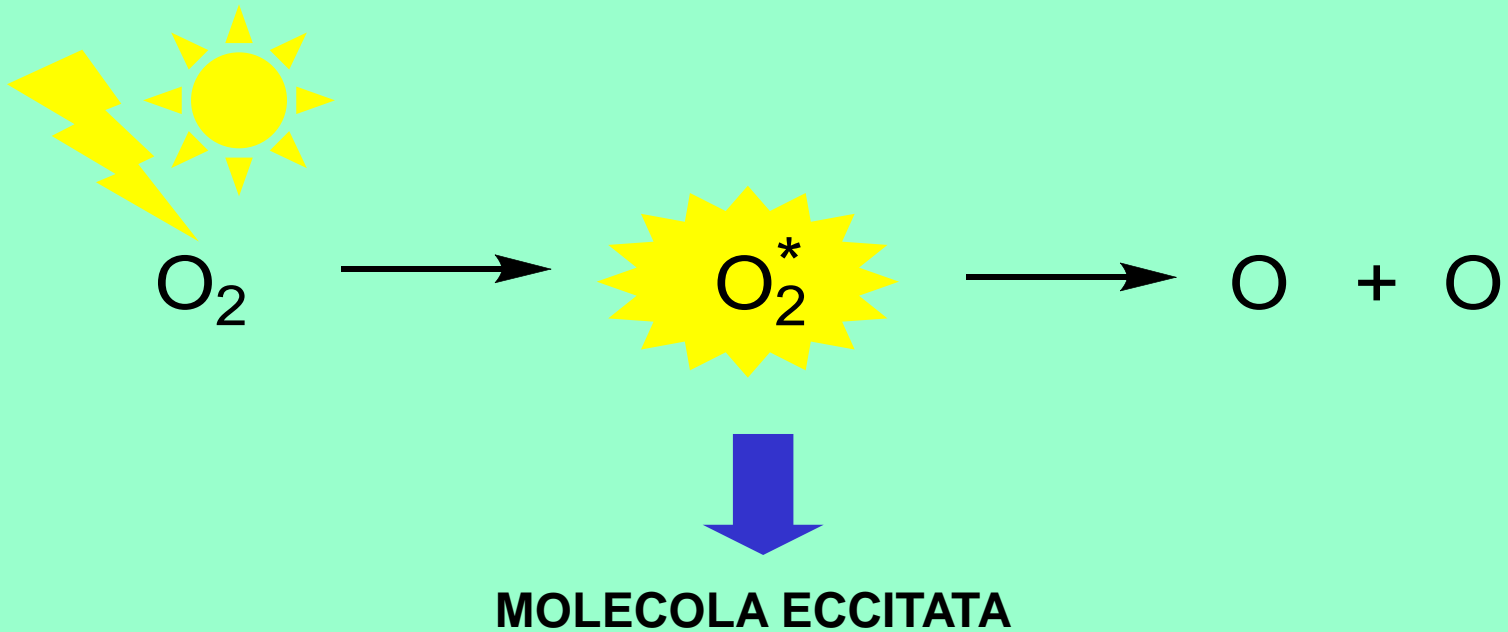
# Come avviene una reazione fotochimica?

In un processo fotochimico, i **fotoni incidenti** vengono **assorbiti dalle molecole del reagente** dando luogo alla formazione di **molecole eccitate**, che a loro volta portano alla **formazione dei prodotti**.



# Reazione fotochimica: esempio

**ESEMPIO:** reazioni fotochimica che avviene nell'atmosfera



**celle fotovoltaiche**

**APPLICAZIONI**

**DELLA FOTOCHIMICA**

**fotocatalisi**

**terapia  
fotodinamica**



# Terapia fotodinamica

Un'applicazione medica della fotochimica consiste nella **terapia fotodinamica** utilizzata in campo oncologico

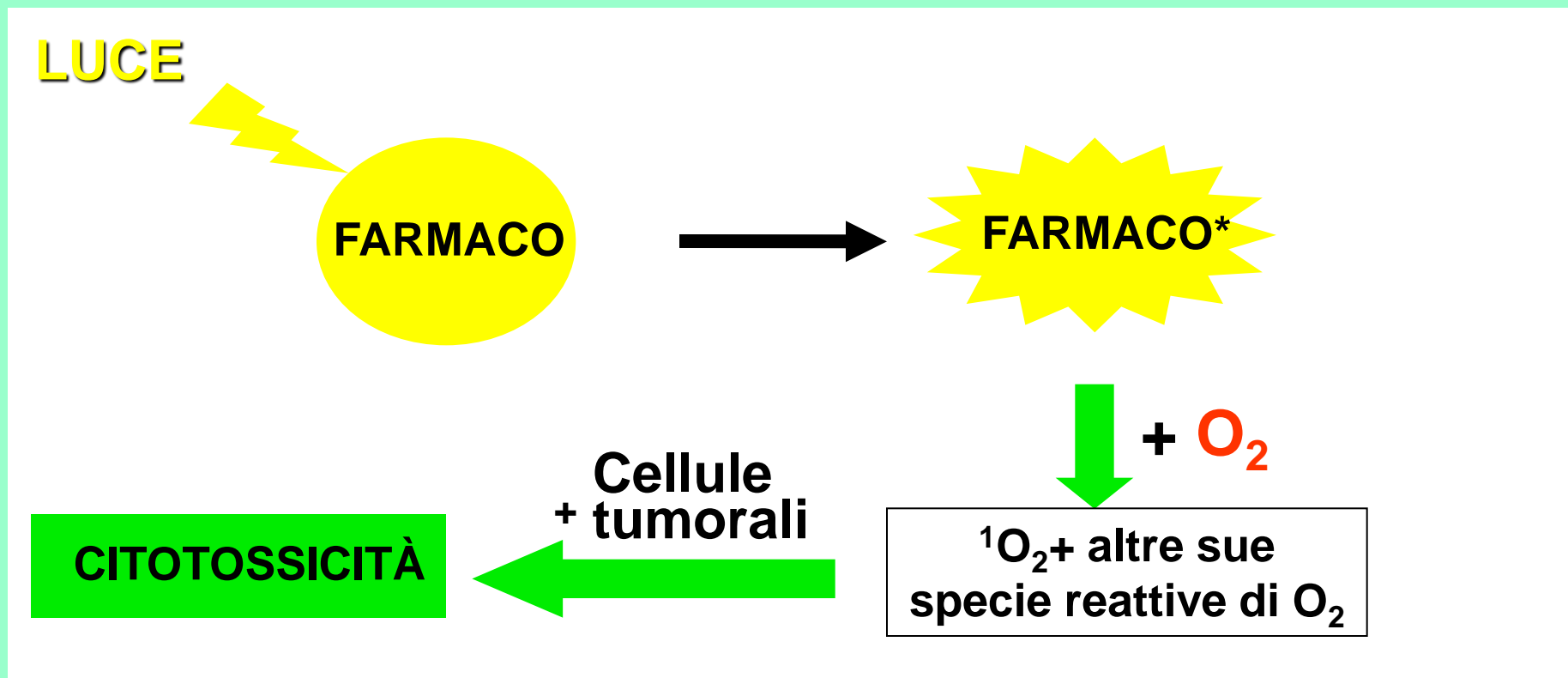
*Serve a trattare particolari tipi di cancro, come ad esempio quello della pelle, attraverso la luce proveniente da una fonte di luce come un laser*



# Terapia fotodinamica: come funziona?

**Componenti chiave  
della terapia fotodinamica**

- farmaco (l'agente fotosensibilizzante)
- radiazione da 600 a 1000 nm
- ossigeno

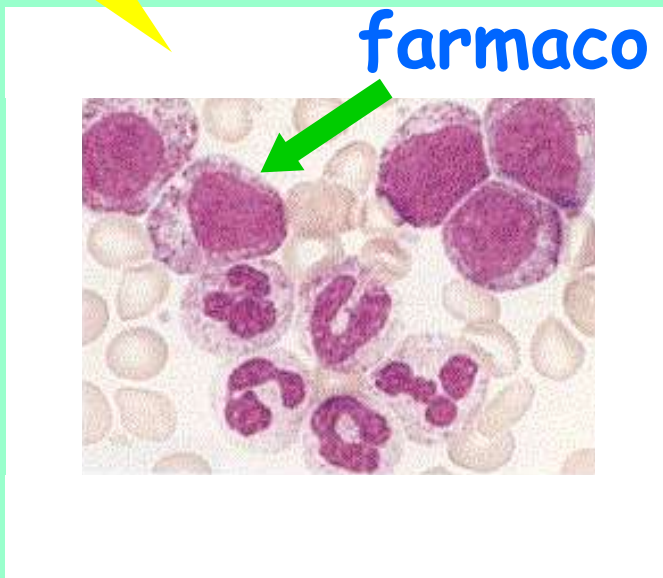


Il farmaco, quando viene esposto a una particolare luce, produce forme reattive dell'ossigeno (ossigeno singoletto, anione superossido..) che uccidono le cellule tumorali

# Terapia fotodinamica: applicazione

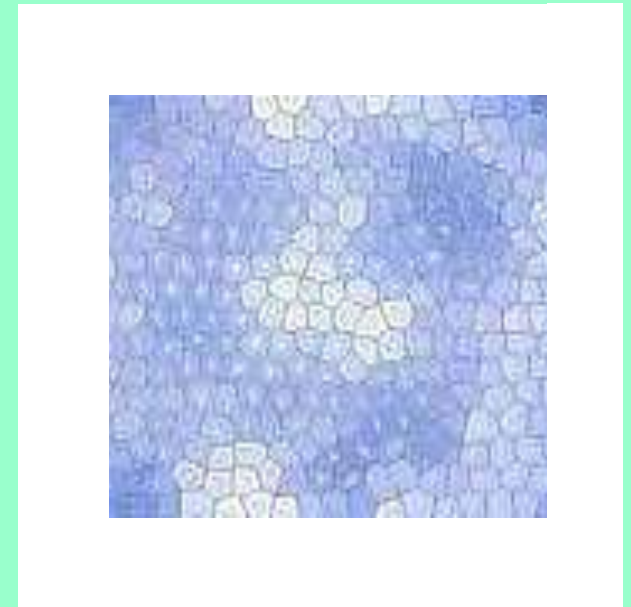
Si applica sulla pelle il farmaco fotosensibilizzante che è in grado di penetrare selettivamente nelle **cellule malate**. Durante questo periodo la pelle dovrà rimanere coperta al **buio**.

