



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

DIPARTIMENTO DI PROCESSI CHIMICI DELL'INGEGNERIA

**TESI DI LAUREA MAGISTRALE IN
INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI INDUSTRIALI**

**PROGETTAZIONE E SVILUPPO DI NUOVE MEMBRANE
NANOSTRUTTURATE PER APPLICAZIONI AMBIENTALI**

RELATORE: PROF. ING. MICHELE MODESTI

CORRELATORE: DOTT. ING. MARTINA ROSO

LAUREANDO: MATTEO FOLLI

ANNO ACCADEMICO 2011-2012

Riassunto

Questo lavoro di tesi riguarda la progettazione e lo sviluppo di membrane nanostrutturate concepite per applicazioni ambientali, in particolare per la rimozione dei composti organici volatili.

Le membrane prodotte sono costituite da un substrato di nanofibre in poliacrilonitrile (PAN), sopra il quale vengono depositate delle nanoparticelle di biossido di titanio (TiO_2). Il substrato in PAN è ottenuto tramite la tecnica dell'*electrospinning*, mentre le nanoparticelle di TiO_2 sono introdotte nelle membrane tramite *electrospraying*. Questa configurazione è stata scelta per rendere i siti attivi del catalizzatore facilmente accessibili sia dalle radiazioni ultraviolette (necessarie per l'attivazione del TiO_2) e sia dalle molecole di gas. Per raggiungere tale scopo è stato necessario condurre un'ottimizzazione dei parametri che governano il processo di *electrospinning* e il processo di *electrospraying*. Per quanto riguarda l'elettrofilatura del PAN, sono state trovate delle condizioni operative che rendono le nanofibre il più possibile sottili, omogenee e prive di difetti. Per ciò che concerne invece l'*electrospraying*, sono state ricavate delle condizioni che consentono di ottenere una distribuzione il più possibile uniforme ed omogenea delle nanoparticelle, limitando così anche la quantità di catalizzatore che non si deposita sulla membrana. Per condurre l'ottimizzazione dei due processi e per poter caratterizzare le membrane prodotte sono state eseguite delle analisi morfologiche al SEM e delle analisi termogravimetriche.

L'attività fotocatalitica delle membrane è stata invece verificata tramite la conduzione di test (sia in continuo che in discontinuo) con un reattore appositamente concepito per la fotocatalisi. Per tali prove il composto organico volatile scelto è stato il metanolo. Dai risultati ottenuti è emerso che le membrane con le prestazioni migliori sono quelle che presentano il quantitativo di catalizzatore inferiore (in discontinuo abbattano completamente il metanolo in meno di tre ore). Questo accade perché, nel caso in cui la quantità di TiO_2 sia troppo elevata, si forma un film che ricopre totalmente le nanofibre, non permettendo così di sfruttare i vantaggi derivanti dall'impiego di nanotecnologie.

Indice

INTRODUZIONE.....	1
CAPITOLO 1 – Nanofibre ed elettrofilatura.....	3
1.1 LE NANOFIBRE.....	3
1.1.1 Tecniche di produzione.....	3
1.1.1.1 Template synthesis.....	4
1.1.1.2 Self assembly	4
1.1.1.3 Separazione di fase.....	4
1.1.1.4 Drawing.....	4
1.1.1.5 Melt blown.....	4
1.1.1.6 Separazione di fibre multi-componente.....	5
1.1.1.7 Electrospinning.....	5
1.2 L'ELETTROFILATURA.....	5
1.2.1 Descrizione del processo di elettrofilatura.....	6
1.2.2 Meccanismo di formazione delle nanofibre.....	8
1.2.2.1 Avvio del getto.....	8
1.2.2.2 Elongazione del segmento.....	10
1.2.2.3 Regione di instabilità.....	11
1.2.2.4 Evaporazione del solvente.....	12
1.2.3 Parametri.....	12
1.2.3.1 Parametri della soluzione polimerica.....	13
1.2.3.2 Condizioni di processo.....	14
1.2.3.3 Parametri ambientali.....	17
1.2.4 Modelli teorici.....	18
1.2.5 Possibili strutture delle nanofibre.....	20
1.2.6 Applicazioni.....	22
1.3 L'ELECTROSPRAYING.....	24
CAPITOLO 2 – Rimozione dei VOCs tramite fotocatalisi.....	27
2.1 INDOOR AIR QUALITY (IAQ).....	27
2.2 I COMPOSTI ORGANICI VOLATILI (VOCs).....	29
2.2.1 Il metanolo.....	31
2.3 TECNICHE PER LA RIMOZIONE DEI VOCs.....	33
2.3.1 Incenerimento.....	33
2.3.2 Adsorbimento.....	34
2.3.3 Condensazione.....	34

2.3.4 Biofiltrazione.....	35
2.4 LA FOTOCATALISI ETEROGENEA.....	35
2.4.1 Principi base della fotocatalisi eterogenea.....	36
2.4.2 Ossidazione foto catalitica.....	37
2.4.2.1 Degradazione fotocatalitica su biossido di titanio.....	39
2.4.2.2 Degradazione fotocatalitica del metanolo su TiO ₂	41
CAPITOLO 3 – Materiali e metodi.....	45
3.1 MATERIALI.....	45
3.1.1 Polimero.....	45
3.1.2 Solventi.....	45
3.1.3 Catalizzatore.....	46
3.1.4 Agente disperdente.....	47
3.1.5 Miscela per test di degradazione fotocatalitica.....	47
3.2 STRUMENTI.....	47
3.2.1 Sonicator.....	47
3.2.2 Apparecchiatura per l'elettrospinning e l'elettrospraying.....	49
3.3 METODI DI CARATTERIZZAZIONE ED ANALISI E STRUMENTI DI MISURA.....	50
3.3.1 Microscopio Elettronico a Scansione (SEM).....	50
3.3.2 Analisi termogravimetrica (TGA).....	54
3.3.3 Gascromatografo con spettrometro di massa (GC-MS).....	56
CAPITOLO 4 – Preparazione e caratterizzazione delle membrane.....	63
4.1 PREPARAZIONE DELLE MEMBRANE FOTOCATALITICHE.....	63
4.1.1 Ottimizzazione dell'elettrofilatura del PAN.....	64
4.1.1.1 Effetto del solvente.....	65
4.1.1.2 Effetto della portata.....	67
4.1.1.3 Effetto del voltaggio.....	69
4.1.1.4 Effetto della distanza fra ago e collettore.....	71
4.1.1.5 Effetto del collettore.....	74
4.1.2 Ottimizzazione dell'elettrospraying delle nanoparticelle di TiO ₂	74
4.1.2.1 Preparazione della sospensione di nanoparticelle di TiO ₂	75
4.1.2.2 Elettrospraying delle nanoparticelle di TiO ₂	78
4.1.3 Creazione delle membrane.....	83
4.2 CARATTERIZZAZIONE DELLE MEMBRANE.....	84
4.2.1 Membrane PAN 4ml-5%.....	85
4.2.2 Membrane PAN 2ml-5%.....	87
4.2.3 Membrane PAN 1ml-5%.....	88

CAPITOLO 5 – Degradazione fotocatalitica del metanolo.....	91
5.1 INTRODUZIONE AI TEST DI ATTIVITÀ FOTOCATALITICA.....	91
5.1.1 Schema di impianto.....	91
5.1.1.1 Il reattore.....	92
5.1.2 Analisi GC/MS.....	94
5.1.3 Elaborazione dei dati sperimentali (caso in discontinuo).....	96
5.1.3.1 Calcolo delle composizioni iniziali del metanolo.....	97
5.1.3.2 Determinazione dell'abbattimento del metanolo.....	97
5.1.3.3 Determinazione degli altri prodotti di reazione.....	98
5.1.3.4 Normalizzazione dei risultati per grammo di catalizzatore.....	98
5.1.4 Elaborazione dei dati sperimentali (caso in continuo).....	99
5.1.4.1 Calcolo delle composizioni di metanolo.....	100
5.1.4.2 Determinazione dell'abbattimento del metanolo.....	100
5.1.4.3 Determinazione degli altri prodotti di reazione.....	100
5.1.4.4 Normalizzazione dei risultati per grammo di catalizzatore.....	101
5.1.4.5 Riconduzione al caso discontinuo.....	101
5.1.5 Test preliminari.....	102
5.1.5.1 Test bianco senza membrane.....	102
5.1.5.2 Test luce senza membrane.....	102
5.1.5.3 Test bianco con membrane.....	103
5.1.5.4 Test luce con membrane senza metanolo.....	103
5.2 RISULTATI DELLA DEGRADAZIONE FOTOCATALITICA DEL METANOLO.....	104
5.2.1 Risultati delle membrane 4ml-5%.....	104
5.2.2 Risultati delle membrane 2ml-5%.....	106
5.2.3 Risultati delle membrane 1ml-5%.....	109
5.3 CONFRONTO DEI RISULTATI OTTENUTI.....	116
5.3.1 Confronto tra le tre tipologie di membrana.....	117
5.3.2 Confronto fra caso continuo e caso discontinuo.....	119
CONCLUSIONI.....	121
APPENDICE.....	123
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	127

Introduzione

Lo stile di vita dell'uomo è molto cambiato nel corso del tempo. Ai giorni nostri, un individuo comune trascorre circa l'80% della sua giornata in ambienti indoor (abitazioni, uffici, mezzi di trasporto, negozi, etc.). Di conseguenza, l'attenzione rivolta alla cura e alla pulizia degli ambienti è sempre maggiore, e sempre maggiore è l'uso di prodotti chimici in grado di far fronte a questa esigenza (detergenti e detersivi, vernici, prodotti per trattare mobili, deodoranti per ambienti, etc.). Questi prodotti, se da un lato soddisfano il bisogno di avere ambienti confortevoli e piacevoli dal punto di vista estetico, dall'altro rappresentano una fonte di inquinamento. Ecco quindi che spesso e volentieri, l'inquinamento indoor supera quello outdoor. In questo contesto, nasce e acquista via via maggiore importanza la tematica dell'*Indoor Air Quality* (IAQ).

Fra le sostanze che rientrano nella categoria degli inquinanti indoor ci sono i composti organici volatili, che sono ritenuti essere i maggiori responsabili della *Sick Building Syndrome* (SBS). Sulla base di questo, risulta chiaro come l'interesse per lo sviluppo e il perfezionamento di tecniche per l'abbattimento di VOCs (*Volatil Organic Compounds*), sia in continua crescita. Fra le varie tecniche proposte, la fotocatalisi si distingue perché, al contrario di altre, non si limita a trasferire l'inquinante da una fase a un'altra, ma è in grado di decomporlo a sostanze non dannose (anidride carbonica e acqua).

Dall'incontro tra le tecniche di abbattimento di VOCs e le nanotecnologie, un altro settore di recente sviluppo, nasce l'idea di utilizzare membrane di nanofibre come mezzo per reazioni di fotocatalisi.

Il presente lavoro si pone pertanto l'obiettivo di progettare, sviluppare e testare delle membrane adatte per applicazioni ambientali, in particolar modo per la rimozione dei VOCs. Le membrane sono prodotte combinando due diversi processi: l'*electrospinning*, per la preparazione di un substrato di nanofibre polimerico, e l'*electrospraying* per la deposizione delle nanoparticelle di catalizzatore (TiO_2), necessarie per far avvenire la fotocatalisi. Si vuole infatti che i siti catalitici siano ben esposti sia alle radiazioni UV (necessarie per attivarli) che alle molecole di gas.

Le membrane vengono poi sottoposte a prove di fotocatalisi con l'ausilio di un reattore appositamente concepito per tale scopo. Le prove sono condotte sia in continuo che in discontinuo e come VOC viene impiegato il metanolo.

Il lavoro è articolato in cinque capitoli. Dopo una descrizione preliminare delle tecniche di *electrospinning* ed *electrospraying* (Capitolo 1) e della fotocatalisi come tecnica per la degradazione di VOCs (Capitolo 2), si entra nel cuore dell'argomento. Nel Capitolo 3 vengono infatti riportati i materiali e i metodi di analisi utilizzati per gli esperimenti, nel

Capitolo 4 viene tratta la preparazione e la caratterizzazione delle membrane e infine nel Capitolo 5 vengono descritte le prove di fotocatalisi, con relativi risultati.

Capitolo 1

Nanofibre ed elettrofilatura

In questo capitolo viene presentata una panoramica sulle nanofibre e sulle loro tecnologie di produzione. Particolare risalto verrà dato all'elettrofilatura (*electrospinning*) e all'*electrospraying*, dei quali verranno descritti i meccanismi di funzionamento e i parametri che li governano.

1.1 Le nanofibre

Le nanofibre rientrano nel campo della nanotecnologia, che è definita come la scienza che lavora con materiali, strutture o dispositivi che hanno almeno una dimensione uguale o inferiore a 100nm. Anche se per convenzione 100nm rappresentano il valore soglia per rientrare nell'ambito delle nanotecnologie, si considerano *nano* anche strutture, materiali o dispositivi con dimensione di qualche centinaio di nanometri (anche fino a 500nm).

Scomponendo il termine nanofibra in due parti (*nano* e *fibra*), il significato del termine diventa evidente. Nel linguaggio tecnico il prefisso *nano* indica una quantità fisica un miliardo di volte più piccola rispetto all'unità di misura di riferimento (per esempio, un nanometro corrisponde a un milionesimo di metro, cioè $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$). Con il termine *fibra* invece si intende dei materiali lunghi, sottili e filiformi, con una notevole resistenza all'estensione e allo stiramento nella direzione della fibra stessa.. A livello molecolare, le fibre sono costituite da catene polimeriche lunghe e lineari, che giacciono allineate in direzione della fibra. Pertanto la resistenza allo stiramento è data dalla forza dei legami covalenti della catena del polimero e la stabilità della struttura dipende dalle forze di attrazione intermolecolari (legami ad idrogeno, forze dipolo-dipolo, forze di Van der Waals) che impediscono alle catene estese di ripiegarsi.

Nell'ambito di questo studio quindi con il termine nanofibra si indica una struttura monodimensionale, in cui la lunghezza è di gran lunga superiore al diametro, che è nell'ordine di qualche centinaio di nanometri.

1.1.1 Tecniche di produzione

Le tecniche di produzione delle nanofibre sono numerose e diverse tra loro. Le principali sono: *template synthesis*, *self assembly*, separazione di fase, *drawing*, *melt blown*,

separazione di fibre multi-componente ed *electrospinning*. Di tutte queste viene presentata di seguito una breve descrizione.

1.1.1.1 Template synthesis

Nel metodo *template synthesis* si usa una membrana con pori nanometrici come matrice per fare nanofibre piene o cave, di vari materiali come polimeri conduttori, metalli, semiconduttori e carbonio. Lo svantaggio di questo metodo è che non si possono produrre nanofibre singole continue.

1.1.1.2 Self assembly

Nel processo *self assembly* si parte da piccole molecole che si legano per formare nanofibre macromolecolari. Ciò che rende possibile l'assemblaggio delle molecole sono le forze intermolecolari. La forma della nanofibra macromolecolare ottenuta è invece determinata dalla forma delle unità fondamentali (ossia le molecole più piccole). Questo processo è però complesso e richiede tempi lunghi.

1.1.1.3 Separazione di fase

La separazione di fase è un processo multiplo che comporta la dissoluzione del polimero, il raffreddamento della soluzione, l'estrazione con solvente, il congelamento e l'essiccazione. In questo modo ciò che si ottiene è una struttura polimerica porosa costituita da una rete di nanofibre.

1.1.1.4 Drawing

Il metodo *drawing* è simile alla filatura a secco, ma su scala molecolare. In questa tecnica si parte da una goccia del materiale che andrà a formare le fibre, depositata sopra una superficie. Una micropipetta di diametro di alcuni micrometri viene poi immersa nella goccia vicino alla linea di contatto. Successivamente la micropipetta viene estratta dal liquido e viene allontanata a una velocità prefissata, trascinando con sé una nanofibra. Questo viene ripetuto più volte partendo da gocce diverse. Lo svantaggio di questo processo è la necessità di avere un materiale viscoelastico, che possa subire forti deformazioni e al contempo mantenere la sua coesione nonostante gli sforzi elevati cui è sottoposto durante la fase di trascinamento della fibra.

1.1.1.5 Melt blown

Attraverso il processo di *melt blown* si ottengono sia micro che nanofibre insieme. Con tale tecnica infatti il polimero viene soffiato attraverso la testa di un estrusore grazie a un flusso d'aria a elevata velocità, depositandosi così su di un collettore come una rete di fibre, di dimensioni nanometriche e micrometriche. Il processo è poco costoso, però le fibre non

hanno buone proprietà meccaniche perché non si può indurre una direzione preferenziale durante la formazione della fibra e si possono adoperare solamente polimeri a basso peso molecolare.

1.1.1.6 Separazione di fibre multi-componente

Nel caso della separazione di fibre multi-componente inizialmente la singola fibra è costituita da due polimeri differenti. Si sceglie poi un opportuno solvente, che permetta di solubilizzare solamente uno dei due polimeri. Aggiungendo il solvente pertanto, il polimero solubile nel solvente stesso si scioglie; quello che rimane sono fibre costituite dal polimero insolubile nel solvente.

1.1.1.7 Electrospinning

Nel processo di *electrospinning* (descritto con maggior dettaglio nel Paragrafo 1.2) si applica un campo elettrico alla soluzione (o al fuso) di un polimero, situata in un contenitore con un foro. Si ha la formazione di un getto di fluido che nel tragitto dal foro ad un collettore apposito si assottiglia a causa della repulsione elettrostatica e dell'evaporazione del solvente. Sul collettore si raccoglie un nontessuto di fibre nanometriche. Si possono usare moltissimi tipi di polimeri e attraverso la modifica dei parametri che influenzano il processo è possibile variare la forma e la misura delle fibre. Per tali motivi, all'interno delle tecniche di produzione della nanofibre, l'elettrofilatura si rivela essere la più flessibile.

1.2 L'elettrofilatura

I primi studi riguardanti l'*electrospinning* risalgono al 1914 e furono effettuati da Zeleny, che per primo descrisse tale processo nella letteratura tecnica. Risale invece al 1934 per merito di Formhal il primo brevetto riguardante un processo che usava mezzi elettrostatici per produrre fibre micrometriche di acetato di cellulosa partendo da una soluzione. Da allora in avanti sono stati condotti diversi studi di questo tipo, che hanno posto le basi per la filatura elettrostatica. Tra questi sono degni di nota quelli di Baumgarten nel 1971, che fu il primo ad ottenere fibre con diametri minori di un micrometro attraverso metodi elettrostatici, e quelli di Larrondo e Manley, che nel 1981 produssero fibre da una soluzione di polietilene e da polipropilene fuso. Tuttavia è soprattutto grazie ai lavori degli ultimi 20 anni che è stato possibile acquisire una conoscenza approfondita e una piena comprensione della tecnica. Determinanti sono stati gli studi di Hohman *et al.* (2001a e 2001b) sulla fluidodinamica e quelli di Shin *et al.* (2001) e di Spivak e Dzenis (1998) sull'elettrostatica associate all'*electrospinning*. Ed è in questi anni che vengono condotti diversi studi sull'influenza che parametri della soluzione, quali viscosità (Doshi e Reneker,

1995) e conducibilità (Hayati *et al.*, 1987), e parametri di processo, quali distanza (Doshi e Reneker, 1995; Jaeger *et al.*, 1998 e Reneker *et al.*, 2000) e voltaggio applicato (Deitzel *et al.*, 2001a, Doshi e Reneker, 1995) hanno su diametro delle fibre, instabilità del getto e formazione di perline (gocce).

L'iniziale scarso successo dell'*electrospinning* è riconducibile alla limitata resa del processo, al basso orientamento a livello molecolare, con conseguenti proprietà meccaniche non soddisfacenti e all'elevata distribuzione dei diametri delle fibre prodotte. Conseguentemente, anche oggi, l'informazione scientifica e le tecnologie correlate alla caratterizzazione del prodotto sono limitate. Tuttavia negli ultimi anni, speciali richieste per applicazioni innovative in svariati campi (dal militare al medicale) hanno stimolato nuovi studi e rinnovato l'interesse per questo processo, dando vita ad una consistente ripresa delle attività di ricerca.

1.2.1 Descrizione del processo di elettrofilatura

Il processo prevede l'applicazione di un forte campo elettrico su un fluido polimerico in soluzione o fuso. Il fluido è alimentato ad un orifizio da una siringa regolata da una pompa volumetrica. La tensione impartita (solitamente tra i 7 e i 40 kV) genera una forza elettrostatica che prevale sulla tensione superficiale e gli sforzi viscosi della massa polimerica, permettendo la formazione di un getto che si proietta dall'orifizio alimentatore in direzione dell'elettrodo opposto, dove si trova un apposito dispositivo di raccolta. Il getto elettricamente carico che emerge dalla base del foro viene accelerato e assottigliato attraversando il campo elettrico, il solvente evapora e si ha quindi la formazione di un filamento stirato. Con l'aumentare della differenza di potenziale il menisco della soluzione all'uscita dall'ago della siringa si deforma, creandosi una protuberanza in cui le cariche si concentrano e quindi si ingrandisce fino a che la superficie è tirata in una forma conica chiamata cono di Taylor.

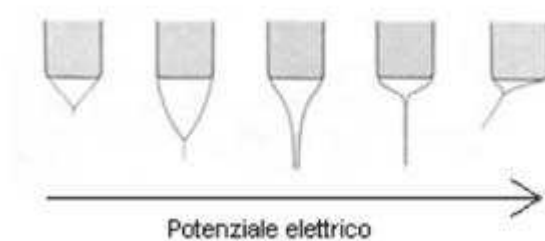


Figura 1.1 Evoluzione del cono di Taylor all'aumentare del potenziale elettrico

Incrementando ancora il voltaggio, un getto carico esce dalla punta del cono ed il processo di *electrospinning* inizia (la direzione del getto è determinata dalla direzione del campo elettrico). Le cariche trasportate dal getto arrivano al collettore collegato a terra

completando così il circuito elettrico. Se il fluido ha un basso peso molecolare il getto diventa instabile prima di raggiungere il raccogliatore e si trasforma in uno spray di piccole gocce cariche di elettricità statica. Questo processo prende il nome di *electrospraying*. Utilizzando invece polimeri fluidi, le forze viscoelastiche stabilizzano il getto permettendo la formazione di finissimi filamenti carichi. L'elevata densità di carica sulla superficie del getto causa una forte instabilità di carica, e fa sì che la fibra elettrofilata oscilli velocemente (il movimento è assimilabile a quello di una frusta). Le frustate sono talmente veloci da dare l'impressione che dalla singola goccia si diramino molte nanofibre; in realtà, fotografie del getto dimostrano che la fibra è una sola e la rapidità con cui la fibra si muove crea un effetto ottico per cui le fibre sembrano molteplici. La rete di nanofibre depositata sul collettore è composta da un'unica nanofibra che si dispone su di esso in maniera del tutto casuale. Si forma così un non tessuto di fibre con diametri dell'ordine dei nanometri che sono ampiamente inferiori al diametro delle fibre estruse con forze meccaniche.

Il solvente (in genere presente in soluzione in percentuale superiore all'80%) invece evapora nel tragitto dall'ago al collettore. Sarebbe auspicabile scegliere solvente, distanza tra ago e collettore e temperatura, tali da assicurare che la fibra filata sia del tutto secca nel momento in cui raggiunge il collettore e che quindi il solvente sia evaporato completamente. Eventuali cariche residue presenti sulla nanofibra vengono scaricate al contatto con il collettore (collegato alla messa a terra) e la membrana di nanofibre può essere staccata dal collettore. In Figura 1.2 è riportato uno schema del processo di elettrofilatura.

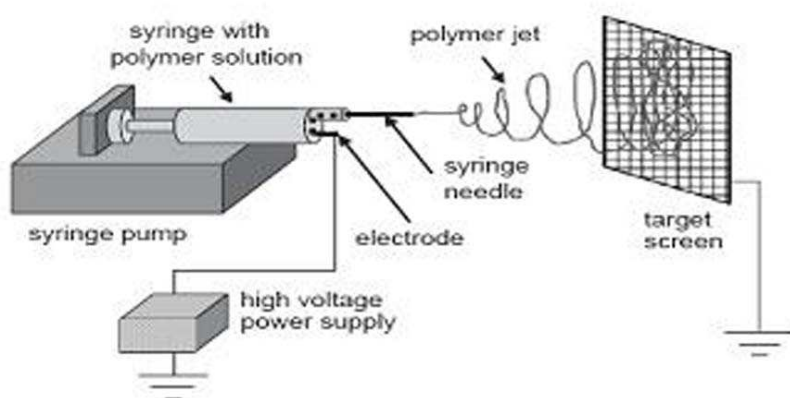


Figura 1.2. Rappresentazione schematica del processo di *electrospinning*

Come si può notare, a livello strumentale un impianto di laboratorio per *electrospinning* è costituito principalmente da:

- siringa in vetro o in plastica nella quale è contenuta la soluzione polimerica;
- pompa volumetrica (*syringe pump*);

- elettrodo in contatto con la soluzione;
- generatore di alta tensione collegato all'elettrodo;
- collettore scaricato elettricamente a terra in cui vengono raccolte le fibre.

In Figura 1.2 il collettore rappresentato è un collettore a piano statico, ma oltre a questo esistono anche altre configurazioni, mostrate in Figura 1.3, come il collettore rotante a disco o a cilindro e i collettori ad elettrodi paralleli.

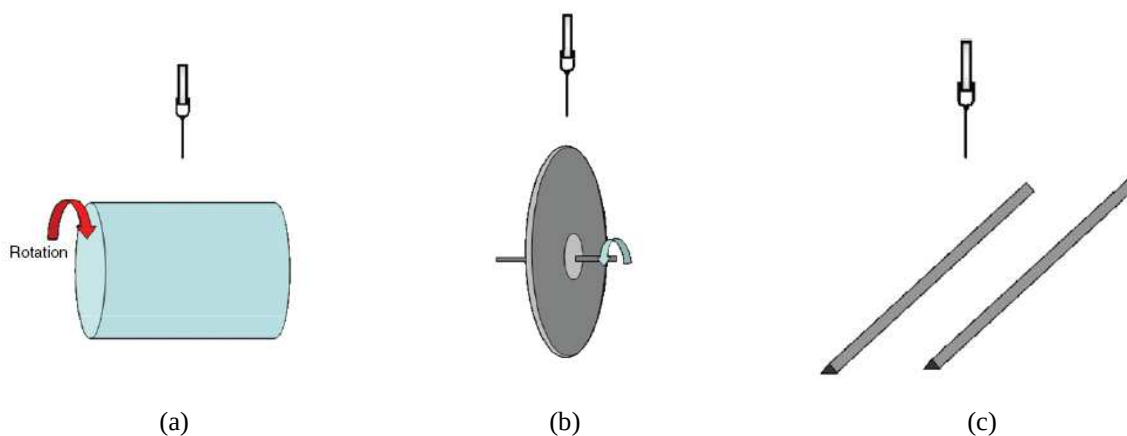


Figura 1.3. Rappresentazione schematica di vari tipi di collettore: collettore cilindrico rotante (a), collettore a disco rotante (b), collettore ad elettrodi paralleli(c)

Ogni collettore presenta vantaggi e svantaggi. La scelta quindi dipende dal risultato che si vuole ottenere. Così, ad esempio, il collettore cilindrico è adatto per ricoprire ampie superfici, quello a disco per ottenere fibre molto allineate e quello ad elettrodi paralleli per facilitare il trasferimento della membrana su altri substrati.

1.2.2 Meccanismo di formazione delle nanofibre

Come si è visto, il meccanismo che porta alla formazione delle nanofibre è molto complesso. Reneker e Fong (2001) suddividono tale meccanismo in diversi passaggi chiave: avvio del getto; elongazione del segmento; regione di instabilità (movimento a colpo di frusta); solidificazione con conseguente formazione della fibra (evaporazione del solvente). Nei seguenti paragrafi vengono illustrati uno per uno i passaggi appena elencati.

1.2.2.1 Avvio del getto

Questo primo passaggio è a sua volta scomposto in due stadi intermedi: la generazione della goccia e la formazione del cono di Taylor.

1. Generazione della goccia. La soluzione polimerica viene pompata attraverso l'ago della siringa a portate molto basse. In assenza di campo elettrico, sulla punta dell'ago si formano delle goccioline che cadono per effetto della gravità. La tensione superficiale

del liquido (indicata con γ) e la forza di gravità (F_G) sono le uniche forze che agiscono sulla superficie della goccia; il raggio della gocciolina (r_0) prodotta all'uscita dall'ago di raggio interno R è:

$$r_0 = \sqrt[3]{\frac{3R\gamma}{2\rho g}} \quad (1.1)$$

dove ρ è la densità del liquido e g l'accelerazione di gravità.

Le goccioline possono cadere anche in presenza di campo elettrico, qualora la tensione generata sia bassa. Una volta raggiunto un voltaggio sufficientemente elevato, la forza elettrica (F_E) e la forza di gravità si oppongono alla tensione superficiale ($F_\gamma = F_E + F_G$) e il diametro massimo che consente di mantenere la goccia in equilibrio sulla punta dell'ago diminuisce al valore r , con $r < r_0$. La forza elettrica del campo che si crea tra l'ago e il collettore, posti a distanza L l'uno dall'altro, è:

$$F_E = \frac{4\pi\epsilon V^2}{\ln(4L/R)^2} \quad (1.2)$$

dove ϵ è la permittività del mezzo (in genere aria) e V è il voltaggio applicato.

In questo caso il raggio della goccia risulta:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3}{2\rho g} \left[R\gamma - \frac{2\epsilon V^2}{\ln(4L/R)} \right]} \quad (1.3)$$

Aumentando il voltaggio applicato, il valore del raggio diminuisce, finché viene raggiunto il voltaggio critico V_C , in corrispondenza del quale si raggiunge la condizione di instabilità della goccia. A causa del campo elettrico, all'interno della goccia di soluzione (in grado di condurre elettricità) si ha separazione di cariche. Dal momento che l'ago è caricato positivamente, sulla superficie della gocciolina si accumulano cariche positive, mentre le cariche negative migrano verso l'interno, fino a raggiungere una situazione di equilibrio in cui il campo elettrico all'interno della goccia è nullo. La separazione delle cariche genera una forza che si oppone alla tensione superficiale. La velocità delle cariche dipende sia dal voltaggio applicato sia dalla mobilità delle specie ioniche presenti. La stabilità di una goccia caricata elettricamente sulla punta dell'ago è garantita finché la tensione superficiale (che agisce verso l'interno) prevale rispetto alle forze di repulsione delle cariche accumulate sulla superficie (rivolte verso l'esterno); la condizione di stabilità della goccia in presenza di campo elettrico è quindi:

$$F_E \leq g\rho \left(\frac{r^2}{\beta} - V \right) \quad (1.4)$$

dove β è il fattore di forma della goccia. Tuttavia la massima carica superficiale che una goccia può sopportare è data dalla condizione di Rayleigh (1882):

$$Q_R = 8\pi\sqrt{\epsilon\gamma}r^3 \quad (1.5)$$

Per valori di $|Q| > Q_R$ la goccia dapprima si deforma e successivamente si rompe in tante goccioline a causa della repulsione che si crea tra le numerose cariche positive accumulate sulla sua superficie.

2. Formazione del cono di Taylor. La goccia, sotto l'effetto del campo elettrico, subisce una deformazione. La goccia così stirata assume la forma di un cono, dal quale parte un sottile getto di liquido (Taylor, 1964). Questo cono prende il nome da chi l'ha scoperto e viene detto cono di Taylor; si forma in corrispondenza del voltaggio critico V_C , espresso dalla:

$$V_C^2 = \left(\frac{2L}{h}\right)^2 \left[\ln\left(\frac{2h}{R}\right) - 1.5\right] (0.117\pi RT) \quad (1.6)$$

dove h è la lunghezza dell'ago e T è la temperatura dell'ambiente in cui si lavora.

È proprio il passaggio da forma sferica a ellissoide che determina l'insorgere di forze di stiramento che possono poi portare alla formazione di gocce (*electrospraying*) o di fibre (*electrospinning*). Dalle considerazioni fatte finora si deduce che liquidi con elevata tensione superficiale richiedono valori più elevati del voltaggio critico; lo stesso vale per liquidi con viscosità elevata e conducibilità bassa. Importante ai fini di questa trattazione è capire da che cosa dipenda la mobilità degli ioni. Una specie ionica che si trovi all'interno della goccia di soluzione caricata, è soggetta a due forze: la forza elettrostatica F_E , pari al prodotto tra la carica ionica e la forza del campo elettrico, e la forza di trascinamento viscoso $F_D = 6\pi\eta r'\mu E$ (η è la viscosità della soluzione e μ è la mobilità degli ioni). Le due forze sono in contrasto tra di loro e agiscono in modo opposto l'una rispetto all'altra; infatti mentre la forza elettrostatica tende a muovere le cariche nella direzione del campo elettrico (verso il collettore), le forze di trascinamento viscoso oppongono resistenza e tendono a trattenere le cariche, agendo quindi in direzione opposta (verso la siringa).

Kalayci *et al.* (2005) hanno studiato la geometria del cono di Taylor (Figura 1.4). V_1 e V_2 si riferiscono rispettivamente al volume del getto vero e proprio e al volume dello spazio in cui il getto è contenuto.

1.2.2.2 Elongazione del segmento

Il getto si forma non appena si oltrepassa il valore del voltaggio critico: la sua formazione è pressoché istantanea. La forza di repulsione delle cariche superficiali accumulate nel getto, dal momento che il campo elettrico ha una specifica direzione, ha essa stessa una

direzione. In particolare ha una componente assiale che provoca l'allungamento del getto nel suo transito verso il collettore (la direzione del campo elettrico infatti è dall'ago della siringa verso il collettore). Uno studio condotto da Buer *et al.* (2001) dimostra che la velocità del getto aumenta mano a mano che ci si allontana dal cono di Taylor; di conseguenza, il diametro del getto diminuisce, sia per effetto dello stiramento del getto, sia per effetto dell'evaporazione del solvente. Il getto pertanto, accelerando sempre di più verso il collettore, si assottiglia sempre di più. In questa prima fase, il getto è stabile, e la sua stabilità è dovuta ai concatenamenti tra le catene polimeriche: il regime di moto è di tipo laminare.

1.2.2.3 Regione di instabilità

Il getto, che per il tratto iniziale è dritto (§1.2.1.2), diventa instabile e nel suo transito verso il collettore si incurva e manifesta un andamento ondulatorio e oscillatorio. L'incurvarsi del getto fa sì che l'area superficiale aumenti: la densità delle cariche pertanto diminuisce. Diversi studi sono rivolti alla modellazione del getto sotto l'effetto del campo elettrico (Reneker *et al.*, 2000; Yarin *et al.*, 2001a, 2001b, Spivak *et al.*, 2000): il movimento a colpo di frusta è dato dalla concorrenza tra diverse forme di instabilità, quali instabilità di Raleigh, instabilità simmetrica rispetto all'asse, instabilità con incurvature. In particolare, la tipologia di instabilità che si ottiene dipende dal campo elettrico: campi elettrici intensi favoriscono instabilità a colpo di frusta (*whipping mode*). In questo caso la direzione preponderante delle forze repulsive che si instaurano all'interno del getto non è assiale. I movimenti del getto, paragonabili a colpi di frusta, sono racchiusi all'interno di uno spazio di forma conica, e sono arrangiati simmetricamente rispetto all'asse lungo il quale giace il tratto dritto del getto. In questa fase, sia la velocità di aumento dell'area superficiale sia la velocità di evaporazione del solvente sono piuttosto elevate; il diametro del getto in questo modo viene ulteriormente ridotto. La fase dell'instabilità a frusta (*whipping instability*) è pertanto quella maggiormente responsabile nella riduzione delle dimensioni delle nanofibre durante il processo di elettrofilatura. In questo stadio, le forze che agiscono sul getto sono: la forza di gravità, la forza elettrostatica (allunga il getto e lo spinge verso il collettore), le forze repulsive di Coulomb (introducono l'instabilità e "movimenti a frusta"), le forze viscoelastiche (si oppongono alla frammentazione del getto nel campo elettrico), le forze di tensione superficiale (lavorano in opposizione allo stiramento del getto), le forze di attrito tra la superficie del getto e l'ambiente circostante (aria o gas che siano). La combinazione di tutte queste forze determina il diametro del getto. La descrizione quantitativa del processo risulta particolarmente difficile, dal momento che molte di queste forze variano molto velocemente nel tempo a causa dell'evaporazione del solvente e della dissipazione delle cariche. Di conseguenza, i modelli matematici che si hanno a disposizione circa la fase di instabilità non sono pienamente soddisfacenti.

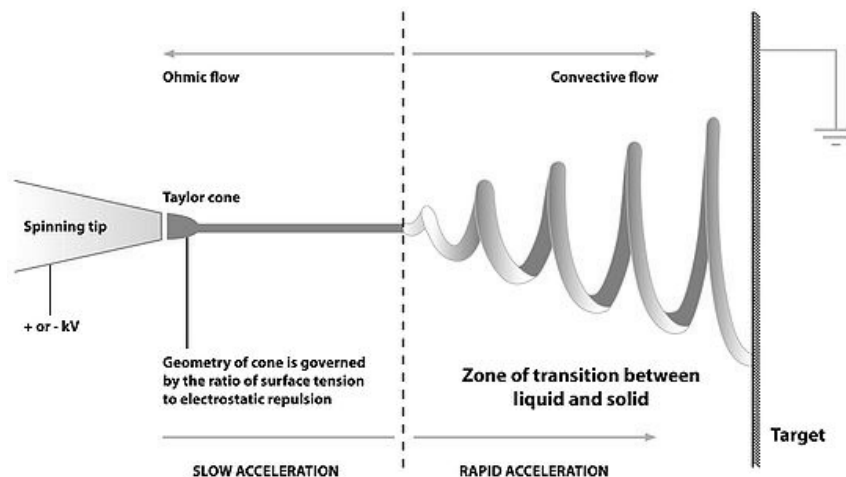


Figura 1.4. Rappresentazione del getto. Si osservi in particolare il cono di Taylor e la regione di instabilità (whipping instability).

In Figura 1.4 si può vedere appunto la forma del getto, con il cono di Taylor, il tratto rettilineo e la zona di instabilità.

1.2.2.4 Evaporazione del solvente

Durante il transito del getto verso il collettore il solvente evapora. Quello che rimane sono nanofibre polimeriche. Idealmente, non dovrebbe rimanere traccia di solvente nel momento in cui il getto tocca il collettore, altrimenti le nanofibre polimeriche appena formate vengono nuovamente disciolte nel solvente residuo. La velocità di evaporazione del solvente dipende da una serie di fattori, fra i quali per esempio la distanza dal collettore e la tensione di vapore del solvente. Questa fase è molto importante ai fini del valore dei diametri delle fibre: infatti, è anche dalla velocità di evaporazione del solvente e dal tempo impiegato da esso per evaporare che dipende la dimensione delle nanofibre ottenute.

1.2.3 Parametri

La tecnica dell'elettrofilatura è di per sé semplice: semplici sono infatti i principi su cui si basa e la strumentazione necessaria per realizzarla. Tuttavia, assai complesso è il sistema di variabili e fattori che vi prendono parte. I parametri in gioco sono diversi e si possono classificare in tre gruppi distinti, a seconda della loro origine e della loro natura: parametri della soluzione polimerica, condizioni di processo e condizioni ambientali. Nei tre paragrafi che seguono vengono esaminati nel dettaglio i gruppi appena elencati (Ramakrishna *et al.*, 2005).

1.2.3.1 Parametri della soluzione polimerica

I parametri legati alle proprietà della soluzione polimerica sono quelli che hanno un peso maggiore nel processo di *electrospinning*. Il peso molecolare del polimero e la natura del solvente, la viscosità, la tensione superficiale e la conducibilità della soluzione, sono pertanto determinanti per la riuscita del processo e per la produzione di fibre con le caratteristiche desiderate. Di seguito vengono illustrati brevemente i singoli parametri di soluzione e viene data ragione del perché essi risultino così importanti nell'ambito dell'elettrofilatura.

1. Peso molecolare e viscosità. La viscosità di una soluzione polimerica è strettamente correlata al peso molecolare del polimero da disciogliere; in particolare, maggiore è il peso molecolare del polimero, maggiore sarà la viscosità della soluzione. Una delle condizioni necessarie per la formazione della fibra è che la soluzione abbia una viscosità sufficiente. Solo così infatti si evita la formazione di gocce; sono gli *entanglements* che si instaurano tra le catene polimeriche a mantenere coeso il getto e a evitare che esso si rompa dando origine a gocce di soluzione. Il numero di *entanglements* è strettamente correlato alla lunghezza delle catene polimeriche, che è tanto più elevata quanto maggiore il peso molecolare del polimero in soluzione. L'impiego di un polimero ad alto peso molecolare non è l'unico modo per ottenere una soluzione sufficientemente viscosa. Un altro parametro che può giocare a favore della viscosità è infatti la concentrazione del polimero in soluzione. Similmente, un incremento della concentrazione significa un maggior numero di catene polimeriche e quindi un maggior numero di *entanglements*. Una soluzione non sufficientemente viscosa può portare sia alla rottura del getto e alla formazione di gocce, sia alla formazione di fibre cosparse di perline (si hanno fibre con piccole gocce disposte lungo di esse); in quest'ultimo caso, la viscosità della soluzione non è tale da vincere la tensione superficiale, e si ha come risultato una struttura di questo tipo (detta *a collana*).

2. Tensione superficiale. Perché il processo di *electrospinning* possa iniziare, è necessario che la soluzione caricata per effetto del campo elettrico sia in grado di vincere la sua tensione superficiale. Tuttavia, anche una volta formato il getto, la tensione superficiale può svolgere un ruolo negativo. Si ricordi innanzitutto che la tensione superficiale ha come effetto la diminuzione dell'area superficiale per unità di massa. Nel caso di una soluzione poco viscosa, le interazioni tra le molecole di solvente e le catene polimeriche sono scarse; pertanto, ci sono una grande quantità di molecole di solvente libere, che tendono a agglomerarsi tra loro per effetto della tensione superficiale. Questo non succede nel caso di soluzioni più viscosi, dove le interazioni tra solvente e polimero sono più significative. Quando la soluzione viene stirata sotto l'effetto del campo elettrico le molecole di solvente vengono distribuite sulle catene polimeriche (a loro volta interagenti attraverso gli *entanglements*): in questo modo si riduce la tendenza delle

molecole di solvente a interagire tra loro per formare agglomerati, effetto della tensione superficiale. Partire da soluzioni caratterizzate da tensione superficiale bassa, favorisce la formazione di fibre lisce. Per abbassare la tensione superficiale si può intervenire scegliendo solventi a bassa tensione superficiale, oppure introducendo dei tensioattivi in soluzione.

3. Conducibilità. Come detto precedentemente, l'elettrofilatura prevede lo stiramento della soluzione per effetto della repulsione delle cariche sulla sua superficie. Di conseguenza, a una più elevata conducibilità corrisponde un maggior numero di cariche nel getto: l'effetto di *stretching* sarà quindi più rilevante, si avrà una riduzione del diametro delle fibre, nonché una minore tendenza a formare *perline*. Per aumentare la conducibilità è sufficiente aggiungere alla soluzione un piccolo quantitativo di sale. Il sale deve essere scelto tenendo presente che la mobilità degli ioni dipende dalla loro dimensione (ioni più piccoli hanno una mobilità maggiore); introdurre in soluzione ioni più piccoli significa quindi poter contare su una maggiore mobilità degli stessi e ottenere un maggiore stiramento del getto. Se si supera un certo valore di conducibilità tuttavia, la presenza molto elevata di cariche causa l'instabilità del getto. Si può dire che la conducibilità favorisce la formazione di fibre lisce e sottili, ma solo entro un certo *range*, oltre il quale si sfocia nell'instabilità e nella rottura del getto. Il *range* di conducibilità accettato dipende da sistema a sistema (sistema polimero–solvente).

4. Natura del solvente. La natura del solvente ha una certa importanza per l'*electrospinning*. In particolare, la costante dielettrica incide direttamente sulla morfologia delle fibre. L'impiego di solventi con elevata costante comporta una maggiore area di deposizione, a dimostrazione del fatto che viene amplificata la zona di instabilità; si ottengono in questo modo fibre lisce e di diametro ridotto (infatti, aumenta il percorso del getto dall'ago al collettore, e il getto viene quindi stirato maggiormente). Si vuole precisare tuttavia che la scelta del solvente non va fatta esclusivamente sulla base della sua costante dielettrica: soprattutto, non bisogna penalizzare le interazioni che si possono creare con il polimero, con conseguenze negative sulla solubilità. E' quindi importante scegliere il solvente privilegiando la solubilità del polimero.

1.2.3.2 Condizioni di processo

Meno significativi dal punto di vista dell'impatto che hanno sulla morfologia delle fibre, ma non per questo non importanti, sono i parametri di processo. Tra questi si considerano: il voltaggio applicato, la portata, la temperatura della soluzione, il tipo di collettore, il diametro dell'ago e la distanza tra la punta dell'ago e il collettore.