LUCE



Tessuto costituito da cellule malate

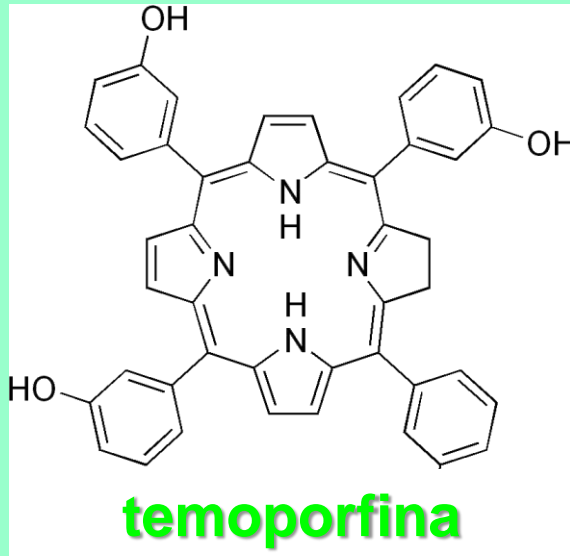
Successivamente, la zona viene esposta ad **una luce di opportuna  $\lambda$**



Tessuto sanato dopo terapia fotodinamica

# Terapia fotodinamica: tipo di farmaco

Le **sostanze fotosensibilizzanti** maggiormente utilizzate per il trattamento delle patologie neoplastiche sono l'**ematoporfirina** e i suoi derivati. Una **porfirina** attualmente utilizzata è la **temoporfina**:



**L'Unità operativa otorinolaringoiatria del Nuovo Ospedale di Prato S.Stefano** Centro di eccellenza nel panorama nazionale per la Terapia fotodinamica, una nuova frontiera per il trattamento dei **tumori maligni di testa e collo**.  
(24 ottobre 2014).

## La temoporfin garantisce...

- maggiore selettività di azione antitumorale
- più efficiente fotoattivazione
- maggiore penetrazione tessutale
- tempo di eliminazione rapido, per cui minori effetti collaterali da fotosensibilizzazione cutanea



**celle fotovoltaiche**

**APPLICAZIONI**

**DELLA FOTOCHIMICA**

**fotocatalisi**

**terapia  
fotodinamica**



# Fotocatalisi



Accelerazione di una reazione grazie all'assorbimento di luce da parte di un catalizzatore

I **processi fotocatalitici** sono alla base di ricerche volte allo sviluppo di processi e tecnologie innovative eco-compatibili per purificare le emissioni gassose di origine industriale o prodotte da veicoli utilizzando la **LUCE SOLARE**



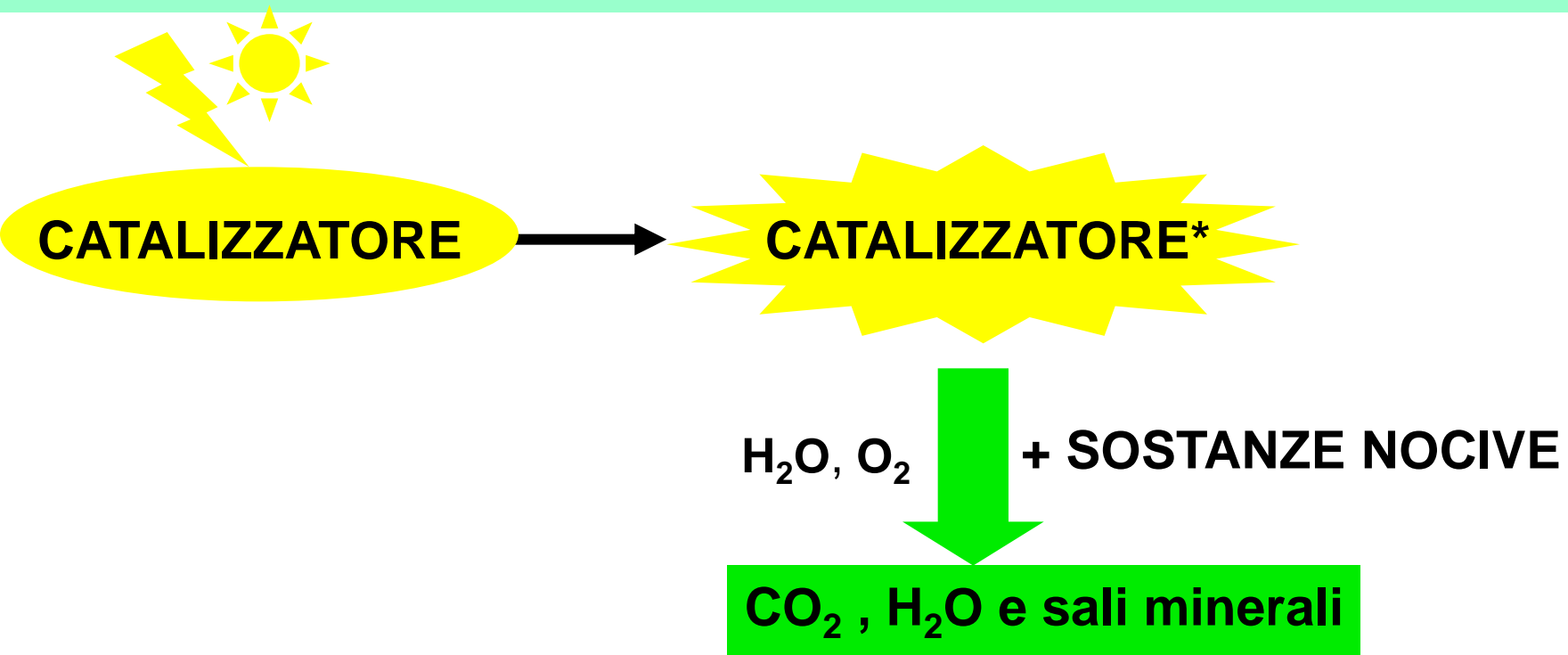
# Fotocatalisi: materiali fotocatalitici disinquinanti dell'aria

➤ I **semiconduttori solidi** sono in grado di “mangiare” gli inquinanti atmosferici agendo come **fotocatalizzatori**

Come?



in pratica tali **semiconduttori** ossidano, in presenza di luce,  $H_2O$  e  $O_2$ , sostanze nocive fino a completa mineralizzazione



## Fotocatalisi: biossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ ) come materiale fotocatalitico

- Il  $\text{TiO}_2$  è uno dei **materiali fotocatalitici** più frequentemente utilizzati

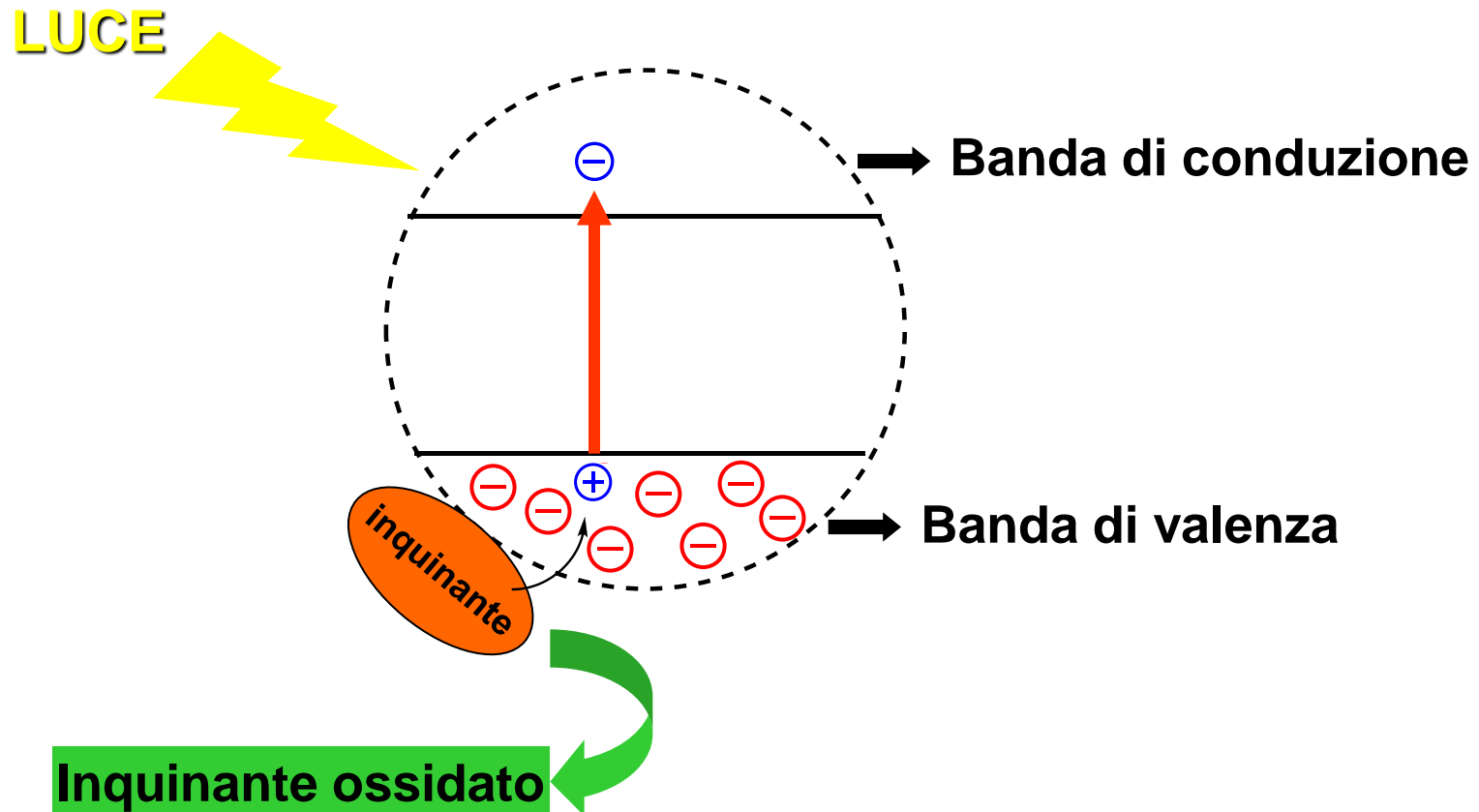


- è una **polvere cristallina incolore**, tendente al bianco
- in natura è presente in **tre forme cristalline: rutilo, anatasio, brookite.**
- l'**anatasio** è la forma **più reattiva**

# Fotocatalisi: biossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ ) come materiale fotocatalitico

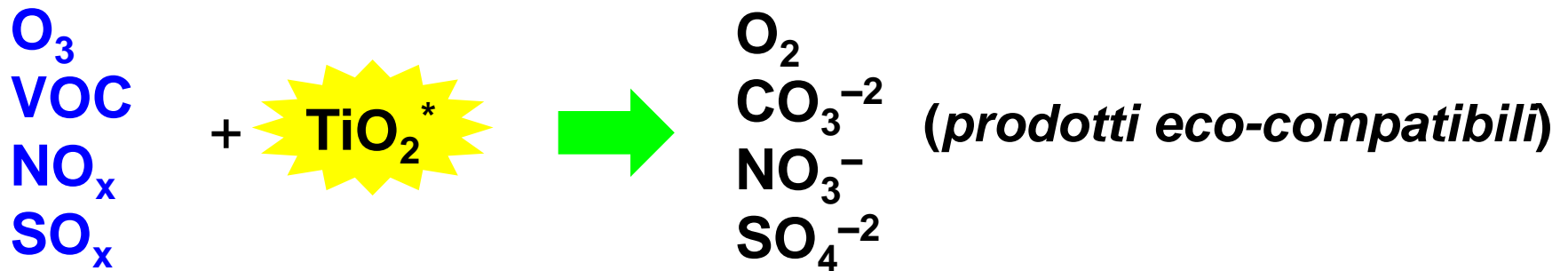
Il  $\text{TiO}_2$  è un ossido semiconduttore avente elevata reattività quando attivato dalla luce.

## Schema di funzionamento fotocatalitico di una particella di $\text{TiO}_2$



# Fotocatalisi: disinquinamento dell'aria mediante fotocatalisi con $\text{TiO}_2$

Il  $\text{TiO}_2$  è in grado di trasformare ozono, VOC (*Volatile Organic Compounds*),  $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_x$ , in composti eco-compatibili (rispettivamente, ossigeno, carbonati, nitrati e solfati) mediante un **processo fotocatalitico**



Da ciò è nata l'idea di....



ridurre l'inquinamento urbano utilizzando materiali cementizi (pitture, intonaci e pavimentazioni) con  $\text{TiO}_2$  incorporato



# Fotocatalisi: disinquinamento dell'aria mediante fotocatalisi con $\text{TiO}_2$

Un'applicazione, già sperimentata sia in laboratorio che "in situ", riguarda la possibilità di ridurre l'inquinamento urbano causato dagli ossidi di azoto e zolfo prodotti dai gas di scarico delle automobili utilizzando materiali cementizi (pitture, pavimentazioni...) in cui è incorporato  $\text{TiO}_2$ .

Il  $\text{TiO}_2$  viene attivato dalla luce solare

$\text{H}_2\text{O}$   $\text{O}_2$   $\text{O}_3$  VOC  $\text{NO}_x$   $\text{SO}_x$

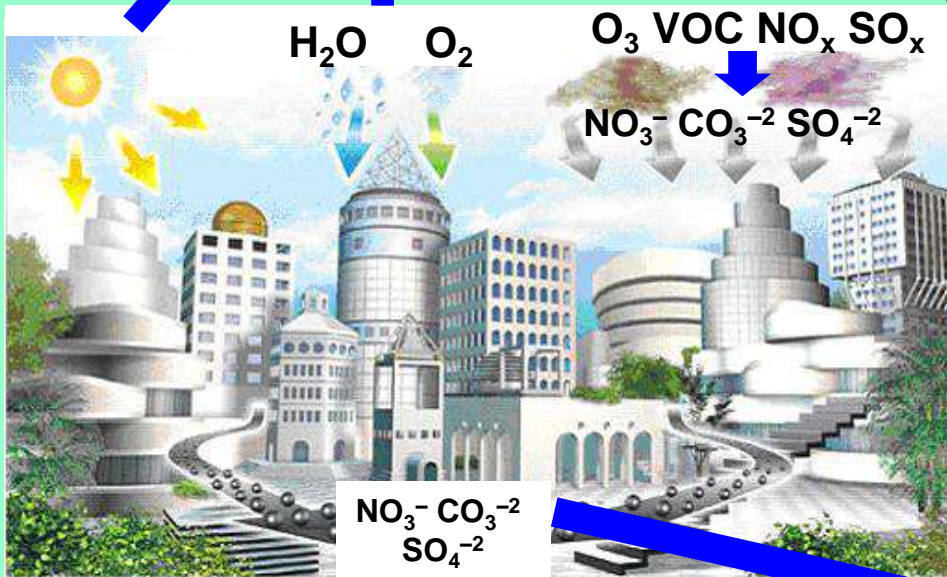
$\text{NO}_3^-$   $\text{CO}_3^{-2}$   $\text{SO}_4^{-2}$

Gli inquinanti dei gas di scarico si adsorbono sulla superficie di edifici e pavimenti in cui è stato incorporato  $\text{TiO}_2$

Tali anioni provengono dalla dissociazione dei corrispondenti acidi. I corrispondenti sali possono formarsi dalla reazione con le basi, quali carbonati di calcio e idrossidi di calcio e sodio, presenti nei materiali cementizi.

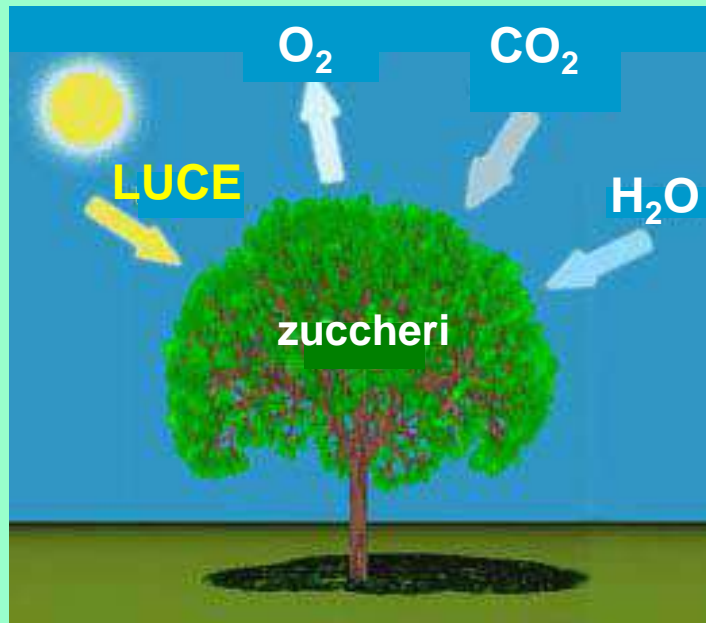
La pioggia elimina i prodotti solubili che si formano dagli inquinanti

$\text{NO}_3^-$   $\text{CO}_3^{-2}$   
 $\text{SO}_4^{-2}$



# Fotocatalisi: disinquinamento dell'aria mediante fotocatalisi con $\text{TiO}_2$

Il **processo fotocatalitico** riproduce in pratica ciò che avviene in natura con la **fotosintesi clorofilliana**.



In natura gli **alberi** hanno la capacità di ridurre l'inquinamento.

Assorbono **CO<sub>2</sub>** e rilasciano **O<sub>2</sub>**, oltre ad assorbire molti altri **inquinanti atmosferici**.



# Fotocatalisi: disinquinamento dell'aria mediante fotocatalisi con $\text{TiO}_2$

Alcune associazioni ambientali hanno messo a confronto la capacità degli alberi (3 km di viale con 800 alberi, superficie totale 30000 m<sup>2</sup>) di assorbire inquinanti

con quella del  $\text{TiO}_2$  applicato su una superficie incatramata di 30000 m<sup>2</sup>



## RISULTATI

	ALBERI	CEMENTO CON $\text{TiO}_2$
Superficie occupata	30000 m <sup>2</sup>	30000 m <sup>2</sup>
Assorbimento annuo di $\text{NO}_2$	670 kg	755 kg

# Fotocatalisi: disinquinamento dell'aria mediante fotocatalisi con $\text{TiO}_2$

I primi test in ambiente urbano sono già iniziati in diverse città. Dalla collaborazione di Italcementi con Global Engineering di Milano è stata realizzata la posa di un manto di usura, Ecorivestimento®, su un tratto di circa 220 m a Segrate (MI).