1. Voltaggio. Il voltaggio induce le cariche all'interno della soluzione, generando una certa forza elettrostatica. Aumentando il valore del voltaggio fino a superare un determinato valore critico, la forza elettrostatica è tale da vincere la tensione superficiale, e

consentire lo sviluppo del cono di Taylor e la formazione del getto. A seconda della portata, sarà necessario impostare un voltaggio più o meno elevato per garantire la stabilità del cono di Taylor. Per effetto delle forze repulsive presenti nel getto e del campo elettrico generato dalla differenza di potenziale tra l'ago e il collettore, la soluzione viene stirata. Il voltaggio applicato e il campo elettrico che ne consegue incidono in modo diretto sullo stiramento e sull'accelerazione del getto, hanno quindi un impatto rilevante sulla morfologia delle fibre. In generale, voltaggi più elevati determinano un campo elettrico più forte e forze coulombiane più importanti: aumenta quindi lo stiramento del getto, con conseguente diminuzione dei diametri delle fibre e aumento della velocità di evaporazione del solvente. Voltaggi troppo elevati tuttavia causano un'accelerazione del getto tale da ridurre drasticamente il tempo di transito del getto verso il collettore; le fibre quindi non dispongono di molto tempo per lo *stretching* e l'elongazione: ne risultano fibre con diametri più elevati. Il voltaggio applicato incide sulla morfologia delle fibre anche relativamente alla formazione di perline e alla cristallinità delle fibre. Dal momento che la forma del campo elettrico (la direzione e la geometria delle linee di campo) influisce non poco sulla morfologia delle fibre, spesso vengono utilizzati elettrodi aggiuntivi e collettori particolari per ottenere delle fibre con determinate caratteristiche.

2. Portata. La portata determina il quantitativo di soluzione disponibile per l'*electrospinning* nell'unità di tempo. Voltaggio e portata sono strettamente correlati: a seconda del voltaggio applicato è necessario impostare un determinato valore di portata, se si vuole mantenere costante e stabile il cono di Taylor. All'aumentare della portata ci si aspetta che il diametro delle fibre aumenti, dal momento che maggiore è il volume di soluzione da filare nell'unità di tempo. Questo però non è sempre vero; se la portata è uguale alla velocità con cui la soluzione è 'tirata' dal getto (determinata dalla forza del campo elettrico e quindi dal voltaggio), all'aumentare della portata aumenta il numero di cariche. In questo caso, lo stiramento del getto è maggiore e le fibre prodotte hanno diametri minori, in contrasto con quanto detto precedentemente. Se si lavora con portate maggiori, a causa del maggiore volume di soluzione da trattare, il tempo necessario perché il solvente evapori del tutto è più alto. Se la velocità con cui il getto si sposta verso il collettore è molto elevata, e quindi il tempo impiegato per raggiungere il collettore è molto piccolo, il solvente non ha il tempo sufficiente per evaporare. Le fibre pertanto, quando si depositano sul collettore e entrano in contatto con le fibre già depositate, si fondono insieme e si sciolgono, proprio a causa del solvente residuo. Per questo motivo è quindi preferibile lavorare con portate più basse, in modo tale da consentire al solvente di evaporare completamente.

3 Tipo di collettore. Il collettore generalmente è una piastra di materiale conduttore, che viene messa a terra per garantire che la differenza di potenziale tra l'ago e il collettore stesso sia stabile e costante. Se venisse scelto un materiale non conduttore, le cariche

presenti sulla superficie del getto tenderebbero ad accumularsi molto velocemente sul collettore, con conseguente crollo della differenza di potenziale e quindi del numero di fibre depositate. Inoltre, a causa delle cariche accumulate sul collettore si creano delle forze di repulsione che ostacolano la deposizione di nuove fibre. Ne risulta un *mat* di fibre molto rado rispetto a quello che si ottiene nel collettore messo a terra, dove le cariche che si depositano vengono dissipate non appena toccano il collettore. Anche nel caso di un collettore conduttore si può verificare quello che succede nel caso di un collettore non conduttore: quando lo strato di nanofibre depositato diventa consistente, si ha lo stesso fenomeno di accumulo di cariche e l'insorgere di forze repulsive che impediscono il depositarsi di nuove fibre. Spesso vengono scelti collettori caratterizzati da un disegno (*pattern*): le linee del *pattern* presente sul collettore diventano le linee preferenziali lungo le quali si depositano le fibre. La rete di fibre depositata riproduce quindi il *pattern* del collettore. C'è poi la possibilità di scegliere tra collettori statici e in movimento. I collettori rotanti permettono di ottenere fibre maggiormente allineate. Inoltre, danno più tempo al solvente per evaporare, oltre a velocizzare l'evaporazione stessa.

4. Diametro dell'ago. Aghi con diametro interno più piccolo riducono la tendenza a formare goccioline lungo le fibre e consentono di ottenere fibre con diametri ridotti. Questo accade perché nel caso di aghi con diametro interno piccolo la tensione superficiale della soluzione sulla punta dell'ago aumenta, ed è necessaria quindi una forza di Coulomb più grande per rompere la goccia e formare il getto (a parità di voltaggio applicato). L'accelerazione del getto pertanto diminuisce e la soluzione dispone di più tempo per essere stirata prima di raggiungere il collettore. Tuttavia, con aghi troppo piccoli talvolta non è possibile riuscire a far uscire una goccia di soluzione dalla punta.

5. Distanza tra la punta dell'ago e il collettore. Variando la distanza tra la punta dell'ago e il collettore cambiano sia il tempo che il getto impiega per raggiungere il collettore, sia la forza del campo elettrico. Quando si riduce la distanza tra l'ago e il collettore, il getto avrà uno spazio minore da percorrere prima di raggiungere il collettore. Inoltre, il campo elettrico aumenterà e quindi maggiore sarà l'accelerazione del getto. Di conseguenza, il solvente non avrà il tempo sufficiente per evaporare. A seconda delle caratteristiche della soluzione, la distanza può incidere anche sulla morfologia delle fibre ottenute. Se per esempio la distanza è troppo bassa, la forza del campo elettrico aumenta a tal punto da incrementare notevolmente l'instabilità del getto: si favorisce in questo modo la formazione di goccioline lungo le fibre. Aumentando la distanza, il getto ha più tempo per essere stirato e si ottengono quindi fibre di diametro inferiore. Tuttavia, se la distanza supera un certo valore, dipendente dalla differenza di potenziale impostata, il campo elettrico non è sufficientemente forte e lo *stretching* delle fibre è minore. Per distanze eccessive non si ha alcuna deposizione di fibre. Fissato il campo elettrico, bisogna quindi

trovare la distanza ottimale che permette di massimizzare lo stiramento delle fibre e l'evaporazione del solvente e minimizzare i diametri delle fibre.

1.2.3.3 Parametri ambientali

L'effetto dell'ambiente esterno sul processo dell'*electrospinning* rimane un campo tuttora poco studiato. Qualsiasi interazione tra l'ambiente circostante e la soluzione polimerica può avere effetti sulla morfologia della fibre ottenute. Inoltre, qualsiasi variazione che si presenta nell'ambiente in cui il processo viene condotto può influenzare il campo elettrico e quindi il processo stesso. I principali parametri ambientali indagati sono: umidità, tipo di ambiente, pressione e temperatura.

1. Umidità. Se l'umidità dell'ambiente è elevata sulle fibre si possono formare dei pori, le cui dimensioni dipendono dal grado di umidità. Questo accade perché il getto a causa dell'evaporazione del solvente si raffredda e al contatto con la sua superficie il vapore acqueo presente nell'aria può condensare. I pori sono dovuti all'evaporazione dell'acqua e del solvente. L'umidità incide anche sulla velocità di evaporazione del solvente. Quando l'umidità è molto bassa il solvente evapora in fretta; l'evaporazione del solvente può essere anche maggiore della velocità con cui la soluzione polimerica fuoriesce dall'ago. Se si verifica questo l'ago si ottura nel giro di pochi minuti. Infine, l'umidità influenza anche la distribuzione delle cariche, ma questo è un problema ancora da studiare.

2. Tipo di ambiente. La composizione dell'aria che costituisce l'ambiente per l'elettrofilatura ha un impatto sul processo. Gas diversi in presenza di campo elettrico si comportano in modo differente.

3. Pressione. In generale, ridurre la pressione dell'ambiente esterno non migliora il processo di *electrospinning*. Quando si lavora a pressioni inferiori alla pressione atmosferica, la soluzione polimerica viene risucchiata verso l'esterno, causando forti instabilità nella fase di avvio del getto. Mano a mano che la pressione cala la soluzione inizia a bollire sulla punta dell'ago. A pressioni molto basse non è possibile condurre il processo, dal momento che le cariche vengono dissipate istantaneamente.

4. Temperatura. L'aumento di temperatura gioca un duplice ruolo: da un lato comporta una maggiore velocità di evaporazione del solvente, dall'altro riduce la viscosità della soluzione polimerica e favorisce la solubilità del polimero nel solvente. Ad alte temperature quindi, le forze coulombiane sono in grado di esercitare sul getto uno *stretching* maggiore, dal momento che la viscosità è più bassa (si ricordi che la viscosità è la resistenza che un fluido offre se sottoposto a una forza). L'*electrospinning* trae quindi beneficio dall'aumento della temperatura. Bisogna fare attenzione però quando si lavora con sostanze biologiche, quali per esempio enzimi e proteine, che sono estremamente fotosensibili.

1.2.4 Modelli teorici

Come già detto precedentemente, Taylor ha introdotto il concetto di voltaggio critico e ne ha determinata la formulazione. Il voltaggio critico è quindi quel valore di voltaggio in corrispondenza del quale, bloccati tutti gli altri parametri, la goccia di soluzione polimerica presente sulla punta dell'ago viene deformata fino a formare un cono (cono di Taylor) e rimane in equilibrio sotto l'azione del campo elettrico e della tensione superficiale. Il voltaggio critico è dato da:

$$V_c^2 = \left(\frac{2L}{h}\right)^2 \left[\ln\left(\frac{2h}{R}\right) - 1.5\right] (0.117\pi RT) \quad (1.7)$$

dove V_c è il volume critico, h è la lunghezza dell'ago, R il diametro interno dell'ago, L la distanza tra punta dell'ago e collettore e T la temperatura.

Si noti come la formula appena riportata non tenga conto né della conducibilità né della viscosità; tuttavia, può servire come riferimento nel caso di soluzioni con viscosità medio basse e poco conduttive.

Nel 1971 Baumgarten osservò che l'aumento della viscosità provoca un aumento del diametro delle fibre, secondo la seguente:

$$d = \eta^{0.5} \quad (1.8)$$

dove d è il diametro delle nanofibre e η è la viscosità della soluzione.

Altri studi (Ramakrishna *et al.*, 2005) riportano metodi quantitativi in grado di valutare le condizioni ottimali perché il processo di *electrospinning* si realizzi, cercando di analizzare i vari aspetti coinvolti, come forma e densità di carica del getto che esce dal capillare. Questi metodi si basano sulle equazioni di conservazione della massa, della quantità di moto e della carica.

1. Conservazione della massa. Si consideri una porzione infinitesima di getto di lunghezza dz ; la massa in essa contenuta risulta essere pari a:

$$m = \rho \pi D^2 (dz) \quad (1.9)$$

dove ρ è la densità della soluzione e D il diametro del getto. Dopo l'intervallo di tempo infinitesimo dt si ha:

$$\rho \pi D^2 v(dt) \big|_z - \rho \pi D^2 v(dt) \big|_{z+dz} = 0 \quad (1.10)$$

dove v è la velocità del liquido. Dalla (1.10) segue la (1.11):

$$\frac{\partial D^2}{\partial t} + \frac{\partial v D^2}{\partial z} = 0 \quad (1.11)$$

2. Conservazione della quantità di moto. Per la quantità di moto si ha:

$$\rho \pi D^2 v^2 (dt)|_z - \rho \pi D^2 v^2 (dt)|_{z+dz} + p \pi D^2 (dt)|_z - p \pi D^2 (dt)|_{z+dz} = 0 \quad (1.12)$$

dove p è la pressione del liquido. Da questa equazione risulta:

$$\frac{\partial v}{\partial t} + v \frac{\partial v}{\partial z} = - \frac{1}{\rho D^2} \frac{\partial p D^2}{\partial z} \quad (1.13)$$

Di seguito si riporta l'equazione di bilancio ricavata da Feng (2002, 2003), più precisa e dettagliata dal momento che tiene conto di un maggior numero di fenomeni e fattori che possono incidere sul comportamento del getto:

$$\frac{d}{dz} (\pi D^2 \rho v) = \pi D^2 \rho g + \frac{d}{dz} [\pi D^2 (-p + \tau_{zz})] + \frac{\gamma}{D} 2\pi D D' + 2\pi D (t_t - t_n D') \quad (1.14)$$

dove g è l'accelerazione di gravità, γ è la tensione superficiale, D' è la distanza tra la superficie del getto e l'asse del getto, t_t e t_n sono le forze di trazione rispettivamente tangenziale e normale alla superficie del getto, dovute al campo elettrico.

3. Conservazione della carica. Feng (2002, 2003) ha proposto la relazione di conservazione della carica:

$$I = \pi D^2 K E + 2\pi D v \sigma \quad (1.15)$$

con I corrente elettrica, K conduttività del liquido, E componente verticale del campo elettrico, σ densità superficiale di carica.

Le forze che agiscono sul getto devono soddisfare la seconda legge di Newton. Reneker *et al.* (2000) suggeriscono un modello che però non tiene conto dell'instabilità del getto:

$$m \frac{d^2 P}{dt^2} = f_C + f_E + f_V + f_S + f_A + f_G \quad (1.16)$$

Di seguito sono riportate le espressioni per le forze che rientrano nell'equazione sopra riportata (1.17-1.22).

Forza di Coulomb:

$$f_c = \frac{e^2}{l^2} \quad (1.17)$$

Forza elettrica:

$$f_e = -\frac{eV}{L} \quad (1.18)$$

Forza viscoelastica:

$$f_v = \frac{d\sigma_v}{dt} = \frac{G}{l} \frac{dl}{dt} - \frac{G}{\eta} \sigma_v \quad (1.19)$$

Tensione superficiale:

$$f_s = \frac{\alpha \pi D^2 k}{\sqrt{(x_i^2 + y_i^2)}} [i|x| \text{sign}(x) + j|y| \text{sign}(y)] \quad (1.20)$$

Forza di attrito con l'aria:

$$f_A = 0.65 \pi D \rho_{aria} v^2 \left(\frac{2vD}{v_{aria}} \right)^{-0.81} \quad (1.21)$$

Forza gravitazionale:

$$f_G = \rho g \pi D^2 \quad (1.22)$$

dove e è la carica elettrica, l la lunghezza del getto rettilineo ideale, V la differenza di potenziale, L la distanza tra la goccia e il collettore, σ_v la tensione viscoelastica, G il modulo elastico, η la viscosità, α il coefficiente della tensione superficiale, k la curvatura del getto, ρ la densità e v la viscosità cinematica.

1.2.5 Possibili strutture delle nanofibre

Variando i parametri dell'*electrospinning* si possono ottenere nanofibre differenti dal punto di vista morfologico. In particolare, diversi studi descrivono la produzione di fibre porose, a nastro, ramificate, elicoidali e cave. A seconda dell'applicazione cui le fibre sono destinate, risulta conveniente scegliere un tipo di nanofibra piuttosto che un altro (Ramakrishna *et al.*, 2005).

Per esempio, quando è necessario disporre di superfici elevate diventano utili nanofibre porose. L'umidità dell'ambiente riveste un ruolo importante per la produzione di fibre porose (si rimanda al paragrafo precedente), ma non è l'unico parametro che entra in gioco: significativi sono infatti anche il tipo di polimero e il solvente impiegati. Durante la fase di evaporazione del solvente la soluzione diventa instabile dal punto di vista

termodinamico e si ha la formazione di due fasi distinte, l'una ricca di polimero, l'altra povera di polimero. La fase ricca solidifica molto in fretta e va a formare la matrice, all'interno della quale si creano i pori, originati dalla fase povera di polimero (la cui solidificazione è più lenta).

Il meccanismo con cui si producono nanofibre a forma di nastro (piatte) è strettamente connesso all'evaporazione del solvente. In particolare, quando il solvente non evapora completamente, le fibre sono ancora umide quando raggiungono il collettore e quindi si appiattiscono per l'impatto (Koombhongse *et al.*, 2001).

Le fibre ramificate si ottengono quando getti secondari più piccoli si sviluppano dal getto principale, oppure quando il getto si rompe in più getti. Questo accade perché durante la fase di stiramento e di evaporazione del solvente la forma e la quantità di carica per unità superficiale presente nel getto vengono modificate; ne consegue che l'equilibrio tra le forze elettriche e la tensione superficiale non è più rispettato e il getto diventa instabile. Questa instabilità porta al diramarsi di uno o più getti più piccoli dal getto principale.

Le fibre elicoidali vengono prodotte a partire dalla miscela di due polimeri differenti, dei quali uno dei due è conduttore. Quando la fibra viene depositata sul collettore, le cariche del polimero conduttore risalgono sulla superficie della fibra: in questo modo si crea uno squilibrio tra le forze elettrostatiche repulsive e le forze viscoelastiche. Quello che accade è che la struttura della fibra viene modificata nel tentativo di ritornare a una situazione di equilibrio tra le forze; si formano in questo modo fibre elicoidali (Kessick e Tepper, 2004).

Fibre cave si possono ottenere sfruttando la tecnica dell'*electrospinning* coassiale. Vengono usati un polimero e un olio minerale. La parte centrale viene rimossa con un bagno in un solvente che sia in grado di sciogliere l'olio ma non il polimero (Sun *et al.*, 2003). Le fibre cave permettono di funzionalizzare la superficie esterna e quella interna in maniera differente: questo rende le nanofibre più efficaci in vista del loro utilizzo, oltre che più flessibili dal punto di vista applicativo, dal momento che il tipo di funzionalizzazione sarà specifica a seconda dell'impiego (Li *et al.*, 2005).

Ancora grazie alla tecnica dell'elettrofilatura coassiale, si possono ottenere fibre con composizione diversa, usando due polimeri differenti, uno sul lato interno (cuore o *core*) e l'altro sul lato esterno (guscio o *shell*). La tecnica coassiale consiste nell'utilizzare due capillari uno dentro l'altro, dentro i quali passano rispettivamente il polimero che farà da guscio e il polimero che farà da cuore. Un'altra tecnica che permette di ottenere fibre di diversa composizione è quella dell'*electrospinning side-by-side*, dove i due capillari vengono posizionati affiancati (Gupta e Wilkes, 2004).

1.2.6 Applicazioni

Per quanto riguarda i campi di applicazione delle nanofibre, si possono identificare quattro grandi aree di interesse: Bioingegneria, Ingegneria Ambientale e Biotecnologie, Energia e Elettronica, e infine Difesa e Sicurezza (Ramakrishna *et al.*, 2005).

1.Bioingegneria. Nel campo della Bioingegneria le nanofibre vengono utilizzate per l'ingegneria tissutale (ricostruzione dei tessuti), la medicazione di ferite, membrane di affinità e rilascio di farmaci.

Nel caso della ricostruzione dei tessuti e della medicazione di ferite, le nanofibre fungono da *scaffold*, che, opportunamente immersi nella coltura cellulare, favoriscono la crescita e la proliferazione delle cellule. Le cellule stesse vengono impiantate all'interno delle matrici di supporto, che vengono successivamente inserite nel corpo del paziente al fine di riparare e ricostruire il tessuto lesionato. La maggior parte dei tessuti presenti nel corpo umano presenta una struttura fibrosa; questo ha permesso di focalizzare l'attenzione su *scaffolds* nanostrutturati, come supporti atti a questo scopo. Diversi studi riportano la produzione di *scaffolds* attraverso l'*electrospinning* per la ricostruzione di tessuti vascolari, cartilagini, nervosi e ossei.

La medicazione di ferite (*wound dressing*) è una terapia che ha lo scopo di riparare la pelle lesionata a causa di ustioni e ferite. L'impiego di membrane di nanofibre in questo settore permette di soddisfare requisiti quali elevata permeazione di gas e protezione da infezioni e disidratazione. L'obiettivo ultimo è quello di riuscire a realizzare una struttura caratterizzata da elevata porosità, oltre che da ottime proprietà di barriera.

Per quanto riguarda il rilascio di farmaci, le nanofibre vengono utilizzate come "veicolo" per portare e rilasciare appunto il farmaco. Per esempio, sono state realizzate membrane di nanofibre polimeriche in cui sono incorporati farmaci. Il principio attivo viene introdotto nella soluzione polimerica e successivamente vengono prodotte le nanofibre con la tecnica di *electrospinning*. E' importante, ai fini di questo tipo di applicazione, studiare e monitorare la velocità di rilascio del farmaco da parte delle membrane, e di conseguenza il tempo di rilascio. La velocità di rilascio dipende da diversi fattori, fra cui il quantitativo totale di principio attivo presente, il diametro delle fibre e la distribuzione del principio attivo all'interno delle stesse nanofibre. A seconda delle necessità terapeutiche quindi si può giocare con questi parametri per ottenere un prodotto con le caratteristiche desiderate.

Le membrane di affinità (*affinity membranes*) hanno la funzione di separare le molecole bersaglio usando ligandi legati chimicamente alla superficie delle nanofibre. La separazione si basa sulla selettività delle membrane e della loro capacità di intrappolare determinate molecole, specifiche a seconda dei ligandi presenti sulla superficie delle membrane stesse. Queste membrane, poste a confronto con le tradizionali colonne di

filtrazione, presentano un'efficienza di separazione assai maggiore, grazie all'elevata area superficiale che le fibre stesse offrono.

2. Ingegneria ambientale e Biotecnologie. In riferimento a questa categoria, le nanofibre si rivelano essere ottime per la produzione di membrane per filtrazione e per la neutralizzazione di batteri (membrane antibatteriche).

La filtrazione consente di purificare l'aria sia da particelle solide, quali virus, polveri di varie origini, etc., sia da particelle liquide, quali smog, umidità, solventi chimici e altri. Si tratta in entrambi i casi di particelle molto piccole; pertanto, per filtrare particelle ultrafini, liquide o solide che siano, è necessario disporre di una struttura porosa caratterizzata da pori molto piccoli o da uno spessore significativo. Le perdite di carico per un gas che attraversa un mezzo di questi tipo sono piuttosto elevate; il gas deve essere quindi mosso da un'elevata pressione. Risulta auspicabile, sulla base di queste considerazioni, riuscire a realizzare mezzi filtranti con basse perdite di carico; ed è proprio qui che entrano in gioco le nanofibre. Membrane di nanofibre presentano infatti elevata efficienza di filtrazione, pur mantenendo elevata la permeabilità ai gas e quindi basse perdite di carico.

Se la superficie delle nanofibre viene chimicamente modificata con sostanze in grado di uccidere batteri, ecco che questi filtri diventano utili anche come filtri antibatterici.

Inserendo all'interno delle nanofibre particelle di catalizzatore, le membrane di nanofibre possono essere anche utilizzate nell'ambito della fotocatalisi. Inoltre, sempre a questo scopo, si possono realizzare membrane puramente ceramiche. Il processo di fotocatalisi verrà dettagliatamente trattato nel Capitolo 2 del presente lavoro.

3. Energia e Elettronica. Come è ben noto, grandi sforzi sono stati dati nella ricerca nel campo dell'energia pulita e nelle energie rinnovabili. Si pensi per esempio ai generatori eolici e solari, alla batteria a idrogeno e alle batterie polimeriche. Studi recenti si sono rivolti a creare delle batterie costituite da membrane di nanofibre polimeriche come una nuova tipologia di generazione di energia. Le nanofibre diventano utili a questo scopo dal momento che godono di una struttura porosa dovuta alla rete di fibre stesse e di un'elevata area specifica (poco ingombro per elevate superfici disponibili). Pertanto diversi studiosi hanno lavorato alla progettazione e realizzazione di batterie a polimeri usando nanofibre di polimeri conduttori.

4 Difesa e sicurezza. Nel settore della difesa e sicurezza le nanofibre trovano impiego nell'abbigliamento protettivo per agenti chimici e biologici e nei sensori (biosensori, sensori chimici, sensori ottici e sensori di gas). In questi anni, si sente spesso parlare di mezzi di distruzione di massa e attacchi terroristici connessi all'uso di sostanze tossiche. Diverse ricerche sono quindi state effettuate nel campo dell'abbigliamento protettivo. Le nanofibre diventano parte di un tessuto filtrante, in grado di intrappolare sostanze e particelle che possono essere dannose per l'organismo umano. A titolo di esempio si citano mascherine con filtri per il gas nervino.

La seconda applicazione nel campo della difesa e della sicurezza è quella relativa ai sensori. I sensori sono dei dispositivi in grado di trasformare risposte fisiche o chimiche in segnali elettrici. Sensori caratterizzati da un'elevata sensibilità si possono produrre a partire da nanofibre con un'elevata area specifica. Il principio su cui si basano questi sensori è quello di sfruttare la reazione chimica o fisica tra la sostanza da rilevare e quella in grado di rilevarla. Successivamente, il sensore converte il risultato del fenomeno fisico o chimico che si verifica in un *output* di natura elettrica; da questo si risale infine a una misura quantitativa della sostanza che si desidera rilevare.

1.3 L'*electrospraying*

Il processo di *electrospraying* è per molti aspetti simile all'elettrofilatura, poiché anch'esso si basa sull'utilizzo di un potenziale applicato al fine di generare un getto elettricamente carico. La differenza sostanziale consiste nel fatto che, mentre nell'*electrospinning* il getto viene stirato generando sottili fibre sul collettore, nell'*electrospraying* si ha l'atomizzazione del getto liquido della soluzione/sospensione trattata. Il vantaggio di tale processo è che le gocce dello spray possono essere estremamente piccole, anche dell'ordine dei nanometri. La loro dimensione dipende direttamente dal voltaggio e dalle forze elettriche che si applicano allo spray. Più precisamente il meccanismo di funzionamento dell'*electrospraying* prevede, a seguito dell'induzione di carica impartita da un generatore di tensione, l'emissione di un getto liquido da un orifizio nel momento in cui la repulsione tra le cariche sovrasta la tensione superficiale. L'evaporazione del solvente comporta poi la riduzione delle dimensioni delle gocce e la loro ulteriore frammentazione. Tali fasi sono illustrate in Figura 1.5. La transizione "*spray-spin*", e quindi la formazione gocce piuttosto che di fibre, dipende dalla presenza e dall'intensità delle forze viscoelastiche, nonché dalla tensione superficiale e dalla conducibilità elettrica delle soluzioni trattate.

L'attrezzatura richiesta dal processo di *electrospraying* è praticamente la medesima dell'*electrospinning*. L'apparato strumentale è infatti composto da: una siringa (non più contenente una soluzione polimerica, ma la sospensione da atomizzare), una pompa volumetrica, un elettrodo in contatto con la sospensione, un generatore di alta tensione collegato all'elettrodo e un collettore, collegato a terra, per la raccolta delle nanoparticelle. Tuttavia esistono svariate configurazioni di processo in letteratura. Tra queste risultano particolarmente interessanti le due configurazioni mostrate in Figura 1.6, che si differenziano l'una dall'altra a seconda dell'impiego o meno di un elettrodo aggiuntivo. L'elettrodo aggiuntivo è una soluzione impiegata per ottenere uno spray più ampio, uniforme e meno instabile. A ridosso dell'anello infatti la componente orizzontale del vettore campo elettrico è maggiore di quella verticale e ciò comporta una deposizione più

ampia ed uniforme. Inoltre l'elettrodo aggiuntivo serve ad incrementare l'intensità del campo elettrico che, viceversa, diminuirebbe anche a distanze molto brevi tra l'elettrodo di induzione ed il collettore. Adottando questa configurazione vi è però uno svantaggio che deriva dalla parziale perdita di aerosol sull'anello che, essendo a potenziale zero, rappresenta una superficie di deposizione delle gocce elettrificate uscenti dall'orifizio.

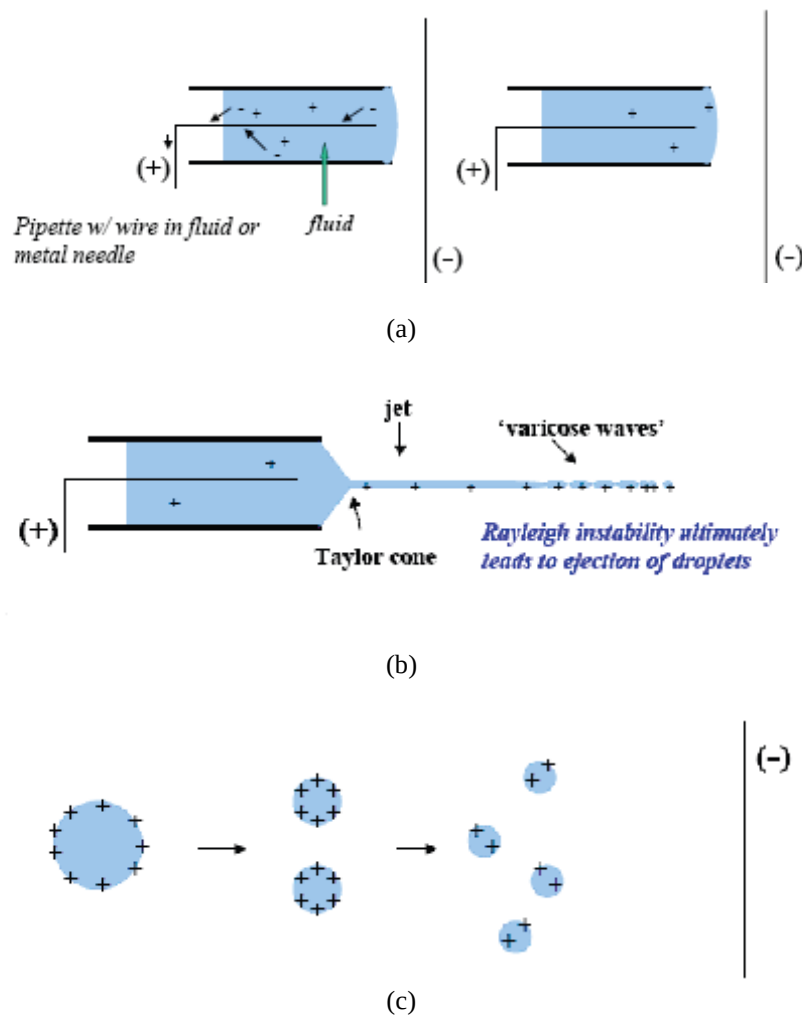


Figura 1.5. Fasi del processo di *electrospraying*. (a) induzione della carica elettrica, (b) formazione del getto liquido, (c) frammentazione delle gocce

Per quanto riguarda i parametri che governano il processo di *electrospraying* si rimanda al Paragrafo 1.2.2. Essi infatti sono gli stessi dell'*electrospinning*, con la differenza che, ad esempio, i parametri che nell'elettrofilatura causano un maggior *stretching* sulle fibre, in questo caso produrranno una maggior frammentazione e un'uniformità di distribuzione migliore delle particelle.

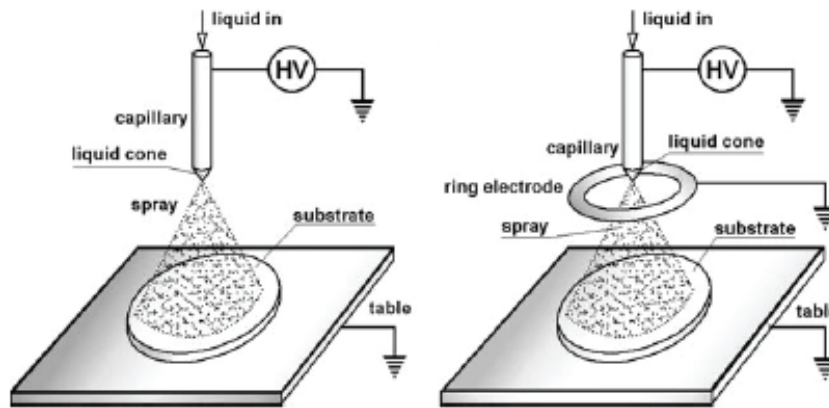


Figura 1.6. Due configurazioni differenti del processo di *electrospraying*: senza elettrodo aggiuntivo (a sinistra) e con elettrodo aggiuntivo (a destra)

Per ciò che riguarda invece i campi di applicazione dell'*electrospraying*, data la sua elevata efficienza di deposizione, questa tecnica può trovare spazio in numerosi processi. Per esempio, si utilizza molto per la produzione dei moderni materiali destinati alla nanotecnologia, alla microelettronica e alla micromeccanica. In questo lavoro di tesi il processo di *electrospraying* invece verrà utilizzato come metodo di deposizione delle nanoparticelle di catalizzatore sopra un substrato di nanofibre polimeriche.

Capitolo 2

Rimozione dei VOCs tramite fotocatalisi

In questo capitolo viene descritta la fotocatalisi come metodo di degradazione dei composti organici volatili (*volatile organic compounds*, VOCs). Dopo un'introduzione sulla qualità dell'aria interna (IAQ) e sull'inquinamento indoor, sulle principali cause che lo determinano, sulle conseguenze che esso può avere sulla salute umana e sui VOCs (il metanolo in particolare), verranno discussi i principali metodi di rimozione e abbattimento dei VOC, ponendo l'accento sulla degradazione fotocatalitica.

2.1 Indoor Air Quality (IAQ)

Per qualità dell'aria interna si intende la qualità dell'aria all'interno e nelle vicinanze di edifici e strutture. Si fa riferimento agli ambienti *indoor*, intesi come spazi chiusi e confinati, non di tipo industriale (per i quali è prevista una normativa specifica); si intendono quindi abitazioni, ambienti di lavoro, scuole, spazi commerciali (negozi), ambienti per attività culturali e sportive, mezzi di trasporto (cabine degli aerei e delle automobili, autobus, treni), etc. Per lo stile di vita che una persona comune conduce, all'interno di questi spazi si trascorre la gran parte del tempo. È quindi di fondamentale importanza che l'aria presente in questi ambienti sia "pulita". Con questi presupposti, si capisce quindi come l'*indoor air quality* sia un argomento di notevole importanza, oltre che di interesse attuale.

L'inquinamento indoor è dovuto al rilascio di gas o particelle da parte di beni e oggetti d'uso comune. Il livello di inquinanti presenti è influenzato dalla presenza o meno di sistemi di ventilazione, in grado di diluire gli inquinanti introducendo aria dall'esterno, oltre che dalle condizioni di temperatura e umidità dell'ambiente stesso.

Tra le fonti di inquinamento indoor rientrano combustibili quali petrolio, gas naturale, legna e carbone, prodotti del tabacco e fumo passivo, materiali da costruzione, mobili, prodotti per la pulizia della casa e per la cura personale, asbesto (utilizzato fino agli anni '80 per materiali per l'edilizia e per la coibentazione degli edifici) e fonti esterne, quali ad esempio pesticidi, diserbanti e radon. L'importanza relativa di una fonte dipende da quanto pericoloso è l'inquinante che rilascia e dall'entità dell'emissione. Il rilascio di inquinante può essere continuo o intermittente, a seconda della fonte; per esempio, emissioni causate da mobili e materiali da costruzione sono continue, mentre emissioni

derivanti dall'uso di detergenti o detersivi, vernici e altri prodotti usati per svolgere determinate attività (manutenzione e pulizia, cura personale, etc.) sono circoscritte al momento dell'uso. Tuttavia, nel caso di rilascio intermittente, livelli elevati dell'inquinante emesso possono persistere nell'ambiente anche per un arco temporale molto elevato.

Gli effetti che l'inquinamento indoor può avere sulla salute umana si distinguono in effetti immediati ed effetti a lungo termine, in base al momento della loro manifestazione.

Gli effetti immediati si possono manifestare dopo ripetute esposizioni, ma anche dopo solo una esposizione all'inquinante. Generalmente si tratta di irritazioni agli occhi, al naso e alla gola, mal di testa, vertigini e capogiri, senso di affaticamento e fiacchezza¹. Questi sintomi rientrano nella cosiddetta *sick building syndrome* (SBS), termine usato appunto per descrivere situazioni in cui le persone, che occupano un ambiente indoor, accusano malessere e fastidi, apparentemente legati al tempo trascorso all'interno dell'ambiente stesso, e che non possono essere identificati con nessuna particolare patologia. I sintomi della SBS sono un senso di malessere e disagio e in particolare mal di testa, nausea, vertigini, fiacchezza, difficoltà nel concentrarsi, irritazioni a occhi, naso o gola, tosse secca, pelle secca o pruriginosa. La causa di tali sintomi è sconosciuta; gli occupanti ricevono sollievo e quindi si sentono meglio non appena lasciano l'ambiente in cui si trovano. La sindrome SBS deriva da una concorrenza di cause: la presenza di inquinanti indoor, la presenza di inquinanti outdoor, scarsa ventilazione degli ambienti, batteri, muffe, virus e pollini presenti nell'ambiente e fattori quali umidità e temperatura.

Altri effetti si possono manifestare anche anni dopo che si è verificata l'esposizione oppure solo dopo esposizioni ripetute o lunghe. Fra questi rientrano cardiopatie, malattie dell'apparato respiratorio e cancro. Le conseguenze possono essere anche fatali.

Nonostante siano state condotte molte ricerche sull'inquinamento indoor, resta ancora da capire come concentrazione di inquinante e durata dell'esposizione possano determinare l'insorgere di un determinato problema. A tutto ciò bisogna anche aggiungere che ogni persona reagisce in modo differente e totalmente soggettivo all'esposizione. Inoltre, ulteriori ricerche sono necessarie per meglio comprendere quali effetti siano causati da esposizioni alle concentrazioni di inquinanti mediamente presenti negli ambienti indoor, e quali siano invece da attribuire a esposizioni brevi in termini di durata, ma caratterizzate da concentrazioni più elevate di inquinante.

Alla luce di quanto appena illustrato, risulta evidente come la qualità dell'aria sia una tematica fondamentale: è quindi necessario adottare comportamenti e strategie che permettano di migliorare la qualità dell'aria negli ambienti indoor. Questo è possibile principalmente in tre modi: controllando la fonte dell'inquinante (cosa molto difficile da realizzare), mantenendo una buona ventilazione negli ambienti (cosa necessaria ma non

¹ Si noti come i sintomi legati alla SBS siano molto simili a quelli dell'influenza. Si capisce quindi come sia difficile diagnosticare la sindrome e determinarne la causa.

sufficiente), pulizia dell'aria, ovvero rimozione degli inquinanti. In tal senso, molti studi sono stati condotti, ma prima di parlare di questo si vuole introdurre una classe molto importante di inquinanti, sia in termini di percentuali presenti, sia in termini di rischi ad essi correlati: si tratta dei composti organici volatili (*Volatile Organic Compounds*, VOCs), descritta nel paragrafo che segue.

2.2 I Composti Organici Volatili (VOCs)

L'EPA (*Environmental Protection Agency*, US) definisce i composti organici volatili come tutti i composti organici del carbonio che partecipano alle reazioni fotochimiche che si verificano in atmosfera, eccetto quelli per cui l'EPA ha valutato reattività fotochimica bassa e quindi trascurabile. I composti organici volatili quindi sono composti organici la cui composizione è tale da permettere loro di evaporare in condizioni normali di temperatura e pressione indoor.

Secondo invece la definizione dell'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS), per composti organici volatili (VOCs) si intendono tutti i composti organici con punto di ebollizione nel range 50-260°C, ad esclusione dei pesticidi. La volatilità di un composto è infatti tanto più elevata quanto più basso è il suo punto di ebollizione e pertanto può essere stimata in funzione della sua temperatura di ebollizione. L'Organizzazione Mondiale della Sanità ha suddiviso quindi i composti organici in base al loro punto di ebollizione, come riportato in Tabella 2.1.

Tabella 2.1. *Classificazione dei composti organici volatili secondo l'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS)*

Descrizione composti	Sigla	Range punto di ebollizione [°C]	Esempi di composti
Composti organici molto volatili	VVOC	da < 0 a 50-100	Propano, butano, clorometano
Composti organici volatili	VOC	da 50-100 a 240-260	Formaldeide, acetone, toluene, metanolo
Composti organici semivolatili	SVOC	da 240-260 a 380-400	Pesticidi

L'esposizione ai VOCs può avere effetti sulla salute; la natura e l'entità degli effetti dipendono dal composto organico volatile con cui si entra in contatto, dalla concentrazione e dal livello del contaminante e dalla durata dell'esposizione. A seconda della sostanza si possono avere effetti più o meno tossici. Per alcuni VOCs gli effetti sulla salute sono sconosciuti.

In Tabella 2.2 sono riportate le principali classi di composti organici volatili che si possono distinguere nell'ambito dell'inquinamento indoor, con le relative fonti di emissione (Cheng e Brown, 2003).

Tabella 2.2. *Composti organici volatili: classi e principali fonti di emissioni*

Classe di VOC	Possibili fonti di emissione
Idrocarburi alifatici e ciclici	1, 2, 4, 5, 7, 9-11
Idrocarburi aromatici	1-7, 9, 11, 12
Aldeidi	1-12
Terpeni	1-4, 7-10
Alcoli	1-9, 11
Esteri	1, 2, 4, 7-9
Alocarburi	1, 2, 7, 11
Chetoni	1-4, 6-12
Alcheni	2, 7
Acidi organici	2, 3, 7-9, 11
Eteri	9
Altri	1, 2, 4, 7, 11

1: Edifici vecchi; 2: Edifici nuovi e restaurati; 3: Scuole; 4: Interni di macchine; 5: Tappeti e moquettes; 6: Pavimenti; 7: Mobilio in legno; 8: Legno massiccio; 9: Vernici; 10: Detergenti; 11: Forni elettrici; 12: Attrezzatura da ufficio.

In Tabella 2.3 (Namiesnik *et al.*, 1992) e Tabella 2.4 (Brown *et al.*, 1994) invece sono riassunte rispettivamente le specifiche fonti e le più rilevanti velocità di emissione.

Tabella 2.3. *Specifiche fonti di emissione responsabili dell'inquinamento indoor*

Composto	Fonte
Formaldeide	Schiume isolanti, prodotti in legno pressato
Idrocarburi alifatici	Vernici, adesivi, benzina, prodotti di combustione
Idrocarburi aromatici	Vernici, adesivi, benzina, combustibili
Terpeni	Deodoranti profumati, cere e lucidanti, tessuti, ammorbidenti per tessuti, sigarette, bevande
Eteri	Vernici, resine, lacche, coloranti, saponi, cosmetici
Esteri	Plastiche, resine, essenze, profumi
Alcoli	Aerosol, detersivi per vetri, vernici, cosmetici, adesivi, diluenti per vernici
Chetoni	Lacche, vernici, adesivi

Tabella 2.4. Fonti di emissione e rispettive velocità di rilascio.

Sorgente	Velocità di rilascio [$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$]
<u>Prodotti per la manutenzione della casa</u>	
Detergenti a base di solventi	Fino a 2.6×10^8
Cere	1.0×10^6 - 9.4×10^7
Deodoranti per ambienti	1.3×10^6 – 3.7×10^6
Detersivi/Disinfettanti	1.7×10^4 – 1.1×10^6
<u>Prodotti da costruzione</u>	
Adesivi a base di solventi	5.1×10^6 – 1.7×10^7
Adesivi a base di acqua	$< 10^4$ – 2.1×10^6
Collanti	2.1×10^3 (EVA); 2.7×10^5 (PVA)
Sigillanti	300 – 7.2×10^4
Vernici per pavimenti	830 – 4.7×10^3

Sulla base di queste considerazioni, risulta chiaro come siano di attuale interesse lo studio della degradazione di questi composti, lo sviluppo di nuovi metodi di abbattimento e il perfezionamento e l'approfondimento dei metodi già in uso.

Ai fini di questo lavoro, nel paragrafo seguente vengono descritte nel dettaglio le caratteristiche del metanolo.

2.2.1 Il metanolo

Il metanolo in virtù delle sue caratteristiche chimico-fisiche (Tabella 2.5), in particolare del suo punto di ebollizione, rientra nella categoria dei composti organici volatili.

Tabella 2.5. Proprietà chimico-fisiche del metanolo

Proprietà/Caratteristica	Dato
Formula	CH_3OH
Peso molecolare	32.04 g/mol
Temperatura di ebollizione	64.7°C (P = 1atm)

Nell'ambiente indoor possono essere presenti diverse fonti di emissione di metanolo, quali specialmente: sverniciatori, vernici spray (*aerosol paints*) e pitture.

Il metanolo (frasi di rischio: R11, R23/24/25 e R39), oltre che per ingestione e per contatto con la pelle, è tossico per inalazione. La tossicità da metanolo può essere acuta o cronica. La tossicità acuta, la quale si riferisce agli effetti di una singola dose o di più dosi ravvicinate nel tempo, consiste in disturbi della vista (la vittima accusa vista annebbiata e

offuscata), che possono portare anche alla cecità; possono manifestarsi inoltre problemi a livello neurologico, quali disfunzioni motorie permanenti. La tossicità cronica si verifica viceversa quando l'organismo è esposto a piccole dosi ripetute nel tempo, le quali prese singolarmente non comporterebbero alcun effetto. È l'accumulo della sostanza all'interno dell'organismo che determina la dose tossica. Gli effetti associati alla tossicità cronica del metanolo sono: emicrania, stordimento e capogiri, insonnia, nausea, disturbi gastrici, congiuntiviti, disturbi della vista e cecità. La *California Environmental Protection Agency* (CalEPA), studiando gli effetti dell'inalazione di metanolo sullo sviluppo dei topi, ha calcolato un valore di riferimento per l'esposizione cronica pari a 10mg/m^3 ; questo valore corrisponde al livello di metanolo in corrispondenza del quale o al di sotto del quale generalmente non si manifestano effetti collaterali.

Per quanto riguarda gli effetti sulla riproduzione e sullo sviluppo negli umani in seguito a inalazione di metanolo, non vi sono al momento studi significativi al riguardo. Tuttavia, è dimostrato che nel caso dei ratti l'inalazione di metanolo porta a malformazioni degli apparati scheletrico e cardiocircolatorio, e del sistema nervoso centrale; nel caso dei topi si registrano invece malformazioni scheletriche e disfunzioni del sistema nervoso centrale.

Infine, non è disponibile nessuna informazione riguardante i possibili effetti cancerogeni, né per gli umani né per gli animali. Il metanolo non è classificato come sostanza cancerogena.