L'ARPA ha verificato la sostanziale riduzione di  $\text{NO}_x$  nella zona trattata.

# Fotocatalisi: altri utilizzi della fotocatalisi con $\text{TiO}_2$

## Effetto "antisporco" del $\text{TiO}_2$

Per limitare l'alterazione del colore originale delle pareti esterne degli edifici, causato dall'azione aggressiva di agenti inquinanti presenti nell'aria, sono stati formulati dei calcestruzzi che contengono  $\text{TiO}_2$ , che sono capaci di mantenere nel tempo la loro brillantezza

In Lombardia sono state verniciate con un rivestimento fotocatalitico diverse abitazioni e questo è il risultato:

Parete rivestita  
con  $\text{TiO}_2$



Parete priva di  
 $\text{TiO}_2$

# Fotocatalisi: altri utilizzi della fotocatalisi con $\text{TiO}_2$

## Effetto "antibatterico" del $\text{TiO}_2$

Il forte potere ossidante del  $\text{TiO}_2$  può essere sfruttato anche per decomporre le cellule di batteri, muffe, funghi e altri microrganismi

una mela, inserita in un sacchetto di plastica in presenza di un campione di fotocatalizzatore e lasciata per un mese alla luce del sole, subisce molto più lentamente l'effetto di degradazione riscontrato nel frutto non protetto.



MELA



MELA +  $\text{TiO}_2$

**celle fotovoltaiche**

**APPLICAZIONI**

**DELLA FOTOCHIMICA**

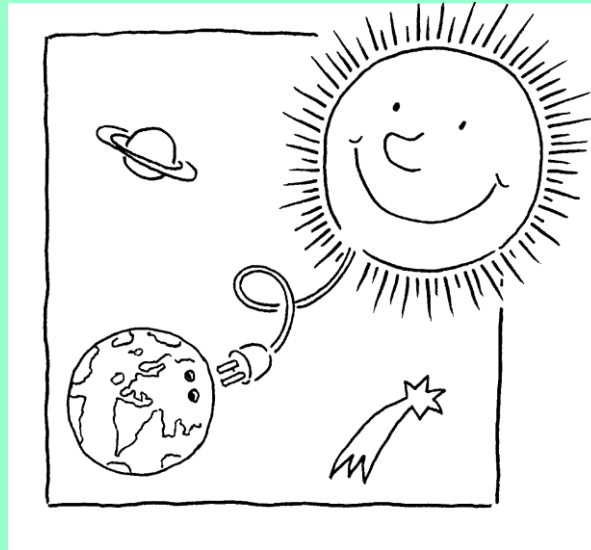
**fotocatalisi**

**terapia  
fotodinamica**



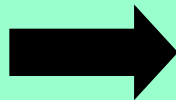
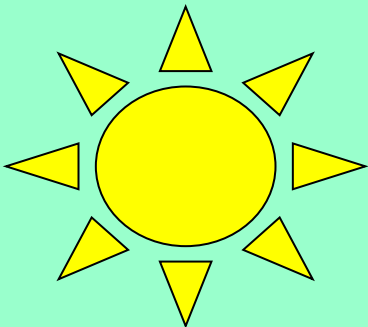
# Celle fotovoltaiche

**Cella fotovoltaica**



dispositivo in grado di trasformare la **radiazione solare** in **energia elettrica**

In "parole povere"...



Reazione chimica



# Celle fotovoltaiche: energie rinnovabili

Le energie rinnovabili sono quelle fonti energetiche infinite e "pulite", ovvero poco inquinanti e inesauribili. Esse rappresentano alternative al petrolio.





# Celle fotovoltaiche: prospettive per il futuro

*L'energia solare è quella che ha più prospettive per il futuro, in quanto le odierne celle hanno un rendimento massimo di circa 45%, mentre le altre fonti di energia sono arrivate quasi al massimo della loro capacità.*



# Celle fotovoltaiche organiche

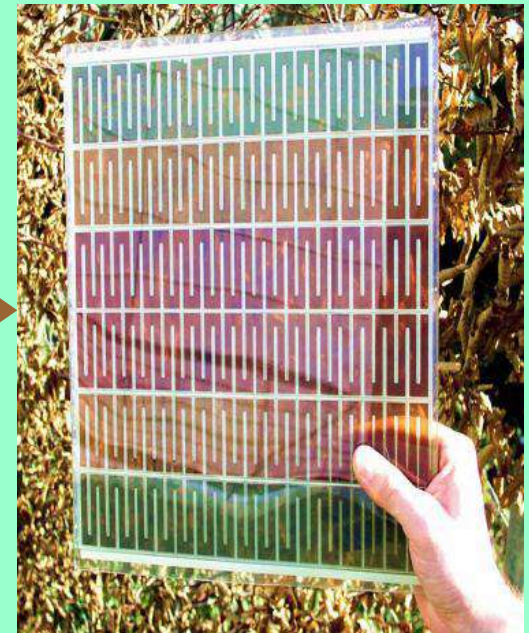
Tra le nuove frontiere del fotovoltaico, quella del **fotovoltaico organico** è tra le tecnologie su cui enti e aziende di ricerca stanno investendo sempre maggiori quantità di denaro.

Per il momento, questa tecnologia consente un abbattimento dei costi ma senza una maggiore efficienza.

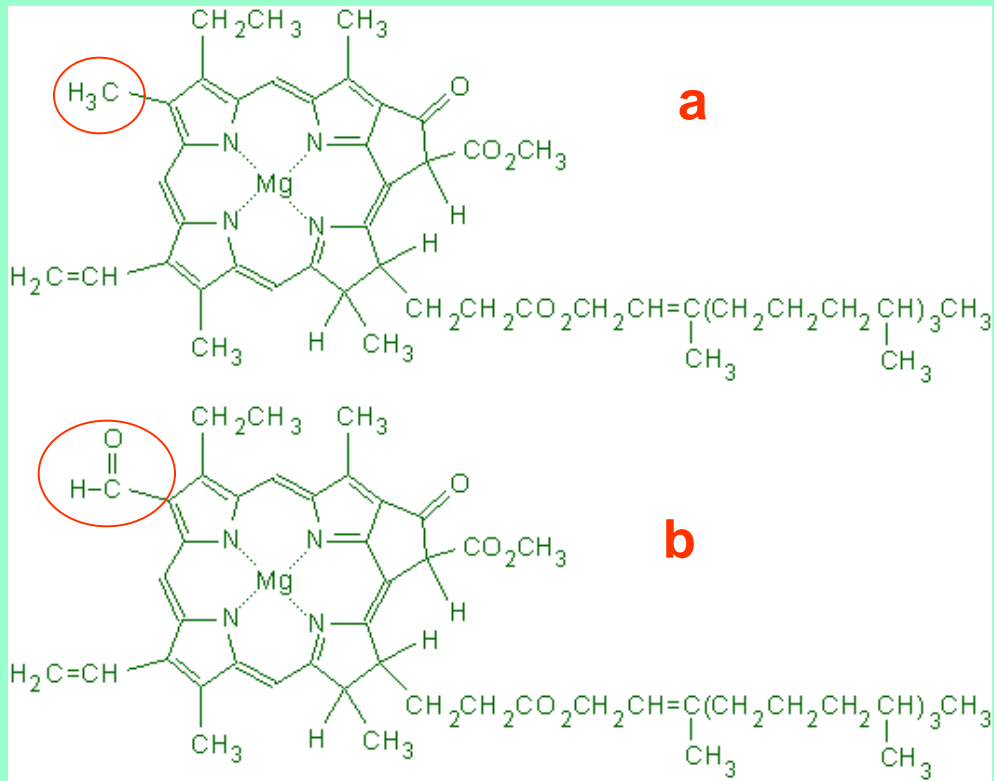
## Graetzel: pioniere delle celle fotovoltaiche organiche



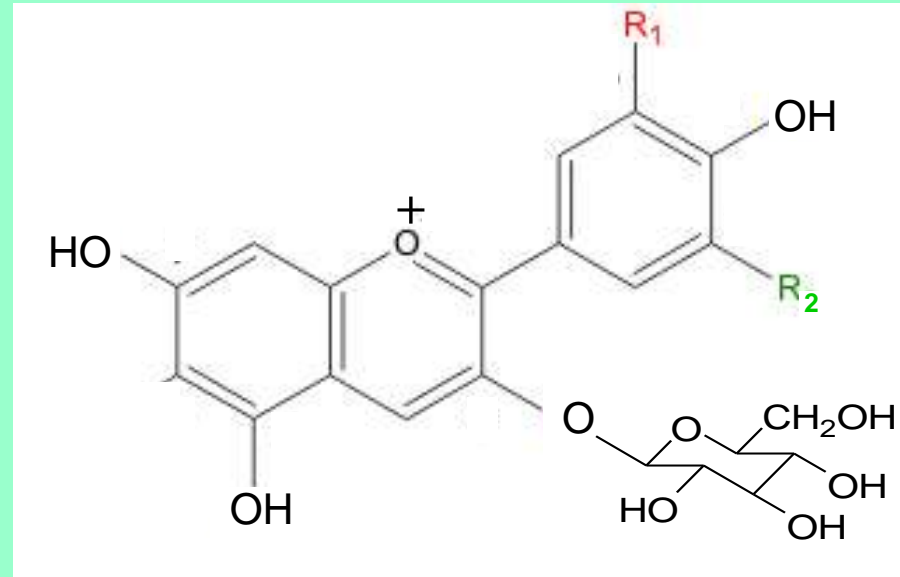
Una cella di Graetzel è un dispositivo che sfrutta le proprietà di alcuni coloranti per generare una corrente di elettroni (corrente elettrica) quando vengono colpiti dalla radiazione solare



# Celle fotovoltaiche organiche: quali coloranti?

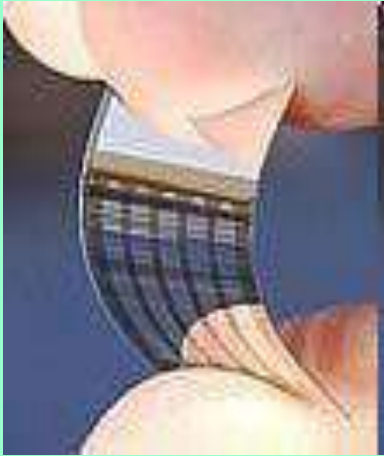


clorofilla



antocianine

# Celle fotovoltaiche organiche: applicazioni



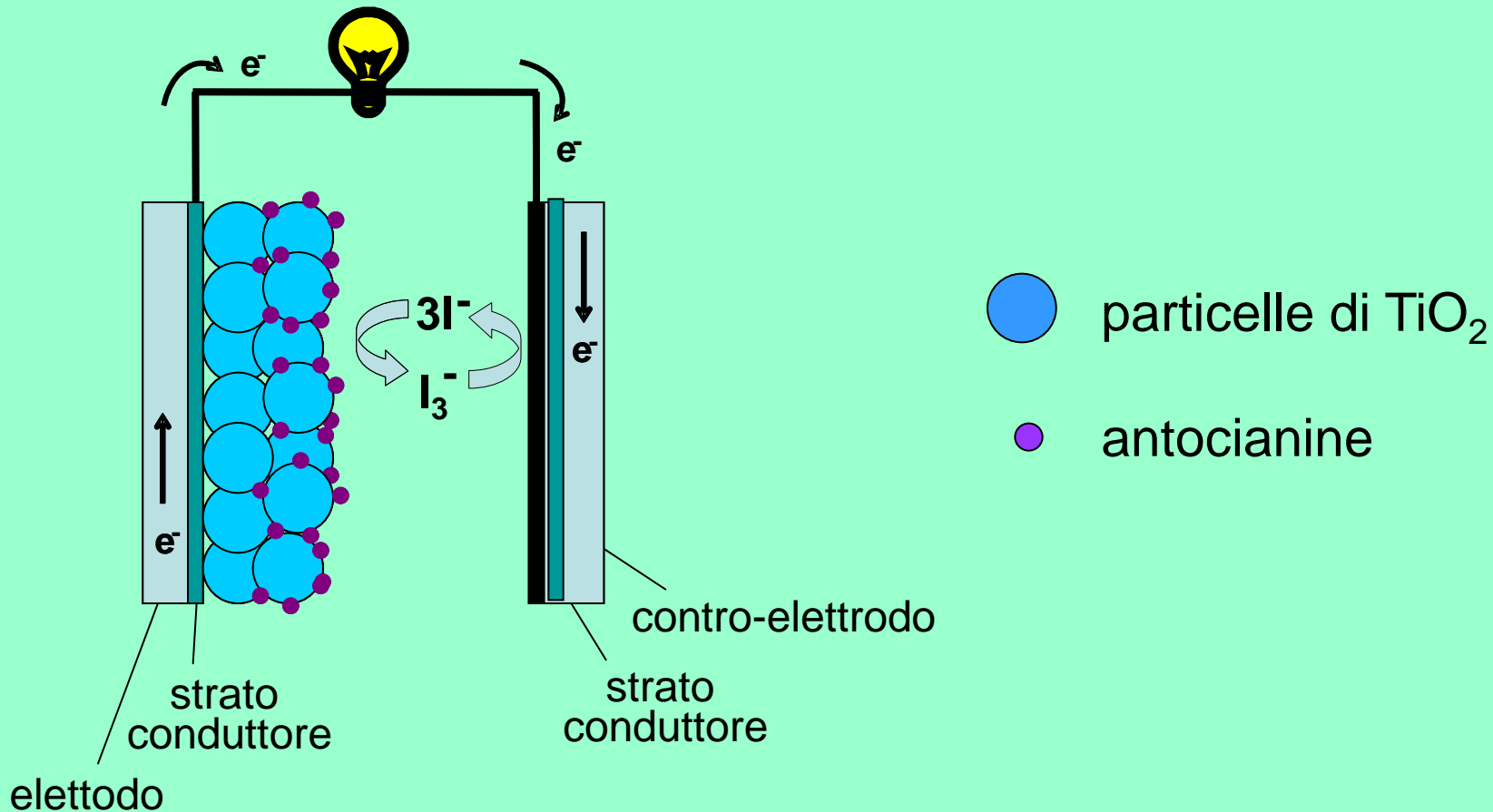
Flessibili e facilmente adattabili



Zaini solari (solar backpack) per ricaricare il cellulare, fotocamera, Ipod, lettore DVD...)

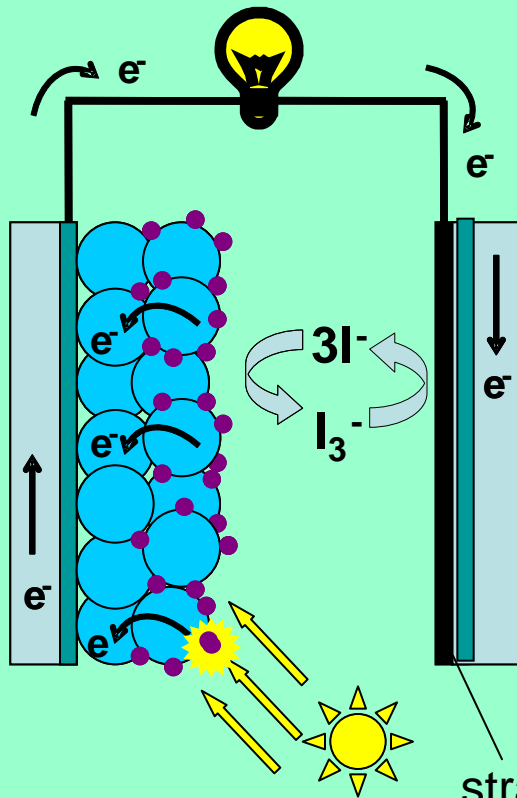


# Cella fotovoltaica organica di Graetzel: i componenti

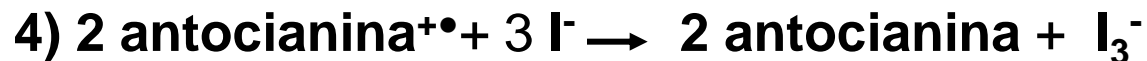
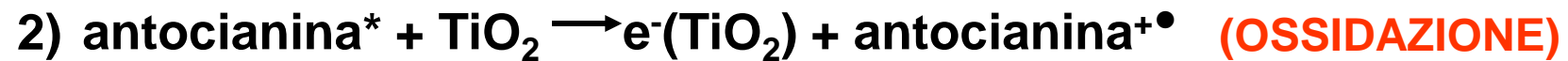
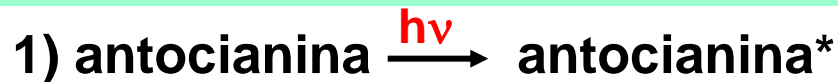


- ▶ un **elettrodo in vetro conduttore** su cui sono depositate in film sottile le particelle di **TiO<sub>2</sub>**
- ▶ il **colorante organico** (ad es. **antocianina**)
- ▶ un **filo conduttore** (ad es. in rame) che connette l'**elettrodo** al **contro-elettrodo** (di vetro conduttore) attraverso cui passa la **corrente elettrica**
- ▶ un **sistema redox** (in questo caso, **I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>** in soluzione acquosa)

# Cella fotovoltaica organica di Graetzel: come funziona



strato di grafite (funge da catalizzatore per il processo (3))



I processi 1-4 possono ora ripetersi nuovamente continuando a convertire energia luminosa in energia elettrica.