In Tabella 2.6 si riportano i valori limite dei principali parametri di tossicità e sicurezza per il metanolo. A tal proposito si ricorda che per TLV-TWA (*threshold limit value time-weighted average*) si intende il valore massimo consentito per un'esposizione prolungata (8 ore al giorno e/o 40 ore a settimana) e per TLV-STEL (*threshold limit value short-term exposure limit*) il valore massimo consentito per esposizioni brevi (non oltre 15 minuti) e occasionali (non oltre 4 esposizioni nell'arco della giornata), intervallate da almeno un'ora di distanza l'una dall'altra. Infine, con LC50 (concentrazione letale media) si intende la concentrazione di una sostanza, valutata statisticamente, che si prevede causi la morte (durante l'esposizione o entro un determinato tempo consecutivo all'esposizione) del 50% degli animali esposti per un determinato periodo di tempo.

Tabella 2.6. Parametri di sicurezza e tossicità per il metanolo.

Parametro	Valore [ppm]
TLV-TWA	200
TLV-STEL	250
LC50 (inalazione ratto)	64000 (4h)

Una volta emesso in atmosfera, il metanolo persiste in fase vapore con un tempo di dimezzamento pari a 17,8 giorni. Dalla reazione con i radicali idrossilici (presenti in

atmosfera in seguito a reazioni fotochimiche) si può produrre formaldeide, sostanza che rientra nella categoria dei composti organici volatili, della quale si sospetta la cancerogenicità, al momento non ancora accertata. Si capisce quindi come la rimozione del metanolo dall'aria sia importante non solo per gli effetti che esso stesso può dare, ma anche per ridurre la possibile formazione di formaldeide.

2.3 Tecniche per la rimozione dei VOCs

Nel paragrafo precedente si è visto come il tema della qualità dell'aria degli ambienti indoor sia di attuale interesse e di fondamentale importanza, a maggior ragione se si considera come lo stile di vita è cambiato negli ultimi decenni.

Essendo i composti organici volatili appartenenti alla categoria degli inquinanti indoor, sono state sviluppate diverse tecniche mirate alla loro rimozione dall'aria e la fotocatalisi fa parte di queste. Vengono pertanto presentate di seguito le diverse tecniche esistenti (<http://faculty.washington.edu/tlarson/Cee493/Notes/VOC%20Controls.pdf>), mentre alla fotocatalisi, essendo oggetto di questo lavoro, verrà dedicato il paragrafo successivo (§2.4).

2.3.1 Incenerimento

Questa tecnica consiste nel bruciare i composti organici volatili. In questo modo l'inquinante viene ossidato a anidride carbonica e acqua (prodotti dell'ossidazione completa). Questa tecnica permette di raggiungere efficienze di abbattimento superiori al 95%. L'efficienza dipende da diversi parametri, fra cui in particolare tempo di residenza, temperatura e turbolenza. Si distingue tra incenerimento termico e incenerimento catalitico. L'incenerimento termico ricopre un ampio campo di applicazioni. I principali parametri ad essa associati sono: temperatura, tempo di residenza e turbolenza all'interno della camera di combustione. Tenzionalmente le condizioni operative prevedono: concentrazioni di inquinante inferiori al 50% del LEL (*Lower Explosive Level*), temperature tra 870°C e 1200°C (a seconda del composto da rimuovere) e tempi di residenza compresi tra 0,75s e 2s (sempre a seconda del composto da trattare). L'efficienza di abbattimento varia dal 95% al 99%.

Rispetto al caso precedente, l'incenerimento catalitico avviene in presenza di catalizzatore. In questo caso le condizioni operative sono tendenzialmente: concentrazioni di inquinante inferiori al 25% del LEL, temperature comprese tra 315°C e 540-650°C e velocità spaziali comprese tra 10000 (metalli alcalini) e 40000 (metalli nobili) h⁻¹ (dove per velocità spaziale si intende la velocità di attraversamento del catalizzatore e viene calcolata come rapporto tra velocità del gas e altezza del letto catalitico). La temperatura di esercizio varia a seconda del composto da trattare; la velocità spaziale è determinata invece dal tipo di catalizzatore impiegato. In genere come catalizzatori vengono usati ossidi di metalli nobili

quali platino e palladio, ma anche ossidi di metalli alcalini quali vanadio, titanio o manganese.

2.3.2 Adsorbimento

Nei processi di adsorbimento l'inquinante allo stato gassoso viene rimosso dalla corrente gassosa per trasferimento dello stesso sulla superficie di un materiale solido con proprietà adsorbenti. Generalmente vengono utilizzati i carboni attivi, ma possono essere impiegati anche gel di silice, setacci molecolari, polimeri e alluminio attivato. L'efficienza di abbattimento è elevata: un sistema a carboni attivi opportunamente progettato è in grado di raggiungere efficienze del 95-98%. L'adsorbimento può essere chimico o fisico. L'adsorbimento chimico è poco usato, causa la difficile rigenerazione del materiale adsorbente. Nell'adsorbimento fisico le molecole di inquinante interagiscono con il materiale adsorbente tramite forze elettrostatiche secondarie, rimanendovi debolmente intrappolate; proprio per questo, la rigenerazione del materiale è facile. La capacità del materiale adsorbente di trattenere il composto da rimuovere è funzione di diversi parametri, quali: temperatura, pressione, concentrazione e peso molecolare di contaminante, umidità e presenza di eventuali particelle nella corrente gassosa (possono ostruire i siti di adsorbimento).

2.3.3 Condensazione

Se una corrente gassosa ricca di vapore viene raffreddata, l'agitazione molecolare cala, le molecole rallentano ed entrano maggiormente in contatto tra loro. Tra esse si instaurano quindi forze intermolecolari elettrostatiche, che ne causano la condensazione. La temperatura in corrispondenza della quale accade questo è detta temperatura di rugiada. Abbassando ulteriormente la temperatura, la tensione di vapore dell'inquinante cala; al diminuire della tensione di vapore, diminuisce parallelamente la concentrazione di inquinante in fase vapore. La tecnica della condensazione in genere raggiunge efficienze superiori al 90%. All'interno della condensazione si possono distinguere tre diverse tipologie: condensazione convenzionale, refrigerazione e condensazione criogenica.

Per la condensazione convenzionale vengono usate aria o acqua al fine di abbassare la temperatura fino a 4°C. Utilizzando fluidi refrigeranti si può arrivare circa fino -18°C. I condensatori possono essere a contatto diretto (corrente gassosa e fluido freddo entrano in contatto diretto tra loro, senza l'interposizione di nessuna superficie) o a superficie (il raffreddamento avviene per scambio di calore attraverso una superficie che separa corrente gassosa e fluido refrigerante).

Nel caso della refrigerazione invece vengono usati fluidi refrigeranti compressi e si raggiungono temperature fino a -100°C circa, mentre per la condensazione criogenica si

utilizzano gas allo stato liquido, quali per esempio azoto e anidride carbonica, per ottenere temperature fino a -195°C .

2.3.4 Biofiltrazione

In questa tecnica, la corrente gassosa inquinata, in cui sono presenti composti organici volatili, viene fatta passare attraverso un biofiltro, ovvero una matrice di natura biologica, in grado di adsorbire e digerire concentrazioni variabili di composti organici volatili, convertendoli in anidride carbonica e acqua. In questa matrice vive una popolazione di funghi o batteri, per la quale il contaminante rappresenta il cibo. L'aria inquinata da VOCs passa quindi attraverso il biofiltro, l'inquinante viene trattenuto e avviene la digestione da parte dei batteri; all'atmosfera vengono restituite anidride carbonica e acqua. Si distinguono biofiltri convenzionali e biofiltri ingegnerizzati, questi ultimi dotati di un'area superficiale di gran lunga maggiore.

2.4 La fotocatalisi eterogenea

La fotocatalisi eterogenea ha trovato nel corso degli anni numerosissime applicazioni. Recentemente, data la necessità sempre maggiore di rimuovere inquinanti da mezzi gassosi o liquidi, si è pensato di applicare la fotocatalisi ai processi di depurazione e di trattamento di sistemi inquinati. Ecco quindi come la fotocatalisi entra a far parte della categoria dei processi di ossidazione avanzata (*Advanced Oxidation Processes*). Questi processi si basano sulla produzione di radicali ossidrilici ($\text{HO}\cdot$), specie chimiche altamente ossidanti (hanno potere ossidante molto elevato), caratterizzate da elevata reattività e forte instabilità, e per questo di vita molto breve. I radicali ossidrilici sono in grado di reagire con diversi composti organici e portarli a completa mineralizzazione, con conseguente formazione di anidride carbonica e acqua. In sintesi quindi le sostanze inquinanti vengono trasformate in sostanze non pericolose né per l'ambiente né per l'uomo. L'enorme vantaggio, che i processi di ossidazione avanzata offrono, è la distruzione dell'inquinante, al contrario di quanto avviene in altre tecniche più convenzionali (quali adsorbimento o condensazione), in cui la sostanza contaminante viene solamente trasferita da una fase ad un'altra (in questo modo il problema, ovvero la presenza dell'inquinante, non viene eliminato alla radice, ma viene piuttosto spostato su qualcos'altro).

Sulla base di questi presupposti, risulta chiaro come la fotocatalisi possa essere applicata alla degradazione dei composti organici volatili. La degradazione fotocatalitica di VOCs è stata ampiamente studiata; nell'articolo di Wang *et al.* (2007) viene presentata una panoramica dei numerosi lavori che sono stati fatti al riguardo. Sono stati condotti studi relativi alla degradazione di diverse sostanze (benzene, formaldeide, acetone, acetaldeide, xileni, etc.) e in diverse condizioni di umidità, concentrazione iniziale di inquinante,

presenza di altri composti nella corrente inquinata, etc. Nella gran parte dei casi, la fotocatalisi viene condotta in presenza di radiazioni UV, dal momento che i catalizzatori assorbono in questo intervallo di lunghezze d'onda. Lavori più recenti tuttavia, sono riusciti a operare con la luce solare e quindi nel *range* del visibile. Questo è possibile andando a modificare i catalizzatori con ioni metallici o ossidi metallici, allo scopo di spostare la loro banda di assorbimento nel campo del visibile (catalizzatori dopati). Riuscire a fare questo significherebbe semplificare notevolmente il processo di fotocatalisi e renderlo maggiormente appetibile per applicazioni reali. Lo studio di Anpo e Takeuchi (2003) riassume quanto fatto in questo senso.

2.4.1 Principi base della fotocatalisi eterogenea

In questo paragrafo vengono descritte le basi su cui si fonda la fotocatalisi eterogenea. La fotocatalisi eterogenea, così detta perché la fase del catalizzatore è diversa da quella dei reagenti e del mezzo di reazione, si fonda su alcuni principi fondamentali. In Figura 2.1 è riportato schematicamente il processo di fotocatalisi eterogenea, così come avviene su di una particella di semiconduttore esposta a radiazione luminosa.

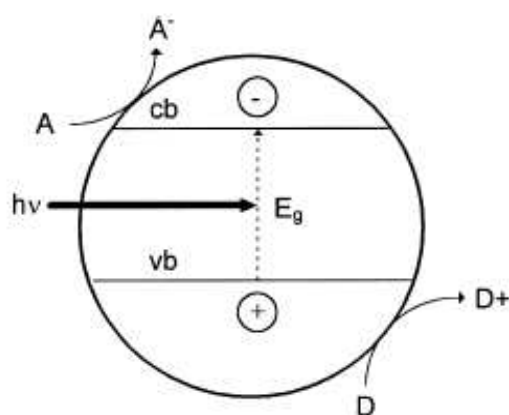


Figura 2.1 Rappresentazione schematica della fotocatalisi eterogenea su di una particella di semiconduttore esposta alla luce. A è la specie accettore adsorbita; D è la specie donatore adsorbita; vb e cb sono rispettivamente le bande di valenza e di conduzione, $h\nu$ indica l'energia proveniente dalla radiazione luminosa e E_g l'energia che permette agli elettroni di essere promossi alla banda di conduzione

Innanzitutto il catalizzatore è costituito da un semiconduttore (SC); un semiconduttore è caratterizzato da una struttura elettronica a bande di energia, in cui la banda più alta occupata, detta banda di valenza, e la banda più bassa non occupata, detta banda di conduzione, sono separate da una banda cosiddetta proibita (*band gap*), ovvero una regione di energie proibite (non accessibili agli elettroni). In presenza di una fonte luminosa, vengono emessi fotoni. Quando un fotone di energia uguale o maggiore del *band gap* viene

assorbito da una particella di semiconduttore, un elettrone della banda di valenza (VB) riceve l'energia sufficiente per essere promosso alla banda di conduzione (CB). Al contempo, si crea una lacuna h^+ nella banda di valenza. A questo punto, si possono presentare due possibili casi: o l'elettrone promosso alla banda di conduzione (e_{cb}^-) e la lacuna rimasta nella banda di valenza (h_{vb}^+) si ricombinano velocemente sulla superficie o nel *bulk* della particella dissipando calore e ripristinando la situazione di partenza, oppure possono rimanere bloccate nei nuovi stati e lì possono reagire con le specie (donatori e accettori) adsorbite o vicine alla superficie della particella. Nel secondo caso, si hanno reazioni di ossidoriduzione anodiche e catodiche. Il livello di energia più basso della banda di conduzione è il potenziale di riduzione dei fotoelettroni; l'energia più alta della banda di valenza corrisponde invece alla capacità di ossidare delle foto lacune. Questi rispecchiano quindi la capacità del sistema di promuovere reazioni di riduzione e reazioni di ossidazione. Definito il potenziale di banda piatta (V_{fb}) come l'energia di entrambi i portatori di carica (elettroni e lacune), le molecole adsorbite possono essere ridotte dagli elettroni della banda di conduzione se caratterizzate da potenziale di ossidoriduzione più positivo del valore di potenziale di banda piatta della banda di conduzione; allo stesso modo, le specie adsorbite possono essere ossidate dalle lacune della banda di valenza se caratterizzate da potenziale di ossidoriduzione più negativo del potenziale di banda piatta della banda di valenza (Litter, 1999).

Il primo *step* della fotocatalisi eterogenea è l'adsorbimento delle specie reagenti sulla superfici del catalizzatore semiconduttore: una volta che le specie reagenti sono state adsorbite la reazione può compiersi.

2.4.2 Ossidazione fotocatalitica

Si è detto come una delle maggiori applicazioni della fotocatalisi sia l'ossidazione fotocatalitica (*Photo Catalytic Oxidation*, PCO) di contaminanti. In Figura 2.2 si riporta una schematizzazione di quanto avviene in questo processo. Il primo *step* consiste nella formazione di coppie elettroni-lacune nel semiconduttore (catalizzatore), la qual cosa richiede che venga fornita un'energia maggiore del *band gap* (banda proibita) tra banda di valenza (VB) e banda di conduzione (CB). Quando l'energia somministrata (ovvero i fotoni) supera il *band gap*, all'interno del semiconduttore si creano le coppie elettroni-lacune. Tra queste coppie e le specie reagenti (adsorbite sulla superficie) ci sarà quindi uno scambio di carica e avverrà la reazione di foto ossidazione.

Un foto catalizzatore, per essere considerato buono, deve essere capace di adsorbire contemporaneamente due reagenti, che posano essere ridotti e ossidati, previa attivazione fotonica, attraverso un efficiente assorbimento ($h\nu > E_g$). Al momento il biossido di titanio (TiO_2) è il catalizzatore più importante e maggiormente usato. Altri semiconduttori usati

comunemente nell'ossidazione fotocatalitica sono ZnO, ZnS, CdS, Fe₂O₃ e SnO₂. In Figura 2.3 vengono riassunti i valori di *band gap* per i catalizzatori più comunemente impiegati.

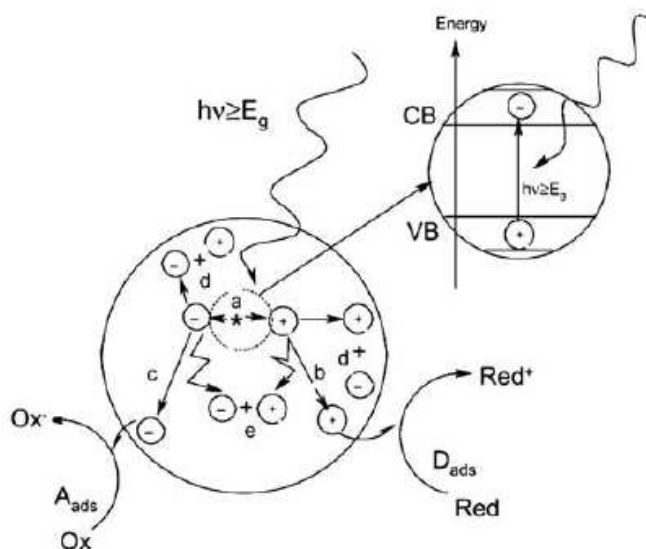


Figura 2.2 Rappresentazione schematica del processo di ossidazione fotocatalitica su di una particella di semiconduttore. (a) generazione della coppia elettrone- lacuna; (b) ossidazione della specie che dona gli elettroni (D); (c) riduzione della specie capace di accettare elettroni (A); (d) e (e) ricombinazione delle coppie elettroni – lacune sulla superficie e nel bulk della particella, rispettivamente (Carp et al., 2004)

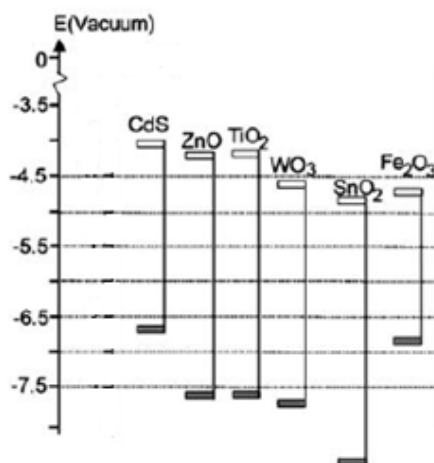


Figura 2.3 Posizioni delle bande di energia per i catalizzatori più comunemente utilizzati nei processi di ossidazione fotocatalitica. Sono riportati il livello più basso della banda di conduzione e il livello più alto della banda di valenza (Carp et al., 2004)

Dal valore di *band gap*, che indica l'energia che è necessario superare per far sì che si creino le coppie elettroni-lacune e che possano quindi avvenire le reazioni di

ossidoriduzione, si può facilmente risalire alla lunghezza d'onda che deve avere la fonte luminosa per attivare il catalizzatore impiegato:

$$\lambda = \frac{hc}{E} \quad , \quad (2.1)$$

dove λ è la lunghezza d'onda, h è la costante di Planck, c è la velocità della luce nel vuoto e E è l'energia del fotone.

Il valore di *band gap* per il biossido di titanio è pari a 3.2 eV, cui corrisponde una lunghezza d'onda di 388 nm, valore che rientra nel campo delle radiazioni UV. Questi valori rappresentano rispettivamente il valore minimo di energia e il valore massimo di lunghezza d'onda che la radiazione luminosa deve avere (Wang *et al.*, 2007)).

Un cenno particolare va fatto sulla cinetica dei processi fotocatalitici; la cinetica deve tenere conto anche del fenomeno di adsorbimento fisico delle specie sulla superficie del catalizzatore. Per studiare le reazioni di degradazione fotocatalitica, viene generalmente impiegato il modello di Langmuir–Hinshelwood:

$$r = -\frac{dC_\tau}{d\tau} = \frac{kKC_\tau}{1 + KC_\tau} \quad , \quad (2.2)$$

dove r è la velocità di reazione, C_τ è la concentrazione di inquinate, τ è il tempo di illuminazione, k è la costante cinetica apparente e K è la costante di equilibrio di adsorbimento. Questa formulazione, specifica per la catalisi eterogenea, tiene conto sia del fenomeno fisico dell'adsorbimento (tramite la costante K), sia del fenomeno chimico delle reazioni di ossidoriduzione (tramite la costante k).

Dal momento che le prove sperimentali realizzate in questo lavoro di ricerca utilizzano il biossido di titanio come catalizzatore e il metanolo come inquinante da rimuovere, vengono ora descritti i meccanismi della degradazione fotocatalitica su TiO_2 prima, e il meccanismo specifico del metanolo poi.

2.4.2.1 Degradazione fotocatalitica su biossido di titanio

Il meccanismo di ossidazione fotocatalitica su biossido di titanio prevede innanzitutto la formazione delle coppie elettroni–lacune per effetto della radiazione luminosa. In Figura 2.4 è rappresentata schematicamente la struttura a bande di energia per il biossido di titanio.

Il meccanismo che sta alla base della fotocatalisi eterogenea è piuttosto complesso; il seguente set di reazioni (2.3-2.9), spiega quello che avviene sulla superficie del semiconduttore.

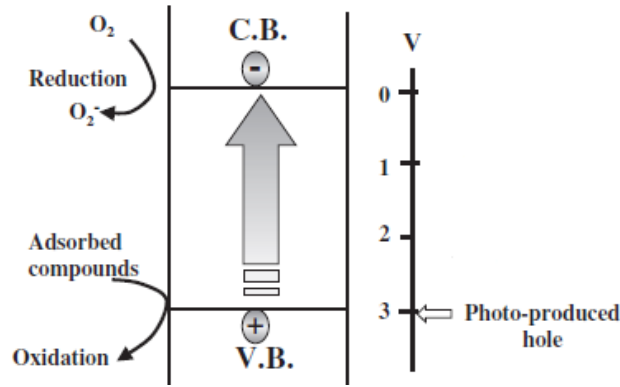
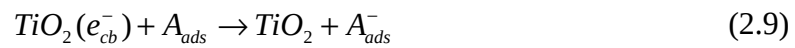
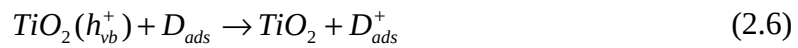
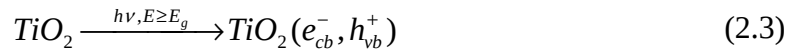


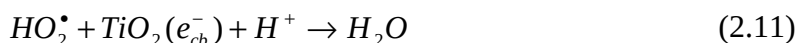
Figura 2.4 Rappresentazione schematica della struttura a bande di energia nel biossido di titanio (Hashimoto et al., 2005)

Le reazioni riportate rappresentano una semplificazione di quanto accade realmente (Litter, 1999).



C'è tuttora oggi un dibattito aperto sul meccanismo di ossidazione; in particolare, rimane aperto il dubbio sul fatto che l'ossidazione della specie adsorbita sia da imputare all'azione dei radicali idrossilici o piuttosto all'azione diretta delle foto lacune presenti sul catalizzatore. In genere la specie A è ossigeno; si aggiungono quindi altre specie radicaliche (reazioni 2.10-2.15), le quali favoriscono ulteriormente reazioni di ossidoriduzione (Litter, 1999).





I radicali ossidrilici reagiscono con il contaminante presente nella corrente gassosa e innescano il meccanismo di ossidazione che, attraverso una serie di passaggi, porta alla completa mineralizzazione con formazione di CO_2 e H_2O .

In Figura 2.5 riportato un disegno che riassume quanto detto circa la fotocatalisi di composti organici su biossido di titanio.

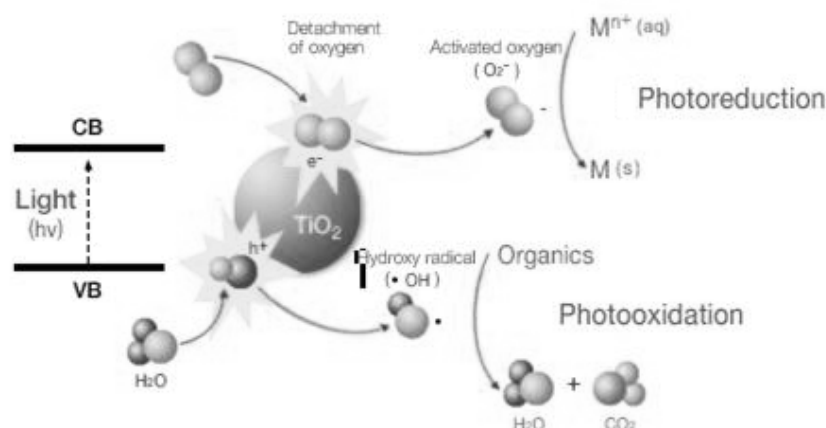


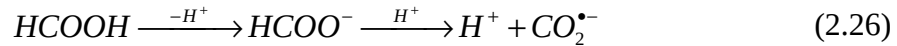
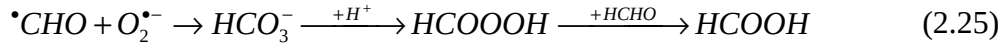
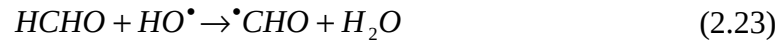
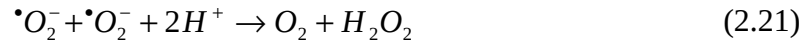
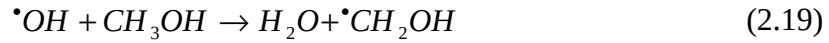
Figura 2.5 Illustrazione riassuntiva dell'ossidazione fotocatalitica di composti organici su TiO_2

2.4.2.2 Degradazione fotocatalitica del metanolo su TiO_2

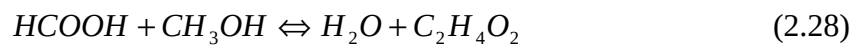
A conclusione di questo capitolo si riporta il meccanismo di degradazione del metanolo su biossido di titanio. Questo, oltre che per chiarire ulteriormente come avvenga l'ossidazione fotocatalitica, viene descritto anche per anticipare quella che sarà l'applicazione pratica di questo lavoro, ovvero la degradazione fotocatalitica del metanolo, per l'appunto.

Dopo i primi passaggi, in cui si ha la formazione dei radicali idrossilici come già visto, inizia l'ossidazione vera e propria del metanolo. Nel set di equazioni che segue (Marugàn

et al., 2005; Yang *et al.*, 2000) si riporta il meccanismo ipotizzato per la reazione (2.16-2.27).



Si osserva come il meccanismo di reazione passi attraverso la produzione di diversi intermedi, fra cui formaldeide (CH_2O) e acido formico ($HCOOH$). Inoltre in letteratura è stata riportata tra i prodotti di degradazione anche la formazione di formiato di metile ($C_2H_4O_2$) (Shale-Demessie *et al.*, 2008), che potrebbe essere dovuta alla reazione di esterificazione (reazione reversibile) tra l'acido formico e il metanolo secondo la reazione 2.28:



Infatti l'elevata reattività dell'acido formico porta sin dai primi istanti la formazione di formiato di metile che poi a sua volta può subire un processo di degradazione con formazione di CO_x (CO e CO_2).

Capitolo 3

Materiali e metodi

Sono di seguito illustrati i materiali e l'apparato strumentale impiegati per la realizzazione delle membrane fotocatalitiche, e i metodi di caratterizzazione ed analisi impiegati durante il lavoro di tesi.

3.1 Materiali

I materiali utilizzati nella fase sperimentale sono principalmente il polimero da elettrofilare, il catalizzatore ed i solventi utilizzati per disciogliere il polimero o per tenere in sospensione il catalizzatore.

3.1.1 Polimero

Per produrre le nanofibre via *electrospinning* è stato utilizzato il poliacrilonitrile (PAN) omopolimero.

Il PAN, la cui formula di struttura è riportata in Figura 3.1, è utilizzato generalmente per produrre fibre sintetiche dotate di notevoli proprietà meccaniche e resistenti all'invecchiamento e ad agenti fisici e chimici.

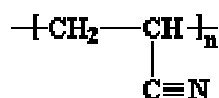


Figura 3.1. Formula di struttura del poliacrilonitrile

Nel presente studio viene utilizzato per la produzione di membrane sulle quali verrà depositato il catalizzatore mediante la tecnica dell'*electrospraying*. Le membrane di nanofibre che si ottengono hanno buone proprietà meccaniche ed una discreta maneggevolezza.

3.1.2 Solventi

Come solventi per il processo di *electrospinning* sono stati testati la N,N-dimetilacetammide (DMAc) e la N,N-dimetilformammide (DMF), mentre per la

preparazione della sospensione dell'*electrospraying* è stato scelto l'etanolo. Le formule di struttura dei tre solventi sono mostrate in figura 3.2.

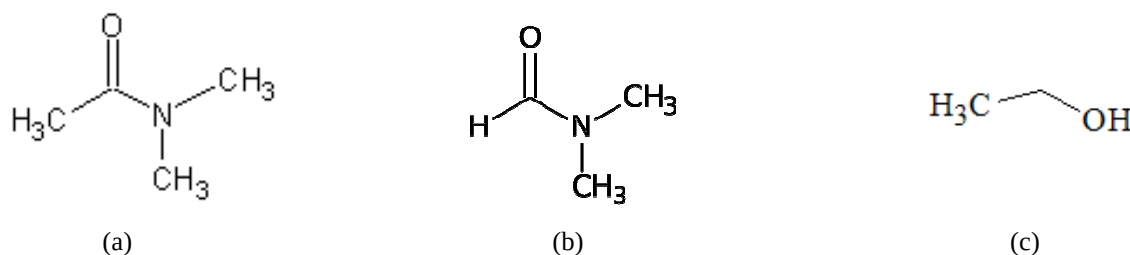


Figura 3.2. Formule di struttura dei solventi utilizzati: (a) N,N-dimetilformammide, (b) N,N-dimetilformammide, (c) etanolo

La N,N-dimetilacetammide e la N,N-dimetilformammide sono state selezionate per le loro capacità di sciogliere il PAN. La scelta del solvente è di fondamentale importanza perché esso deve far sì che le condizioni di conducibilità elettrica, viscosità e tensione superficiale della soluzione da sottoporre all'*electrospinning* siano ottimali. Entrambe i solventi utilizzati sono forniti dalla Sigma-Aldrich e le principali caratteristiche sono riportate in Tabella 3.1.

Tabella 3.1. Proprietà chimico-fisiche della DMAc e della DMF

Solvente	Peso molecolare [g/mol]	Punto di ebollizione [°C]	Viscosità a 20°C [cP]	Tensione superficiale a 20°C [mN/m]	Costante dielettrica a 25°C	Tensione di vapore a 20°C [kPa]
DMAc	87.12	165	1.02	36.70	37.8	0.178
DMF	73.09	153	0.92	37.10	36.7	0.380

L'etanolo invece è stato scelto come mezzo di sospensione per le soluzioni contenenti il catalizzatore che verranno impiegate nel processo di *electrospraying*. L'etanolo utilizzato è fornito da Carlo Erba, avente peso molecolare pari a 46.07g/mol con un punto di ebollizione a 78.4°C.

3.1.3 Catalizzatore

Il catalizzatore impiegato è biossido di titanio, il quale viene depositato sulla membrana polimerica mediante la tecnica dell'*electrospraying*. Come catalizzatore è stato utilizzato AEROXIDE[®] TiO₂ P25 della Evonik–Degussa, che si presenta sotto forma di polvere bianca composta da nanoparticelle di dimensione media di 21nm. E' costituito da anatasio per l'80% e da rutilo per il 20%. Questa polvere viene attivata in presenza di luce ultravioletta ed ha area superficiale (BET) di 50±15m²/g.

3.1.4 Agente disperdente

Per la produzione delle membrane fotocatalitiche è stato utilizzato anche un agente disperdente allo scopo di ridurre l'aggregazione di nanoparticelle di titanio dopo l'operazione di sonicazione, che comporterebbe una diminuzione della superficie disponibile per l'attività catalitica. Come agente disperdente viene utilizzato il Dynasylan® 4144, fornito dalla Evonik–Degussa. Si tratta di un silano (3-Metacrilossipropiltrimetossisilano), la cui formula di struttura è riportata in Figura 3.3 e la formula bruta è $C_{10}H_{20}O_5Si$. Il silano utilizzato ha viscosità pari a 2 mPa·s e densità pari a 1.04 g/l (a 20°C).

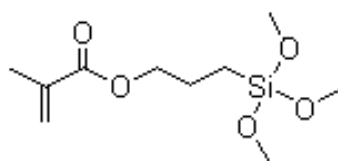


Figura 3.3. Formula di struttura del Dynasylan® 4144

3.1.5 Miscela per test di degradazione fotocatalitica

La miscela gassosa utilizzata per le prove di fotocatalisi è costituita da aria e metanolo. La formula di struttura di quest'ultimo è mostrata in Figura 3.4.

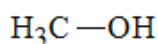


Figura 3.4. Formula di struttura del metanolo

Il metanolo utilizzato è della Carlo Erba per applicazioni di HPLC, con purezza superiore al 99.9%.

Per i dettagli relativi al calcolo delle concentrazioni utilizzate nelle prove sperimentali si rimanda al Capitolo 5.

3.2 Strumenti

In questa sezione vengono brevemente descritti gli strumenti utilizzati nella preparazione delle soluzioni e nelle prove di *electrospinning* ed *electrospraying*.

3.2.1 Sonicatore

Il sonicatore è uno strumento che sfrutta gli ultrasuoni, ossia le onde sonore di frequenza superiore ai 19 kHz, per vari scopi. Ad esempio vengono impiegati per pulire oggetti quali

lenti o gioielli, per preparare i campioni per analisi NMR (*Nuclear Magnetic Resonance*), per disperdere i soluti in determinati solventi, per rompere membrane cellulari ed estrarne il contenuto e per originare reazioni (sonochimica). In tal caso è stato utilizzato per velocizzare la dissoluzione delle particelle di biossido di titanio (P25) nell'etanolo e per evitare la formazione di agglomerati di particelle (*clusters*).

Le principali tecnologie nel campo degli ultrasuoni sono i bagni ad ultrasuoni e i sonicatori a sonda (*ultrasonic probe*). I primi lavorano bene nella maggior parte delle applicazioni che richiedono la pulizia di oggetti, in quanto la bassa e non uniforme potenza ne limita l'utilizzo per le applicazioni di dispersione. I secondi invece sono più versatili e costituiscono la scelta migliore per applicazioni che richiedono alte densità di energia ultrasonica.



Figura 3.5. VC505[®] prodotto dalla Sonics Vibra-Cell

Il sonificatore adoperato è un *ultrasonic probe* ed è costituito da tre componenti principali: un generatore di corrente, un converter e da una sonda o puntale (*probe*). Il generatore di corrente amplifica i 50/60Hz della corrente alternata di rete ai 20kHz della corrente ad alta energia. Il converter, applicando tale corrente ad un cristallo piezoelettrico, converte l'energia elettrica in piccole vibrazioni meccaniche. Tali vibrazioni longitudinali sono amplificate dal puntale e trasmesse al liquido sottoforma di onde ultrasoniche che consistono in un'alternanza di zone in compressione e zone in depressione. Tali variazioni di pressione fratturano il liquido nelle zone in depressione a causa della pressione negativa, creando milioni di bollicine microscopiche (cavità). Con l'avanzare del fronte d'onda le bollicine sono sottoposte ad una pressione positiva, oscillano ed eventualmente si accrescono fino ad una dimensione instabile di circa 100 μ m di diametro. Alla fine tali bolle implodono creando milioni di onde d'urto e turbini. Durante il collasso le bollicine si riscaldano intensamente tanto che al loro interno si possono raggiungere temperature di 5000°C e pressioni vicine alle 500atm. I tempi di vita delle bollicine sono di pochi

microsecondi e la soluzione complessiva va incontro a riscaldamenti e raffreddamenti con velocità superiori a 109K/s. Sebbene questo fenomeno, conosciuto con il nome cavitazione, duri pochi microsecondi e la quantità di energia rilasciata da ogni bolla sia minima, l'energia cumulativa di milioni di bolle è estremamente alta.

Il sonicatore utilizzato è un VC505[®], mostrato in Figura 3.5, fornito dalla Sonics Vibra-Cell, dalla potenza di 500 W dotato di una “solid probe” lunga 254mm e di diametro 13mm. Tale sonda è infatti adatta per applicazioni che trattano volumi di soluzioni comprese fra i 10 e i 250ml e che richiedono alte intensità di energia e l'impiego di solventi organici.

3.2.2 Apparecchiatura per l'*electrospinning* e l'*electrospraying*

I principali componenti che costituiscono l'impianto per il processo di *electrospinning* e di *electrospraying* sono:

- un generatore alta tensione;
- una pompa volumetrica;
- un siringa in plastica nella quale è contenuto il fluido polimerico;
- un collettore metallico (o la membrana stessa nel caso dell'*electrospraying*).

Nella Figura 3.6 si può osservare uno schema relativo ad un tipico impianto per l'elettrofilatura.

Per questi esperimenti l'ambiente di lavoro è stato delimitato da una camera in polycarbonato (PC) al fine di evitare perturbazioni esterne.

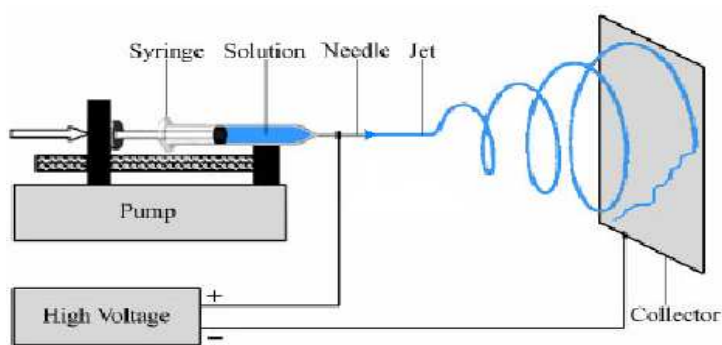


Figura 3.6. Schema dell'impianto impiegato per l'*electrospinning*

Quello relativo all'*electrospraying* è sostanzialmente simile, varia solamente la disposizione dei componenti: la pompa è in posizione verticale con l'ago della siringa rivolto verso il basso in direzione perpendicolare al collettore, posto orizzontalmente su un piano. Inoltre, al fine di determinare e monitorare le condizioni ambientali, è stato usato un termo igrometro HD 2301 della Delta Ohm in grado di misurare temperatura ed umidità relativa media.

3.3 Metodi di caratterizzazione ed analisi e strumenti di misura

La caratterizzazione delle membrane prevede: caratterizzazione morfologica al microscopio ottico a scansione (SEM) e analisi termogravimetrica (TGA) per la determinazione della quantità di catalizzatore depositato.

Per il monitoraggio della degradazione fotocatalitica del metanolo verrà invece sfruttata la tecnica della gascromatografia abbinata alla spettrometria di massa (GC/MS).

3.3.1 Microscopio Elettronico a Scansione (SEM)

Il Microscopio Elettronico a Scansione (SEM), inventato dai tedeschi Ernst Ruska e Max Knoll nel 1931 e perfezionato dai fratelli Hans e Zacharias Janssen nel 1935, è un tipo di microscopio che, a differenza dei microscopi ottici, non sfrutta la luce come sorgente di radiazioni ma un fascio di elettroni. I fotoni che compongono un raggio di luce infatti posseggono una lunghezza d'onda molto maggiore degli elettroni e dato che il potere di risoluzione di un microscopio è inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda della radiazione impiegata, usando elettroni è possibile raggiungere una risoluzione di parecchi ordini di grandezza superiore.

Il SEM è dunque uno strumento elettro-ottico che permette, in seguito all'emissione di un fascio di elettroni, di analizzare i vari segnali prodotti dall'interazione degli elettroni del fascio con il campione in esame. L'elaborazione di questi segnali consente di ottenere un'ampia gamma di informazioni non solo morfologiche, ma anche compositive e strutturali relative alle varie parti di cui è costituito il campione. Proprio per tali motivi il SEM, pur essendo nato con una vocazione di microscopio ad elevata risoluzione e tridimensionalità, negli ultimi anni si è rivelato assai efficace anche nell'analisi della composizione chimica e dell'orientazione cristallografica di un campione, permettendo analisi puntuali e d'area, sia qualitative che quantitative.

L'estrema versatilità di questo strumento è inoltre garantita dalla varietà tipologica dei campioni che possono essere analizzati, sia per quanto riguarda la loro natura (solo materiali contenenti fluidi non sono analizzabili) che la loro forma e dimensione (di qualunque forma, fino a circa un decimetro cubo). Anche la preparazione dei campioni stessi è semplice perchè, qualora essi non siano naturalmente conduttivi (come nel caso di questo lavoro), devono solo essere ricoperti da un sottilissimo strato di un elemento conduttore come la grafite o l'oro (metallizzazione).

Per quanto riguarda l'apparato sperimentale, il SEM è schematicamente costituito dai seguenti elementi (Figura 3.7):

- una colonna elettronica, dove viene creato il fascio di elettroni;
- una camera da vuoto, in cui il fascio elettronico interagisce con il campione;

- vari tipi di rivelatori, che acquisiscono i segnali dell'interazione fascio-campione e li trasferiscono agli elaboratori;
- uno schermo, in cui si ricostruisce l'immagine del campione in base ai segnali ricevuti.

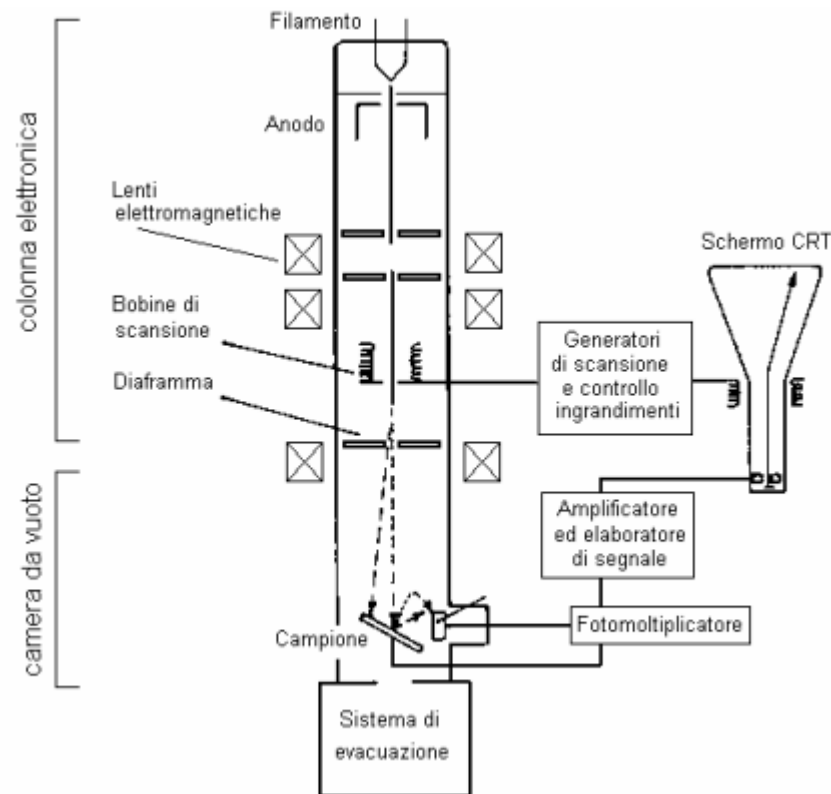


Figura 3.7. Schema generale di un SEM

La sorgente elettronica posta in cima alla colonna è costituita da un filamento, solitamente di tungsteno o di esaboruro di lantanio (LaB_6), che, portato ad elevata temperatura, genera il fascio elettronico per effetto termoionico. Gli elettroni vengono quindi fatti accelerare ad energia variabile tra alcune centinaia ed alcune decine di migliaia di eV (in genere da 200eV a 30keV) grazie ad un anodo posto sotto il filamento. Il fascio che emerge dalla sorgente è divergente, ma è riportato a convergenza e focalizzato da una serie di lenti elettromagnetiche e di fenditure situate all'interno della colonna. All'estremità inferiore di quest'ultima vi è una serie di bobine di scansione che deflettono il fascio, fornendogli un movimento alternato lungo linee parallele ed equidistanti in modo che, una volta raggiunta la superficie del campione, vada a ricoprirne un'area predefinita. Il fascio, infine, focalizzato dalla lente finale, esce dalla colonna e va a colpire il campione all'interno della camera da vuoto. Come gli elettroni del fascio penetrano all'interno del campione, essi

perdono energia, che viene riemessa dal campione sotto varie forme. Ogni tipo di emissione è potenzialmente un segnale dal quale creare un'immagine.

Dall'istante in cui il fascio elettronico colpisce la superficie del campione, gli elettroni del fascio iniziano ad interagire con i nuclei e le nuvole elettroniche degli atomi di cui è costituito il campione, attraverso due meccanismi principali: diffusione elastica e diffusione anelastica. Il risultato di questi processi è la produzione di una notevole varietà di segnali: elettroni secondari, elettroni retrodiffusi, elettroni assorbiti, elettroni trasmessi, elettroni Auger, coppie elettrone-lacuna, radiazione elettromagnetica (nello spettro UV-IR) e radiazione X.

La regione del campione da cui si originano i segnali di interazione con il fascio e da cui questi escono per venire rivelati è chiamata volume di interazione (Figura 3.8). La forma e le dimensioni di tale volume dipendono dalle caratteristiche del fascio incidente e dalla composizione del campione e, spesso, risultano essere più estese del diametro del fascio, determinando così il limite di risoluzione, che nel caso del microscopio utilizzato è di 50Å. A differenza del microscopio ottico, che fornisce un'immagine reale del preparato in esame, il SEM, grazie alla scansione del fascio elettronico, restituisce un'immagine virtuale a partire dai segnali emessi dal campione. La scansione infatti consente al fascio di colpire la superficie del campione linea per linea, fino a coprire l'area da esaminare, e i segnali così generati variano di intensità, punto per punto, in funzione delle anisotropie morfologiche, chimiche e strutturali del campione. Tali segnali vengono raccolti dagli appositi rivelatori e da analogici sono poi convertiti in segnali digitali per poter essere elaborati in maniera opportuna.