# Cella fotovoltaica organica in sintesi...





# Cella fotovoltaica di Graetzel: come si prepara?

**Fase 1:** preparazione della sospensione di Biossido di Titanio



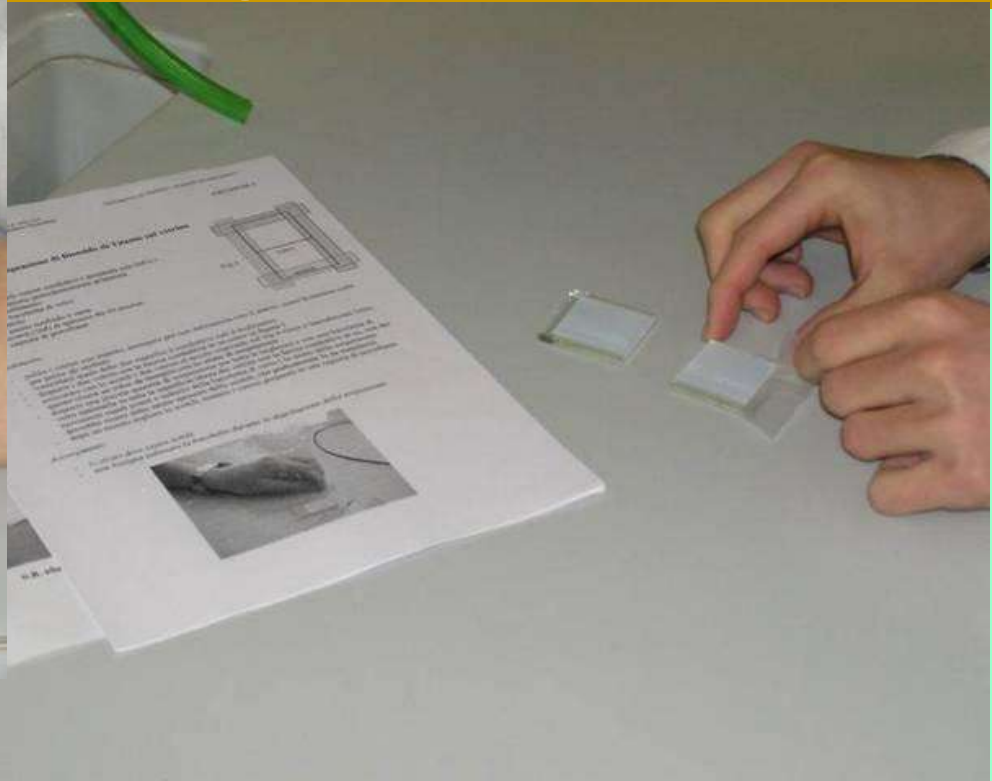
La sospensione di  $\text{TiO}_2$  viene preparata in un mortaio macinando il biossido e aggiungendo lentamente una soluzione acida



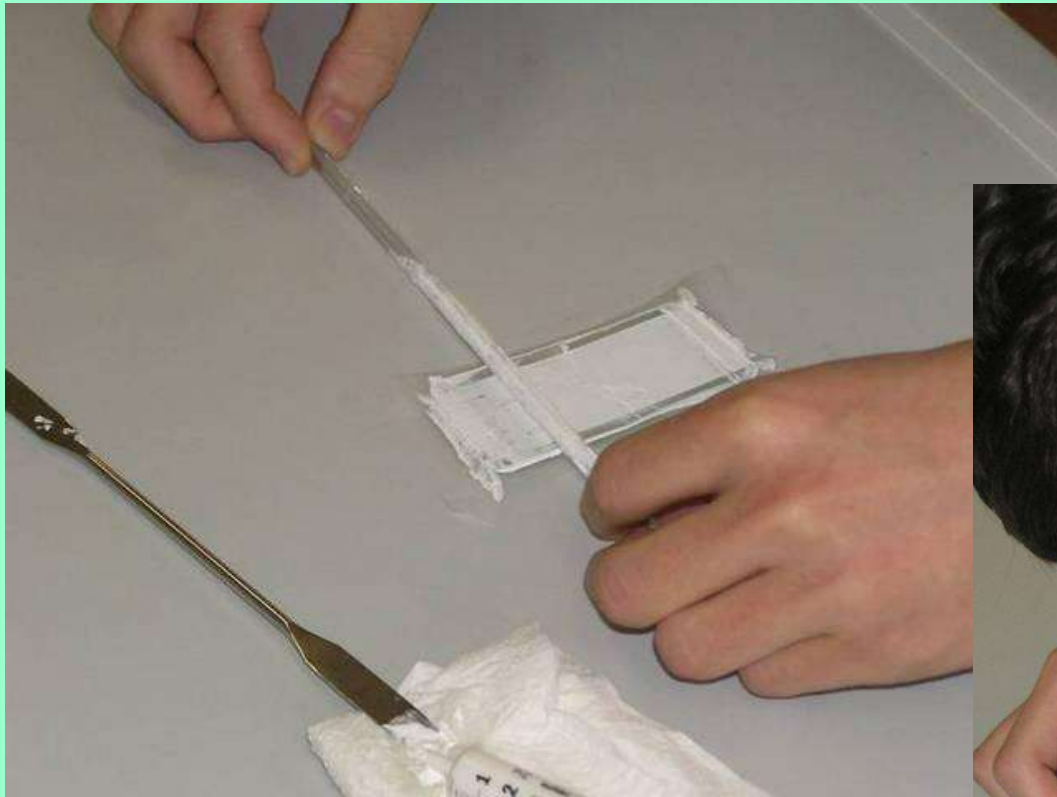
## Fase 2: deposito della sospensione di Biossido di Titanio sul vetrino conduttivo



Il vetrino viene pulito con l'etanolo ed assicurato al banco di lavoro con lo scotch; lo scotch creerà un solco da riempire con la sospensione di biossido di titanio che viene depositata tramite una siringa







La sospensione viene spalmata, con una bacchetta di vetro sulla superficie del vetrino. In questo modo lo strato di  $\text{TiO}_2$  dovrebbe avere lo stesso spessore dello scotch



## Fase 3: cottura del vetrino

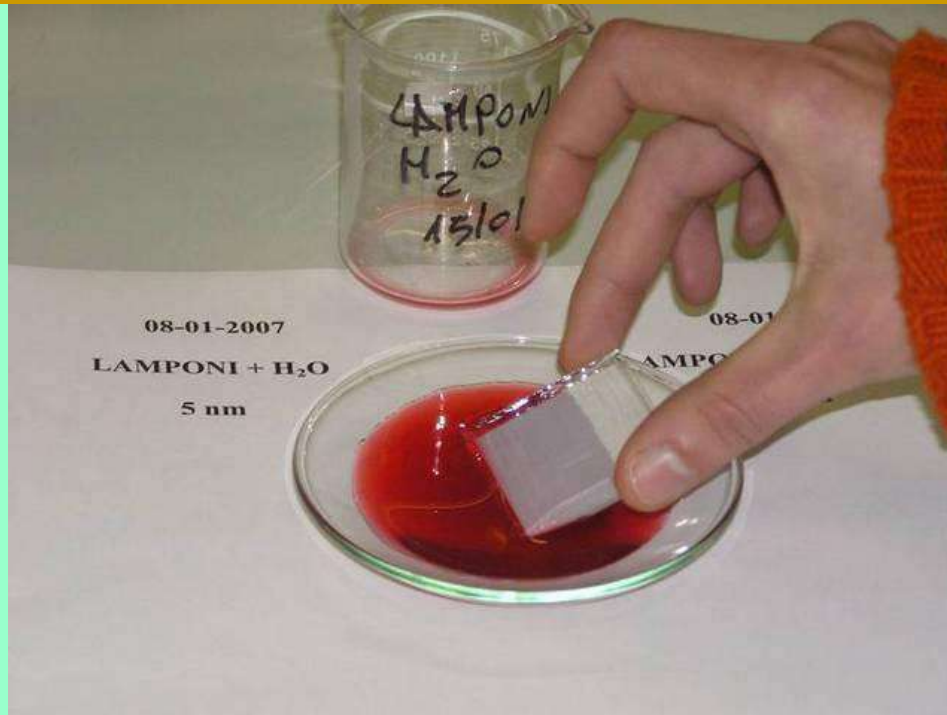


Viene utilizzata una stufa (muffola) dove il vetrino subisce il trattamento termico a  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  per circa 30 minuti, poi viene lasciato raffreddare gradualmente a temperatura ambiente



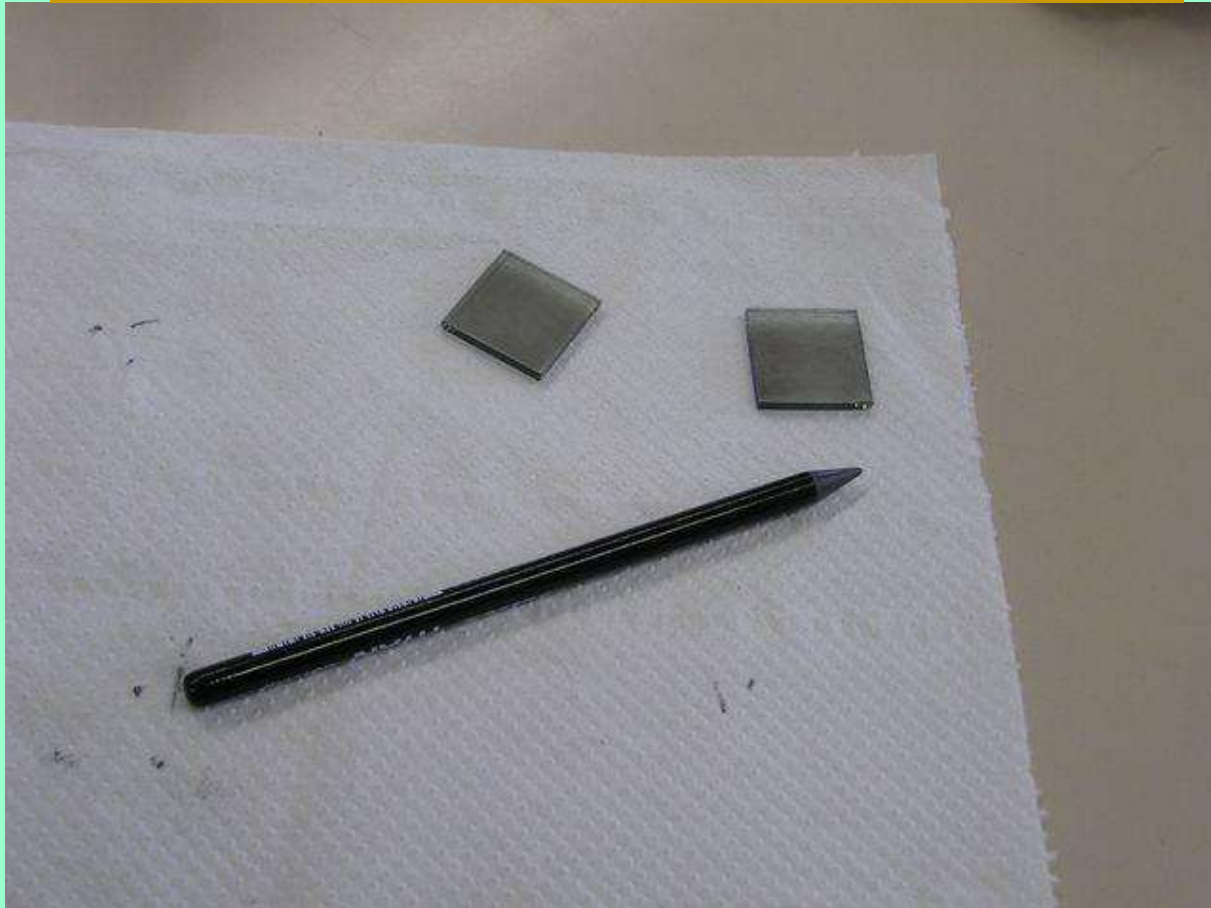
## Fase 4: immersione del vetrino nella tintura di antocianina

La tintura antocianina viene versata in un vetrino ad orologio dove viene immerso il vetrino (10 minuti), con il biossido di titanio rivolto verso il basso



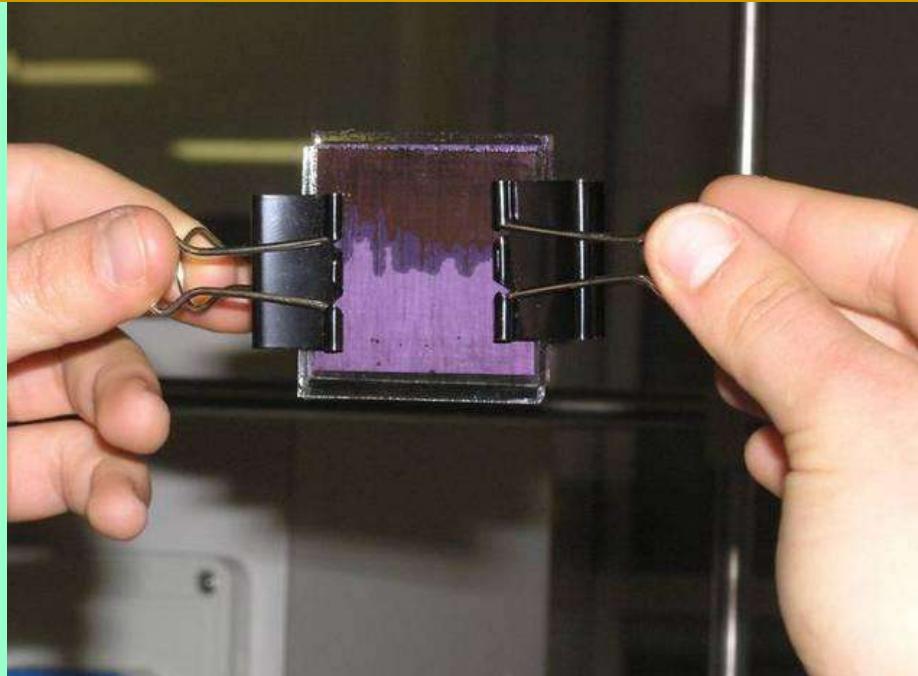
## Fase 5: preparazione del controelettrodo

La preparazione del controelettrodo si ottiene depositando con la matita un leggero strato di carbonio sull'intera faccia conduttiva del vetrino



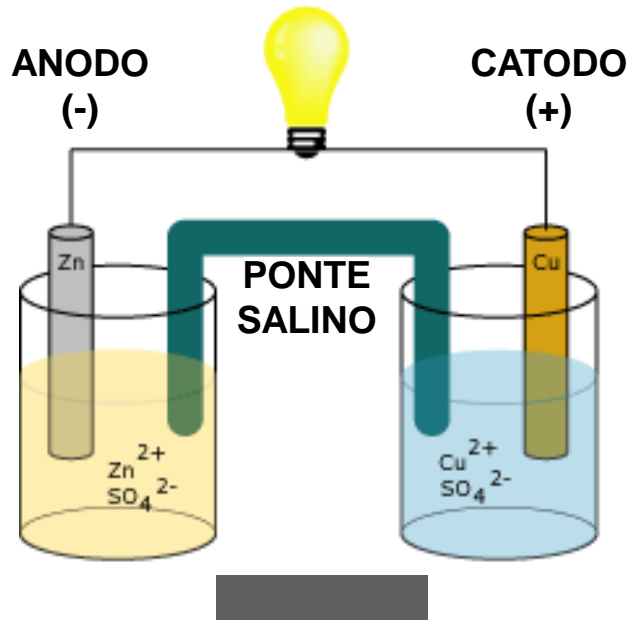
## Fase 6: assemblaggio della cella

Per assemblare la cella si pongono i due vetrini sfalsati e si fa assorbire la soluzione elettrolitica (iodio, ioduro di potassio e etilenglicole). Si fissano i vetrini con le clips.

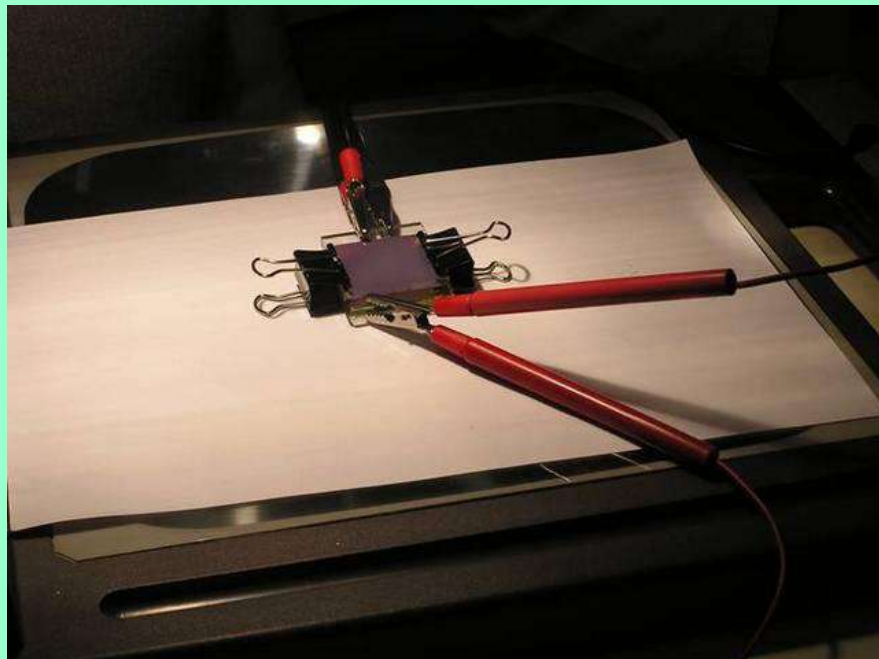




# Fase 7: misure di intensità di corrente



Nelle pile il passaggio di elettroni avviene per ossidazione di uno dei due metalli e la riduzione dell'altro:

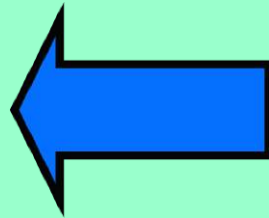


Nella cella di Grätzel le reazioni sono:





**LUCE**



**CHIMICA**



**Chimica dei  
fuochi di  
artificio**

**APPLICAZIONI**

**Bioluminescenza**

# Quale è la chimica dei fuochi di artificio



*La pirotecnica, ovvero l'arte dei fuochi artificiali, è nata in epoche remote in Cina. In Europa ha cominciato a svilupparsi intorno al 1300. Essa è un'antica arte che, pur essendosi sviluppata su basi essenzialmente empiriche, racchiude in sé interessanti aspetti scientifici...*