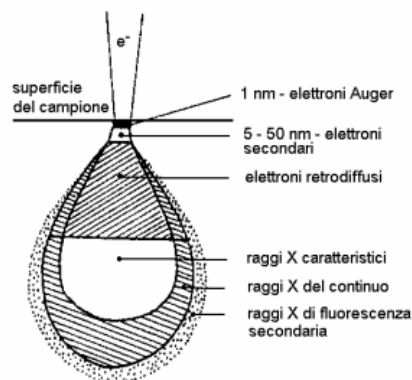


Figura 3.8. Zone del campione in cui si originano alcuni tipi di segnale prodotti dall'interazione del fascio con il campione

Per visualizzare i segnali in un'immagine attraverso uno schermo a tubo catodico (CRT), la deflessione del fascio avviene in sincronia con il pennello del CRT, che è modulato con l'intensità del segnale. In questo modo il sistema riporta il segnale punto per punto sul monitor, facendo corrispondere ad ogni punto un pixel e creando così l'immagine.

La serie di operazioni che l'operatore deve compiere per ottenere la migliore analisi possibile, che può essere un'immagine tridimensionale o in un'analisi chimica a seconda del rivelatore utilizzato, è detta "controllo delle funzioni dello strumento". Ad eccezione di poche operazioni che possono essere compiute anche meccanicamente dall'operatore (come ad esempio il movimento del campione) il controllo dello strumento è completamente automatizzato ed avviene attraverso alcuni software specifici installati su diversi computer. Le più intuitive tra queste operazioni riguardano direttamente il campione: il suo posizionamento, la sua distanza dall'uscita del fascio (*Working Distance*), la posizione del rivelatore (quindi il suo movimento laterale e verticale), la sua messa a fuoco e la scelta dell'ingrandimento da utilizzare. Altre funzioni fondamentali riguardano invece il fascio elettronico, che può essere adeguatamente configurato a seconda del tipo di analisi da effettuare. I parametri che possono essere modificati sono sostanzialmente due: l'accelerazione (agendo sulla differenza di potenziale, variabile da alcune centinaia di Volt a 30kV) e il diametro finale o *spot-size* (che può variare da circa un micron ad alcuni micron, intervenendo sulle lenti elettromagnetiche).

Il SEM utilizzato nello studio è un SEM Camscan 2500 MX ed è equipaggiato con tre diversi rivelatori che permettono quindi l'acquisizione di tre tipi diversi tra i segnali citati precedentemente:

- elettroni secondari (*Secondary Electrons*, SE);
- elettroni retrodiffusi (*Backscatter Electrons*, BSE);
- radiazione X.

Gli elettroni secondari sono elettroni a bassa energia (fino a poche decine di eV) provenienti dalla porzione più superficiale del campione (pochi nm). La proprietà principale di questo tipo di segnale è quella di essere fortemente controllato dalla morfologia del campione, pertanto l'immagine risultante sarà l'immagine in bianco e nero dell'area interessata dalla scansione del fascio in cui il contrasto delle tonalità di grigio metterà in risalto l'aspetto tridimensionale dell'oggetto in esame. L'utilizzo di questo tipo di segnale è quindi rivolto allo studio delle caratteristiche morfologiche di oggetti tridimensionali o dei loro rapporti strutturali.

Gli elettroni retrodiffusi sono elettroni ad alta energia (da 50eV all'energia degli elettroni del fascio) prodotti fino ad una certa profondità del campione (pochi micron). La loro energia dipende direttamente dall'energia del fascio incidente e dalla composizione chimica (più precisamente dal peso atomico medio) del materiale di cui è costituito il campione. L'immagine risultante sarà quindi un'immagine in bianco e nero dell'area interessata dalla scansione del fascio in cui il contrasto delle tonalità di grigio metterà in risalto la diversità di composizione chimica delle diverse parti che compongono il campione. In particolare, risulteranno relativamente più chiare le parti composte da un

materiale a peso atomico medio elevato e più scure le parti a peso atomico medio inferiore. Il caso estremo è il nero che corrisponde a non emissione (parti vuote del campione).

A differenza dei primi due tipi di segnale la radiazione X non fornisce un'immagine legata ad un contrasto topografico (SE) o compositivo (BSE) dell'area interessata dalla scansione. Lo scopo della microanalisi RX è infatti quello di ottenere un'analisi chimica puntuale di un oggetto in esame. Proprio per tale motivo la scansione del fascio viene interrotta e quindi quest'ultimo può essere posizionato a piacere su un punto qualsiasi dell'area da analizzare. L'immagine risultante sarà pertanto uno spettro di raggi X da cui si può risalire alla composizione chimica del materiale analizzato, visto che ogni picco dello spettro è riconducibile ad una ben precisa specie atomica.

La radiazione X deriva dalla ionizzazione dell'atomo nelle orbite più interne da parte del fascio incidente. L'atomo ionizzato potrà riacquisire la stabilità scendendo a livelli energetici inferiori sia mediante l'occupazione della lacuna da parte di elettroni più esterni, con concomitante emissione del fotone X corrispondente, sia mediante l'emissione di un altro elettrone che ha assorbito l'energia appena liberata (elettrone Auger). Le radiazioni X così emesse sono caratteristiche dell'atomo che le ha prodotte e ne consentono il riconoscimento. Poiché il bombardamento elettronico genera non solo lo spettro caratteristico, ma anche uno spettro continuo (radiazione di fondo), dovuto all'interazione fra gli elettroni primari e i nuclei degli atomi, è necessario far uso di opportuni sistemi di rivelazione (spettrometro EDS, in tal caso) che permettano di analizzare e separare le diverse energie delle radiazioni, per poterne poi fare una misura, da cui infine sarà possibile ricavare la composizione del campione.

Esiste inoltre la possibilità di acquisire la radiazione X anche permettendo al fascio elettronico un movimento di scansione su un'area. In questo caso la radiazione, raccolta dallo spettrometro punto per punto e opportunamente restituita al CRT, fornisce una mappa della distribuzione per ogni elemento chimico considerato sotto forma di immagine (a toni di colore) dell'area esaminata. Nella mappa così visualizzata l'intensità della radiazione X, e quindi la concentrazione dell'elemento, è proporzionale alla luminosità del punto riprodotto sullo schermo. La variazione della concentrazione dell'elemento chimico perciò corrisponde alla variazione delle intensità di colore, risultando più chiare le aree più ricche nell'elemento considerato.

3.3.2 Analisi termogravimetrica (TGA)

La termogravimetria è un metodo di analisi nella quale si effettua la registrazione continua delle variazioni di massa di un campione in atmosfera controllata in funzione della temperatura o del tempo. Il risultato dell'analisi viene espresso solitamente con un termogramma che riporta in ascissa la temperatura o il tempo e sulle ordinate la variazione

di massa come valore assoluto o percentuale; tale grafico viene anche definito curva di decomposizione termica.

La strumentazione utilizzata per la termogravimetria è composta da quattro parti:

- una bilancia termica
- un forno
- un sistema di gas di spurgo che assicura un ambiente inerte o reattivo a seconda del caso
- un computer per il controllo dello strumento.

Nella termobilancia il campione è posto nel forno, mentre il resto è isolato termicamente. Una variazione nella massa del campione produce una deflessione del giogo che va ad interporre un otturatore tra la lampada ed uno dei due fotodiodi. La conseguente variazione di corrente del fotodiodo viene amplificata e inviata ad una bobina situata tra i poli di un magnete permanente. Il campo magnetico generato dalla corrente nella bobina riporta il giogo nella sua posizione originale. La corrente amplificata dai fotodiodi viene misurata e tradotta in massa o perdita di massa tramite il sistema di elaborazione. Il forno opera solitamente nel *range* compreso tra temperatura ambiente e 1500°C, con una velocità di riscaldamento che può essere variata da poco più di zero fino a 200°C al minuto.



Figura 3.9. TGA Q600 della TA Instruments

L'isolamento ed il raffreddamento dell'esterno del forno sono necessari per impedire ogni trasferimento di calore alla bilancia. Per spurgare il forno e prevenire l'ossidazione del campione vengono solitamente utilizzati azoto o argo. In altri casi si può anche alimentare ossigeno se si vogliono studiare fenomeni di ossidazione. La presenza, all'interno del forno, di un'atmosfera inerte favorisce lo svolgimento dei gas di decomposizione del campione, che altrimenti verrebbe ostacolato dalla saturazione dell'ambiente. La temperatura registrata in un termogramma è teoricamente la temperatura effettiva del campione, ma generalmente viene registrata con una piccola termocoppia posizionata il più possibile vicino al contenitore del campione. Pertanto tali temperature sono di poco

inferiori o superiori alla temperatura effettiva del campione. Le termobalance sono comunque dotate di appositi dispositivi di controllo della temperatura gestiti da un elaboratore.

Le informazioni ottenibili con il metodo termogravimetrico sono limitate rispetto ad altri metodi termici quali l'analisi termica differenziale (*Differential Thermal Analysis* – DTA) o la calorimetria differenziale a scansione (*Differential Scanning Calorimetry* – DSC). Questo tipo di analisi è perciò limitato allo studio dei fenomeni di decomposizione, di ossidazione, di perdita del solvente, di cristallizzazione di sostanze polimorfe o pseudopolimorfe, di sublimazione e di desorbimento. L'analisi termogravimetrica risulta comunque molto utile per lo studio dei polimeri perché i termogravigrammi sono in grado di fornire informazioni sui meccanismi e sulle cinetiche di decomposizione delle molecole, tanto che in alcuni casi possono essere utilizzati per il riconoscimento delle sostanze.

Lo strumento adoperato in questo studio è una Q600 fornita dalla TA Instruments, mostrato in Figura 3.9.

3.3.3 Gascromatografo con spettrometro di massa (GC-MS)

La metodologia analitica del gas massa (GC/MS) combina la tecnica gascromatografica (GC) con le potenzialità della spettrometria di massa (MS) per la determinazione qualitativa e quantitativa di una ampia gamma di sostanze, prevalentemente organiche, a bassa polarità e basso peso molecolare accomunate da una temperatura di ebollizione sempre inferiore a 300°C. I principali vantaggi che si ottengono utilizzando lo spettrometro di massa come rivelatore dopo la separazione cromatografia dei componenti, consistono in una sensibilità maggiore rispetto ai detector comunemente usati dai GC e nella possibilità di identificare la sostanza analizzata.

Le due tecniche associate possiedono quindi una capacità analitica notevolmente superiore rispetto alle singole metodologie usate separatamente. Il GC sfrutta le differenti proprietà delle varie specie chimiche presenti in una miscela gassosa per la loro separazione. Una volta che i singoli componenti della miscela sono stati separati, questi passano all'interno del MS dove vengono sottoposti a ionizzazione e conseguente frammentazione. Essendo quindi la metodologia del GC/MS l'unione di due tecniche analitiche distinte, queste ultime possono essere trattate separatamente.

La gascromatografia è una tecnica che permette di effettuare una separazione analitica dei componenti. Tramite questa tecnica è possibile analizzare campioni gassosi, liquidi o solidi. L'unica grande limitazione della cromatografia in fase gassosa è rappresentata dal fatto che il campione deve essere volatile in un intervallo di temperatura compreso tra l'ambiente e i 300°C circa, ossia la temperatura comunemente raggiunta dai forni degli strumenti in commercio e compatibile con le colonne cromatografiche usate.

Come tutte le cromatografie essa si basa sulla ripartizione delle diverse sostanze tra una fase stazionaria ed una mobile, che avviene in funzione dell'affinità delle varie sostanze con la fase mobile, costituita da un gas inerte. Ciascuna sostanza infatti si distribuirà fra le due fasi a seconda delle sue particolari proprietà chimico-fisiche. Indicando con C_m e C_s le concentrazioni nella fase mobile e nella fase stazionaria rispettivamente, è possibile valutare il rapporto tra le due concentrazioni, indicato con K . Quest'ultimo prende il nome di coefficiente di distribuzione, e indica appunto come la sostanza si ripartisce tra la fase mobile e quella stazionaria. E' dal valore di K che dipende il tempo di ritenzione, cioè il tempo che occorre alla sostanza per percorrere l'intera fase stazionaria. Infatti il tempo che una sostanza trascorre nella colonna dipende dal valore di C_s rispetto a C_m : così, un'elevata concentrazione nella fase stazionaria, rispetto a quella nella fase mobile, indica una maggiore affinità per la prima. In altre parole, l'eluente (fase mobile) incontrerà una certa difficoltà nel trascinare con sé alcune sostanze, mentre altre, relativamente più affini ad esso e meno verso la fase stazionaria, verranno più facilmente dislocate dalle posizioni che occupano e trasportate così verso la fine della colonna, separandosi sempre di più dalle sostanze maggiormente trattenute. Quello che accade è che tra la fase stazionaria e la fase mobile si creano delle interazioni (fisiche o chimiche a seconda dei casi) che fanno sì che alcune sostanze siano trattenute di più in colonna rispetto ad altre, e che presentino quindi un tempo di ritenzione più alto.

Gli elementi principali che costituiscono un gascromatografo sono:

- una camera di iniezione;
- una colonna;
- un detector.

Il compito della camera di iniezione è quello di assicurare l'istantanea vaporizzazione del campione. La camera di iniezione è corredata da un sistema di resistenze variabili attraverso le quali è possibile fissare la temperatura ritenuta più adatta per la vaporizzazione della miscela. Il gascromatografo utilizzato per le prove condotte nel corso del lavoro, dispone di due sistemi di iniezione. I gas da analizzare possono infatti essere introdotti dentro un iniettore manualmente mediante una siringa o, in alternativa, attraverso un sistema di introduzione a valvola multiporta con *loop* di volume fissato e noto, che viene opportunamente vuotato grazie ad una pompa rotativa. In entrambe i casi è poi possibile impiegare uno *split* (regolabile) in modo che solo una parte di quanto viene iniettato vada effettivamente in colonna (ciò è particolarmente utile nel caso in cui il segnale del detector vada in saturazione). A differenza dell'iniettore, la valvola multi-via presenta un tempo morto prima dell'ingresso in colonna, ma permette l'ingresso di una quantità di campione più precisa e riproducibile. Nella Figura 3.10 si vedono le 2 posizioni della valvola di *loop*. In Figura 3.10(a) il gas di trasporto (indicato con *eluent*) entra e esce senza passare nel loop, il quale si trova in posizione di carico (viene caricato il campione

da analizzare), mentre in Figura 3.10(b) il *loop* si trova in posizione di analisi e il campione caricato viene trascinato dal gas di trasporto nel GC. Il *loop* utilizzato nelle prove condotte in questo lavoro è da 2ml.

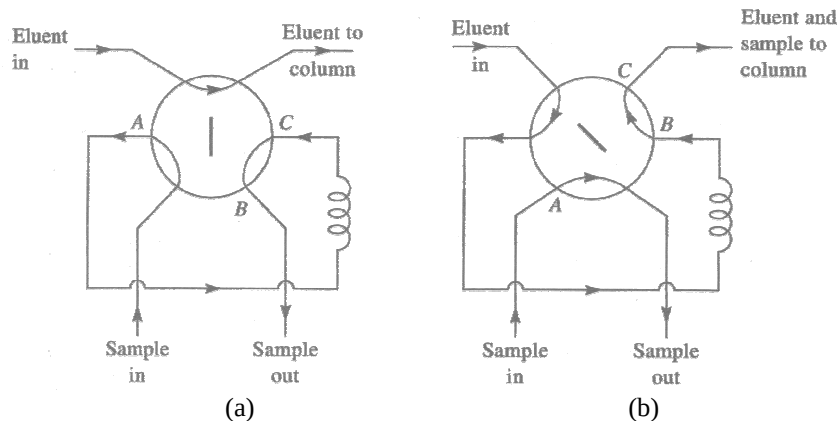


Figura 3.10. Valvola di loop. (a) il loop è in posizione di carico: il gas carrier non passa dal loop (loop escluso) e il campione può essere caricato; (b) il loop è in posizione di analisi: il gas carrier passa attraverso il loop e trascina con sé il campione da analizzare

La colonna è costituita da una fase stazionaria e da una mobile. La fase stazionaria è generalmente costituita da un liquido non volatile supportato su una polvere che riempie una colonna (“colonna impaccata”) oppure distribuito come film sottile spesso qualche micron sulla parete interna di una colonna (“colonna capillare”). Tale liquido può variare a seconda dell’applicazione, ossia dal tipo di composti che si intendono analizzare. La fase mobile è invece un gas, detto anche *carrier*. Generalmente vengono scelti gas chimicamente inerti, a bassa viscosità ed ottenibili ad elevata purezza (99.9%), come ad esempio l’elio o l’azoto. Come già detto, il campione all’interno della colonna viene separato nelle sue componenti in funzione di quanto queste siano affini alla fase stazionaria (solitamente per polarità). Tuttavia, per migliorare la separazione, si può agire sulla temperatura della colonna, che può essere mantenuta costante o fatta variare secondo un gradiente desiderato mediante un programma di temperatura.

Quando il campione esce dall’estremità finale della colonna viene raccolto da un rivelatore o detector. A seconda del principio fisico utilizzato per rivelare le sostanze, i detector si distinguono in rivelatori a conducibilità termica (TCD), rivelatori a ionizzazione di fiamma (FID) e in rivelatori a cattura di elettroni (ECD). Nel caso in cui il gascromatografo sia seguito da uno spettrometro di massa il rivelatore è di tipo FID, perché, a differenza degli altri, è un tipo di rivelatore non distruttivo. In un rivelatore a ionizzazione di fiamma il gas di trasporto in uscita dalla colonna è mescolato ad idrogeno, ossigeno e poi viene combusto. Nella fiamma, quando una sostanza viene eluita, si producono ioni che vengono raccolti sulla superficie del detector producendo una corrente elettrica che, amplificata,

rappresenta il segnale del detector. Il diagramma che rappresenta il segnale generato dal detector in funzione del tempo (fissato a zero l'istante in cui il campione è stato immesso nella colonna) è il cromatogramma del campione. Quest'ultimo si presenta come una sequenza di picchi di varia ampiezza ed altezza distribuiti lungo l'asse del tempo. Dal tempo di ritenzione di ogni picco è possibile dedurre l'identità del composto eluito, mentre dall'area o dall'altezza dei picchi le concentrazioni dei vari composti presenti nel campione analizzato.

La spettrometria di massa è invece una tecnica analitica adatta per identificare e quantificare i componenti del campione da analizzare e per determinare la struttura molecolare (sia essa organica, inorganica o biologica). Il principio su cui si basa è la possibilità di separare una miscela di ioni in funzione del loro rapporto massa/carica, generalmente tramite campi magnetici stabili o oscillanti. Tale miscela è ottenuta ionizzando le molecole del campione facendo principalmente impattare un fascio ad energia nota con il gas campione. Le molecole così ionizzate sono instabili e si frammentano in ioni più leggeri secondo schemi tipici che dipendono dalla loro struttura chimica. Il diagramma che riporta l'abbondanza di ogni ione in funzione del rapporto massa/carica è il cosiddetto spettro di massa ed è tipico di ogni composto poiché è direttamente correlato alla struttura chimica del composto e d alle condizioni di ionizzazione a cui è stato sottoposto. In tal modo, tramite apposite librerie, la specie chimica o le specie chimiche presenti nel campione.

Come si può notare dalla Figura 3.11, lo spettrometro di massa è composto essenzialmente da quattro parti:

- una zona di iniezione;
- una sorgente per la ionizzazione;
- un analizzatore per la separazione degli ioni (quadrupolo);
- un rivelatore.

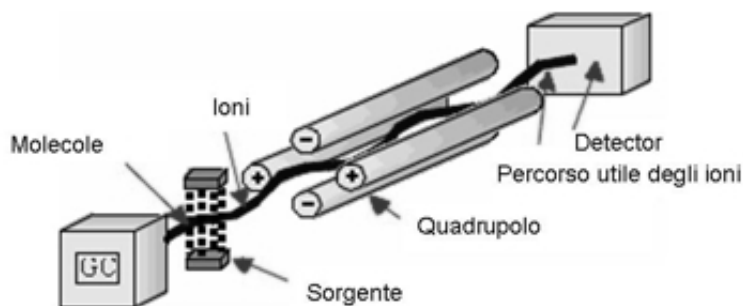


Figura 3.11. Struttura dello spettrometro di massa

Per quanto riguarda la fase di iniezione, la quantità di campione da inserire per l'analisi è di pochi microgrammi. In queste condizioni pertanto la maggior parte degli analiti è in fase gassosa; i campioni solidi che non sublimano vengono invece fatti vaporizzare inserendoli accanto al filamento di ionizzazione.

Se lo spettrometro di massa è accoppiato ad un gascromatografo, come in questo caso, è l'uscita stessa del sistema GC ad essere impiegata come ingresso dello spettrometro di massa. Il campione entra quindi nello strumento al termine dell'eluizione direttamente in fase gassosa o tramite un dispositivo di vaporizzazione immediatamente a valle della colonna.

Dal sistema di ionizzazione dipende invece il numero, la natura e l'abbondanza dei frammenti molecolari che compaiono nello spettro di massa. Per tale motivo le tecniche utilizzate sono numerose ed alcune di esse danno origine a particolari varianti nella spettrometria di massa. Comunque sostanzialmente nella sorgente gli ioni vengono formati bombardando con un fascio di elettroni ad alta energia (circa 70 eV) il gas che esce dal GC. È l'impatto tra gli elettroni prodotti dal filamento e le molecole di gas che porta alla formazione di ioni. L'energia fornita dal raggio di elettroni e l'instabilità degli ioni molecolari generalmente producono anche una rottura della molecola in frammenti più piccoli anch'essi carichi positivamente o negativamente. Benché vengano prodotti contemporaneamente sia ioni positivi che ioni negativi viene scelta una sola polarità (generalmente positiva).

Gli ioni molecolari e i frammenti di ioni vengono quindi accelerati e focalizzati attraverso una serie di lenti o *skimmers* verso il quadrupolo. Questo tipo di analizzatore è costituito da quattro barre metalliche cilindriche in cui gli ioni vengono separati in base al loro rapporto massa su carica (m/z), combinando campi elettrici continui ed alternati a radiofrequenza. Così facendo solo gli ioni di una determinata massa raggiungono il rivelatore.

Il rivelatore è generalmente costituito da dinodi, ossia da moltiplicatori elettronici che sono in grado di amplificare la debolissima corrente degli ioni che hanno superato l'analizzatore.

I segnali ottenuti in questo modo vengono poi trasmessi ad un calcolatore capace, grazie all'ausilio di un software, di rappresentare con un istogramma l'abbondanza di ogni ione in funzione della sua massa. Le abbondanze vengono riportate come rapporto rispetto al picco base, che è il picco più abbondante osservato nello spettro, perché tale normalizzazione permette di avere spettri che sono funzione solamente dell'analita e delle condizioni di analisi. L'uso del calcolatore permette inoltre di combinare rapidamente la gestione dei parametri dello strumento con la ricerca bibliografica in librerie di spettri in formato elettronico, in modo da automatizzare l'identificazione dei composti in base al loro spettro ed alle condizioni operative.

Nel caso in cui gascromatografo e spettrometro di massa siano accoppiati, l'identificazione dei componenti del campione viene eseguita per confronto dei tempi di ritenzione relativi con quelli delle miscele gassose di riferimento degli analiti da determinare, e mediante la comparazione degli spettri prodotti dalla frammentazione delle molecole con spettri noti contenuti in appositi database (*library*) pubblicati dal NIST (National Institute of Standards and Technology). Comunemente vengono effettuate analisi GC-MS in modalità scansione totale (*full scan*) in cui gli spettri di massa vengono registrati ad intervalli di tempo regolari. Ogni picco del cromatogramma corrisponde ad una specifica sostanza con un determinato tempo di ritenzione, che potrà essere identificata da uno spettro (di massa) caratteristico della sostanza da analizzare. Attraverso l'analisi degli spettri di massa così ottenuti è possibile acquisire informazioni sulla struttura dell'analita. In alternativa, gli spettri di massa possono essere registrati in modalità SIR (*Selected Ion Recording*), in cui la scansione interessa non l'intero intervallo di masse considerato, ma soltanto alcuni frammenti tipici dell'analita da determinare. Il principale vantaggio di questo tipo di acquisizione è che si aumenta notevolmente la sensibilità dello strumento fino a 500 volte rispetto all'acquisizione in *full scan*. E' quindi possibile rilevare sostanze presenti in concentrazioni molto basse.

L'analisi quantitativa viene effettuata integrando il picco risultante dalla corrente ionica totale di ogni componente identificato. Il valore di area ottenuto viene confrontato con il valore dell'area del picco relativo allo standard interno oppure posto su una curva di taratura ottenuta dall'analisi di miscele gassose a concentrazione nota. La taratura può essere effettuata su un unico punto, ad una concentrazione molto vicina a quella degli analiti da quantificare oppure costruendo una apposita curva di taratura ottenuta con miscele standard a differente concentrazione.

Nel presente lavoro è stato impiegato un GC/MS Carlo Erba, con una colonna capillare a polarità intermedia MEGA 1 (30m x 0,5mm x 5µm). Le analisi vengono condotte prevalentemente in SIR, allo scopo appunto di amplificare il segnale. Per poter eseguire l'analisi quantitativa è stata determinata una retta di taratura.

Capitolo 4

Preparazione e caratterizzazione delle membrane

Le membrane fotocatalitiche prodotte sono costituite da un substrato in Poliacrilonitrile sul quale vengono depositate le nanoparticelle di biossido di titanio. In questo capitolo vengono dunque mostrate le modalità di produzione e di caratterizzazione delle membrane. Viene inoltre esposto lo studio che ha portato all'ottimizzazione dei parametri operativi del processo di produzione delle membrane.

4.1 Preparazione delle membrane fotocatalitiche

Le membrane per la fotocatalisi oggetto di questo lavoro sono realizzate in due fasi distinte. Una prevede l'elettrofilatura di una soluzione polimerica a base di Poliacrilonitrile (PAN), mentre l'altra l'*electrospraying* di una sospensione di nanoparticelle in TiO_2 sopra la membrana in PAN precedentemente ottenuta.

La metodologia di produzione delle membrane è differente da quella impiegata per la realizzazione di membrane in lavori simili a questo (Bosco A., 2008; Pinto M., 2010) per vari motivi che verranno chiariti in seguito.

Nel lavoro di Pinto M. (2010) il catalizzatore è inserito direttamente nella soluzione polimerica che viene sottoposta al processo di *electrospinning* perché ciò consente di ottenere una migliore uniformità, dispersione ed adesione delle nanoparticelle sulle nanofibre e di semplificare il processo di produzione delle membrane. Tuttavia si è notato che i siti attivi del catalizzatore possono non essere facilmente accessibili alle molecole di gas perché inglobati all'interno delle nanofibre. Inoltre la maggior parte di essi è situata negli strati più interni della membrana e non sulla superficie della stessa; ciò comporta che il gas inquinante può raggiungere tali siti solamente tramite moti diffusivi, rallentando quindi la velocità della reazione. Con questa metodologia è anche difficile incrementare la quantità di catalizzatore presente nella membrana perché bisognerebbe allungare troppo il tempo di deposizione oppure incrementare la percentuale di TiO_2 presente in soluzione, cosa però che rende estremamente fragili le membrane e quindi difficoltoso il loro inserimento nel reattore senza danneggiarle.

Si è pensato perciò di inserire le nanoparticelle di TiO_2 in un secondo momento tramite il processo di *electrospraying*, come nel lavoro di Bosco A. (2008). Tuttavia per i motivi sopra esposti e per velocizzare il processo produttivo, si è deciso di creare un solo strato di nanofibre ricoperto da nanoparticelle, senza quindi ottenere delle membrane multistrato composte da sei strati di nanofibre alternati da quattro di nanoparticelle. In tal modo infatti i siti attivi dei catalizzatori sono facilmente raggiungibili dalla radiazione ultravioletta e accessibili alle molecole di gas, in quanto situati per la maggior parte sulla superficie più esterna della membrana.

Come verrà spiegato meglio in seguito, è stato necessario condurre uno studio di ottimizzazione riguardante sia la fase di *electrospinning* che quella di *electrospraying* ai fini di ottenere membrane composte da nanofibre con pochi difetti e dal diametro ridotto e da nanoparticelle ben esposte al gas e alle radiazioni UV.

4.1.1 Ottimizzazione dell'elettrofilatura del PAN

Lo scopo della membrana polimerica è quello di fornire un supporto adeguato al catalizzatore, in modo da sfruttarne appieno l'area superficiale. È stato scelto come polimero il PAN per le sue spiccate proprietà meccaniche e per la sua resistenza ai raggi ultravioletti oltre che agli agenti chimici e fisici.

Per poter produrre una membrana con le caratteristiche desiderate è stato necessario condurre un'ottimizzazione dei parametri che governano il processo perché, sebbene in letteratura siano presenti studi riguardanti l'elettrofilatura di polimeri a base di PAN (Scomparin S., 2007; Bosco A., 2008; Pinto M., 2010), non sono stati condotti studi specifici sul PAN omopolimero. Nei lavori citati precedentemente infatti è stato adoperato soprattutto il PAN-co-Acetato di vinile in soluzione con DMF, che produceva una membrana i cui scopi erano quello di supportare lo strato superiore (che rappresenta la parte di membrana effettivamente fotocatalitica) e di facilitare il distacco dal collettore di alluminio.

La scelta di passare dal copolimero a base di PAN al PAN omopolimero è dettata dal fatto che, oltre a migliorare le proprietà meccaniche della membrana, si vuole ridurre i fenomeni di adsorbimento del gas sulla membrana e quindi le interazioni fra membrana e gas. Il PAN-co-Acetato di vinile è stato pertanto escluso poiché avendo in catena molti gruppi pendenti OH, questi potrebbero dar luogo ad interazioni non trascurabili con le molecole di metanolo (che pure possiedono un gruppo OH).

Per trovare le condizioni ottimali è stato quindi effettuato uno screening iniziale per poi passare ad una campagna sperimentale finalizzata a comprendere l'effetto dei più importanti parametri di processo sulla morfologia delle nanofibre. Sono stati scelti tre fattori, portata di alimentazione, voltaggio applicato e distanza ago-collettore. Il fattore portata e distanza sono stati fatti variare su tre livelli, mentre il voltaggio su due livelli,

come mostrato in Tabella 4.1. Tale studio è stato condotto facendo variare un solo parametro alla volta, come si può notare dall'elenco dei test svolti disponibile nell'Appendice A.2. L'unico parametro che è stato mantenuto costante è il diametro dell'ago, pari a 0.4mm, poiché, essendo quello dalle dimensioni più piccole, consente di ottenere fibre con diametri ridotti.

Tabella 4.1. *Fattori e livelli scelti per le prove di ottimizzazione*

Fattore	Livello
A:Portata alimentazione [ml/h]	A1: 1ml/h
	A2: 2ml/h
	A3: 3ml/h
B:Voltaggio [kV]	B1: 15kV
	B2: 20kV
C:Distanza elettrodi [cm]	C1: 15cm
	C2: 20cm
	C3: 25cm

La scelta delle condizioni ottimali è stata effettuata sia sulla base dell'osservazione visiva dei campioni ottenuti, sia soprattutto tramite l'analisi al SEM degli stessi.

4.1.1.1 Effetto del solvente

Per poter valutare innanzitutto quale solvente impiegare sono state testate due diverse soluzioni: una contenente PAN al 10% (ponderale) in Dimetilacetammide (DMAc) con l'aggiunta di LiCl pari al 4% in peso del polimero (per incrementare la conducibilità della soluzione) e l'altra PAN al 5% in DMF. In tal modo si è voluto provare due solventi aventi caratteristiche diverse tra loro (§ 3.1.2): la DMAc presenta infatti una costante dielettrica di 37.8 (è per questo motivo che è necessario l'introduzione del LiCl) e una bassa tensione di vapore, mentre la DMF ha una costante dielettrica di 36.7 ed ha una tensione di vapore più elevata. Nonostante i valori delle proprietà citate siano più favorevoli nel caso della DMAc, a parità di tutte le altre condizioni, i risultati migliori sono stati ottenuti con la seconda delle soluzioni descritte precedentemente, soprattutto per quanto riguarda la deposizione delle nanofibre sul collettore. La soluzione di PAN in DMAc infatti fatica molto a distribuirsi omogeneamente sul collettore, poiché tende a formare degli agglomerati, simili a "batuffoli", che non si distendono sulla piastra di alluminio. Tale fenomeno invece non si è verificato con la soluzione di PAN in DMF. Inoltre, come si può notare dalla Figura 4.1, a parità di condizioni degli altri parametri anche le fibre analizzate al SEM appaiono molto diverse, sia per le dimensioni (maggiori), sia per la loro

disomogeneità. La spiegazione di tale comportamento, apparentemente contrario agli andamenti proposti in letteratura, è da ricercare nel fatto che le variabili di processo sono numerose e molto spesso è difficile valutare l'interazione tra due o più fattori che può modificare in modo significativo il risultato finale.

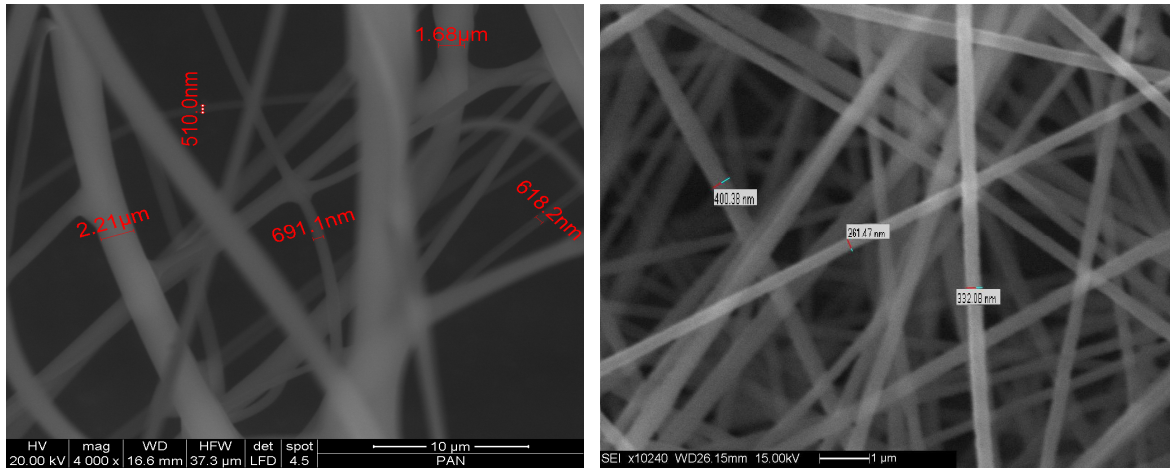


Figura 4.1. Nanofibre derivate dall'electrospinning della soluzione di PAN in DMAc a sinistra e dalla soluzione di PAN in DMF a destra

Tabella 4.2. Diametri medi e Dev. St. per le prove di ottimizzazione del PAN

Campione	Portata [ml/h]	Vtaggio [kV]	Distanza [cm]	Diametro medio [μm]	Dev. St
1	1	15	15	0.303	0.059
2	1	15	20	0.299	0.031
3	1	15	25	0.291	0.086
4	1	20	25	0.280	0.052
5	1	20	20	0.295	0.054
6	1	20	15	0.302	0.034
7	2	20	15	0.249	0.054
8	2	20	20	0.215	0.044
9	2	20	25	0.275	0.037
10	2	15	25	0.319	0.047
11	2	15	20	0.316	0.088
12	2	15	15	0.272	0.062
13	3	15	15	0.355	0.091
14	3	15	20	0.417	0.243
15	3	15	25	0.346	0.134
16	3	20	25	0.358	0.104
17	3	20	20	0.363	0.119
18	3	20	15	0.297	0.038

Si può notare infatti che nel caso del PAN sciolto in DMAc le dimensioni sono comprese fra 2.21 μ m e 519nm, mentre per il PAN sciolto in DMF fra 261nm e i 400nm. In quest'ultimo caso quindi il *range* delle misure dei diametri delle fibre è molto più contenuto e anche le dimensioni stesse sono inferiori.

Per lo studio degli altri parametri sarà pertanto impiegata la soluzione di PAN in DMF. I campioni prodotti in accordo alle condizioni in Appendice, Tabella A.2, sono stati quindi caratterizzati al SEM e nelle immagini ottenute sono stati misurati 50 diametri con ImageJ. I risultati dei valori medi rilevati e delle rispettive deviazioni standard sono riportati in Tabella 4.2.

4.1.1.2 Effetto della portata

I valori di portata testati sono pari a 1, 2 e 3ml/h. Dalle analisi effettuate si è riscontrato che generalmente un aumento della portata ha comportato un incremento delle dimensioni dei diametri delle nanofibre e in alcuni casi anche un aumento del numero di difetti, intesi come fibre di dimensioni irregolare e presenza di gocce di solvente intrappolate all'interno delle nanofibre. In Figura 4.2, ad esempio, è mostrato cosa succede variando la portata, mentre si mantiene un voltaggio pari a 20kV e una distanza fra ago e collettore di 20cm.

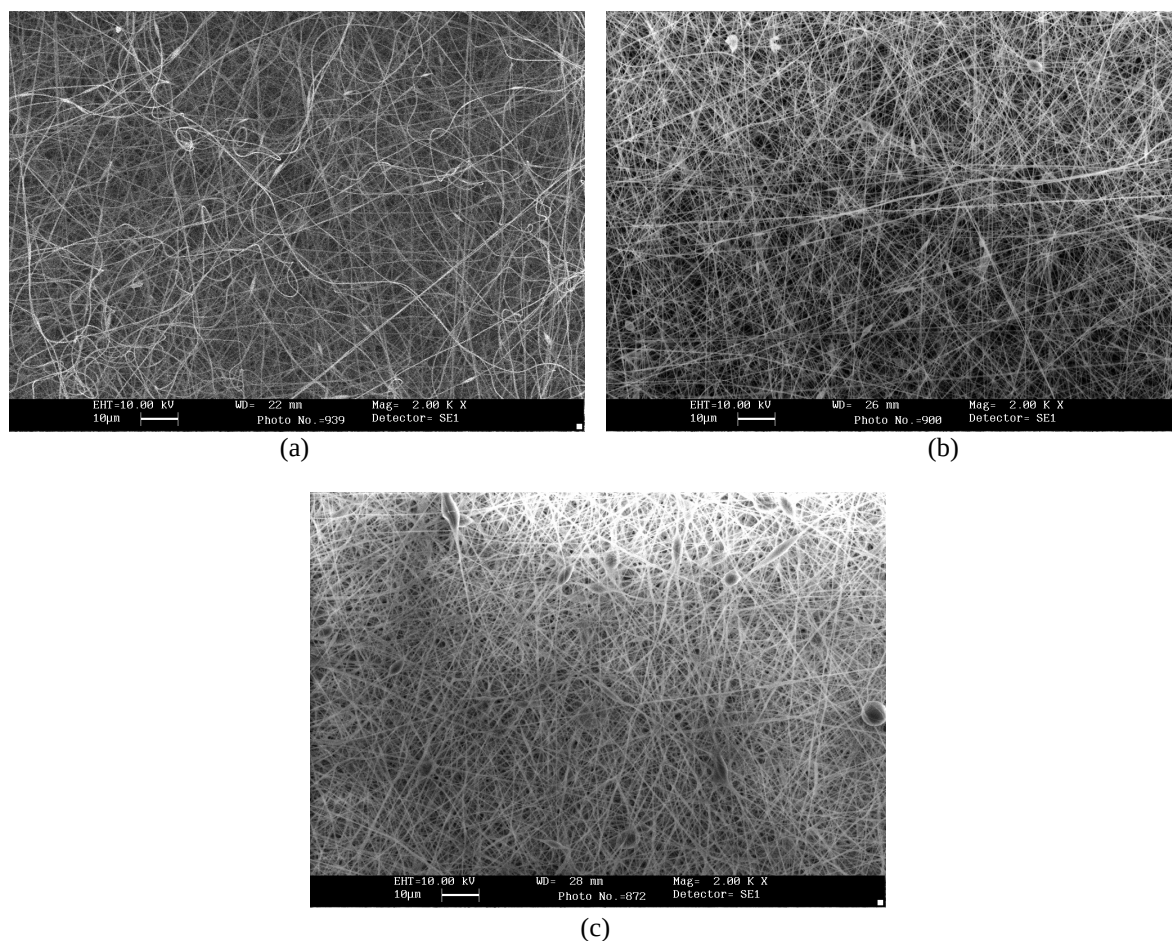


Figura 4.2. Membrane in PAN ottenute ad un voltaggio di 20kV, ad una distanza ago-collettore di 20cm e alla portata di 1ml/h (a), 2ml/h (b) e 3ml/h (c)

Dalle foto al SEM, si nota come la presenza di difetti aumenti gradualmente impostando portate più elevate. Questo è spiegabile col fatto che a portate maggiori corrispondono tempi di evaporazione del solvente più elevati; pertanto maggiore è anche la quantità di solvente che non evapora e che dà origine a difetti e a fibre di diametro più elevato. La differenza delle dimensioni delle nanofibre è ancora più evidente in Figura 4.3, in cui è stata effettuata una misurazione dei diametri per i casi a 1ml/h e 3ml/h. Il valore medio dei diametri è pari a $295 \pm 50\text{nm}$ nel primo caso e 364 ± 110 nel secondo. Oltre all'effettivo aumento della dimensione media delle fibre, si osserva come la deviazione standard subisca un notevole aumento, dovuto ad una maggiore disomogeneità dei diametri stessi.

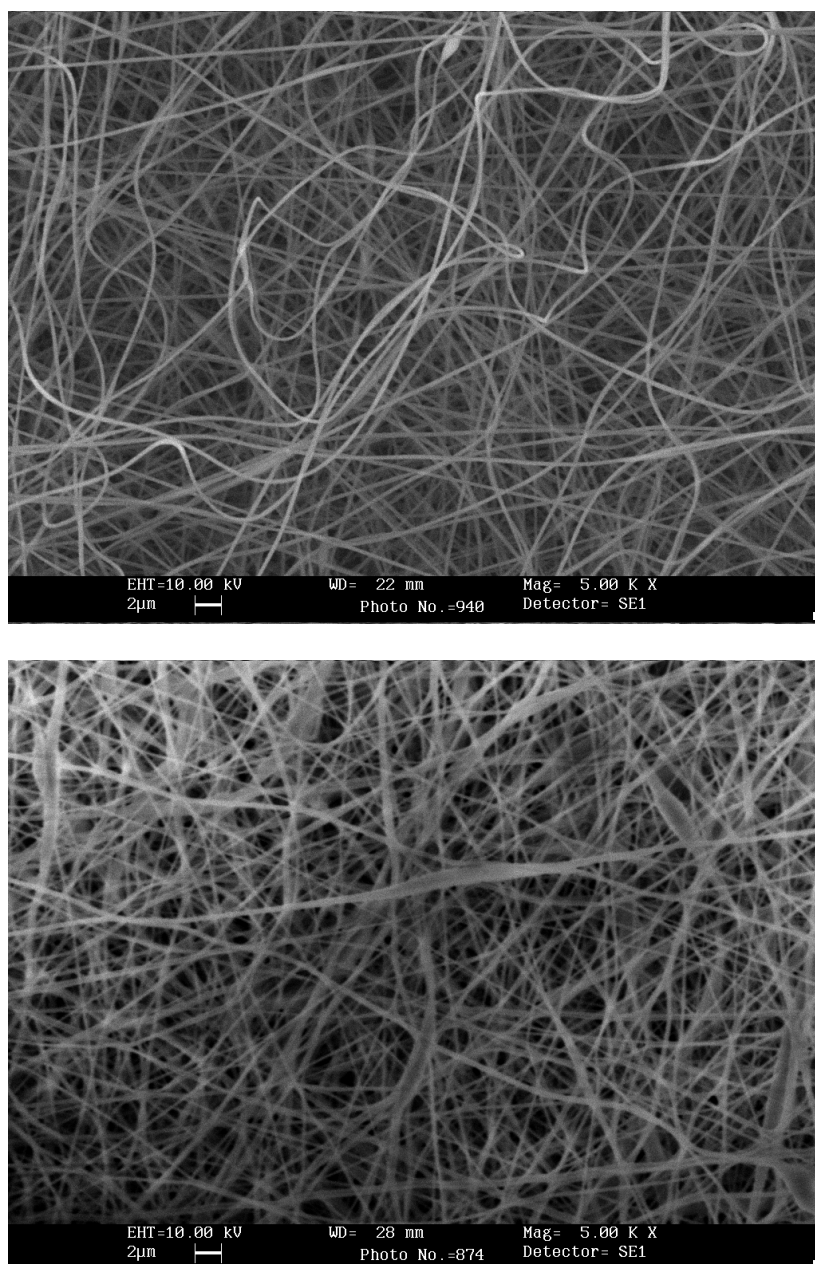


Figura 4.3. Analisi dei diametri delle membrane in PAN ottenute ad un voltaggio di 20kV, ad una distanza ago-collettore di 20cm e alla portata di 1ml/h (sopra) e 3ml/h (sotto)

D'altro canto, scegliendo portate basse, è doveroso evidenziare come i tempi per ottenere uno strato di fibre adeguato allo scopo, possano essere anche molto lunghi.

Il comportamento è lo stesso se si segue l'aumento della portata a parità degli altri fattori, ovvero voltaggio 15kV e distanza 20cm, ossia osservando le prove 2, 11 e 14. Si può notare come il diametro passi da 299nm a 316nm e infine a 417nm, in accordo agli andamenti proposti in letteratura.

4.1.1.3 Effetto del voltaggio

Per quanto riguarda il voltaggio i valori analizzati sono 15 e 20kV. Dai test effettuati si è notato che il voltaggio migliora notevolmente le qualità delle nanofibre, in termini di morfologia, se la portata è di 1ml/h, mentre per valori superiori non si sono ottenuti miglioramenti significativi (in qualche caso addirittura è meglio operare a voltaggi inferiori). Voltaggio e portata infatti sono strettamente correlati e seconda del voltaggio applicato è necessario impostare un determinato valore di portata. Come esempio, in Figura 4.4 sono riportate le foto delle nanofibre ottenute a 1ml/h, 15cm e 15kV o 20kV.