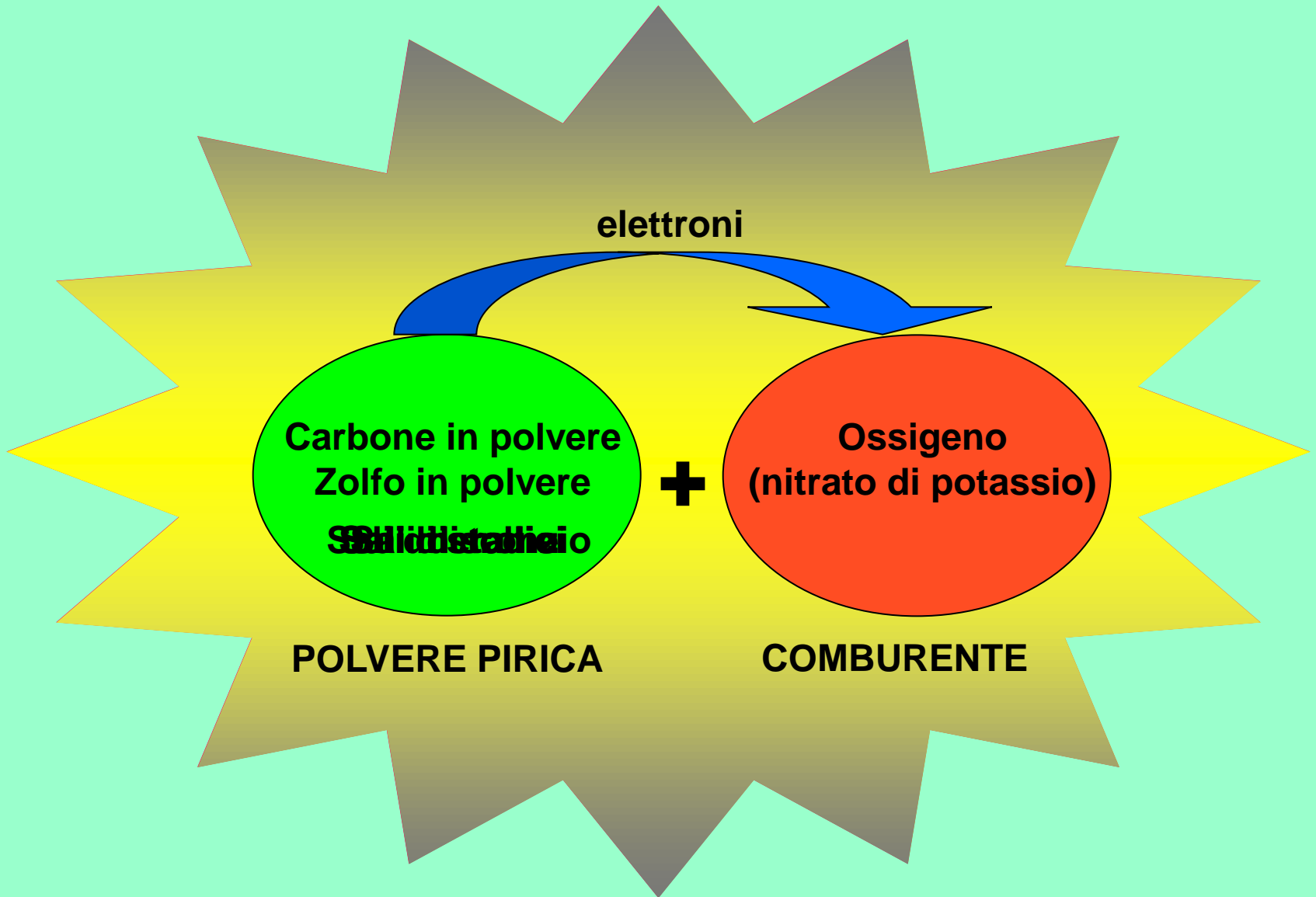


# La chimica dei fuochi di artificio

Quali sono i processi chimici che intervengono nel momento in cui il botto prende il volo verso l'alto, per poi scoppiare, fino a emettere quei colori e quelle splendide forme



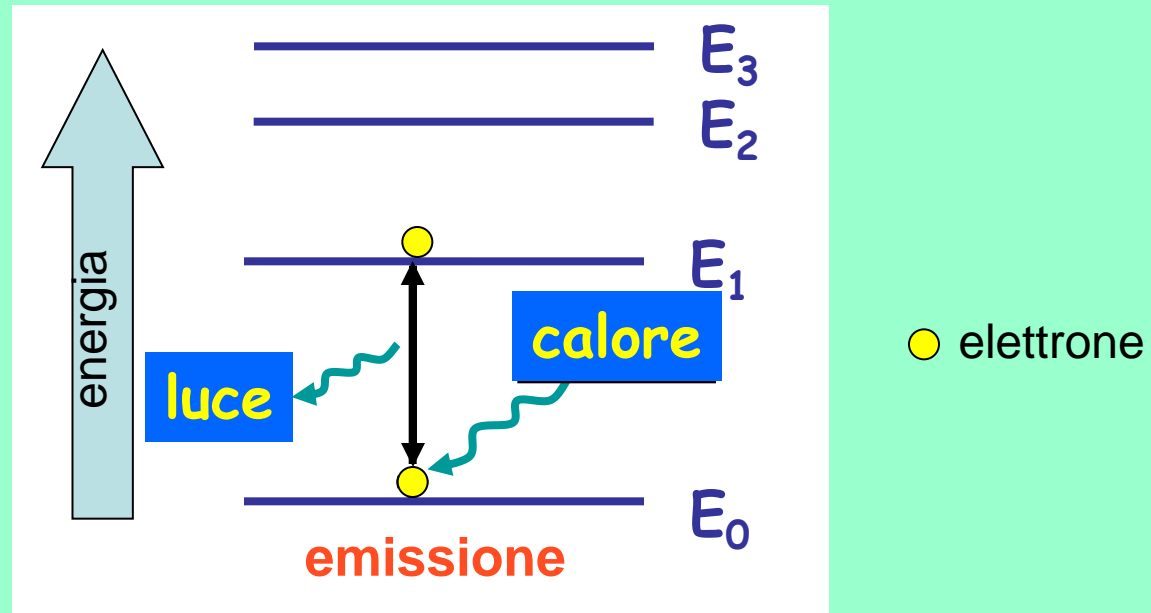
# La chimica dei fuochi di artificio: il colore



# La chimica dei fuochi di artificio: il colore

- ☞ la **polvere pirica** è mescolato con **sali di ioni metallici** quali litio, sodio, calcio, stronzio, bario, rame...
- ☞ il calore liberato dalla **combustione** della **polvere pirica** decompone questi **sali**, producendo gli **atomi eccitati degli elementi metallici**
- ☞ gli **atomi eccitati emettono una radiazione**, caratteristica per ogni elemento metallico, che viene percepita dall'occhio umano come **luce colorata**

## In termini di stati di energia dell'atomo di metallo:



# La chimica dei fuochi di artificio in sintesi...

Reazione di  
combustione della  
polvere pirica

**CALORE**

sali

Eccitazione  
atomi metallici

emissione



**Chimica dei  
fuochi di  
artificio**

**APPLICAZIONI**

**Bioluminescenza**



# Bioluminescenza



*luciole*



*Mycena lucentipes*  
(funghi)



*molluschi*



*pesci*



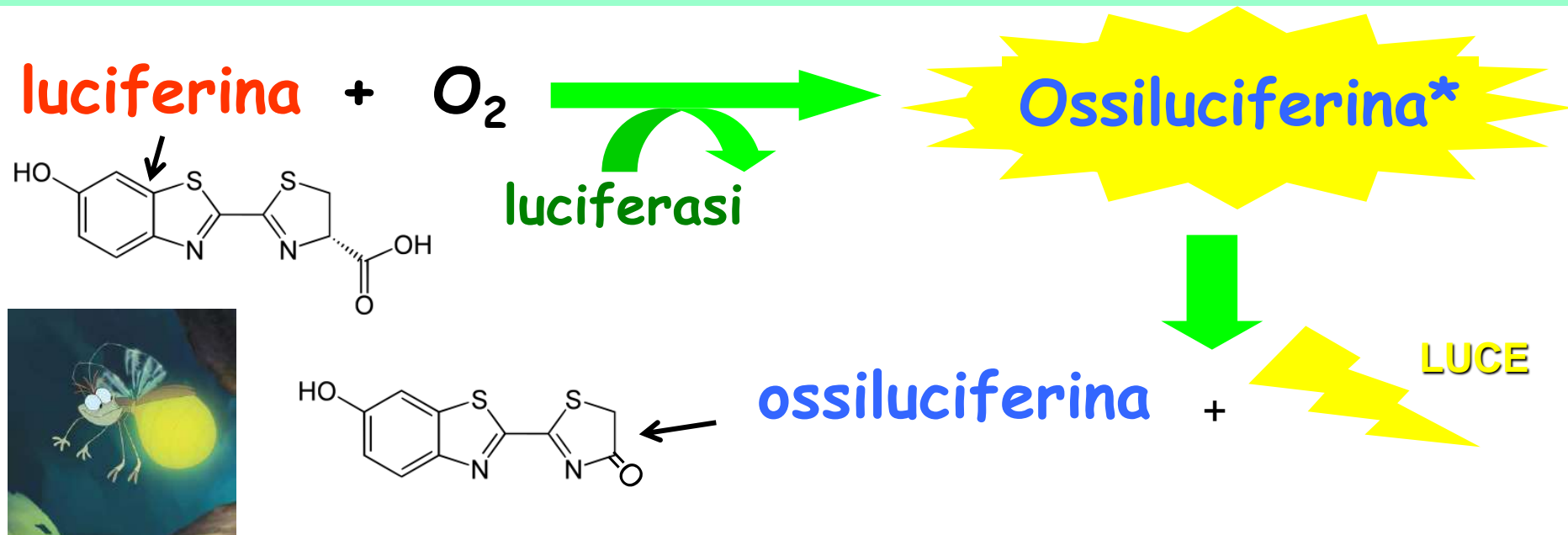
*meduse*

# Bioluminescenza: cosa è?

La bioluminescenza è l'emissione di energia luminosa da parte di un organismo vegetale o animale

*Richiede l'intervento di due composti chimici:*

- la **luciferina**, che produce la luce
- la **luciferasi**, che catalizza la reazione



# Bioluminescenza in sintesi...

Reazione chimica  
di ossido riduzione

Prodotto  
fotoeccitato



# Bioluminescenza: a cosa serve?

- ☞ a facilitare gli incontri a scopo riproduttivo
- ☞ a scopo di difesa
- ☞ ad illuminare l'ambiente degli abissi marini
- ☞ ad attirare le prede
- ☞ per effettuare test sulla purezza dell'acqua  
(i microorganismi dotati di bioluminescenza, se a contatto con l'acqua non emettono luce, è segno che non la gradiscono perché troppo inquinata)



Grazie a tutti  
per l'attenzione!