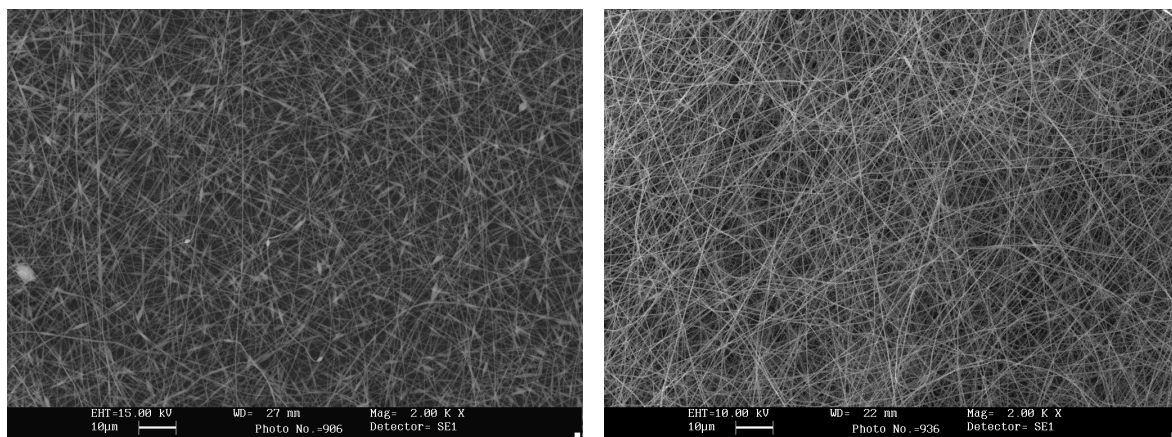


Figura 4.4. Membrane in PAN ottenute alla portata di 1ml/h, ad una distanza ago-collettore di 15cm e ad un voltaggio di 15kV (sinistra), e 20kV (destra)

In tali condizioni è evidente come la quantità di difetti e di fibre disomogenee sia notevolmente superiore nel primo caso. Ciò significa che il voltaggio applicato non fornisce un campo elettrico tale da stirare adeguatamente le nanofibre.

Alle condizioni operative di 2ml/h e 20cm di distanza fra ago e collettore non sono invece emerse differenze significative in termini di morfologia fra 15 e 20kV, come mostrato in Figura 4.5, mentre invece si è riscontrata una riduzione del diametro medio delle fibre all'aumentare del potenziale applicato, ovvero da 316nm a 215nm, con una dev. std. pressoché costante. Questo comportamento è in accordo con gli andamenti in letteratura, poiché un aumento di potenziale, entro un *range* adeguato, comporta un maggior stiramento del getto, o la formazione di getti secondari, con conseguente riduzione dei diametri. Impostando invece 3ml/h di portata e 20cm di distanza fra ago e collettore (prove

14 e 17), le nanofibre migliori in termini di morfologia sono quelle ottenute a 15kV anziché a 20kV, come mostrato in Figura 4.6, nonostante la misura media dei diametri riportata sia a favore della prova a 20kV, alla quale corrisponde un valore medio di circa 360nm contro i 417nm a 15kV. Tuttavia in questo caso la dev. std. e quindi la variabilità è molto elevata. Ciò accade perché in questo caso l'incremento combinato della portata e del voltaggio riduce il tempo di transito del getto e le fibre non dispongono del tempo necessario per lo *stretching* e l'elongazione, risultando in fibre disomogenee.

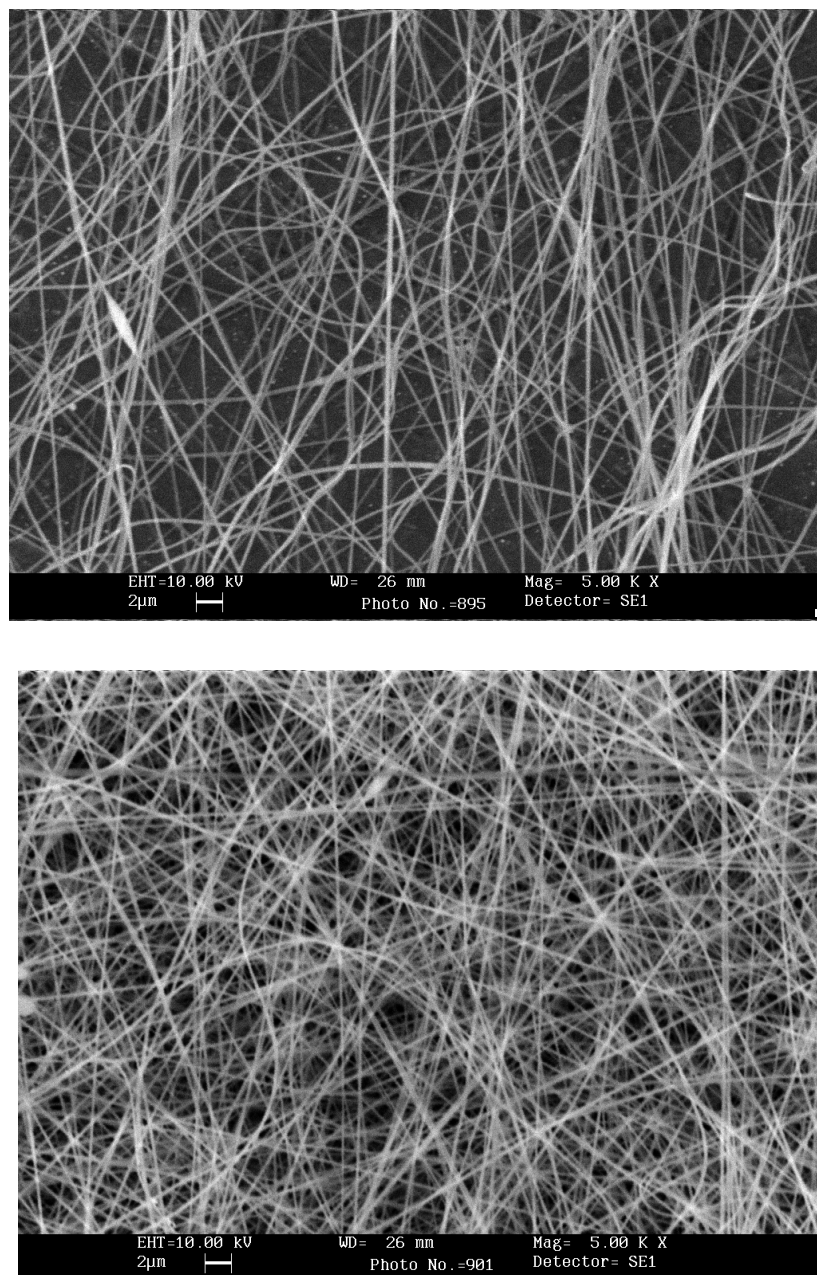


Figura 4.5. Analisi dei diametri delle membrane in PAN ottenute alla portata di 2ml/h, ad una distanza ago-collettore di 20cm e ad un voltaggio di 15kV (sopra) e 20kV (sotto)

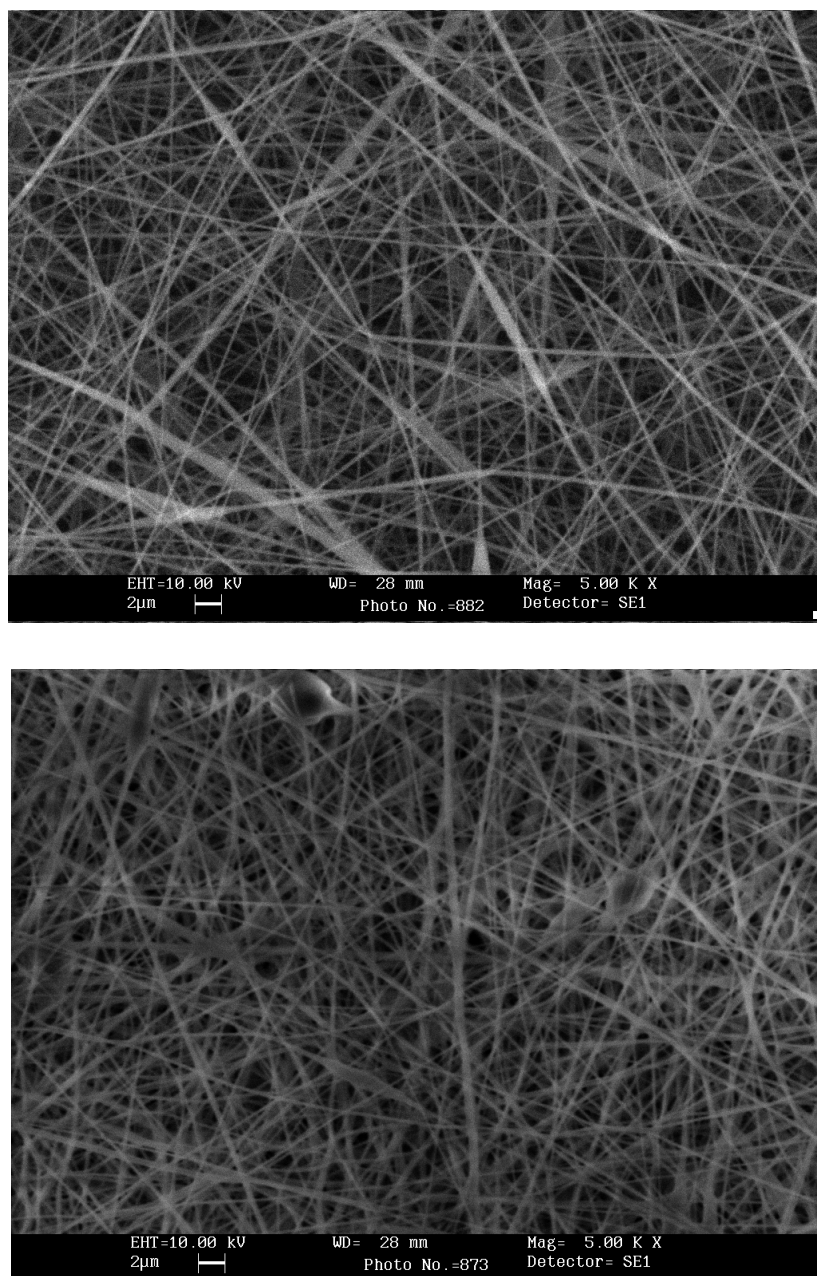


Figura 4.6. Analisi dei diametri delle membrane in PAN ottenute alla portata di 3ml/h, ad una distanza ago-collettore di 20cm e ad un voltaggio di 15kV (sopra) e 20kV (sotto)

4.1.1.4 Effetto della distanza fra ago e collettore

Durante le prove la distanza tra ago e collettore è stata fatta variare tra 10 e 30cm. Tuttavia al SEM sono stati analizzati solo i campioni ottenuti fra 15 e 25cm, perché a 10cm la deposizione delle fibre è troppo concentrata al centro del collettore mentre a 30cm la distanza comincia ad essere eccessiva e sia lo stiramento che la quantità di nanofibre che si deposita è inferiore. In entrambe i casi dunque non si ottiene un strato di nanofibre adatto allo scopo.

In generale un aumento della distanza fra ago e collettore contribuisce ad ottenere fibre più sottili e a limitare la formazione di goccioline lungo le stesse, come si può vedere in Figura 4.7, relativa a campioni ottenuti a 2ml/h, 15kV e ad una distanza rispettivamente di 15, 20 e 25cm. Quindi in termini di morfologia un aumento della distanza si è tradotto in miglioramento della qualità delle fibre; per quanto riguarda invece le dimensioni medie, per il *range* considerato non si riscontra una variazione significativa, poiché i valori ottenuti cadono tutti entro i termini dell'errore di misura.

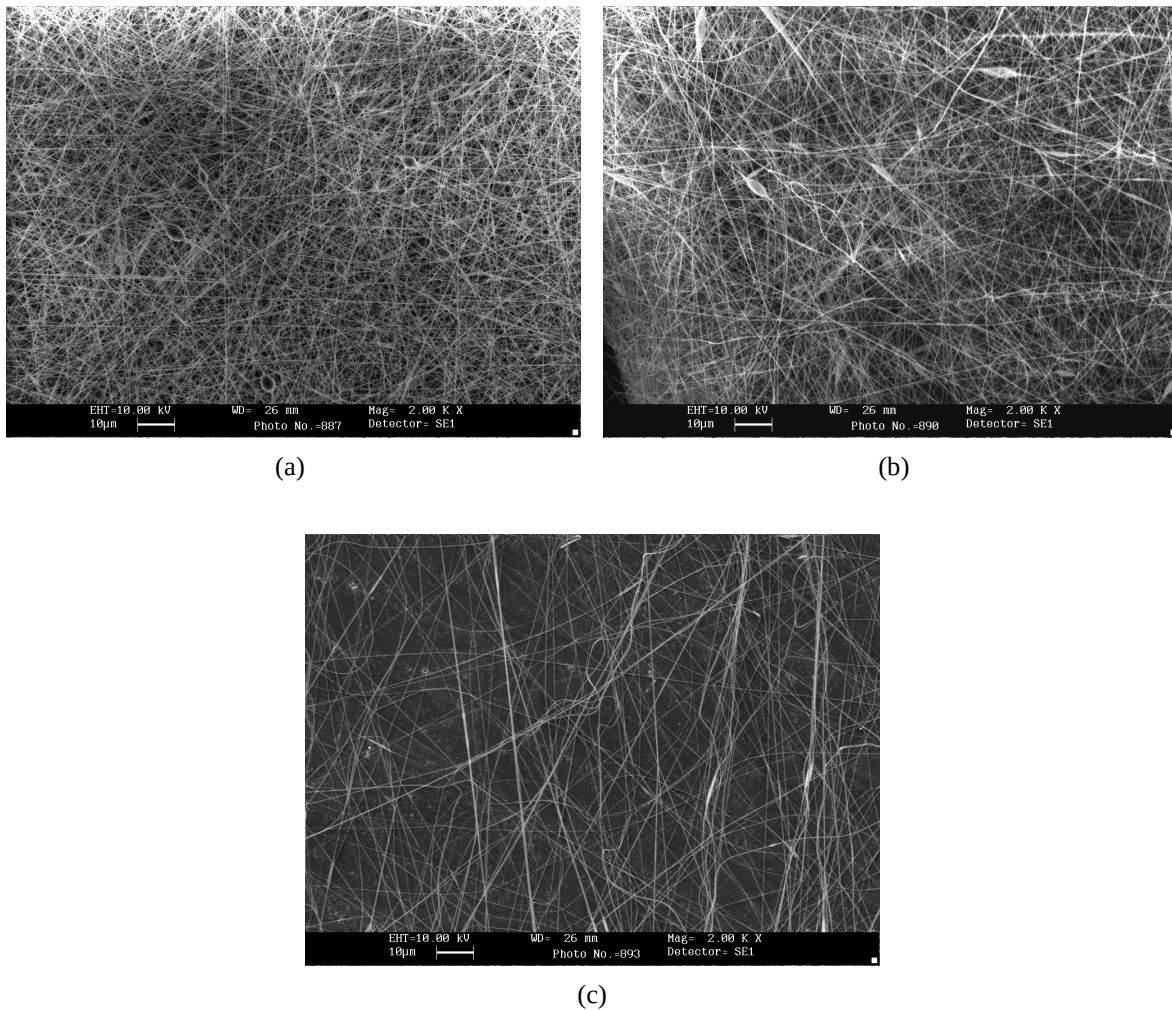


Figura 4.7. Membrane in PAN ottenute alla portata di 2ml/h, ad un voltaggio di 15kV e ad una distanza ago-collettore di 15cm (a), 20cm (b) e 25cm (c)

Questo comportamento è lo stesso facendo variare la distanza anche a parità di altre coppie di fattori, ovvero considerando le prove a 3ml/h e 15kV e quelle ad 1ml/h e 15kV. L'unico caso in cui un aumento della distanza si traduce in una riduzione dei diametri, è quello a 1 ml/h e 20kV, per i quali si passa da 302nm a 280nm. Tuttavia anche in questo caso la variazione non può essere considerata un trend a tutti gli effetti poiché la variazione non è significativa.

Osservando Figura 4.8 le immagini relative alle prove ottenute a 2ml/h, 15kV e distanza 15cm e 25cm, rispettivamente, si può invece constatare come l'aumento di distanza porti ad una dispersione maggiore delle fibre con conseguente minor copertura del collettore, a parità di tempo.

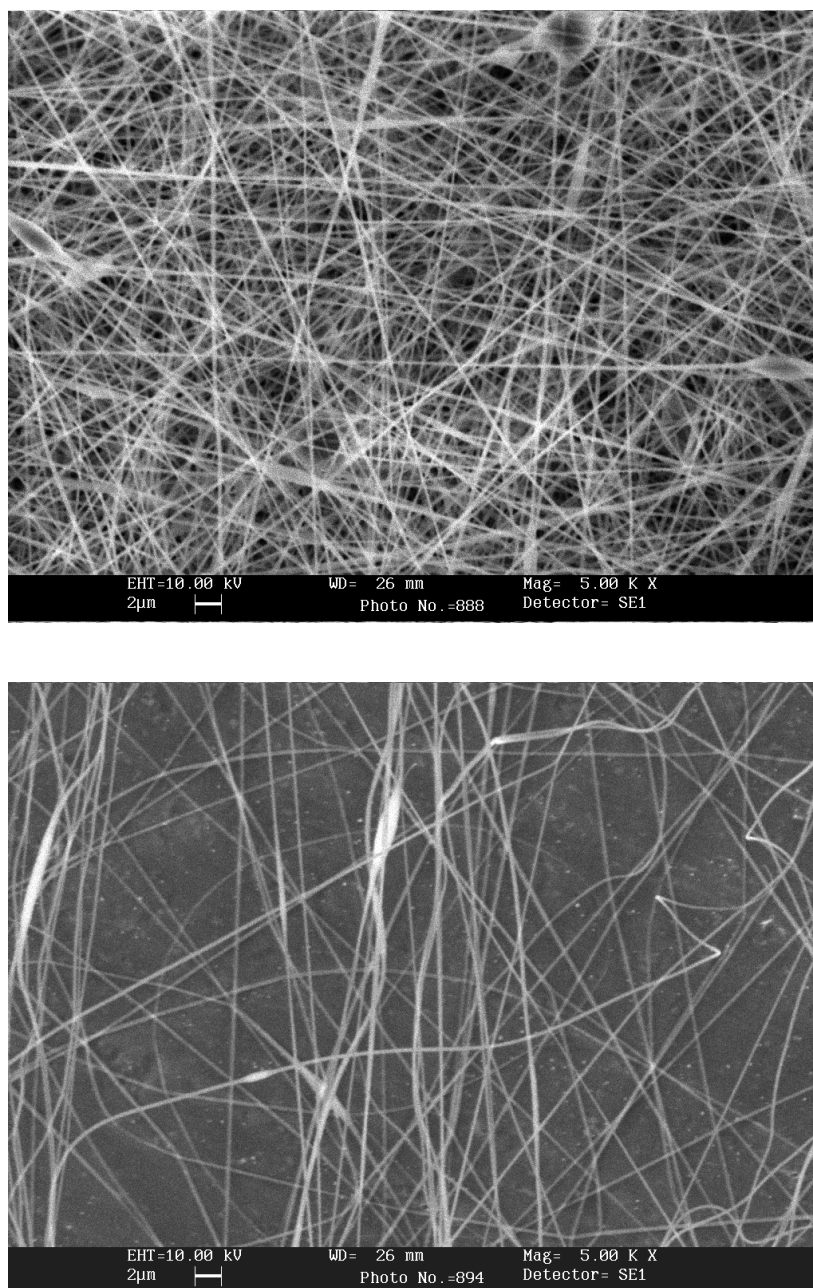


Figura 4.8. Analisi dei diametri delle membrane in PAN ottenute alla portata di 2ml/h, ad un voltaggio di 15kV e ad una distanza ago-collettore di 15cm (sopra) e 25cm (sotto)

Alla luce delle prove di ottimizzazione condotte, verranno adottate come condizioni per le successive prove e per la creazione delle membrane finali 2ml/h di portata, 15kV di voltaggio e 25cm di distanza fra ago e collettore.

4.1.1.5 Effetto del collettore

Siccome le prove precedenti sono state effettuate impiegando come collettore una piastra di alluminio, si è dovuto verificare che le condizioni di elettrofilatura precedentemente ricavate fossero adatte anche con tipi diversi di collettore. In particolare sono stati testati i dischi di rete metallica da inserire nel reattore, come spiegato al Capitolo 5, e che costituiscono il supporto per le membrane.

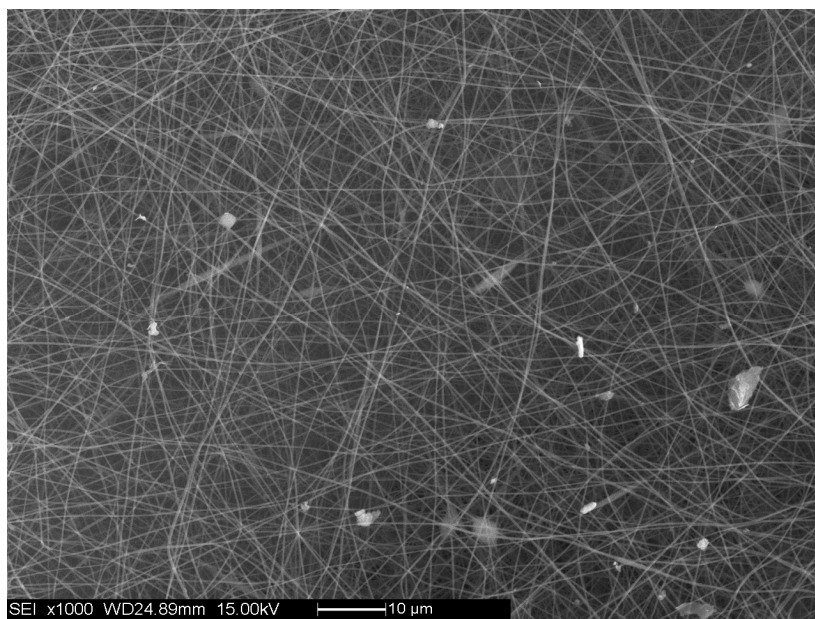


Figura 4.9. Membrane in PAN prodotte alle condizioni di 2ml/h, 15kV, 25cm ed impiegando come collettore il disco di rete metallica da inserire nel reattore

Come si può notare dall'analisi al SEM riportata in Figura 4.9, i risultati ottenuti sono da considerarsi buoni. Le fibre sono infatti di dimensioni omogenee, mentre si riscontra la presenza di qualche difetto in più rispetto a quelle ottenute sulla piastra di alluminio. Ciò è comunque imputabile sia al fatto che la distribuzione delle cariche sul collettore è differente, sia perché il tempo di deposizione è passato da 5 a 60 minuti, che è il tempo necessario a garantire la formazione di un substrato di nanofibre tale da supportare adeguatamente le particelle di catalizzatore.

4.1.2 Ottimizzazione dell'*electrospraying* delle nanoparticelle di TiO_2

Sebbene l'*electrospraying* non sia la tecnica più comunemente impiegata per la deposizione di nanoparticelle (in generale si preferisce depositarle via sol-gel o aerogel) a causa del fenomeno di aggregazione tra le stesse, è tuttavia quella più funzionale allo scopo di questo lavoro. Tale processo è infatti abbastanza rapido e permette di variare a piacere e con facilità la quantità di catalizzatore presente nelle membrane. Inoltre i

parametri che lo governano e che permettono di ottenere una distribuzione uniforme ed omogenea della particelle di TiO_2 sono stati studiati approfonditamente in lavori di tesi precedenti.

Siccome l'inserimento del catalizzatore sul substrato polimerico prevede una fase di preparazione della sospensione di nanoparticelle di TiO_2 seguita dalla fase di deposizione vera e propria tramite la tecnica dell'*electrospraying* si tratterà separatamente in seguito l'ottimizzazione di queste due operazioni.

4.1.2.1 Preparazione della sospensione di nanoparticelle di TiO_2

La preparazione delle sospensioni è un'operazione di notevole importanza perché è necessario ottenere una sospensione uniforme, in cui le particelle di catalizzatore siano disperse finemente nella soluzione.

Le nanoparticelle all'interno di un liquido infatti possono presentarsi in due modi differenti: stabili, ossia separate e non aderenti tra loro, oppure flocculate, cioè aggregate in *clusters* più grandi (a fiocco appunto) a causa dei legami secondari. Per sfruttare al massimo le proprietà fotodegradative delle nanoparticelle di TiO_2 è dunque fondamentale che esse si presentino in forma stabile all'interno della soluzione. La formazione di *clusters* di particelle è dannosa per due motivi: da un lato compromette l'uniformità della distribuzione del catalizzatore sulla membrana, dall'altro incide negativamente sulla reazione di fotocatalisi, la quale è strettamente dipendente dalla superficie catalitica disponibile. Immediata conseguenza della formazione di *clusters* è infatti la riduzione della superficie libera offerta dalle particelle, e quindi della superficie specifica di catalizzatore disponibile. E' necessario quindi inibire la formazione di aggregati e rendere stabile la dispersione, andando a modificare la superficie delle particelle di catalizzatore.

Al fine di raggiungere tali obiettivi è dunque necessario effettuare un'operazione di sonicazione ed aggiungere un agente disperdente prima di procedere con l'*electrospraying*. In particolare la sonicazione ha il compito di miscelare e promuovere la disgregazione delle nanoparticelle, mentre l'agente disperdente quello di stabilizzare la sospensione dopo la sonicazione e rallentarne la sedimentazione. Usando un disperdente diventa inoltre possibile preparare un'unica soluzione giornaliera riutilizzabile più volte nell'arco della giornata, senza la necessità di rifarla perché nel frattempo le particelle si sono aggregate in *clusters* più grossi.

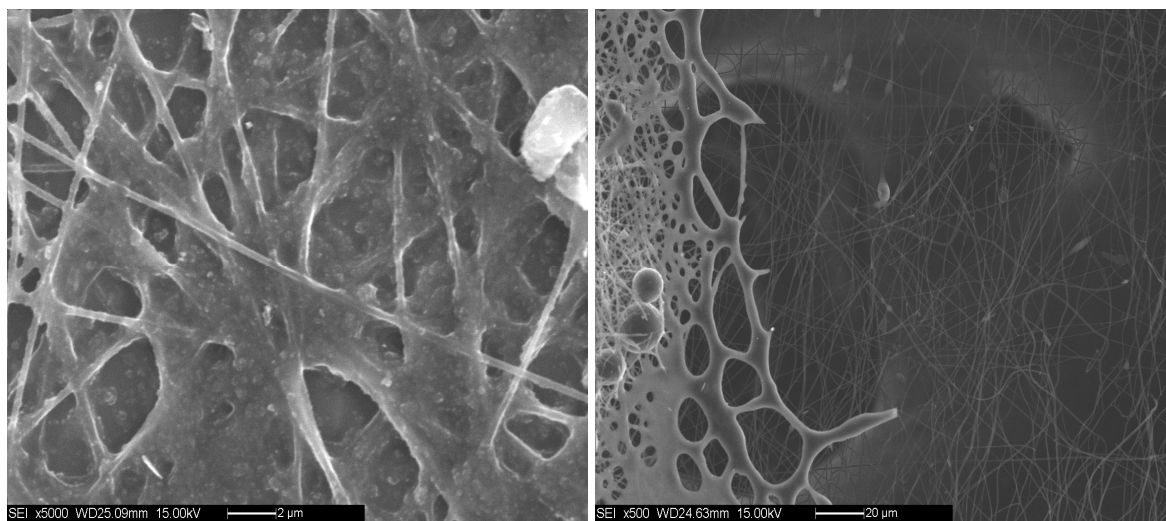
Fra i disperdenti maggiormente impiegati ci sono gli organosilani. In particolare risultano essere molto utili come agenti complessanti, in quanto capaci di instaurare legami duraturi tra sostanze organiche e inorganiche. In virtù di questo risultano utili per il presente lavoro. In generale, una molecola di silano possiede ai suoi estremi gruppi differenti con funzionalità differenti, specifiche per il gruppo.

Tabella 4.3. Condizioni per la preparazione della sospensione di nanoparticelle di TiO_2 assunte come riferimento (Bosco A. (2008))

Solvente	Concentrazione TiO_2	Tempo di sonicazione	Potenza	Additivo
Metanolo	1.25% (w/v)	6 cicli di 7 minuti	40W	Dynasylan Memo ³

Per i motivi di seguito illustrati, non si è potuto adottare direttamente tali condizioni e pertanto si è reso necessario apportare alcune modifiche.

Innanzitutto si è deciso di sostituire il metanolo con l'etanolo per due ragioni. Da prove di screening si è infatti osservato come il metanolo sia molto più aggressivo nei confronti delle nanofibre polimeriche rispetto all'etanolo. La non completa evaporazione del metanolo comporta infatti un veloce deterioramento delle fibre e, nell'eventualità della caduta di gocce sulla membrana, danni visibili anche ad occhio nudo. Ciò è evidente osservando le foto scattate al SEM mostrate in Figura 4.12. Inoltre, poiché il metanolo è l'agente inquinante che verrà adoperato nelle prove di fotocatalisi, è bene evitare interferenze che potrebbero generarsi nelle successive prove di degradazione.

**Figura 4.12.** Danni provocati dal metanolo alle nanofibre in PAN

Il cambio di solvente ha conseguentemente portato anche all'utilizzo di un agente disperdente adeguato, ovvero il Dynasylan 4144, in quantità pari all'1% in peso rispetto al solvente, come suggerito dalla casa produttrice.

³ Il dosaggio di questo agente disperdente è calcolato secondo la seguente formula:

$$m_f = \frac{M_f m_s A_{sp}}{A_f}, \quad (4.1)$$

dove M_f è la massa del silano ($248.4/1000 \text{ kg mol}^{-1}$), m_s è la massa delle nanoparticelle di TiO_2 , A_{sp} è l'area superficiale specifica del TiO_2 e A_f è l'area molare di copertura del Dynasylan Memo ($10^5 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$). Questa equazione fornisce il dosaggio teorico per creare uno strato teorico attorno alle nanoparticelle, ma le linee guida suggeriscono di impiegare una quantità tale da avere quattro monostrati.

Per quanto riguarda la potenza di sonicazione, avendo a che fare, come si vedrà, con una concentrazione superiore di nanoparticelle ed avendo a disposizione il sonicator mostrato al Capitolo 3 (§ 3.2.1), si è pensato incrementarla fino a 200W (amplitude 40%). È infatti prevedibile una maggior tendenza delle nanoparticelle a formare *clusters* di dimensioni non trascurabili.

Il tempo di sonicazione è invece stato mantenuto pressappoco costante, ma, al fine di velocizzare i tempi di preparazione, si è deciso di compiere un unico ciclo di sonicazione dalla durata di 40 min. Per evitare un eccessivo riscaldamento della sospensione con conseguente perdita di etanolo per evaporazione, durante la fase di sonicazione il becker contenente la sospensione è stato immerso in un bagno di acqua e ghiaccio.

Anche la concentrazione di TiO_2 non è stata mantenuta tale, ma è stata aumentata fino al 5% in peso per volume di solvente. Ciò inevitabilmente porta ad una maggior formazione di *clusters*, ma d'altro canto permette di consumare meno solvente e di velocizzare la successiva fase di deposizione. Inoltre, come sarà mostrato meglio in seguito, siccome il processo di *electrospraying* è più efficiente per tempi di deposizione ridotti, risulta conveniente aumentare la concentrazione di catalizzatore nella sospensione.

4.1.2.2 Electrospraying delle nanoparticelle di TiO_2

Preparata la sospensione delle nanoparticelle, si provvede alla loro deposizione sul substrato polimerico tramite la tecnica dell'*electrospraying*, descritta nel Capitolo 1.

Anche per tale processo si è resa necessaria un'ottimizzazione dei parametri che lo governano. Infatti, a seguito del cambiamento della composizione della sospensione e di alcune modifiche che si sono dovute apportare all'apparato strumentale, non si è potuto adottare direttamente le condizioni operative riportate nel lavoro di Bosco A. (2008). Tali condizioni, mostrate in Tabella 4.4., sono comunque state assunte come punto di partenza per la nuova ottimizzazione del processo. A tal proposito, per la conduzione delle prove, pur avendo deciso di lavorare con una concentrazione di TiO_2 pari al 5%, è stata preparata una sospensione anche all'1.25%.

Tabella 4.4. Condizioni operative dell'*electrospraying* assunte come riferimento (Bosco A. (2008))

Voltaggio [kV]	Portata [ml/h]	Distanza ago- anello [cm]	Distanza anello- collettore [cm]	Diametro ago [mm]	Velocità tamburo [rpm]
15	8	3.5	7.0	1.2	860

Per la verifica dei risultati ottenuti sono state eseguite delle analisi termogravimetriche sulle membrane, impostando una rampa che va da temperatura ambiente a 900°C con una velocità di 20°C/min. Lo scopo di queste analisi è quantificare il catalizzatore effettivamente depositato e verificare l'omogeneità della distribuzione del catalizzatore.

Per ottenere valori sufficientemente rappresentativi, ogni campione analizzato costituisce circa un quarto dell'intera superficie della membrana.

Una prima sostanziale modifica rispetto alle condizioni riportate in Tabella 4.3 è dovuta al fatto di non poter adoperare il collettore rotante. In questo caso infatti la membrana in PAN è posizionata sopra il disco di rete metallica che deve essere fissato nel castelletto all'interno del reattore, il che rende impossibile avvolgerla attorno al cilindro del collettore. Per esigenze specifiche dunque il collettore, costituito appunto dalla tela metallica rivestita dalle nanofibre in PAN, è di tipo statico ed è adagiato orizzontalmente. In tal modo la siringa contenente la sospensione viene posizionata ortogonalmente al collettore con l'ago in direzione del centro dello stesso, come mostrato in Figura 4.13.

Si è dovuto poi valutare l'opportunità di impiegare l'anello metallico, che funge da elettrodo di induzione, collegato alla messa a terra. I benefici che si dovrebbero ottenere da questa configurazione dovrebbero essere una miglior nebulizzazione ed una maggior copertura d'area, a fronte però di alcuni svantaggi come la possibilità che l'aerosol si trasformi in piccolissime gocce nelle quali le nanoparticelle si riaggregano, la perdita di materiale sull'anello e il gocciolamento da quest'ultimo sul collettore. Le due differenti configurazioni testate per l'*electrospraying* sono mostrate schematicamente in Figura 4.13.

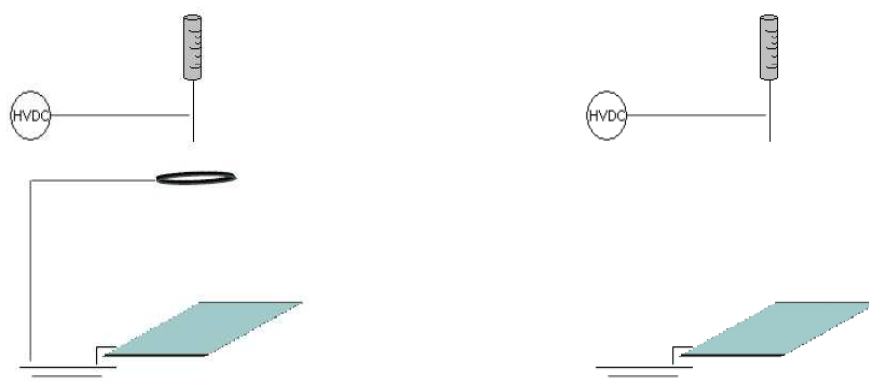


Figura 4.13. Schema dell'impianto di *electrospraying* con elettrodo aggiuntivo (sinistra) e senza elettrodo (destra)

Dalle prove effettuate è emerso che la configurazione migliore è quella senza elettrodo aggiuntivo. Forse a causa dell'assenza del collettore rotante, gli svantaggi dell'adozione dell'anello superano di gran lunga i benefici che esso comporta. Si è infatti notato che con questa configurazione (qualsiasi siano i valori degli altri parametri) gran parte della sospensione va a depositarsi sull'anello, che così nel giro di pochi minuti comincia a bagnarsi e a lasciar cadere gocce di sospensione sul collettore. Tale fenomeno è inoltre ancor più evidente se al posto della piastra di alluminio (che è conduttiva), come collettore viene utilizzata la membrana in PAN (non conduttiva). Ciò trova riscontro nelle analisi

termogravimetriche mostrate in Figura 4.14, eseguite su due membrane in PAN su cui sono stati depositati 4ml di soluzione all'1.25% di TiO_2 in etanolo.

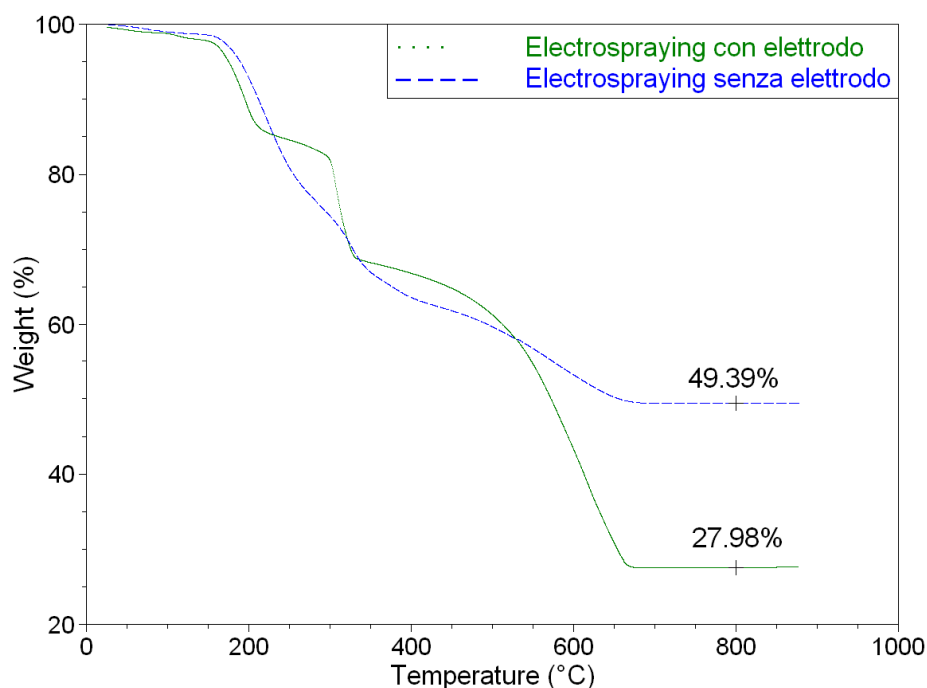


Figura 4.14. Termogramma relativo ad una membrana realizzata con l'elettrodo e ad una senza elettrodo

Il residuo della membrana realizzata con l'*electrospraying* tramite l'elettrodo è del 27.98% ed è decisamente inferiore rispetto al 49.39% relativo a quella realizzata senza elettrodo e a parità delle altre condizioni. Ciò significa che, dopo aver misurato il peso delle membrane, nel primo caso si ha una quantità di catalizzatore pari a 0.009g (o a $1.3 \cdot 10^{-4} \text{g/cm}^2$ se si divide per l'area della membrana), mentre nel secondo 0.037g ($5.5 \cdot 10^{-4} \text{g/cm}^2$). Nel processo che prevede l'impiego dell'elettrodo dunque la quantità di nanoparticelle di TiO_2 che non si deposita sulla membrana è notevolmente superiore.

Effettuate le modifiche all'apparato strumentale, si è verificato se i restanti parametri (portata, voltaggio e distanza fra ago e collettore) fossero adatti anche per queste condizioni e per la sospensione descritta in precedenza. I criteri che si è scelto di adottare per l'ottimizzazione di questi parametri sono stati quelli di minimizzare la perdita di materiale, intesa come quantità di nanoparticelle di TiO_2 che non si deposita sul supporto ma all'infuori di esso, e di evitare la caduta di gocce sul supporto. In termini pratici ciò è stato tradotto nella ricerca delle condizioni operative che consentivano di ottenere su un collettore di alluminio uno strato di nanoparticelle avente un'area pari a quella del disco di rete metallica senza la caduta di gocce di solvente. Dalle prove effettuate, riportate nella Tabella 3.A dell'Appendice A, le condizioni migliori sono risultate essere quelle riportate in Tabella 4.5.

Tabella 4.5. Condizioni operative ottimali per l'*electrospraying* di nanoparticelle di TiO_2 su un disco di rete metallica di diametro pari a 10cm rivestito da un substrato in Poliacrilonitrile

Voltaggio [kV]	Portata [ml/h]	Distanza ago-collettore [cm]	Diametro ago [mm]
15	8	12	1.2

Visto il criterio adottato, il valore di questi parametri è da ritenersi specifico al caso in questione. In caso di geometria e/o dimensioni diverse i valori ottimali potrebbero variare, in particolar modo la distanza tra la punta dell'ago ed il collettore.

Si è notato inoltre che volendo evitare di depositare particelle all'infuori del collettore, quando si compie l'*electrospraying* direttamente sulla membrana in PAN è necessario assicurarsi che non ci siano parti metalliche (o comunque più conduttive del PAN) scoperte nelle vicinanze dell'ago. Essendo infatti lo strato in PAN isolante, le nanoparticelle tenderebbero a depositarsi maggiormente sulle parti dell'ambiente circostante più elettricamente conduttive che non sul supporto stesso, diminuendo pertanto l'efficienza del processo.

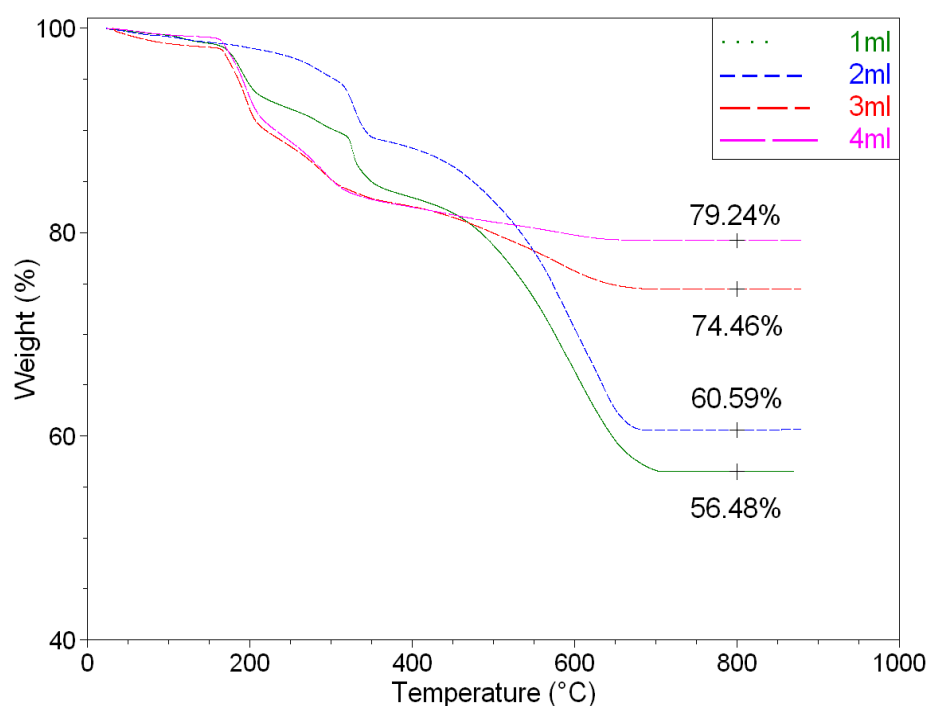


Figura 4.15. Termogrammi relativi a membrane ottenute ad una concentrazione del 5% di TiO_2 e di quantità di sospensione depositata

Adottando questi accorgimenti e con le condizioni riportate in Tabella 4.5 si è infatti osservato che la percentuale di catalizzatore persa risulta abbastanza contenuta. Tale verifica è stata eseguita effettuando delle analisi termogravimetriche (Figura 4.15) su membrane prodotte con una concentrazione di TiO_2 pari al 5% a differenti quantità di

sospensione depositata e calcolando poi il peso effettivo del catalizzatore come fatto in precedenza. Questi risultati sono riportati in Tabella 4.6.

Tabella 4.6. *Quantità di TiO₂ teorica, quantità di TiO₂ effettivamente depositata e % di TiO₂ persa per diverse quantità di sospensione depositata*

Concentrazione di TiO ₂ (w/v)	Quantità depositata [ml]	Quantità teorica di TiO ₂ [g]	Quantità effettiva di TiO ₂ [g]	% di TiO ₂ non depositato
5.00%	1	0.05	0.0458	8.4%
5.00%	2	0.10	0.0820	18.0%
5.00%	4	0.20	0.1594	20.3%
5.00%	8	0.40	0.3015	24.6%

Come si può notare, ad un aumento del tempo di *electrospraying* (e quindi della quantità di sospensione depositata), corrisponde un incremento della frazione di TiO₂ che non si deposita sulla membrana e che quindi viene sprecata durante il processo. Il processo di *electrospraying* risulta pertanto particolarmente efficiente se vengono limitati i tempi di deposizione.

Infine, sempre tramite analisi termogravimetriche, è stato verificato anche il grado di omogeneità e di distribuzione delle nanoparticelle lungo tutta la superficie che si può ottenere con la metodologia dell'*electrospraying*. È sufficiente infatti conoscere il residuo di catalizzatore in più punti della membrana per avere un'indicazione sulla sua distribuzione. Tale verifica è stata effettuata su due membrane differenti: su una sono stati depositati 2ml di sospensione al 5% di TiO₂, mentre sull'altra 1ml alla medesima concentrazione di catalizzatore. I risultati sono riportati in Tabella 4.7.

Tabella 4.7. *Residui di catalizzatore riscontrati in quattro diversi punti di membrane sottoposte rispettivamente all'*electrospraying* di 1ml e di 2ml*

Quantità depositata [ml]	Residuo % primo punto	Residuo % secondo punto	Residuo % terzo punto	Residuo % quarto punto
1	42.96	52.82	60.82	55.38
2	69.64	72.94	69.44	80.60

Come si può notare gli scarti fra residuo minimo e massimo riscontrati sono del 17.96% per la membrana ottenuta con 1ml e 11.16% per quella con 2ml. La membrana ottenuta con 2ml presenta inoltre una distribuzione leggermente più omogenea rispetto all'altra. La causa di ciò è da ricercare nel fatto che nel secondo caso la membrana è sottoposta per un tempo più lungo al processo di *electrospraying*, il che consente di raggiungere una distribuzione più omogenea su tutta l'area.

Per quanto riguarda invece le differenze fra i residui, esse sono state riscontrate non in zone precise delle membrane e ciò fa presupporre che siano dovute alla distribuzione delle cariche elettriche, che può essere alterata da altri fattori, come il morsetto della presa a terra collegato al collettore.

In generale comunque omogeneità e distribuzioni del catalizzatore che si ottengono con l'*electrospraying* possono essere considerate adeguate per lo scopo di questo lavoro.

4.1.3 Creazione delle membrane

Come già illustrato in precedenza, la realizzazione delle membrane prevede l'elettrofilatura del PAN seguita dall'*electrospraying* delle nanoparticelle di TiO_2 . Viene perciò prima creato il substrato di nanofibre polimeriche per poi depositare sullo stesso le nanoparticelle catalitiche.

Per l'*electrospinning* le condizioni operative sono quelle riportate in Tabella 4.8.

Tabella 4.8. Condizioni operative adottate per la produzione dello strato di nanofibre in PAN

Voltaggio [kV]	Portata [ml/h]	Distanza ago-collettore [cm]	Diametro ago [mm]	Tempo di deposizione [min]
15	2	25	0.4	60

I parametri di processo derivano dall'ottimizzazione illustrata in precedenza. Il tempo di deposizione è invece stato scelto in modo da garantire che lo strato di fibre supporti adeguatamente anche quantità di catalizzatore relativamente elevate. Tempi di 30 minuti sono comunque sufficienti per questo scopo. Come collettore vengono utilizzati direttamente i dischi di rete metallica da fissare al castelletto posto nel reattore. Ciò infatti facilita l'inserimento delle membrane all'interno del reattore senza danneggiarle e consente di mantenere fra le membrane la medesima distanza.

Per quanto riguarda invece le condizioni ambientali che influenzano il processo di elettrofilatura del PAN, pur non essendo stato condotto uno studio specifico a riguardo, si è notato che la temperatura (se compresa fra 20-25°C) non ha particolari effetti sulla deposizione, mentre appare più influente l'umidità. Per quest'ultima le condizioni migliori si hanno intorno al 60-61%. Anche scostandosi di poco da questi valori si è notato infatti come la deposizione non sia più centrata sul collettore ma tenda ad espandersi all'ambiente circostante.

Realizzato il substrato in PAN, si procede con la deposizione delle nanoparticelle di TiO_2 . La preparazione della sospensione e l'*electrospraying* delle particelle avvengono come mostrato in precedenza e le condizioni operative per entrambe le fasi vengono riassunte in Tabella 4.9 e in Tabella 4.10.

Tabella 4.9. Condizioni operative impiegate per la preparazione della sospensione di nanoparticelle di TiO_2

Solvente	Concentrazione TiO_2	Tempo di sonicazione	Potenza	Additivo
Etanolo	5% (w/v)	40 min	40W	Dynasilan 4144

Tabella 4.10. Condizioni operative impiegate per l'*electrospraying* delle nanoparticelle di TiO_2

Voltaggio [kV]	Portata [ml/h]	Distanza ago-collettore [cm]	Diametro ago [mm]
15	8	12	1.2

Come si può notare, nella Tabella 4.10 manca l'indicazione relativa alla quantità di sospensione da depositare tramite l'*electrospraying*. Questo perché si è voluto valutare l'effetto della quantità di catalizzatore sulla reazione di degradazione del metanolo, allo scopo di trovare poi la quantità minima in grado di fornire risultati soddisfacenti.

A tal proposito, una prima quantità di tentativo è stata ricavata da studi riportati in letteratura riguardanti la fotocatalisi di VOCs con lo stesso tipo di catalizzatore (Boulamanti *et al.*, 2008; Preis *et al.*, 2006). Siccome tale quantità è dell'ordine dei 10^{-3}g/cm^2 , scegliendo di montare all'interno del reattore cinque membrane (la cui superficie complessiva è pari a 342cm^2), significa che è necessario avere circa 1g di TiO_2 nel reattore. Partendo quindi da questo valore e valutando sia i risultati relativi alla caratterizzazione delle membrane prodotte che quelli relativi alla fotocatalisi, si è poi deciso di diminuirlo gradualmente.

Le membrane testate nel reattore sono così state ottenute con tre tempi differenti di *electrospraying*: 30, 15 e 7 minuti e 30 secondi, che rispettivamente corrispondono a 4, 2 e 1ml di sospensione depositata.

4.2 Caratterizzazione delle membrane

Come per la fase di ottimizzazione del processo di produzione, le membrane impiegate per le prove di fotocatalisi sono state sottoposte ad analisi al SEM per valutarne la morfologia e ad analisi termogravimetriche per valutare il residuo e quindi calcolare la quantità di catalizzatore effettivamente presente sulle membrane.

Per ogni tipologia di membrana, le analisi al SEM sono state eseguite su una membrana impiegata nel reattore e su una membrana che invece non è stata utilizzata, al fine di valutare eventuali differenze sulla morfologia. Si è proceduto similmente anche per le analisi termogravimetriche con l'unica differenza di aver testato due delle membrane utilizzate nel reattore anziché solo una per poter calcolare meglio la quantità di TiO_2

effettivamente in gioco. Le modalità di esecuzione delle analisi termogravimetriche sono quelle descritte in precedenza (§ 4.1.2.2).

4.2.1 Membrane PAN 4ml-5%

Queste membrane sono state prodotte depositando tramite l'*electrospraying* 4 ml di sospensione al 5% di TiO_2 . In Figura 4.16. sono riportate le immagini ottenute al SEM della membrana non impiegata nel reattore.

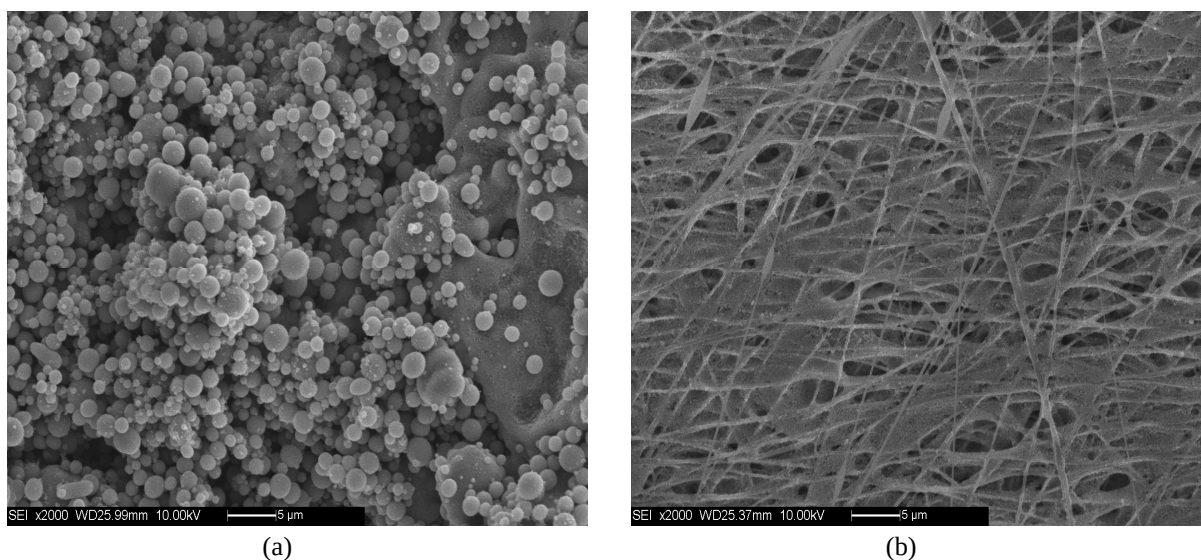


Figura 4.16. Immagini al SEM della membrana PAN 4ml-5% non utilizzata nel reattore. Strato superiore (a), strato inferiore (b)

Come si può notare è evidente la formazione di un film (Figura 4.16 (a)) che ricopre totalmente il sottostante strato di nanofibre (Figura 4.16 (b)). Sullo strato superiore della membrana, su cui è stato eseguito l'*electrospraying*, è infatti presente una quantità tale di particelle di catalizzatore che oltre a creare il film che riveste le nanofibre e forma dei *clusters* che si aggregano tra loro a forma di grappolo. Anche osservando la superficie inferiore della membrana (non sottoposta direttamente all'*electrospraying*) si vede come gli spazi fra le nanofibre siano parzialmente ostruiti dalla sospensione di nanoparticelle. Tutto ciò non consente di sfruttare i vantaggi derivanti dall'impiego di membrane nanostrutturate, ovvero una elevata superficie specifica, come si vedrà anche dalle successive prove di fotocatalisi.

L'analisi al SEM delle membrane dopo il loro utilizzo nel reattore (Figura 4.17) non mostra alcuna sostanziale modifica nelle membrane.

In Figura 4.18 sono invece mostrate le analisi termogravimetriche di due delle membrane effettivamente impiegate nel reattore e di quella non utilizzata.

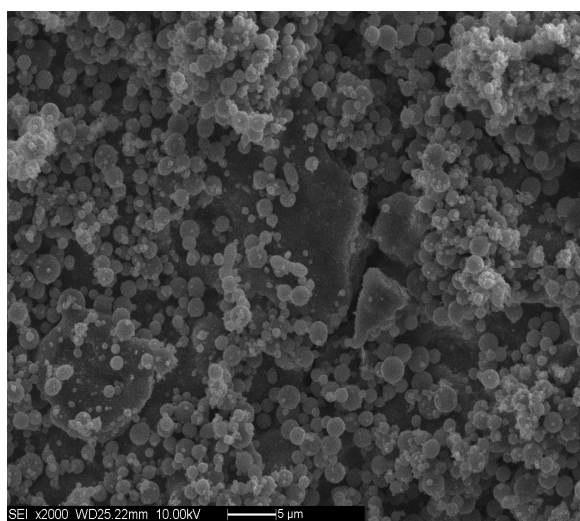


Figura 4.17. Immagine al SEM della membrana PAN 4ml-5% dopo l'utilizzo nel reattore

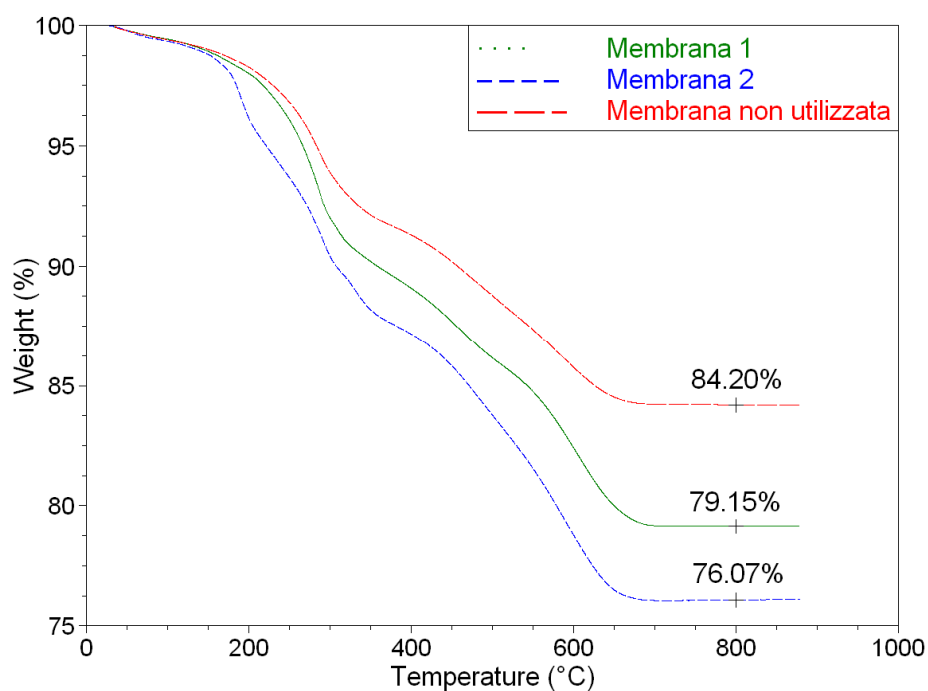


Figura 4.18. Termogramma relativo a 2 membrane utilizzate nel reattore e ad una non impiegata

I valori riscontrati sono in linea con quelli ricavati durante la fase di ottimizzazione dell'*electrospraying*. In base a ciò si ha pertanto 0.1510g di TiO_2 sulla membrana non utilizzata, 0.1768g sulla membrana 1 e 0.1744g sulla membrana 2. Nel reattore si considera quindi di avere 0.8780g, che distribuiti sulle membrane forniscono 0.00256 g/cm^2 .

4.2.2 Membrane PAN 2ml-5%

Per ottenere queste membrane sono stati depositati 2ml di sospensione al 5% di TiO_2 . La caratterizzazione al SEM della membrana “nuova” e di quella usata è riportata in Figura 4.19.

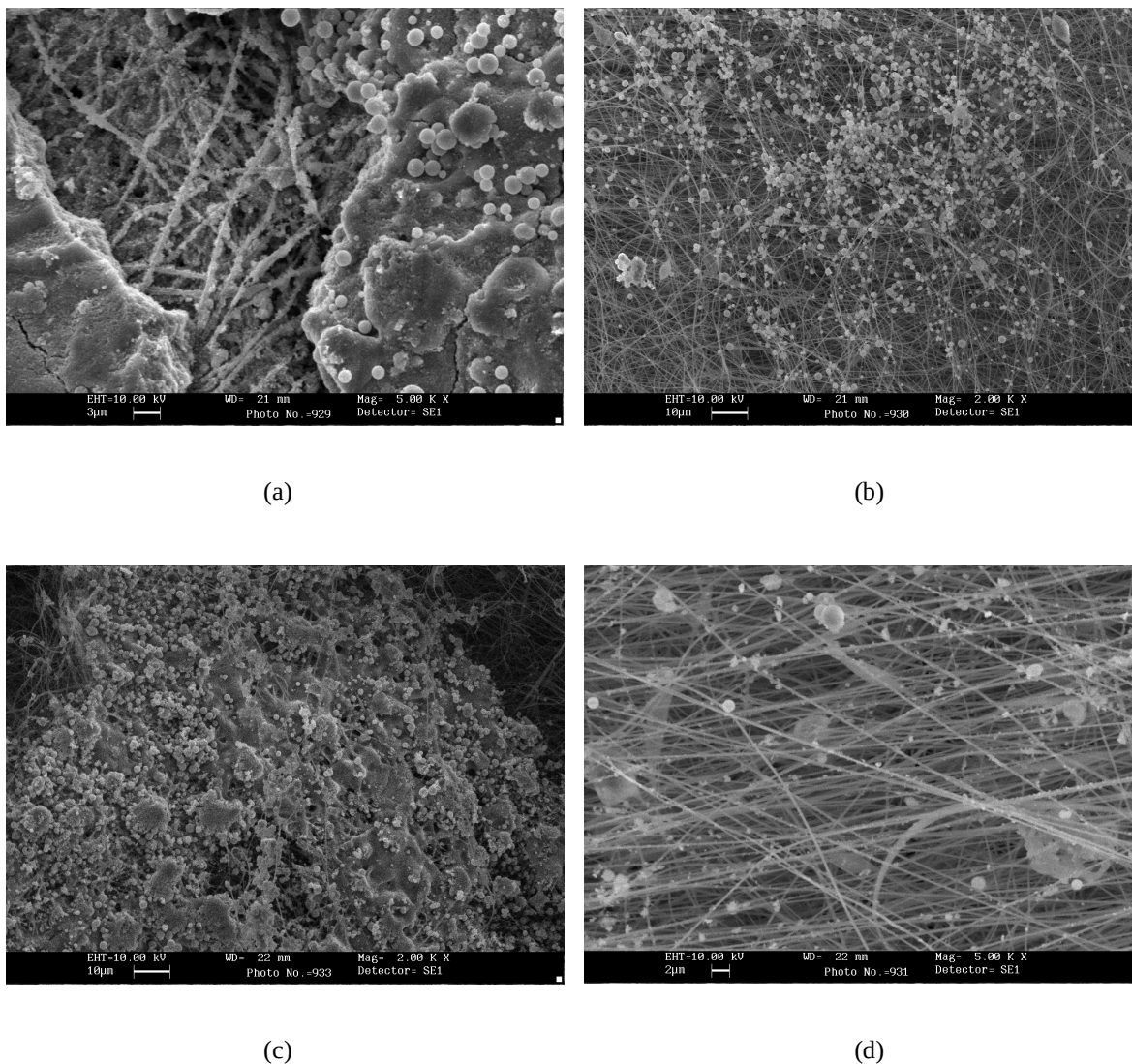


Figura 4.19. Immagini al SEM delle membrana PAN 2ml-5%. Strato superiore della membrana non utilizzata nel reattore (a), strato inferiore (b). Strato superiore della membrana utilizzata (c), strato inferiore (d)

Osservando la morfologia delle membrane ottenute si nota un miglioramento rispetto al caso precedente. Infatti, pur essendoci ancora un film che ricopre quasi totalmente le nanofibre, non si riscontra più la formazione dei grappoli di *clusters* di nanoparticelle di TiO_2 . Anche la superficie della membrana non direttamente esposta all'*electrospraying* appare migliore: gli spazi fra le nanofibre infatti non sono ostruiti e le nanoparticelle di

catalizzatore sono ben esposte. Nuovamente non si notano invece differenze fra la membrana usata e quella non usata.

Le curve termogravimetriche delle membrane utilizzate per le prove di fotocatalisi e di quella non impiegata sono riportate in Figura 4.20.

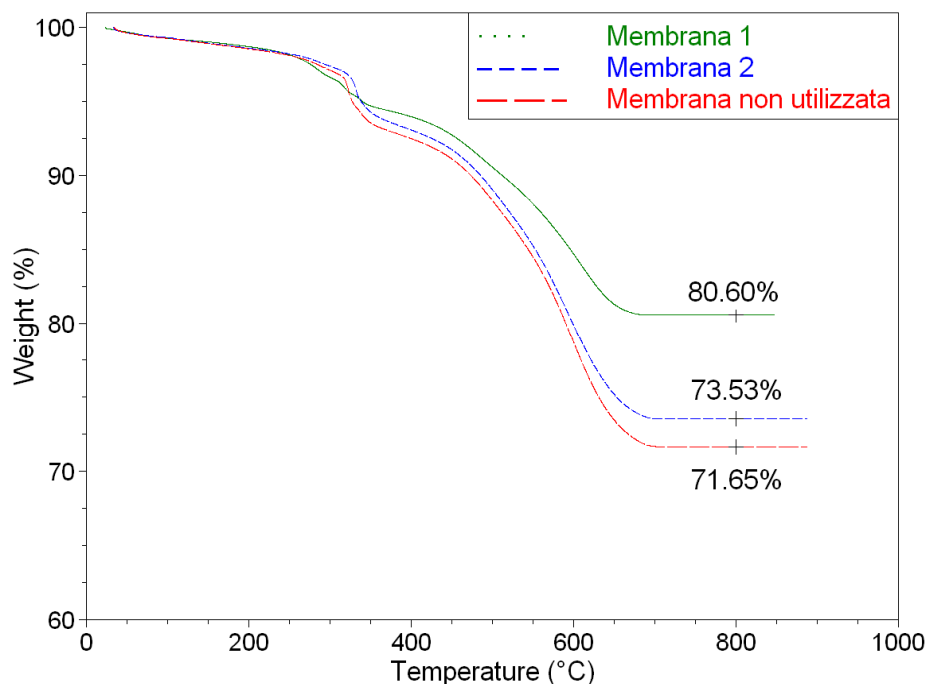


Figura 4.20. Termogramma relativo a 2 membrane utilizzate nel reattore e ad una non impiegata

Per la membrana non utilizzata sono stati riscontrati 0.0807g di catalizzatore, mentre per quelle impiegate 0.0874g e 0.0775g. Sulle cinque membrane del reattore si può quindi considerare di avere un valore medio di circa 0.4122g di TiO_2 , ossia 0.00121g/cm^2 .

4.2.3 Membrane PAN 1ml-5%

Queste membrane sono state ottenute depositando 1ml di sospensione al 5% di TiO_2 . Le foto scattate al SEM relative a questo tipo di membrane sono mostrate in Figura 4.21.

Come si può notare il film che ricopriva lo strato di nanofibre in questo caso si è quasi totalmente ridotto, permettendo in tal modo al gas di passare più agevolmente attraverso la membrana. Infatti, come si vedrà, ciò si tradurrà in prestazioni fotocatalitiche notevolmente superiori rispetto a quelle riscontrate con le membrane precedenti. Anche in questo caso inoltre non si osservano variazioni nella morfologia dopo l'utilizzo del reattore, segno che le membrane possiedono in buona resistenza alle radiazioni UV.

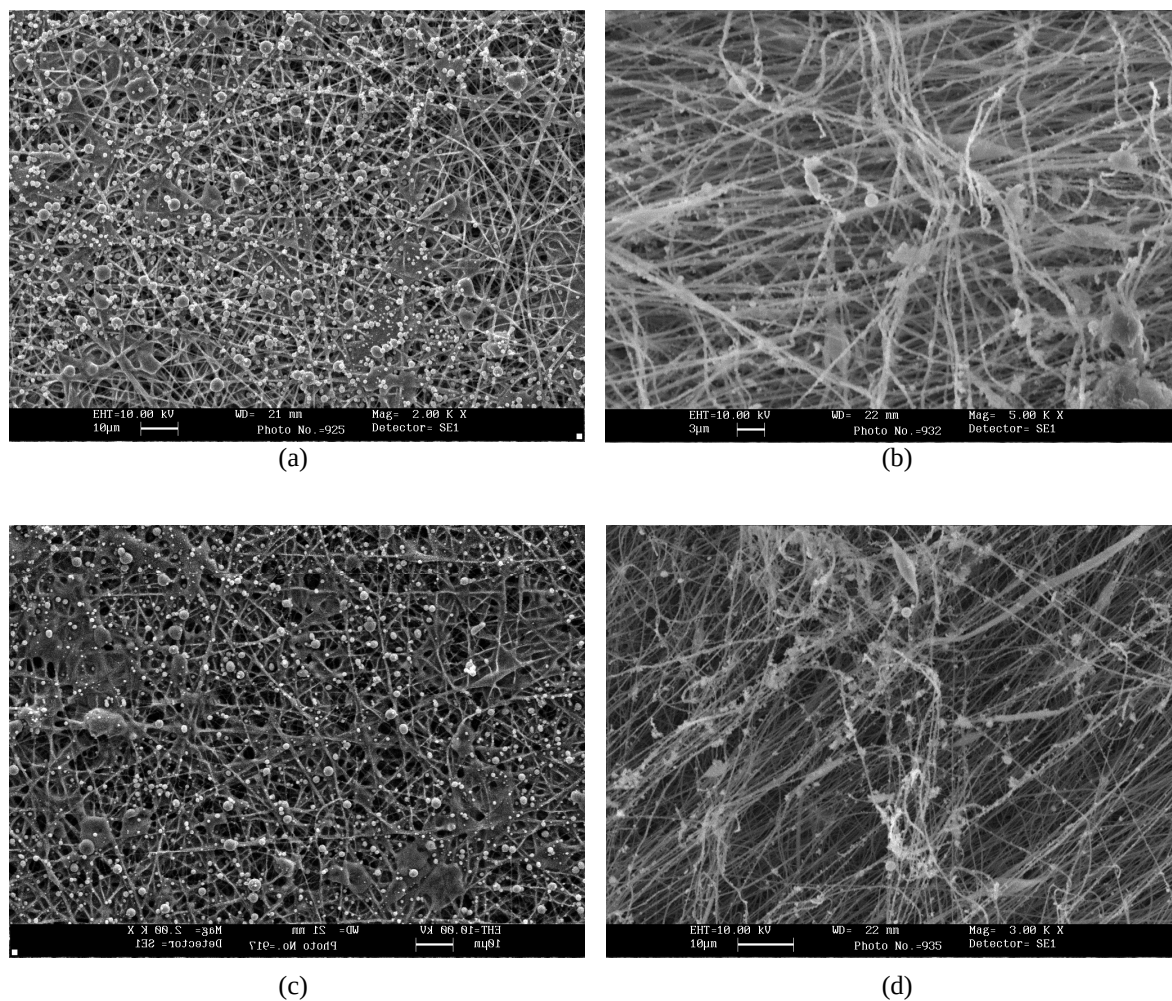


Figura 4.21. Immagini al SEM delle membrana PAN 1ml-5%. Strato superiore della membrana non utilizzata nel reattore (a), strato inferiore (b). Strato superiore della membrana utilizzata (c), strato inferiore (d)

In Figura 4.22 sono invece riportate le analisi termogravimetriche relative alla membrana non utilizzata e a due di quelle impiegate per lo svolgimento delle prove di fotocatalisi. Dai valori dei residui si è ricavato che sulla membrana non utilizzata sono presenti 0.0465g di TiO_2 , mentre su quelle utilizzate 0.0482g e 0.0468g. Facendo un media, si ottiene dunque che nel reattore si opera con 0.2375g, cioè a 0.00069g/cm^2 .

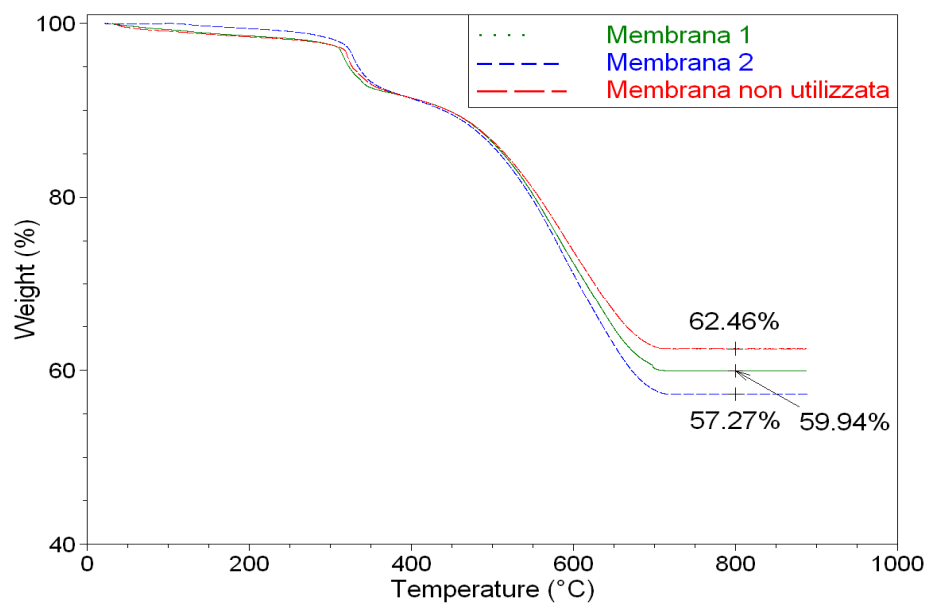


Figura 4.22. Termogramma relativo a 2 membrane utilizzate nel reattore e ad una non impiegata

Capitolo 5

Degradazione fotocatalitica del metanolo

Le membrane prodotte con la tecnica dell'*electrospinning* accoppiata all'*electrospraying* (per la preparazione e la caratterizzazione si rimanda al Capitolo 4) sono state successivamente testate al fine di valutarne l'efficienza fotocatalitica. In questo capitolo viene trattata la parte sperimentale di degradazione fotocatalitica di composti organici volatili. A seguito di una preliminare descrizione dell'impianto, del reattore e dei metodi impiegati per condurre i test, vengono riportati i risultati ottenuti con opportune considerazioni a riguardo.

5.1 Introduzione ai test di attività fotocatalitica

Le membrane precedentemente descritte sono state prodotte per essere utilizzate nell'ambito della fotocatalisi e, in particolare, per la degradazione di composti organici volatili. È necessario quindi verificare e valutare le proprietà fotocatalitiche delle stesse.

I test sulle membrane sono stati condotti in riferimento alla degradazione fotocatalitica del metanolo. Il processo di abbattimento dell'inquinante è stato condotto dapprima in discontinuo e successivamente, dopo aver trovato delle condizioni ottimali, in continuo. Entrambe i casi sono già stati oggetto di studio in precedenti lavori di tesi (Bosco A., 2009; Pinto M., 2010), ma la sostanziale differenza in questo lavoro è stato l'impiego di un nuovo tipo di reattore concepito appositamente per test di fotocatalisi che prevedono l'impiego di membrane. Ciò ha quindi consentito di effettuare i test delle nuove membrane prodotte in un ambiente maggiormente controllato e di ottenere risultati più precisi e riproducibili. Inoltre, viste le dimensioni del reattore, che sono di gran lunga superiori a quelle dei reattori impiegati nella maggior parte degli studi riportati in letteratura, è stato possibile ricreare una situazione decisamente più simile a quella reale, e per questo più interessante in vista di future applicazioni.

5.1.1 Schema di impianto

In Figura 5.1 è riportato lo schema dell'impianto utilizzato per le prove di degradazione del metanolo. Come si vede dall'immagine, lo schema prevede una linea di aria, il cui flusso è regolato da un flussimetro. Il flusso d'aria entra in un recipiente in cui è contenuto del

metanolo allo stato liquido; in questo modo, l'aria viene "inquinata" e si arricchisce di una determinata frazione vapore di inquinante. L'aria inquinata di metanolo viene quindi fatta entrare nel reattore, in cui avviene la reazione di fotocatalisi. Il serbatoio contenente il metanolo è mantenuto in un bagno di acqua e ghiaccio alla temperatura di circa 0°C per poter diminuire la frazione di inquinante che passa alla fase gas. Solo in tal modo è infatti possibile avvicinarsi a concentrazioni più simili ai casi reali.

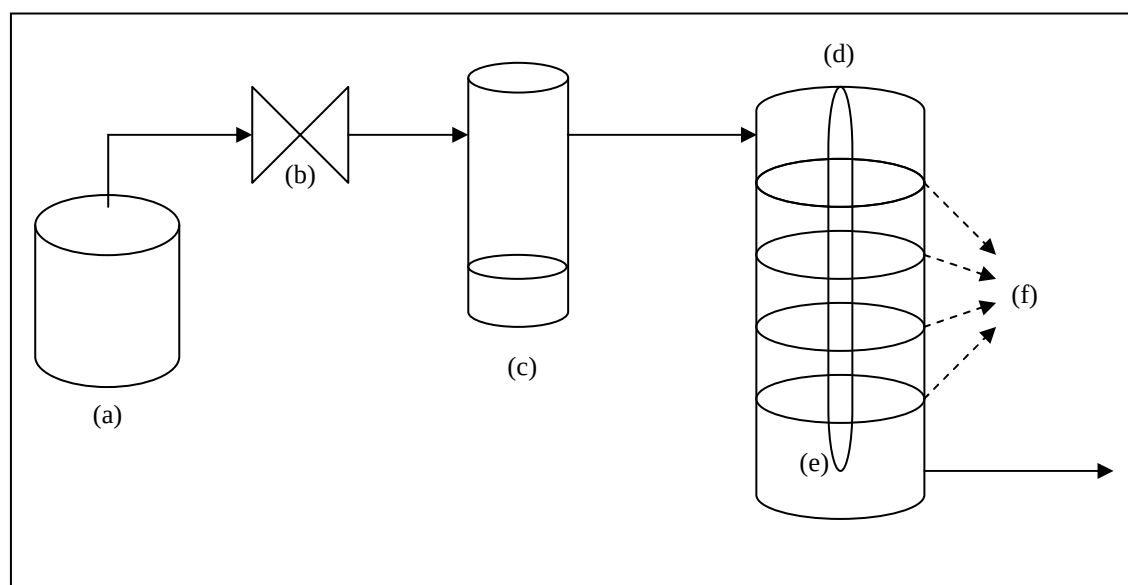


Figura 5.1. Schema di impianto: (a) aria tecnica di bombola; (b) regolatore di portata; (c) serbatoio VOC; (d) reattore; (e) lampada UV; (f) membrane fotocatalitiche.

Sebbene si rimandi ai paragrafi successivi per il calcolo della frazione di metanolo entrante nel reattore, si può già anticipare come tale frazione non sia quella fornita all'equilibrio a 0°C. Proprio a causa del continuo flusso d'aria che attraversa il serbatoio (e che trascina con sé le molecole di metanolo) non viene raggiunta la composizione all'equilibrio del metanolo nell'intero recipiente. Tale valore infatti si ha solo in corrispondenza dell'interfaccia liquido-gas nel recipiente e cala con l'aumentare della distanza fra la superficie del liquido e l'uscita della corrente gassosa. All'interno del serbatoio viene quindi mantenuto sempre un gradiente di concentrazione di metanolo e la quantità che esce è determinata prevalentemente dalla diffusione delle molecole di metanolo dall'interfaccia liquido-gas alla sommità del recipiente.

5.1.1.1 Il reattore

Il reattore fotocatalitico, mostrato in Figura 5.2, è in vetro Pyrex ed è di forma cilindrica, con un diametro interno di 10cm ed un'altezza di 37cm. Il suo volume utile, ossia escludendo l'ingombro della lampada UV posta al suo interno, è invece pari a circa 2780cm³.

Per permettere l'inserimento delle membrane, la parte superiore del reattore è completamente staccabile da quella inferiore grazie ad un'apposita clamp che le tiene unite. La tenuta dei gas è garantita anche da un O-ring interposto fra le due parti del reattore. Alla parte superiore del reattore è direttamente agganciata tramite una ghiera la lampada UV, necessaria per l'attivazione del catalizzatore. Pertanto la lampada penetra all'interno del reattore coassialmente e in posizione centrale, minimizzando quindi la distanza fra il catalizzatore e la sorgente delle radiazioni.



(a)



(b)

Figura 5.2. *Reattore impiegato per i test di fotocatalisi (a). Particolare del castelletto, da inserire nel reattore, sul quale vengono montate le membrane (b)*

Le membrane, come detto al Capitolo 4, vengono filate direttamente sui dei dischetti di rete metallica che poi vengono fissati al castelletto da inserire all'interno del reattore. Ogni disco ha un diametro di 10cm e presenta cinque fori: uno al centro dal diametro di 3cm, per far passare la lampada UV, e quattro ai bordi da 1cm di diametro, che consentono il fissaggio al castelletto. Il filo che forma la rete metallica ha un diametro pari a 0.2mm, mentre la luce fra i fili è di 1mm. In tal modo il numero delle membrane può essere variato a piacere, anche se per i test si è scelto di lavorare sempre con cinque membrane, posizionando quella più in basso in corrispondenza del termine della lampada UV. Grazie

ad appositi distanziatori è poi possibile mantenere la stessa distanza fra un disco e l'altro (in questo caso 4cm).

L'entrata del gas si trova sulla sommità del reattore, mentre l'uscita è posizionata alla base. Il gas pertanto è costretto ad entrare dall'alto del reattore e ad attraversare tutte le membrane prima di poter uscire. Tale configurazione consente di limitare fenomeni di ristagno dei gas e di evitare che esso percorra dei cammini preferenziali. Sia la zona di ingresso che quella di uscita del reattore dispongono ognuna di un punto per i prelievi. Inoltre il reattore è dotato di un terzo punto per i prelievi situato al centro del cilindro (fra la terza e la quarta membrana partendo dall'alto), utile soprattutto per il caso discontinuo. Sempre in corrispondenza dell'ingresso e dell'uscita sono posizionati anche due rubinetti che permettono di chiudere ermeticamente il reattore.

I prelievi del gas in entrata, al centro e/o in uscita (a seconda delle condizioni di esercizio, come si vedrà in seguito) vengono effettuati ad intervalli di tempo regolari; i gas prelevati vengono poi analizzati con la tecnica GC/MS (gascromatografia – spettrometria di massa). La lampada utilizzata è una UV-Stylo E16 prodotta dalla Light Progress. Ha potenza pari a 16W e lunghezza d'onda pari a 254nm (emissione negli UV-C).

5.1.2 Analisi GC/MS

I prelievi vengono analizzati con la gascromatografia – spettrometria di massa. La colonna utilizzata è quella descritta al Capitolo 3, mentre la programmata di temperatura impostata al gascromatografo consiste in un isoterma a 40°C di tre minuti, una rampa fino a 200°C a 30°C/min e un'isoterma a 200°C della durata di un minuto (Figura 5.3).

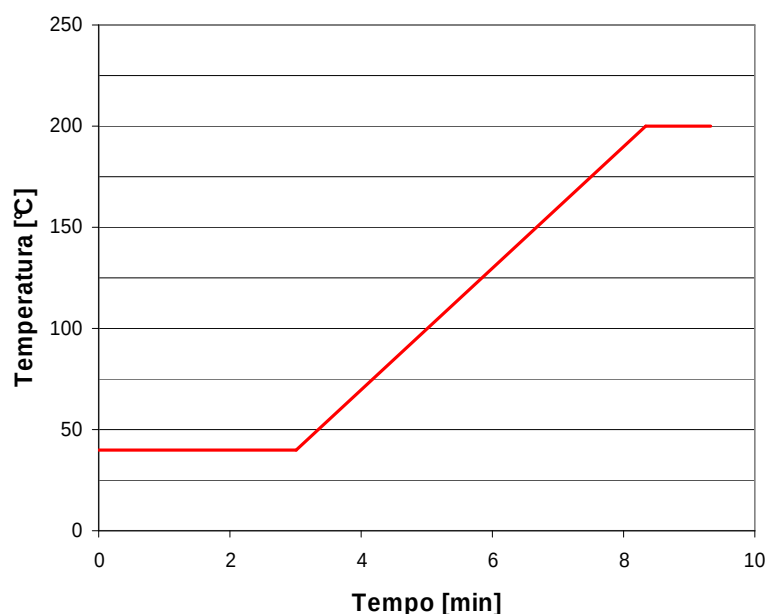


Figura 5.3. Programmata impiegata nell'analisi gascromatografica: profilo di temperatura nel tempo.

Si lavora con un rapporto di split pari uno a cinquantacinque (una parete entra in colonna, cinquantacinque escono). Questo consente di ottenere un buon compromesso fra la separazione dei componenti da analizzare e l'ampiezza dell'area dei picchi per poter effettuare un'analisi di tipo quantitativo. Il sistema di iniezione (§ 3.3.3) consiste in una valvola *loop*, di volume pari a 2ml, al fine di garantire che le iniezioni siano sempre uguali e di permette di condurre analisi quantitative senza l'impiego di uno standard interno di riferimento.

Dal momento che le concentrazioni sono basse, il segnale di risposta dello strumento è debole. Per amplificare il segnale di risposta, cosa necessaria per ridurre l'incertezza e gli errori, si sceglie di acquisire il segnale in uscita dallo spettrometro di massa, isolando i soli frammenti di interesse (analisi SIR di tre canali). Questi ultimi sono i frammenti tipici del metanolo (inquinante, del quale va monitorato il calo), ossia il 29 e il 31, e il frammento tipico dell'anidride carbonica (prodotto di reazione, del quale si vuole monitorare la crescita), il 44. Il frammento 29 è comune sia al metanolo che alla formaldeide e al formiato di metile; pertanto, anche scegliendo di monitorare i soli frammenti 29, 31 e 44, è possibile rilevare l'eventuale presenza di altri prodotti di reazione.

Per determinare in modo quantitativo la concentrazione iniziale di metanolo e la sua variazione nel tempo, è stata ricavata la retta di taratura mostrata in Figura 5.4.

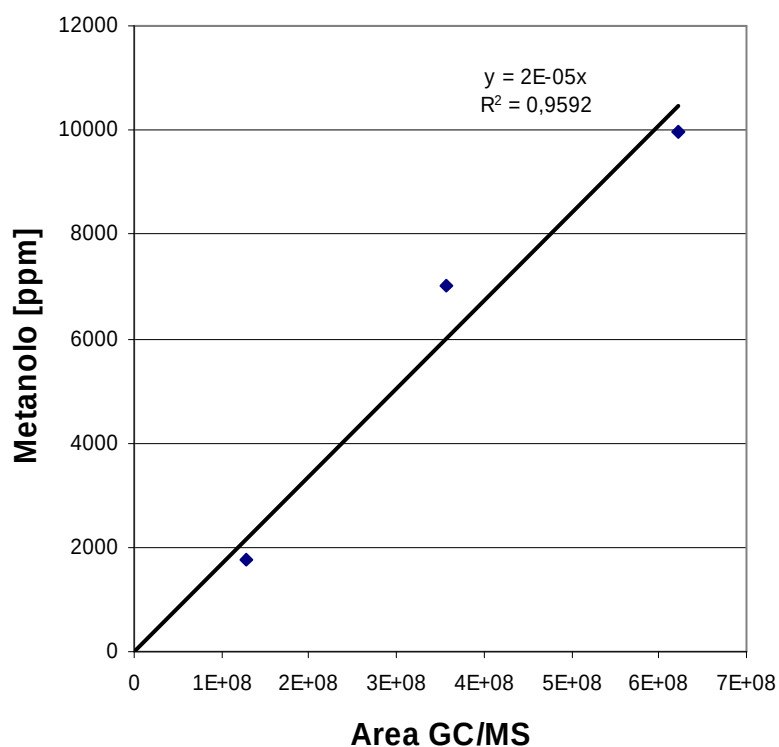


Figura 5.4. Retta di taratura

La costruzione della retta è stata effettuata misurando l'area del picco relativo al metanolo di tre campioni di solvente puro conservati a differenti temperature. Nota infatti la temperatura, è possibile risalire alla corrispondente concentrazione di metanolo all'equilibrio e associare quest'ultima al valore dell'area del picco ricavato dall'analisi al GC/MS.

Le frazioni in fase gas di metanolo all'equilibrio vengono calcolate tramite l'equazione di Raoult-Dalton:

$$y_i P = \gamma_i x_i P_i^{sat}(T) \quad , \quad (5.1)$$

dove y_i è la frazione del composto i (nel caso specifico il metanolo) in fase vapore, P è la pressione del sistema (in questo caso pressione atmosferica), γ_i è il coefficiente di attività del composto i , x_i è la frazione di i in fase liquida e P_i^{sat} è la pressione di saturazione alla temperatura fissata. Per il calcolo della pressione di saturazione sono stati usati i parametri riportati nella libreria del programma di simulazione ProII. Dato che il metanolo in fase liquida è puro, si assumono x_i e γ_i pari a 1, pertanto si ha che:

$$y_{MeOH} = \frac{P_{MeOH}^{sat}(T)}{P} \quad . \quad (5.2)$$

Ricavata quindi la retta di taratura tramite *fitting* sui dati sperimentali, sarà possibile risalire ad una composizione incognita di metanolo semplicemente misurando l'area del picco.

5.1.3 Elaborazione dei dati sperimentali (caso in discontinuo)

Nel caso discontinuo il sistema viene inizialmente condizionato con una portata di gas pari a 155 cm³/min fino a raggiungere lo stato stazionario (occorrono circa 2 ore), in cui ingresso e uscita sono statisticamente uguali in termini di concentrazione. Una volta raggiunta questa condizione, vengono chiusi i rubinetti in entrata e in uscita al reattore, vengono spenti i flussi e si accende la lampada, dando inizio alla reazione. Viene innanzitutto fatto un prelievo iniziale sia al centro che all'uscita, appena chiusi i flussi e prima di accendere la lampada. Accesa la lampada vengono quindi effettuati prelievi a intervalli di tempo regolari di 20 minuti, allo scopo di vedere la variazione nel tempo della concentrazione di inquinante e di prodotti di reazione. In questo modo è possibile tracciare i profili di concentrazione e l'andamento della reazione nel tempo. Il sistema viene monitorato per 4 ore e durante il test i prelievi vengono effettuati sia al centro che all'uscita del reattore per raccogliere un maggior numero di dati possibili e per verificare la stabilità del sistema.

Si riporta ora la procedura, comprensiva di tutti i passaggi, impiegata per i calcoli, e con la quale sono stati ricavati i risultati riportati nei paragrafi che seguiranno. La procedura è la stessa per tutti e tre i tipi di membrana.

5.1.3.1 Calcolo delle composizioni iniziali di metanolo

E' necessario innanzitutto conoscere la frazione di metanolo presente all'istante iniziale t_0 , dove per istante iniziale si intende il momento successivo alla chiusura dei flussi e precedente all'accensione della lampada (primo prelievo).

La frazione molare iniziale di metanolo viene calcolata grazie alla retta di taratura ricavata al paragrafo precedente, perciò:

$$y_{MeOH,0} = 2 \cdot 10^{-5} \cdot A_{MeOH,0} \quad , \quad (5.3)$$

dove $y_{MeOH,0}$ è la frazione molare iniziale, cioè la frazione molare al tempo zero $t = t_0$, quando vengono spenti i flussi (prima di accendere la lampada) e $A_{MeOH,0}$ è l'area del picco del metanolo al tempo $t = t_0$ (calcolata dall'integrazione del picco ottenuto dall'analisi GC/MS). Avendo effettuato al tempo t_0 due prelievi, uno al centro e uno all'uscita del reattore, il valore di $A_{MeOH,0}$ è in realtà il valore medio numerico che si ottiene dai due prelievi.

5.1.3.2 Determinazione dell'abbattimento del metanolo

Come già detto in precedenza, una volta accesa la luce vengono effettuati prelievi ogni 20 minuti al centro e all'uscita del reattore, per un tempo totale di quattro ore. Per ogni prelievo viene effettuata l'analisi GC/MS e vengono calcolate le aree del picco del metanolo. In analogia a quanto fatto in precedenza, delle aree dei due picchi si calcola il valore medio numerico che verrà poi utilizzato, tramite la retta di taratura, per calcolare le frazioni di metanolo istantanee $y_{MeOH,i}$, ovvero presenti all'istante t_i (con $i = 20, 40, \dots, 240$ min, cioè a intervalli regolari di 20 minuti per un tempo complessivo di quattro ore).

Note le frazioni iniziali di metanolo e quelle per ogni istante t_i , si può pertanto esprimere l'abbattimento percentuale (A.%) del metanolo:

$$A.\% = \frac{y_{MeOH,0} - y_{MeOH,i}}{y_{MeOH,0}} \cdot 100 \quad . \quad (5.4)$$

Per tutte le prove quindi è possibile riportare in un grafico l'andamento nel tempo sia delle frazioni molarie istantanee, espresse in ppm, che dell'abbattimento percentuale.

5.1.3.3 Determinazione degli altri prodotti di reazione

Come si avrà modo di vedere successivamente, i prodotti che si formano dalla reazione di fotocatalisi del metanolo sono anidride carbonica, formiato di metile e formaldeide.

Non potendo però disporre di una retta di taratura per ciascun di questi prodotti, riguardo il loro andamento nel tempo non è possibile fare precise valutazioni di carattere quantitativo. Tuttavia, almeno per l'anidride carbonica e il formiato di metile, che sono i prodotti più facilmente rilevati dal GC/MS, si riporta la variazione percentuale nel tempo delle aree dei corrispondenti picchi secondo la formula:

$$V.\% = \frac{A_{m,i}}{A_{m,Max}} \cdot 100 \quad , \quad (5.5)$$

dove V.% è la variazione percentuale registrata all'istante t_i rispetto all'area di riferimento, $A_{m,i}$ è il valore dell'area del composto m (anidride carbonica o formiato di metile) all'istante t_i e $A_{m,Max}$ è il valore massimo dell'area relativa al composto m riscontrato durante l'intera prova ed assunto come valore di riferimento.

5.1.3.4 Normalizzazione dei risultati per grammo di catalizzatore

Allo scopo di rendere confrontabili i risultati relativi alle diverse membrane, i dati ottenuti vengono ripartiti su di una base comune, ovvero sui grammi di catalizzatore presenti nelle membrane utilizzate per le prove.

Innanzitutto è necessario calcolare le moli di metanolo iniziali e quelle istantanee. Per farlo è sufficiente moltiplicare la frazione molare iniziale e quelle istantanee per il numero di moli totali⁴ n_{TOT} , calcolato dalla legge dei gas perfetti:

$$n_{TOT} = \frac{PV}{RT} \quad , \quad (5.6)$$

dove V è il volume del reattore espresso in m^3 , R la costante universale dei gas ($R=8.314Jmol^{-1}K^{-1}$) e T la temperatura espressa in K.

Ricavate le moli iniziali ed istantanee di metanolo è possibile calcolare le moli reagite di metanolo a partire dall'istante iniziale t_0 fino all'istante t_i . Questo calcolo viene effettuato in particolare per $t_i=240min$, che coincide con l'istante finale del monitoraggio della reazione:

$$n_{reagite,i} = n_{MeOH,i} - n_{MeOH,0} \quad , \quad (5.7)$$

⁴ Visto le basse quantità di metanolo in gioco e trattandosi solo di un confronto, si considera che il numero totale di moli all'interno del reattore rimanga costante per tutto l'arco della reazione.

dove $n_{\text{reagite},i}$ sono le moli di metanolo reagite, $n_{\text{MeOH},i}$ le moli di metanolo all'istante t_i e $n_{\text{MeOH},0}$ le moli di metanolo all'istante t_0 .

Per quanto riguarda il calcolo dei grammi di catalizzatore, invece si rimanda direttamente alla caratterizzazione delle membrane illustrata nel Capitolo 4.

Si esegue quindi la normalizzazione, che consiste nel rapporto tra le moli reagite di metanolo e i grammi di catalizzatore:

$$\underline{n}_{\text{reagite},i} = \frac{n_{\text{reagite},i}}{g_{\text{cat}}} \quad , \quad (5.8)$$

dove $\underline{n}_{\text{reagite},i}$ è il valore normalizzato di $n_{\text{reagite},i}$ secondo la quantità di catalizzatore g_{cat} , espressa in grammi. Ancora una volta, i calcoli vengono effettuati per ogni t_i .

5.1.4 Elaborazione dei dati sperimentali (caso in continuo)

Il caso in continuo è stato studiato solamente per le membrane che hanno fornito i risultati migliori durante le prove in discontinuo.

Anche nel caso continuo il sistema viene condizionato fino a raggiungere lo stato per cui ingresso e uscita siano statisticamente uguali. Si lavora con portate abbastanza basse ($45\text{cm}^3/\text{min}$), sia perché sono più rappresentative della situazione reale (in cui il flusso è dato semplicemente dai moti convettivi dell'aria indoor), sia perché in questo modo il tempo di contatto tra gas e membrana (e quindi catalizzatore) è sufficiente perché la reazione avvenga. Ovviamente, a causa dei valori bassi di flusso, il condizionamento richiede tempi più lunghi. Una volta raggiunta la condizione per cui ingresso e uscita sono statisticamente uguali viene accesa la lampada (dopo aver fatto un prelievo, che rappresenta il riferimento iniziale). I prelievi vengono fatti sia in ingresso che in uscita.

Nel caso continuo la coordinata rispetto alla quale è interessante osservare il decorso della reazione è quella spaziale; ciononostante, anche in questo caso i prelievi vengono effettuati ogni 20 minuti per un totale di quattro ore, per valutare se l'attività del catalizzatore subisca delle variazioni nell'arco temporale fissato.

Viene ora descritta la procedura impiegata nel caso continuo per ottenere i risultati riportati nei prossimi paragrafi, così come è stato fatto per il caso discontinuo. Dal momento che si lavora in continuo, la coordinata lungo la quale si vuole osservare il decorrere della reazione è quella spaziale, piuttosto che quella temporale. I prelievi vengono quindi fatti sia in ingresso al reattore sia in uscita. Tuttavia, la reazione viene comunque monitorata per tre ore (facendo prelievi ogni 20 minuti), allo scopo di rilevare eventuali variazioni nell'attività fotocatalitica delle membrane. Trattandosi di un sistema in flusso, non si parlerà più di moli ma di portate molari (mol/s).

5.1.4.1 Calcolo delle composizioni di metanolo

Le frazioni molari di metanolo della portata in ingresso e di quelle in uscita, vengono calcolate, in maniera analoga al caso discontinuo, ricorrendo alla retta di taratura. Il calcolo viene effettuato per ogni t_i (con $i = 0, 20, 40, \dots, 180$ min, cioè a intervalli regolari di 20 minuti per un tempo complessivo di quattro ore). Pertanto si ha:

$$y_{MeOH,i}^E = 2 \cdot 10^{-5} \cdot A_{MeOH,i}^E, \quad (5.9)$$

$$y_{MeOH,i}^U = 2 \cdot 10^{-5} \cdot A_{MeOH,i}^U, \quad (5.10)$$

dove $y_{MeOH,i}^E$ e $y_{MeOH,i}^U$ sono le frazioni molari di metanolo rispettivamente all'entrata e all'uscita del reattore e $A_{MeOH,i}^E$ e $A_{MeOH,i}^U$ sono le aree dei picchi del metanolo dei cromatogrammi ottenuti dall'analisi GC/MS.

5.1.4.2 Determinazione dell'abbattimento del metanolo

Per il calcolo dell'abbattimento del metanolo in caso di sistema in continuo, si ricava innanzitutto la frazione di metanolo media $y_{MeOH,M}^E$ della corrente entrante. La media numerica viene calcolata comprendendo tutti i valori delle frazioni molari di metanolo in ingresso registrati dall'istante t_0 fino all'istante $t_i=180$ min. L'abbattimento percentuale (A.%) del metanolo viene quindi espresso per ogni istante t_i tramite la seguente formula:

$$A.\% = \frac{y_{MeOH,M}^E - y_{MeOH,i}^U}{y_{MeOH,M}^E} \cdot 100. \quad (5.11)$$

È pertanto possibile riportare in un grafico l'andamento nel tempo dell'abbattimento percentuale relativo al metanolo.

5.1.4.3 Determinazione degli altri prodotti di reazione

Come per il caso discontinuo, per l'anidride carbonica e il formiato di metile si riporta la variazione percentuale nel tempo delle aree relative alla portata di gas in uscita dal reattore secondo la formula:

$$V.\% = \frac{A_{m,i}^U}{A_{m,Max}^U} \cdot 100, \quad (5.12)$$

dove V.% è la variazione percentuale registrata all'istante t_i rispetto all'area di riferimento, $A_{m,i}^U$ è il valore dell'area del composto m (anidride carbonica o formiato di metile) all'istante t_i e $A_{m,Max}^U$ è il valore massimo dell'area relativa al composto m riscontrato durante l'intera prova nella corrente in uscita dal reattore ed assunto come valore di riferimento.

5.1.4.4 Normalizzazione dei risultati per grammo di catalizzatore

Nuovamente, allo scopo di rendere confrontabili i risultati ottenuti, la portata reagita di metanolo deve essere normalizzata sulla base dei grammi di catalizzatore presenti nelle membrane impiegate nelle prove. A differenza del caso discontinuo (dove venivano calcolate le moli iniziali ed istantanee di metanolo), nel caso continuo viene calcolata la portata entrante e quella uscente di metanolo, data dal prodotto della frazione molare in ingresso o in uscita e la portata molare totale entrante:

$$\dot{n}_{MeOH}^{E/U} = y_{MeOH}^{E/U} \cdot \dot{n}_{TOT} \quad . \quad (5.13)$$

Quest'ultima viene calcolata dalla legge dei gas perfetti come:

$$\dot{n}_{TOT} = \frac{P\dot{V}}{RT} \quad , \quad (5.14)$$

dove $\dot{V}$ è la portata volumetrica in entrata al reattore. Tale calcolo è effettuato per ogni istante t_i . Relativamente alla portata di metanolo entrante si calcola anche il valore medio $\dot{n}_{MeOH,M}^E$, utilizzando la frazione $y_{MeOH,M}^E$ ricavata precedentemente. Questo dato è utile poi per calcolare la portata reagita di metanolo. Esso infatti si ottiene dalla differenza tra portata entrante media e portata uscente per ogni istante t_i , secondo la seguente formula:

$$\dot{n}_{reagite,i} = \dot{n}_{MeOH,M}^E - \dot{n}_{MeOH,i}^U \quad . \quad (5.15)$$

Per quanto riguarda invece il calcolo dei grammi di catalizzatore, invece si rimanda direttamente alla caratterizzazione delle membrane illustrata nel Capitolo 4.

Si esegue quindi la normalizzazione, che consiste nel rapporto tra la portata molare reagita di metanolo $\dot{n}_{reagite,i}$ e i grammi di catalizzatore g_{cat} :

$$\underline{\dot{n}}_{reagite,i} = \frac{\dot{n}_{reagite,i}}{g_{cat}} \quad (5.16)$$

La normalizzazione viene ripetuta per ogni istante t_i .

5.1.4.5 Riconduzione al caso discontinuo

Al fine di confrontare i risultati ottenuti nel caso discontinuo con quelli ottenuti nel caso continuo è necessario cercare di ricondurre il continuo a un sistema *batch*. Questo è possibile, dal momento che il sistema è stato monitorato per tre ore ad intervalli di 20 minuti, come nel caso discontinuo. Quello che si fa è andare a valutare il numero di moli reagite per grammo di catalizzatore nell'intervallo di tempo che va da t_0 a un dato t_i usando i dati normalizzati. Le moli di metanolo reagite per grammo di catalizzatore ottenute fino all'istante t_i sono date dalla seguente formula:

$$\dot{n}_{reagite} \Big|_i = \dot{n}_{reagite} \Big|_{i-1} + \dot{n}_{reagite,i} (t_i - t_{i-1}) \quad (5.17)$$

Si parte naturalmente da un valore nullo di moli reagite al tempo t_0 , perché all'istante iniziale non si ha reazione visto che la lampada viene accesa solo dopo aver fatto il prelievo.

5.1.5 Test preliminari

Prima di effettuare le prove di fotocatalisi vere e proprie, sono stati fatti diversi test preliminari. Questi test, di seguito illustrati, vengono condotti con lo scopo di verificare che la reazione di fotocatalisi (con conseguente degradazione di metanolo e produzione di anidride carbonica), sia il risultato solo ed esclusivamente della combinazione di membrana fotocatalitica e luce insieme, e non piuttosto di una sola delle due componenti prese singolarmente.

I test effettuati preliminarmente sono diversi per il caso discontinuo e per il caso in flusso. In entrambi i casi vengono riprodotte le stesse operazioni che verranno poi eseguite nelle prove vere e proprie di fotocatalisi, a meno di un elemento che distingue il test dalla prova effettiva.

5.1.5.1 Test bianco senza membrane

Questo test viene condotto senza le membrane fotocatalitiche. Per il caso in discontinuo, dopo un condizionamento di un paio d'ore (il tempo necessario affinché entrata e uscita siano statisticamente uguali), vengono chiusi i rubinetti in ingresso e in uscita al reattore, vengono chiusi i flussi e si verifica che il quantitativo di metanolo e di anidride carbonica (quest'ultima quasi del tutto assente) rimangano costanti nell'arco di tempo scelto per monitorare la reazione (4 ore). Questa prova serve più che altro per vedere la variabilità della risposta del GC/MS e per verificare periodicamente la tenuta dei tappi dei punti di prelievo.

La medesima operazione è stata eseguita anche per il caso in continuo, con le uniche differenze che il sistema viene condizionato per un periodo di tempo maggiore ed i prelievi vengono effettuati in ingresso (anziché al centro) e in uscita per il tempo di monitoraggio della reazione (tre ore). Il tempo di condizionamento risulta più lungo perché in questo caso sono stati impiegate le stesse portate impostate poi durante la prova vera e propria, che, come visto in precedenza, sono inferiori.

5.1.5.2 Test luce senza membrane

Anche questo test viene condotto senza le membrane fotocatalitiche. In discontinuo, dopo aver condizionato il sistema per due ore, vengono chiusi i rubinetti in ingresso e in uscita al

reattore, vengono spenti i flussi e viene accesa la lampada. Si verifica quindi che la concentrazione di metanolo e quella di CO₂ non varino nel tempo fissato per monitorare la reazione (quattro ore). Questo test ha lo scopo di verificare che la luce da sola non basti affinché la reazione di fotocatalisi avvenga.

Per il caso continuo le modalità sono le stesse, con le eccezioni viste anche per il test bianco senza membrana. In questo modo è possibile verificare che non ci sia reazione per effetto della sola radiazione luminosa.

5.1.5.3 Test bianco con membrane

A differenza dei due test precedenti, questo test viene condotto in presenza delle membrane. Anche questa volta per il caso discontinuo viene effettuato un condizionamento di due ore, al termine del quale vengono chiusi i rubinetti in ingresso e in uscita e vengono spenti i flussi. La lampada rimane spenta. Con questa prova ci si vuole assicurare che il catalizzatore non basti da solo a permettere alla reazione di avvenire.

Per il caso continuo il sistema viene condizionato per circa 4 ore, al termine delle quali vengono analizzati ingresso e uscita per il tempo di monitoraggio della reazione (quattro ore). Questa prova permette di verificare che la membrana da sola non sia in grado di far avvenire la reazione.

5.1.5.4 Test luce con membrane senza metanolo

A differenza dei test precedenti, questo è stato effettuato solo per il caso discontinuo ed inoltre prevede tempi di condizionamento molto più rapidi per l'assenza del metanolo. All'interno del reattore infatti viene fatta fluire direttamente aria "pulita" senza l'inquinante. Dopo il condizionamento i rubinetti in ingresso ed in uscita vengono chiusi e i flussi spenti. La lampada viene invece accesa per otto ore. Scopo di questo test è di assicurarsi che l'azione combinata della radiazione UV e del catalizzatore non provochi fenomeni di degradazione del substrato polimerico con sviluppo di sottoprodotti che vadano ad interferire con l'abbattimento del metanolo.

L'insieme dei risultati ottenuti da questi test preliminari permette quindi di dire che i risultati ottenuti nelle prove di fotocatalisi sono frutto della degradazione ossidativa ad opera del catalizzatore attivato mediante radiazione luminosa. I test preliminari infatti dimostrano come non vi sia reazione in presenza di una sola delle due componenti. Inoltre, almeno per tempi paragonabili a quelli delle prove, viene confermata la buona resistenza delle membrane alle radiazioni ultraviolette, visto che non sono stati rilevati sottoprodotti di degradazione.

E' evidente quindi come, ai fini del lavoro, sia molto importante condurre questi test prima di passare alle prove di reazione vere e proprie.

5.2 Risultati della degradazione fotocatalitica del metanolo

In questo paragrafo vengono riportati i risultati ottenuti nei test di degradazione fotocatalitica del metanolo. Le analisi quantitative vengono fatte sulle aree dei picchi relativi al metanolo, mentre per i sottoprodotti e la CO_2 verranno tratte considerazioni di carattere più qualitativo.

Per ogni tipologia di membrana verranno presentati i risultati relativi al caso discontinuo; come si vedrà in qualche caso è stata eseguito più di un test in discontinuo. La prova in continuo è stata invece eseguita solamente sulle membrane che hanno ottenuto le migliori prestazioni in termini di degradazione del metanolo.

La procedura utilizzata per i calcoli è quella descritta nei precedenti paragrafi (§5.1.3 e §5.1.4). Tutti i risultati ottenuti verranno successivamente (§5.3) normalizzati sulla base dei grammi di catalizzatore contenuto nelle membrane, in modo da renderli tra loro confrontabili e avere una base comune per il confronto tra le diverse membrane.

Prima di passare all'analisi dei diversi casi, si ricordi che il meccanismo della degradazione fotocatalitica del metanolo (Capitolo 2) prevede la produzione di una mole di anidride carbonica per ogni mole di metanolo reagita; tra i sottoprodotti di reazione sono stati rilevati principalmente formiato di metile e formaldeide in tracce, a seguito dall'istantanea reazione tra metanolo e acido formico.

5.2.1 Risultati delle membrane 4ml-5%

Queste membrane sono quelle prodotte depositando 4ml di sospensione al 5% di TiO_2 sul substrato in PAN. La quantità di catalizzatore presente sulle cinque membrane è 0.8780g, ossia 0.00256g/cm^2 . Con tali membrane è stata eseguita una prova in discontinuo, i cui risultati sono riassunti in Figura 5.5 e in Figura 5.6. In particolare in Figura 5.5 è riportato l'abbattimento percentuale di metanolo in funzione del tempo, mentre in Figura 5.6 l'andamento dei ppm di metanolo nel tempo a partire dall'istante t_0 e l'andamento in percentuale del formiato di metile e della CO_2 .

Come si può notare la frazione di metanolo abbattuta al termine delle quattro ore di monitoraggio è pari al 18-19% circa. Osservando anche la Figura 5.6, si nota infatti che i ppm di metanolo calano da circa 1900 a poco più di 1500.

Altro fatto evidente è un aumento della concentrazione di metanolo nei primi minuti della reazione. Ciò può essere imputato a fenomeni di adsorbimento da parte delle membrane che, dopo averlo adsorbito durante il periodo di condizionamento, lo rilasciano gradualmente una volta accesa la lampada UV a causa dell'aumento di temperatura. Inoltre bisogna anche considerare il fatto che il catalizzatore necessita di un periodo di tempo per attivarsi.

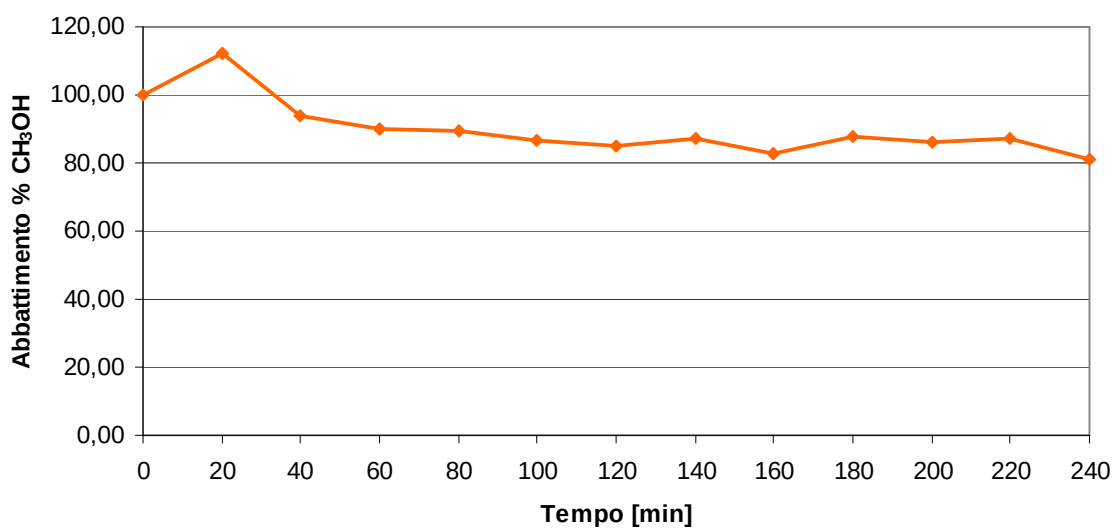


Figura 5.5. Andamento nel tempo dell'abbattimento percentuale del metanolo

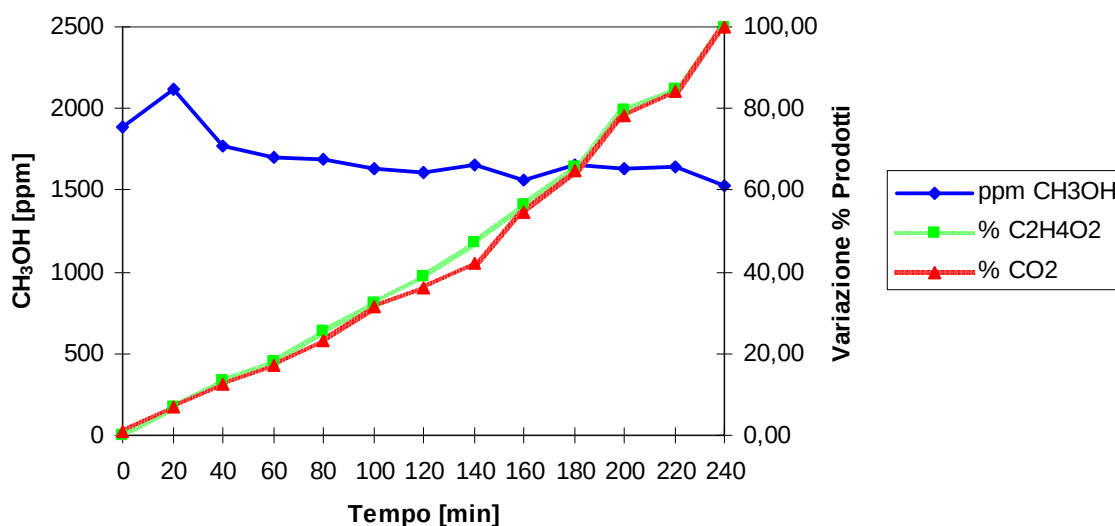


Figura 5.6. Andamento nel tempo dei ppm di metanolo e variazione % del formiato di metile e dell'anidride carbonica

Per quanto riguarda invece i prodotti di reazione si nota, osservando sia la Figura 5.6 che la Figura 5.7 (in cui sono riportati alcuni cromatogrammi relativi alla prova) che c'è un continuo aumento dell'anidride carbonica e del formiato di metile. È evidente pertanto che la reazione in quattro ore non è giunta a compimento. Dalla Figura 5.7 si nota anche la presenza di formaldeide nel cromatogramma a $t=240\text{min}$ fra il picco dell'anidride carbonica ($t=1.07$) e quello del metanolo ($t=1.70$). In realtà la formaldeide è già presente dopo 20 minuti dall'accensione della lampada, ma è difficilmente rilevata dallo strumento a causa delle piccole quantità in gioco.

Le modeste proprietà fotocatalitiche di queste membrane sono da imputare alla loro morfologia (§ 4.2.1). Il film che ricopre le nanofibre infatti non consente al gas di attraversare agevolmente le membrane e ciò comporta che il catalizzatore, nonostante la quantità relativamente abbondante, non venga sfruttato a dovere. Proprio per tale motivo si è deciso di non incrementare ulteriormente la quantità di catalizzatore presente sulle membrane, ma al contrario di dimezzarla.

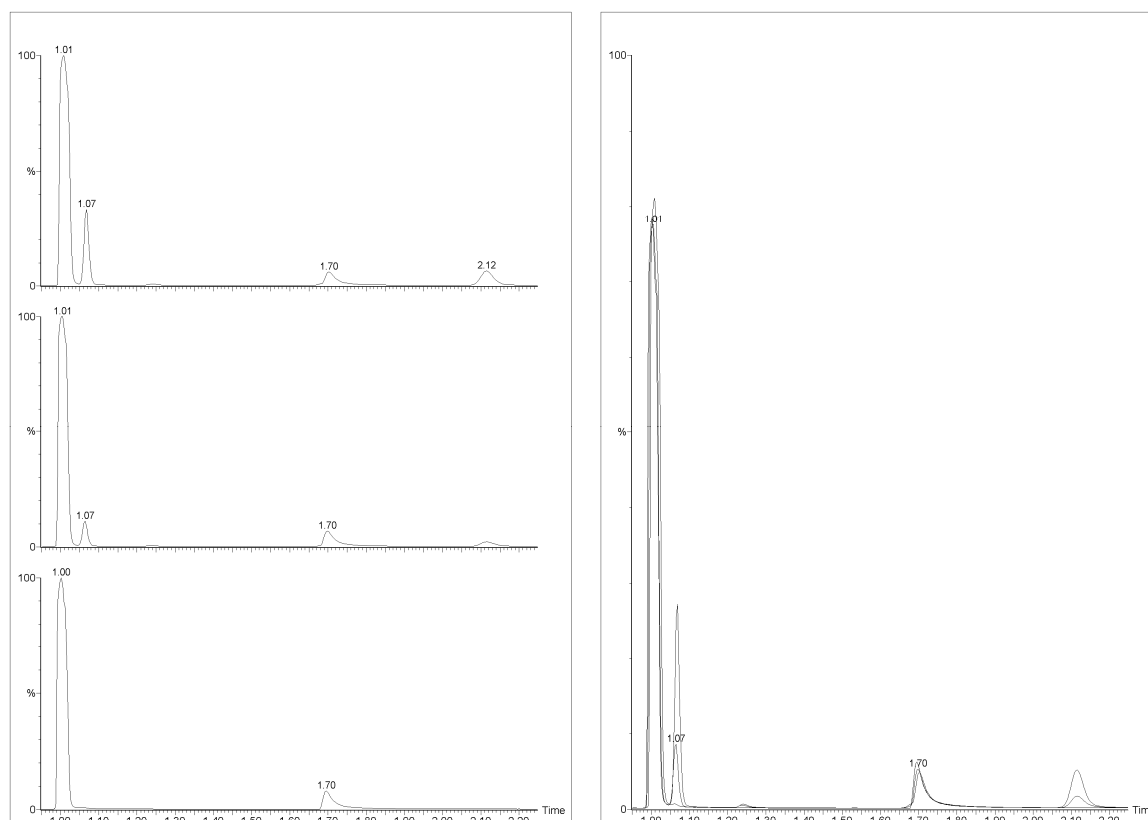


Figura 5.7. Dal basso verso l'alto, cromatogrammi a $t=0\text{min}$, $t=120\text{min}$ e $t=240\text{min}$ dei prelievi in uscita relativi alla prova in discontinuo. Sulla destra sono riportati gli stessi cromatogrammi sovrapposti

5.2.2 Risultati delle membrane 2ml-5%

Queste membrane, ottenute deponendo 2ml di sospensione al 5% di TiO_2 con l'*electrospraying*, presentano una quantità di catalizzatore pari a 0.4122g che corrisponde a 0.0012g/cm^2 . Con tali membrane sono state eseguite due prove in discontinuo: i risultati della prima prova sono riportati nelle Figura 5.8 e 5.9, mentre quelli della seconda nelle Figura 5.10, 5.11 e 5.12.

Nella prima prova l'abbattimento di metanolo che si è raggiunto è pari al 22% circa. La concentrazione iniziale di metanolo misurata infatti è stata di 2250ppm mentre quella finale di 1750. Sebbene l'abbattimento di metanolo si attesti su valori simili a quelli

riscontrati per la prova con le membrane 4ml-5%, si nota tuttavia una velocità di reazione maggiore. Osservando infatti anche gli andamenti del formiato di metile e dell'anidride carbonica, si vede che essi aumentano più rapidamente rispetto al caso precedente.

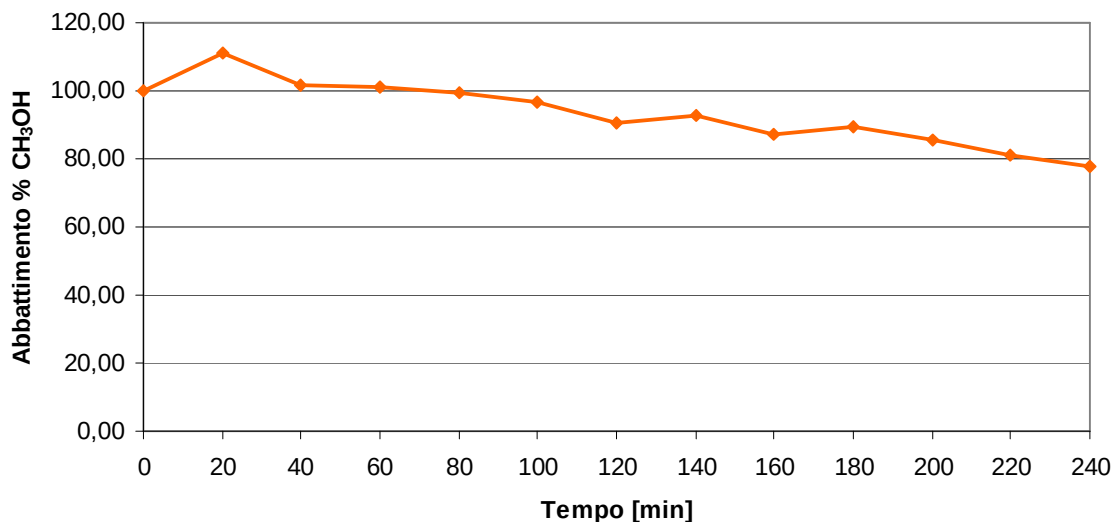


Figura 5.8. Andamento nel tempo dell'abbattimento percentuale del metanolo relativo alla prima prova in discontinuo

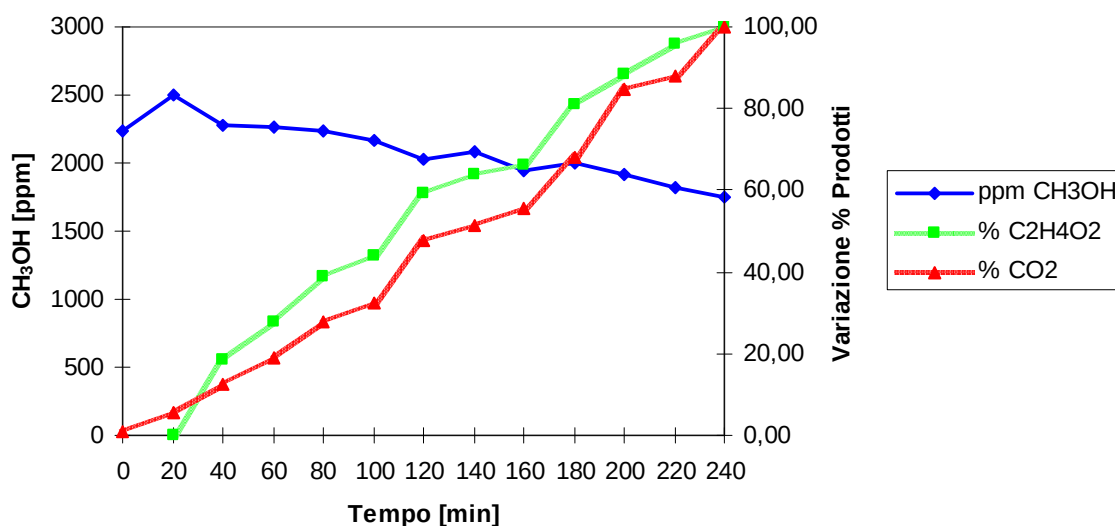


Figura 5.9. Andamento nel tempo dei ppm di metanolo e variazione % del formiato di metile e dell'anidride carbonica durante la prima prova in discontinuo

Inoltre anche in questo caso si nota un graduale rilascio di metanolo da parte delle membrane che non permette di valutare con precisione l'effettiva attività fotocatalitica. Per tali motivi si è ritenuto opportuno ripetere la prova con le stesse membrane.

Nella seconda prova la percentuale di metanolo degradata è circa il 65% e il suo andamento nel tempo è riportato in Figura 5.10. I ppm riscontrati inizialmente sono quasi 1700 mentre al termine del monitoraggio della reazione 580 (Figura 5.11). In Figura 5.12 sono invece riportati alcuni cromatogrammi relativi a questa prova, da cui si evince che la formaldeide che si forma si mantiene a concentrazioni molto modeste, come nel caso delle membrane 4ml-5%.

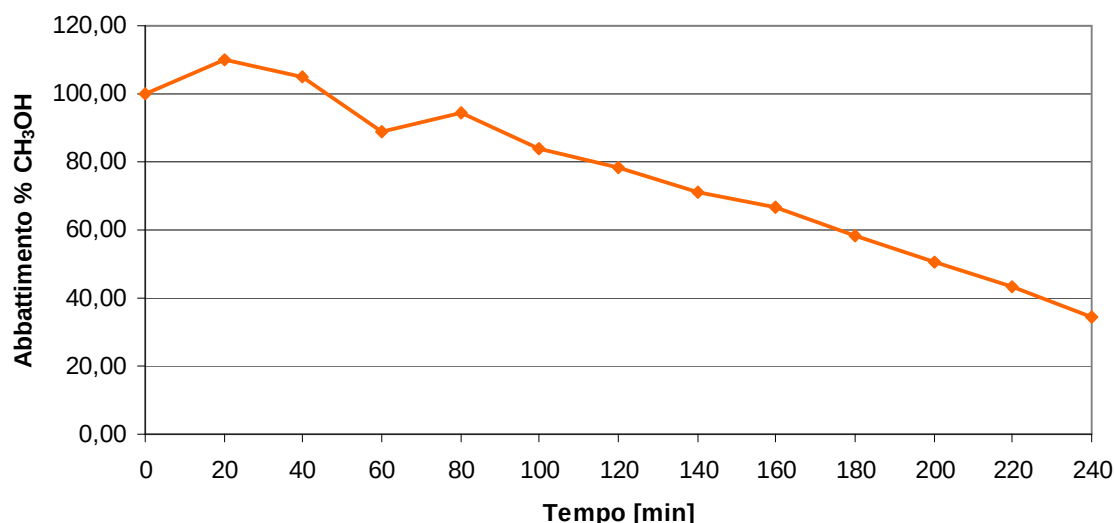


Figura 5.10. Andamento nel tempo dell'abbattimento percentuale del metanolo relativo alla seconda prova in discontinuo

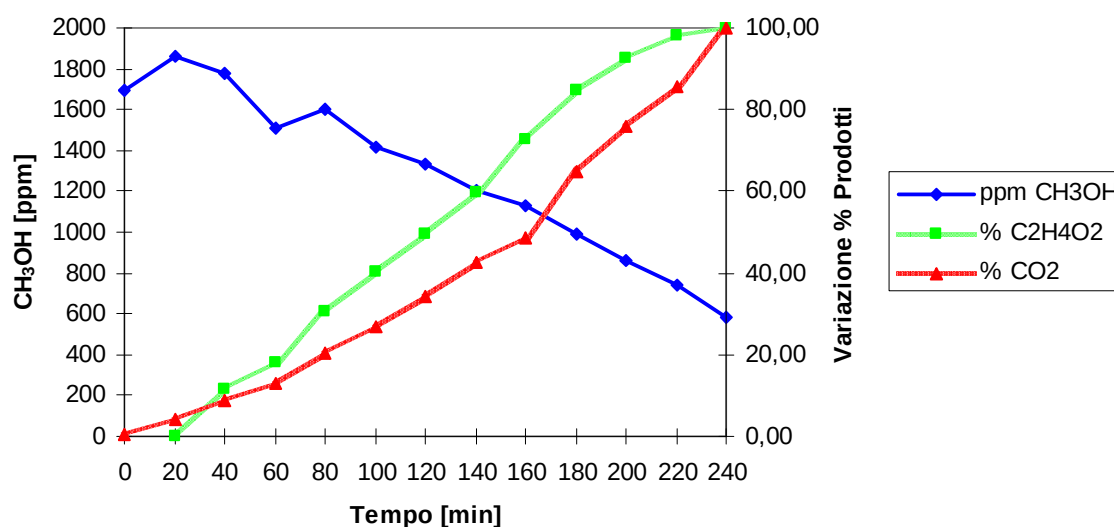


Figura 5.11. Andamento nel tempo dei ppm di metanolo e variazione % del formiato di metile e dell'anidride carbonica durante la seconda prova in discontinuo

Confrontando gli andamenti mostrati in Figura 5.9 e 5.11, si nota che formiato di metile e anidride carbonica presentano variazioni nel tempo molto simili in entrambe le prove. Anche il fenomeno di rilascio di metanolo durante la prima fase della reazione è comune a

tutte e due. La conversione invece è molto superiore nella seconda prova. Ciò molto probabilmente accade perché il catalizzatore, essendo già stato utilizzato per quattro ore, richiede minor tempo per essere attivato e quindi partecipa con maggior efficacia alla reazione.

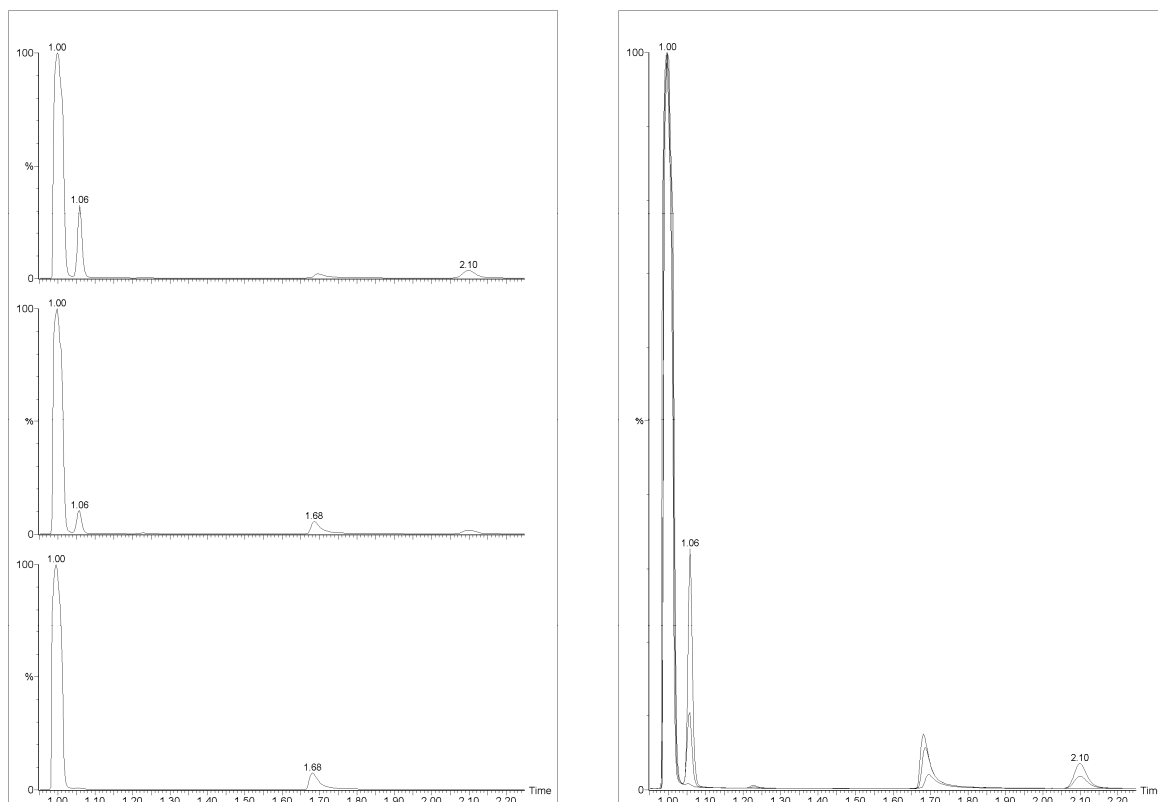


Figura 5.12. Dal basso verso l'alto, cromatogrammi a $t=0\text{min}$, $t=120\text{min}$ e $t=240\text{min}$ dei prelievi in uscita relativi alla seconda prova in discontinuo. Sulla destra sono riportati gli stessi cromatogrammi sovrapposti

Comunque anche in questo caso la reazione non si è portata a compimento in quattro ore e pertanto si è deciso, anche alla luce della morfologia delle membrane, di ridurre ancora la quantità di TiO_2 .

5.2.3 Risultati delle membrane 1ml-5%

Sono presentati di seguito i risultati ottenuti con le membrane sottoposte all'*electrospraying* di 1ml al 5% di TiO_2 . Come visto al Capitolo 4, la quantità di catalizzatore depositata sulle cinque membrane è 0.2365g, ossia 0.00069g/cm^2 .

Con questo tipo di membrane le prove eseguite in totale sono quattro: tre in discontinuo per quattro ore ed una in continuo per tre ore.

In Figura 5.13 e 5.14 sono riportati i risultati relativi alla prima prova in discontinuo. Come si può notare l'abbattimento in percentuale che si ottiene è circa del 32%. La frazione di metanolo in fase gas infatti scende da poco meno di 1500ppm a circa 1000ppm.

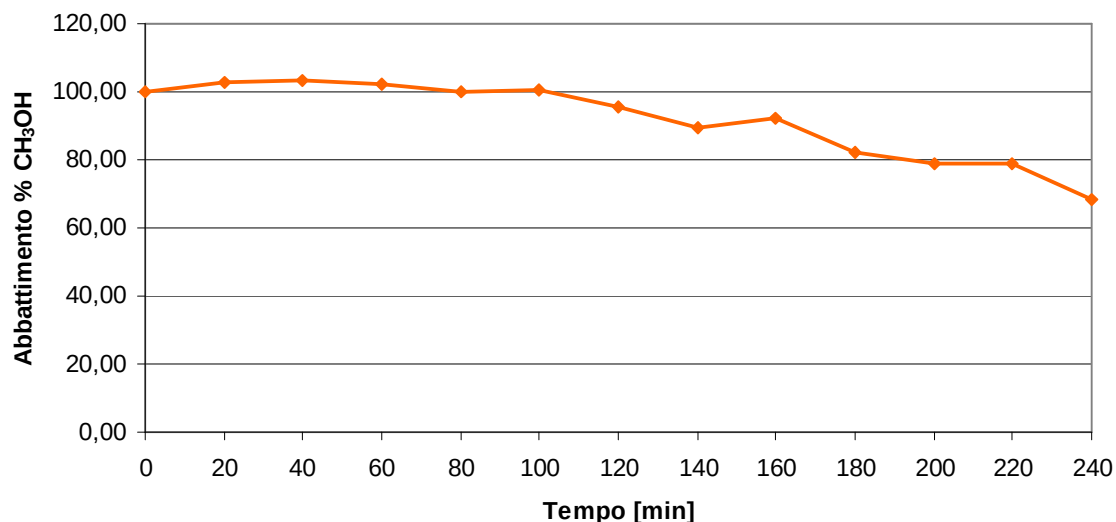


Figura 5.13. Andamento nel tempo dell'abbattimento percentuale del metanolo relativo alla prima prova in discontinuo

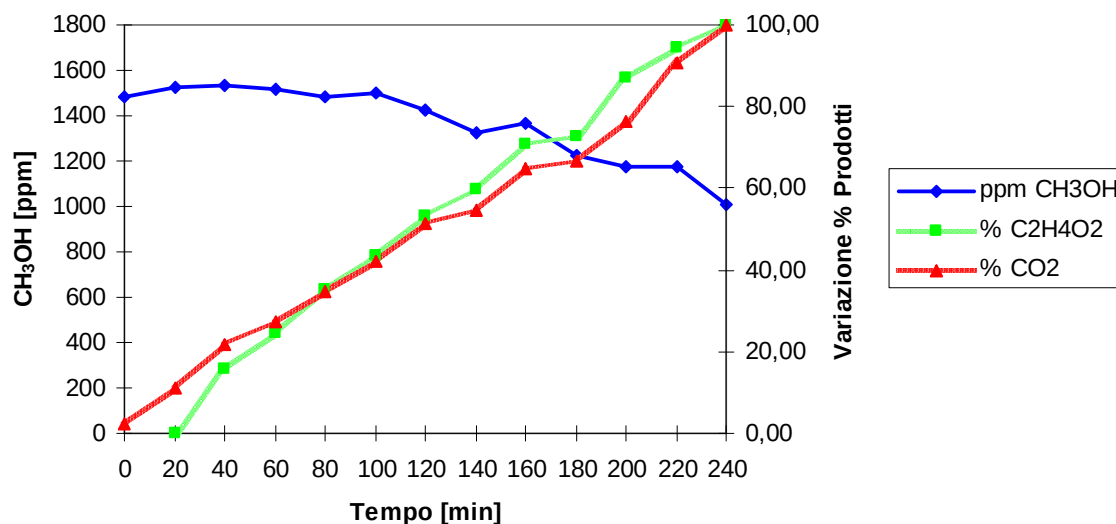


Figura 5.14. Andamento nel tempo dei ppm di metanolo e variazione % del formiato di metile e dell'anidride carbonica durante la prima prova in discontinuo

Nuovamente si nota il fenomeno di desorbimento di metanolo durante la prima fase della reazione e il fatto che la reazione in quattro ore non si è conclusa. Una piccola differenza rispetto alle prove precedenti consiste invece nel fatto che formiato di metile e formaldeide iniziano ad apparire all'istante $t=40\text{min}$ anziché dopo 20 minuti. La velocità con cui

aumentano i prodotti di reazione è però superiore ai casi precedenti e quindi si è deciso di effettuare un altro test con le stesse membrane.

I risultati della seconda prova in discontinuo sono riassunti in Figura 5.15 e 5.16. È evidente come in questo caso la degradazione del metanolo sia completa: la frazione iniziale è infatti di circa 1680ppm, ma dopo 200 minuti dall'accensione della lampada esso non viene più rilevato.

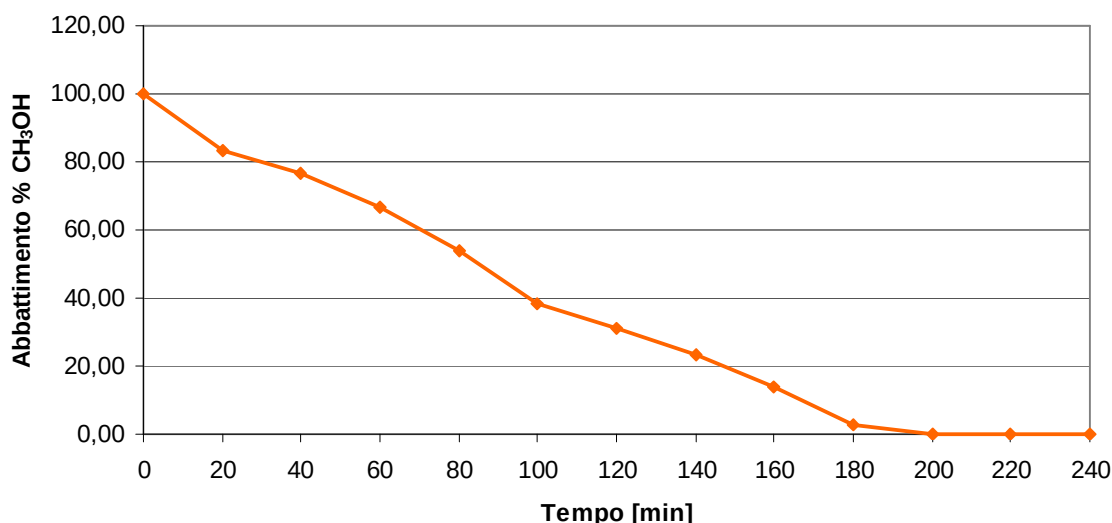


Figura 5.15. Andamento nel tempo dell'abbattimento percentuale del metanolo relativo alla seconda prova in discontinuo

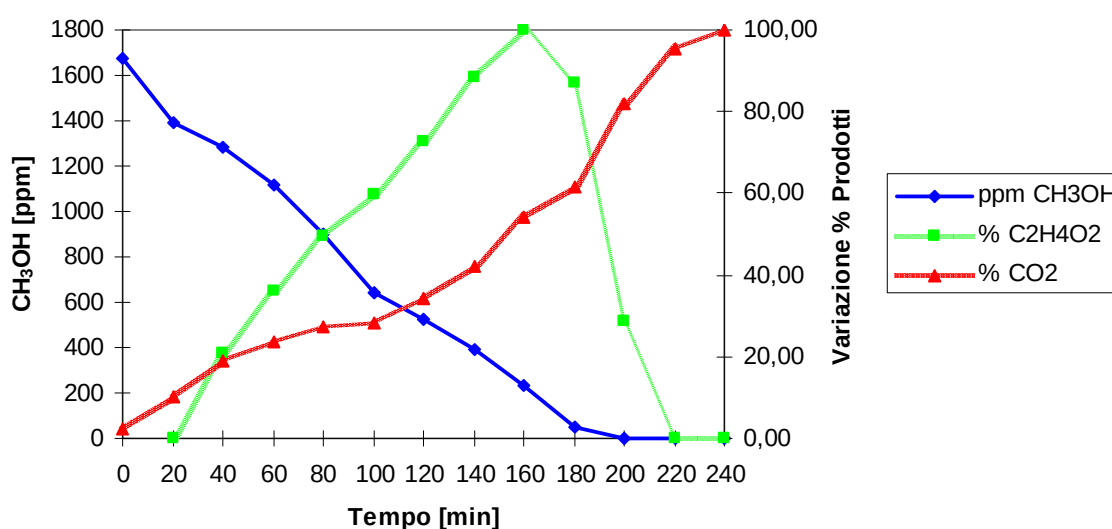


Figura 5.16. Andamento nel tempo dei ppm di metanolo e variazione % del formiato di metile e dell'anidride carbonica durante la seconda prova in discontinuo

Anche il formiato di metile, dopo aver raggiunto la sua massima concentrazione dopo tre ore di reazione, viene degradato completamente. Inoltre è evidente come il formiato di metile venga abbattuto solo dopo la completa degradazione del metanolo, a conferma del meccanismo di reazione riportato al Capitolo 2. In Figura 5.17 sono riportati anche alcuni cromatogrammi relativi a questa prova. Apparentemente sembra che la formaldeide non ci sia, ma in realtà, ingrandendo i cromatogrammi, essa inizia a formarsi assieme al formiato di metile, per poi venire completamente degradata quando scompare anche il metanolo.

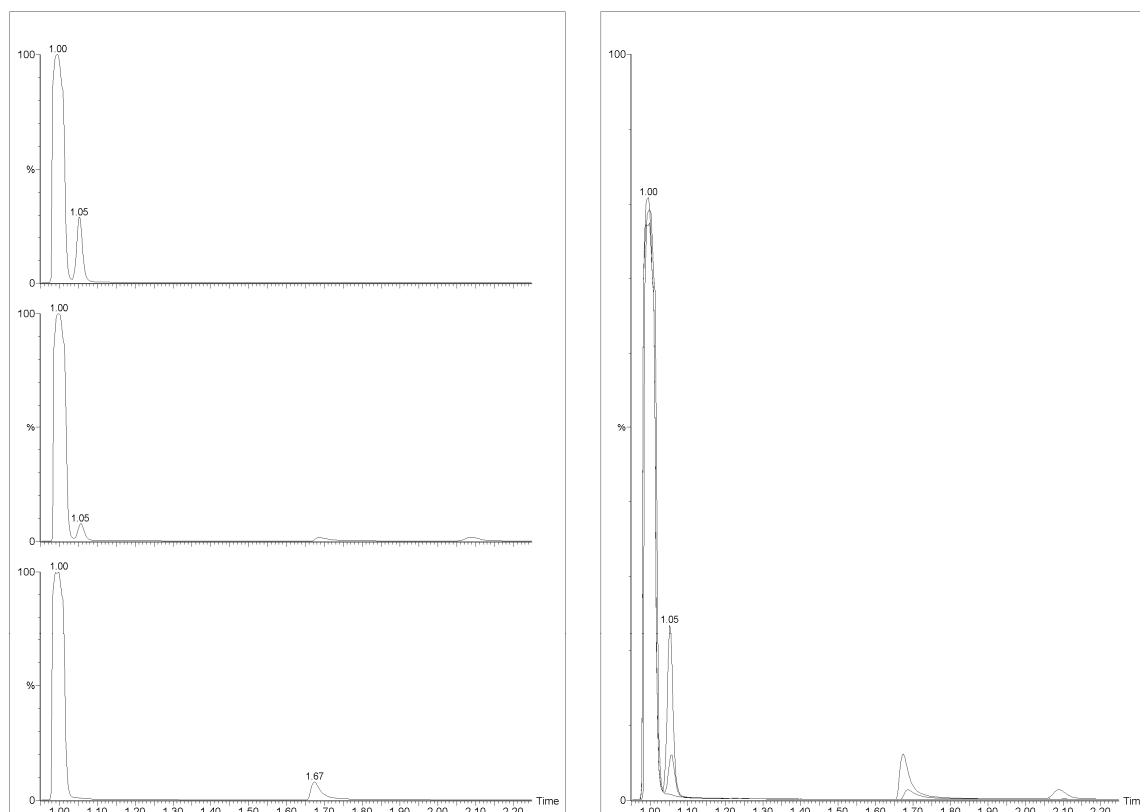


Figura 5.17. Dal basso verso l'alto, cromatogrammi a $t=0\text{min}$, $t=120\text{min}$ e $t=240\text{min}$ dei prelievi in uscita relativi alla seconda prova in discontinuo. Sulla destra sono riportati gli stessi cromatogrammi sovrapposti

Il completamento della reazione è confermato dal fatto che, dopo l'abbattimento del formiato di metile, non si registra più alcuna variazione sulla concentrazione dell'anidride carbonica. Infine, altra differenza rispetto a tutte le prove precedenti, non si riscontra più il rilascio di metanolo nei primi minuti di reazione.

Per avere una conferma dei risultati ottenuti, è stata eseguita una terza prova in discontinuo sempre della medesima durata e con le stesse membrane, i cui risultati sono riportati in Figura 5.18 e 5.19. Anche in questo caso la conversione del metanolo è totale, così come quella del formiato di metile e della formaldeide. Il fatto che il loro abbattimento sia anticipato di una ventina di minuti rispetto alla prova precedente è imputabile alla

concentrazione inferiore di metanolo che è stata misurata all'istante iniziale. Per questa prova infatti all'istante t_0 sono stati rilevati infatti circa 1375ppm. Altri aspetti comuni anche al test precedente sono l'assenza di desorbimento di metanolo nei minuti iniziali, l'andamento nel tempo del formiato di metile (che viene ossidato completamente solo dopo la degradazione del metanolo) e il valore costante raggiunto dalla concentrazione di CO_2 al termine della reazione.

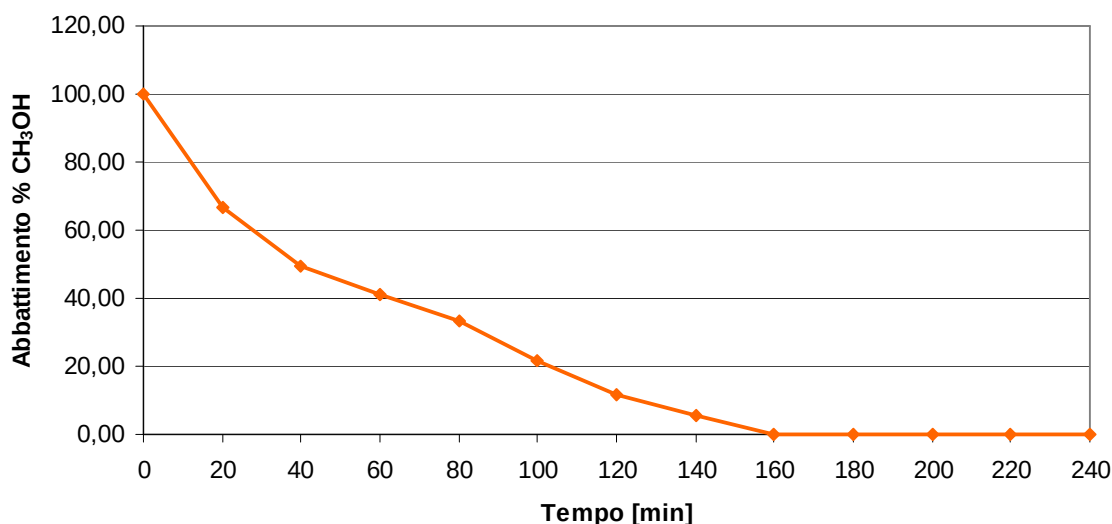


Figura 5.18. Andamento nel tempo dei ppm di metanolo e variazione % del formiato di metile e dell'anidride carbonica durante la terza prova in discontinuo

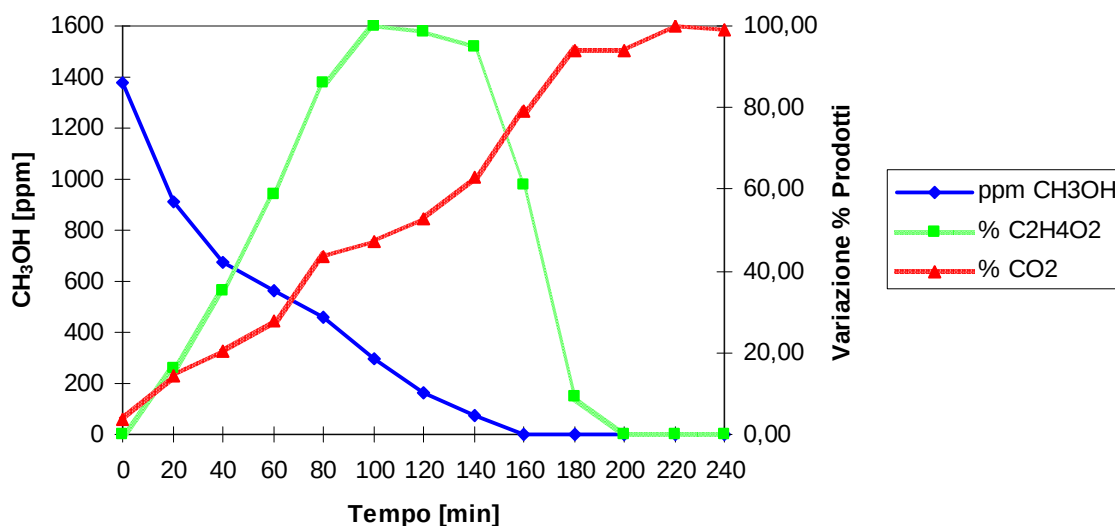


Figura 5.19. Andamento nel tempo della conversione in % del metanolo relativo alla terza prova in discontinuo

Visto le buone proprietà fotocatalitiche dimostrate da queste membrane, è stato condotto anche un test in continuo in modo da simulare un caso che si avvicini maggiormente ad applicazioni reali. I risultati riguardanti l'abbattimento del metanolo sono mostrati in Figura 5.20, 5.21. In Figura 5.20 è riportato l'andamento nel tempo dei ppm di metanolo relativo sia alla corrente in ingresso che a quella in uscita dal reattore. Come si può notare la frazione di metanolo relativa all'alimentazione presenta un valore medio di circa 3750ppm durante tutto l'arco di tempo monitorato, mentre in uscita la frazione cala durante la prima ora fino ad arrivare a mantenersi costante su valori intorno a 2100ppm.

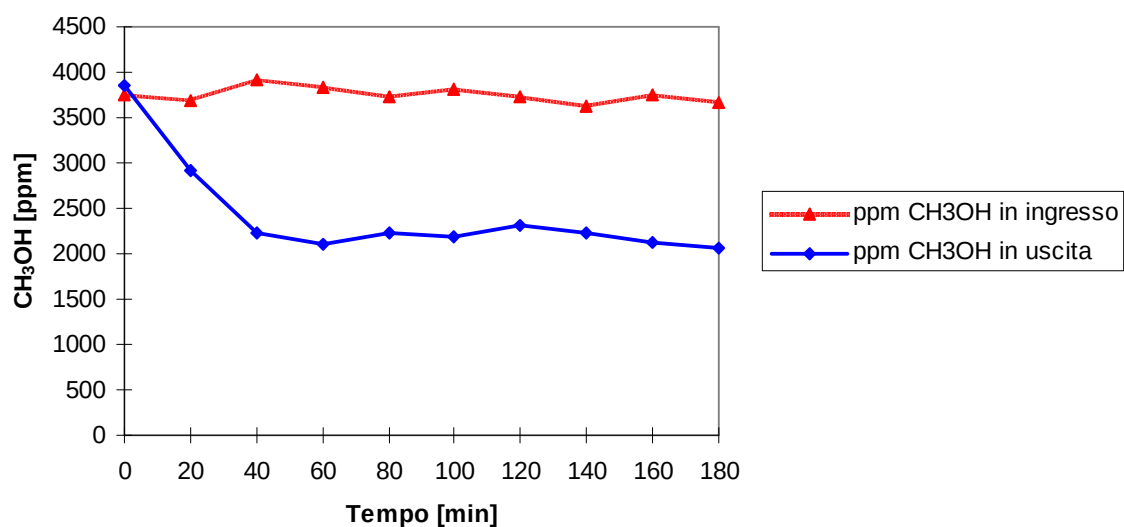


Figura 5.20. Andamento nel tempo dei ppm di metanolo all'ingresso e all'uscita del reattore dopo l'accensione della lampada UV

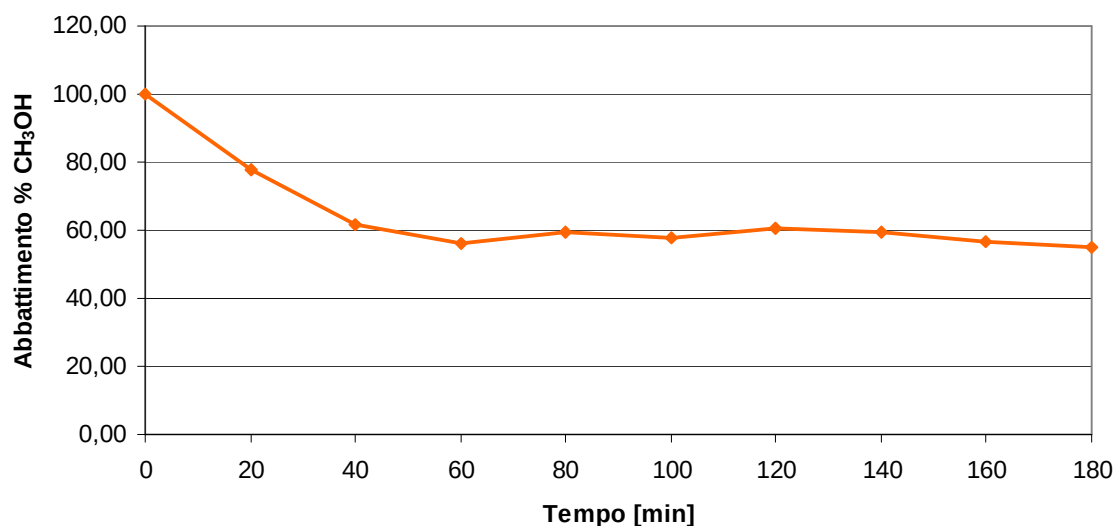


Figura 5.21. Andamento nel tempo della conversione in % del metanolo relativo alla prova in continuo

La percentuale di metanolo degradata è ancor più evidente osservando la Figura 5.21, in cui si nota come i ppm di metanolo abbattuti siano circa il 43% rispetto a quelli presenti nella corrente di ingresso. Tale valore viene raggiunto e mantenuto costante dopo 60 minuti dall'accensione della lampada UV, tempo che infatti coincide con il tempo di permanenza del gas all'interno del reattore. Questi valori sono anche in accordo con quanto riscontrato per l'abbattimento del metanolo del caso in discontinuo. Infatti per i test in discontinuo abbattimenti del metanolo intorno al 40% sono stati ottenuti dopo un'ora dall'avvio della reazione.

In Figura 5.22 sono mostrati alcuni cromatogrammi relativi alla prova in continuo. Da essi è possibile osservare che già dopo 20 minuti è possibile rilevare un aumento di anidride carbonica e la presenza, seppur lieve, di formaldeide e formiato di metile.

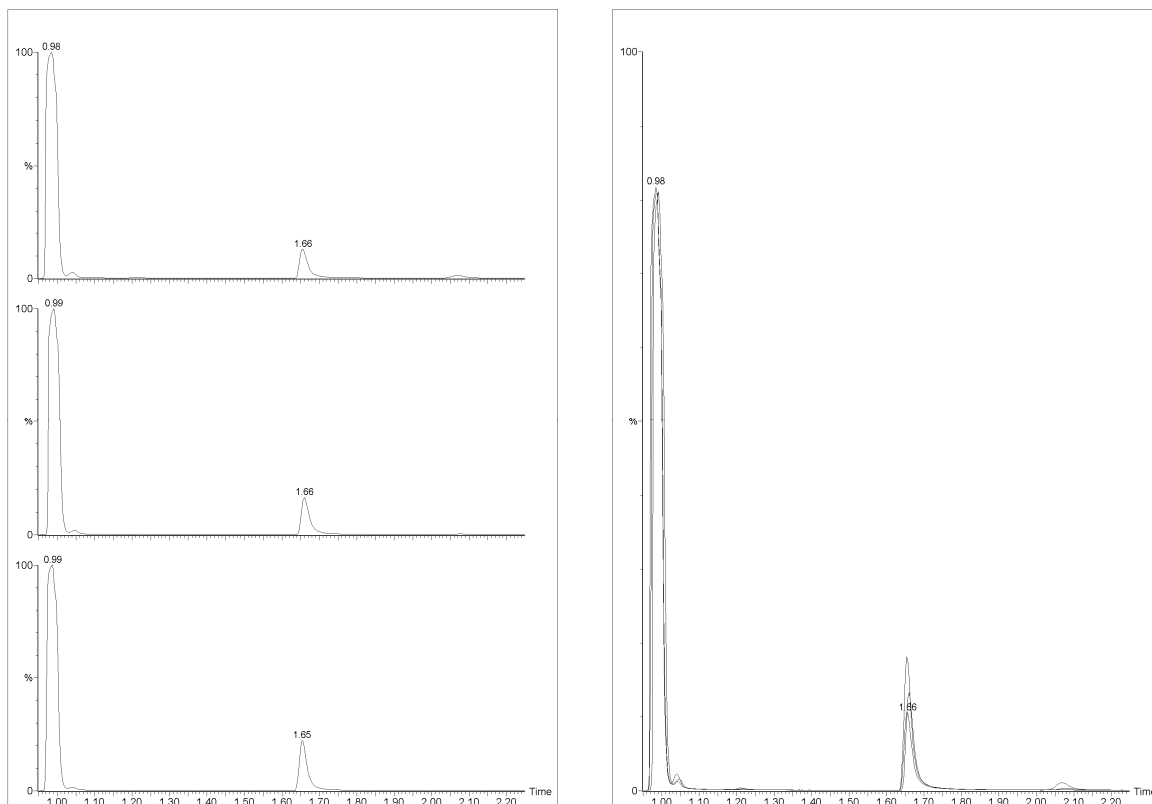


Figura 5.22. Dal basso verso l'alto, cromatogrammi a $t=0\text{min}$, $t=20\text{min}$ e $t=120\text{min}$ dei prelievi in uscita continuo. Sulla destra sono riportati gli stessi cromatogrammi sovrapposti

La variazione percentuale nel tempo dell'anidride carbonica e del formiato di metile è più chiaro osservando la Figura 5.22. Da quest'ultima si nota come all'istante t_0 la frazione di CO_2 sia ai livelli della corrente in ingresso al reattore per poi aumentare e stabilizzarsi trascorsi 80 minuti. Il formiato di metile, che ovviamente non è presente all'istante t_0 , invece appare a $t=20$ minuti e si stabilizza dopo 140 minuti. Il fatto che quest'ultimo raggiunga una concentrazione costante dopo un tempo relativamente lungo può essere

dovuto al fatto che esso continua a formarsi a seguito della reazione di esterificazione fra acido formico e metanolo, illustrata al Capitolo 2.

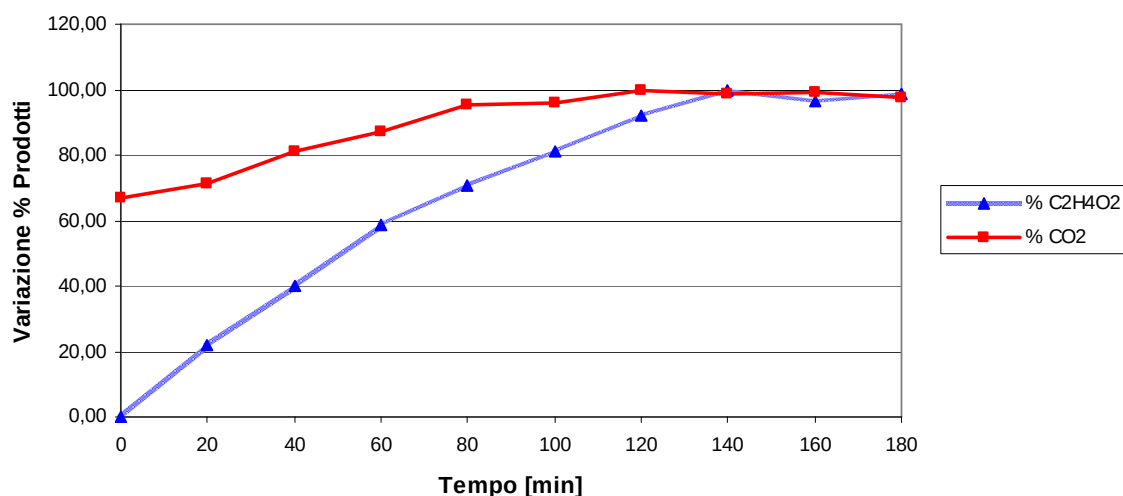


Figura 5.23. Andamento nel tempo della variazione % di anidride carbonica e formiato di metile nella corrente in uscita dal reattore durante la prova in continuo

5.3 Confronto dei risultati ottenuti

Si vuole ora confrontare i risultati ottenuti per le tre tipologie di membrane nel caso discontinuo e valutare le differenze tra la prova in discontinuo e la prova in continuo per le membrane 1ml-5%.

Per porre in evidenza le differenze emerse nelle prove di fotocatalisi in discontinuo dei tre diversi tipi di membrana è necessario innanzitutto normalizzare i risultati ottenuti. Come base comune per il loro confronto è stato scelto il quantitativo di catalizzatore, espresso in grammi, e la procedura di normalizzazione seguita è quella illustrata precedentemente (§ 5.1.3.4).

Anche per il confronto fra il caso *batch* e il caso continuo delle membrane 1ml-5% si è deciso di riportare i risultati ai grammi di TiO_2 . La procedura di normalizzazione tuttavia è leggermente differente rispetto al confronto precedente, perché in tal caso è necessario ricondurre anche il caso in flusso al caso discontinuo. Tale procedura è comunque quella riportata in precedenza (§ 5.1.4.4-5.1.4.5). Questo confronto è stato fatto solo con le membrane 1ml-5% perché sono quelle che in discontinuo hanno fornito le migliori performance in termini di abbattimento del metanolo, e pertanto si prestavano particolarmente anche alla simulazione di un caso più vicino ad applicazioni reali, come quello in continuo.

I due tipi di confronto verranno ora trattati più in dettaglio, separandoli l'uno dall'altro.

5.3.1 Confronto tra le tre tipologie di membrana

Come detto in precedenza, questo tipo di confronto riguarda solo le prove condotte in discontinuo. Sebbene le differenze in termini di attività fotocatalitica delle diverse membrane si possano già valutare osservando l'abbattimento percentuale di metanolo ottenuto al termine dei test, per un confronto più preciso è necessario normalizzare i risultati ottenuti sul quantitativo di catalizzatore effettivamente presente nelle diverse membrane. Pertanto nella Tabella 5.1, oltre a ricapitolare i dati relativi all'abbattimento percentuale e al peso di TiO_2 rilevato sulle membrane, viene riportato anche il dato relativo alle moli reagite (in mmol/g) normalizzato sul quantitativo di catalizzatore per ogni prova.

Tabella 5.1. Quantitativo di TiO_2 , abbattimento percentuale di metanolo e numero di moli di metanolo reagite per grammo di catalizzatore relativi alle tre tipologie di membrane testate per ogni prova

Tipologia di membrana	N° prova	Quantitativo di TiO_2 [g]	Abbattimento % di CH_3OH	CH_3OH reagito [mmol/g]
4ml-5%	1	0.8780	18.85	0.0468
2ml-5%	1	0.4122	21.96	0.1380
2ml-5%	2	0.4122	65.77	0.3124
1ml-5%	1	0.2365	31.91	0.2306
1ml-5%	2	0.2365	100	0.8144
1ml-5%	3	0.2365	100	0.6697

Dalla Tabella 5.1 emergono due fenomeni evidenti. Il primo è che una maggior quantità di catalizzatore non si traduce automaticamente in una superiore efficienza fotocatalitica, anzi tutt'altro. Dalla caratterizzazione delle membrane, riportata al Capitolo 4, si è infatti riscontrato come nel caso delle membrane 4ml-5% il catalizzatore formasse un vero e proprio film che ricopriva tutta la superficie della membrana. In queste condizioni si perdono perciò tutti i vantaggi legati all'impiego di nanotecnologie perchè l'area superficiale del catalizzatore è ridotta e il gas non sfrutta adeguatamente le proprietà fotocatalitiche delle nanoparticelle di TiO_2 . Il film che si viene a creare infatti ostruisce la maggior parte dei siti catalitici attivi e inoltre costringe il gas ad attraversare la membrana solo in determinati punti, creando così dei cammini preferenziali che non consentono lo sfruttamento di tutta la superficie della membrana. Tale situazione migliora leggermente con le membrane 2ml-5%, ma quella ottimale si ha con le membrane 1ml-5%. Tuttavia, non essendo state fatte ulteriori verifiche, non si può escludere a priori che quantitativi inferiori di catalizzatore diano risultati ancora migliori. Per diminuire la quantità però occorrerà agire non più sulla quantità di sospensione depositata tramite *electrospraying*, ma sulla concentrazione di TiO_2 della sospensione.

Il secondo fatto che si osserva dalla Tabella 5.1 è che con ogni tipo di membrana la prima prova fornisce risultati peggiori rispetto alle successive. Questo può essere dovuto al fatto

che inizialmente il catalizzatore necessita di un certo periodo di tempo per essere attivato (e quindi durante il primo test non è così efficiente fin dal primo istante) oppure che i siti catalitici, che all'inizio non sono disponibili, lo diventano successivamente. Inoltre, come visto al Paragrafo 5.2, durante la prima prova si è verificato sempre un rilascio di metanolo negli istanti iniziali, che va dunque ad inficiare sui risultati finali.

Dalla Tabella 5.1 si nota infine che durante l'ultima prova in discontinuo delle membrane 1ml-5% il numero di moli reagite per grammo di catalizzatore è inferiore rispetto alla prova precedente. Ciò è però dovuto al fatto che nell'ultima prova la concentrazione (e di conseguenza le moli iniziali) di metanolo è inferiore. La degradazione completa del metanolo è infatti raggiunta anche in un tempo inferiore.

5.3.2 Confronto fra caso continuo e caso discontinuo

Le membrane 1ml-5%, come detto, sono state testate sia in discontinuo che in continuo. Per valutare le differenze tra i due casi è necessario ricondurre il caso continuo al *batch*, come spiegato al Paragrafo 5.1.4.5. Concettualmente non si fa altro che moltiplicare la portata di metanolo reagita all'istante t_i per grammo di catalizzatore, il cui andamento è riportato in Figura 5.24, per l'intervallo di tempo tra t_i e t_{i-1} . Valutando poi la cumulata di questi prodotti si ottiene il numero di moli reagite in corrispondenza dell'istante che si desidera. Per fare questi conti sono stati usati i dati normalizzati (§ 5.1.4.4). I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 5.2, dove sono confrontati con i risultati normalizzati relativi alla terza prova in discontinuo delle membrane 1ml-5%, fermandosi però all'istante $t=180\text{min}$.

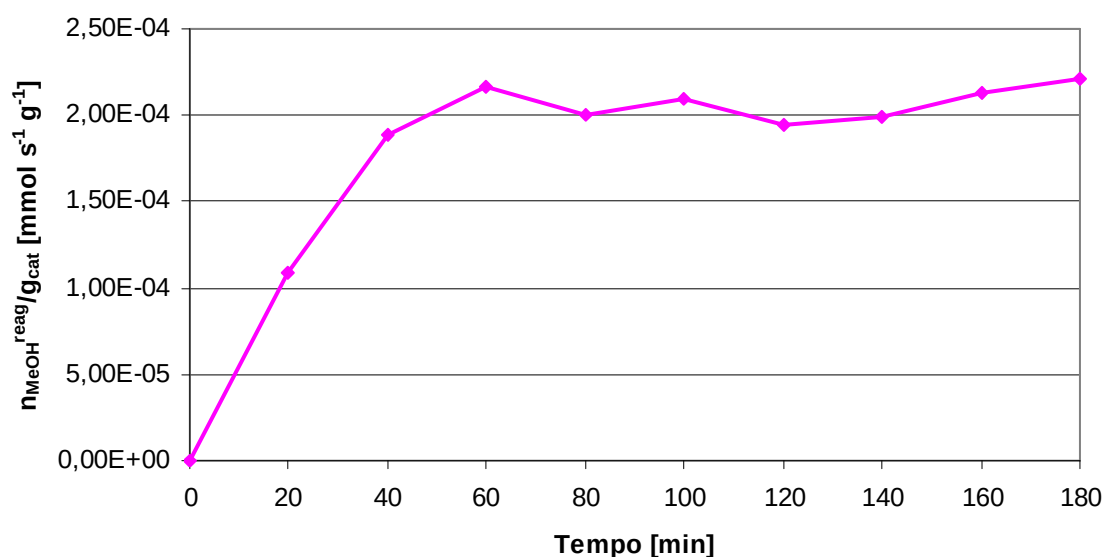


Figura 5.24. Profilo nel tempo della portata di metanolo reagita per grammo di catalizzatore con le membrane 1ml-5% durante la prova in continuo

Tabella 5.2. Confronto fra le moli di metanolo reagite per grammo di catalizzatore relative al caso continuo, ricondotto ad un sistema batch, e al caso discontinuo

Tempo [min]	CH ₃ OH reagito [mmol/g]	CH ₃ OH reagito[mmol/g]
	caso continuo	caso discontinuo
0	0.0000	0.0000
20	0.1307	0.2247
40	0.3570	0.3401
60	0.6173	0.3956
80	0.8577	0.4460
100	1.1086	0.5254
120	1.3416	0.5912
140	1.5802	0.6320
160	1.8359	0.6697
180	2.1012	0.6697

Come si può notare nel caso continuo il numero di moli reagite per grammo di catalizzatore è nettamente superiore (circa tre volte) rispetto al caso discontinuo. Ciò è motivato dal fatto che nel processo in continuo, siccome la portata di alimentazione è sempre fresca e l'anidride carbonica e gli altri intermedi di reazione, che vengono mano a mano prodotti, escono dal sistema, il numero di moli che reagisce rimane elevato ed intorno ad un valore costante nel tempo, come si può vedere anche dalla Figura 5.24. Questa cosa invece non avviene nel caso discontinuo, poiché il sistema, essendo chiuso, porta i prodotti ad accumularsi nel sistema stesso e quindi a rallentare la velocità di reazione. Conseguentemente il numero di moli reagite è inferiore. Dal punto di vista cinetico infatti, la velocità di reazione (e quindi la velocità di consumo di metanolo e la velocità di produzione di anidride carbonica) diminuisce mano a mano che la reazione decorre nel tempo, ossia al calare della concentrazione di metanolo e all'aumentare di quella dell'anidride carbonica. Sotto quest'aspetto dunque si comprende perché il processo in continuo risulti nettamente migliore del discontinuo.

D'altro canto nel processo continuo non è possibile raggiungere un abbattimento completo di metanolo, come accaduto durante la prova, se al gas non è fornito un tempo di permanenza adeguato all'interno del reattore. Durante il test in continuo infatti il tempo di residenza avrebbe dovuto essere di quasi tre ore (anziché di una sola ora) per degradare totalmente il metanolo. Questo è infatti il tempo che nel sistema in discontinuo è stato necessario per raggiungere la conversione completa di metanolo. Tuttavia le prestazioni del sistema in continuo sono facilmente incrementabili abbassando la portata di gas in alimentazione al reattore, aumentando il numero di membrane o sviluppandole

ulteriormente, per esempio riducendo la quantità di catalizzatore al fine di sfruttarne meglio l'area superficiale.

Ad ogni modo si può affermare che il processo continuo sia preferibile rispetto al discontinuo anche in vista di future applicazioni reali, a patto ovviamente di ricercare le condizioni ottimali sia per quanto riguarda la produzione delle membrane che per la configurazione del reattore.

Conclusioni

Le membrane nanostrutturate prodotte si sono dimostrate un valido strumento per l'abbattimento dei composti organici volatili (in particolare metanolo) tramite fotocatalisi.

La realizzazione delle membrane prevede due fasi: nella prima viene realizzato un substrato di nanofibre in PAN tramite il processo di *electrospinning*, mentre nella seconda vengono depositate le nanoparticelle di catalizzatore (TiO_2). La scelta di combinare queste due metodologie è dovuta al fatto di rendere i siti catalitici facilmente raggiungibili sia dalle radiazioni ultraviolette (necessarie per attivarli) sia dalle molecole di gas inquinante.

Sia per il processo di *electrospinning* che per quello di *electrospraying* è stata condotta un'ottimizzazione dei parametri che governano i rispettivi processi. Per quanto riguarda l'elettrofilatura del PAN le condizioni operative ricavate sono: concentrazione pari al 5% ponderale di PAN in DMF, 2ml/h di portata, 15kV di voltaggio e distanza fra ago e collettore di 25cm. Tali condizioni infatti permettono di ottenere delle nanofibre dal diametro intorno ai 300nm, omogenee e con poche difetti. L'ottimizzazione dell'*electrospraying* è stata invece condotta in modo da minimizzare la quantità di TiO_2 che non viene depositata sulle membrane e in modo da rendere la distribuzione delle nanoparticelle di catalizzatore omogenea ed uniforme. I valori dei parametri principali sono: 8ml/h di portata, 15kV di voltaggio e 12cm di distanza fra ago e collettore. La sospensione processata tramite *electrospraying* è invece costituita da TiO_2 al 5% in peso su volume di etanolo, mentre la quantità di catalizzatore presente sulle membrane dipende dalla quantità di sospensione depositata. In particolare sono state prodotte e testate tre diversi tipi di membrane che si differenziano fra di loro proprio per la quantità di sospensione depositata: 4ml, 2ml e 1ml.

Per l'ottimizzazione dei due processi e per la caratterizzazione delle membrane prodotte sono state eseguite analisi al SEM e analisi termogravimetriche che hanno consentito di valutare la morfologia delle membrane e di misurare l'effettiva quantità di TiO_2 presente sulle membrane.

L'efficienza fotocatalitica delle tre tipologie di membrane è stata testata con delle prove (sia in discontinuo che in continuo) che hanno visto l'impiego di un reattore appositamente progettato per reazioni di fotocatalisi con membrane. La lampada UV è infatti inserita direttamente all'interno del reattore in modo da minimizzare la distanza fra essa e le membrane fotocatalitiche e da far avvenire la reazione in un ambiente sotto controllo.

I test hanno evidenziato come le membrane migliori dal punto di vista della fotocatalisi siano quelle con il più basso quantitativo di TiO_2 . Esse infatti durante la prova in discontinuo hanno raggiunto un abbattimento totale del metanolo entro tre ore

dall'accensione della lampada ed entro 200 minuti anche di tutti gli altri intermedi formati (formaldeide e formiato di metile). Le altre membrane dopo quattro ore di monitoraggio della reazione invece si sono fermate ad abbattimenti pari al 19%, per le membrane ottenute depositando 4ml di sospensione, e al 65% per quelle ottenute con 2ml.

Il motivo per cui le membrane con un minor contenuto di TiO_2 funzionano meglio delle altre è da ricercare nel fatto che, quando il quantitativo di catalizzatore è eccessivo, si forma uno strato che ricopre le nanofibre. Ciò quindi non permette al gas di attraversare facilmente le membrane e di avere un'efficiente scambio di materia; inoltre l'area superficiale del catalizzatore diminuisce, rallentando così la velocità di reazione.

Per le membrane ottenute con l'*electrospraying* di 1ml è stato effettuato anche un confronto tra il caso discontinuo e quello continuo. Dai risultati ottenuti è emerso che nel caso discontinuo, pur raggiungendo un abbattimento del metanolo pari al 100%, il numero di moli reagite per grammo di catalizzatore è inferiore rispetto al caso continuo, che invece raggiunge un abbattimento del 43%. Ciò è motivato dal fatto che nel processo in continuo, siccome la portata di alimentazione è sempre fresca e l'anidride carbonica e gli altri intermedi di reazione, che vengono mano a mano prodotti, escono dal sistema, il numero di moli che reagisce rimane elevato ed intorno ad un valore costante nel tempo. Questa cosa invece non avviene nel caso discontinuo, poiché il sistema, essendo chiuso, porta i prodotti ad accumularsi nel sistema stesso e quindi a rallentare la velocità di reazione. Per raggiungere un abbattimento completo anche nel caso continuo si potrebbe diminuire la portata di gas in entrata al reattore, aumentare il numero di membrane o sviluppare ulteriormente le membrane, magari diminuendo il quantitativo di catalizzatore presente al fine di sfruttarne meglio l'area superficiale. Questi sono solo alcuni spunti per condurre altri studi di ricerca riguardo le membrane fotocatalitiche. Ulteriori passi saranno quelli di valutare anche catalizzatori che siano attivi nello spettro visibile piuttosto che nell'UV e verificare la resistenza delle membrane dopo molte ore di esposizione ai raggi UV.

Appendice

Viene di seguito riportato l'elenco delle prove che sono state condotte per lo screening (Tabella A.1) e l'ottimizzazione (Tabella A.2) del processo di *electrospinning* del PAN. Per l'*electrospinning* è stato impiegato un ago dal diametro di 0.4mm. In Tabella A.3 sono riportate le prove eseguite per ottimizzare l'*electrospraying* del TiO₂ per il quale è stato utilizzato un ago dal diametro di 1.2mm.

Tabella A.1. *Elenco prove di screening del processo di electrospinning del PAN*

N° prova	Frazione del polimero	Solvente	Portata [ml/h]	Voltaggio [kV]	Distanza ago-collettore [cm]	Tipo di collettore	Durata [min]
1	10%	DMAc	0.5	5	15	Piastra Al	5
2	10%	DMAc	0.5	15	15	Piastra Al	5
3	10%	DMAc	0.5	5	12	Piastra Al	5
4	10%	DMAc	0.5	2	12	Piastra Al	5
5	10%	DMAc	0.5	1	12	Piastra Al	5
6	10%	DMAc	0.5	5	12	Piastra Al	5
7	10%	DMAc	0.2	1	12	Piastra Al	5
8	10%	DMAc	0.2	2	12	Piastra Al	5
9	10%	DMAc	1.0	2	12	Piastra Al	5
10	10%	DMAc	0.1	2	12	Piastra Al	5
11	10%	DMAc	0.1	1	12	Piastra Al	5
12	10%	DMAc	0.5	1	12	Piastra Al	5
13	10%	DMAc	0.5	5	20	Rete	5
14	10%	DMAc	0.5	10	20	Rete	5
15	10%	DMAc	0.5	15	20	Rete	5
16	10%	DMAc	0.5	20	20	Rete	5
17	10%	DMAc	1.0	5	20	Rete	5
18	10%	DMAc	1.0	10	20	Rete	5
19	10%	DMAc	1.0	15	20	Rete	5
20	10%	DMAc	1.0	20	20	Rete	5
21	10%	DMAc	2.5	5	20	Rete	5
22	10%	DMAc	2.5	10	20	Rete	5
23	10%	DMAc	2.5	15	20	Rete	5

24	10%	DMAc	2.5	20	20	Rete	5
25	5%	DMF	1.0	12	20	Piastra Al	5
26	5%	DMF	1.0	5	20	Piastra Al	5
27	5%	DMF	1.0	17	20	Piastra Al	5
28	5%	DMF	1.0	22	20	Piastra Al	5
29	5%	DMF	3.0	15	15	Piastra Al	5
30	5%	DMF	3.0	15	30	Piastra Al	5
31	5%	DMF	3.0	15	10	Piastra Al	5
32	5%	DMF	3.0	20	10	Piastra Al	5
33	5%	DMF	3.0	20	30	Piastra Al	5
34	5%	DMF	1.0	15	10	Piastra Al	5
35	5%	DMF	1.0	15	30	Piastra Al	5
36	5%	DMF	1.0	20	30	Piastra Al	5
37	5%	DMF	1.0	20	10	Piastra Al	5
38	5%	DMF	2.0	20	10	Piastra Al	5
39	5%	DMF	2.0	20	30	Piastra Al	5
40	5%	DMF	2.0	15	15	Piastra Al	5
41	5%	DMF	2.0	15	10	Piastra Al	5
42	5%	DMF	2.0	15	25	Rete	30
43	5%	DMF	2.0	15	25	Rete	30
44	5%	DMF	2.0	15	25	Rete	30

Tabella A.2. *Elenco prove di ottimizzazione del processo di electrospinning del PAN*

N° prova	Frazione del polimero	Solvente	Portata [ml/h]	Vtaggio [kV]	Distanza ago- collettore [cm]	Tipo di collettore	Durata [min]
1	5%	DMF	1.0	15	15	Piastra Al	5
2	5%	DMF	1.0	15	20	Piastra Al	5
3	5%	DMF	1.0	15	25	Piastra Al	5
4	5%	DMF	1.0	20	25	Piastra Al	5
5	5%	DMF	1.0	20	20	Piastra Al	5
6	5%	DMF	1.0	20	15	Piastra Al	5
7	5%	DMF	2.0	20	15	Piastra Al	5
8	5%	DMF	2.0	20	20	Piastra Al	5
9	5%	DMF	2.0	20	25	Piastra Al	5
10	5%	DMF	2.0	15	25	Piastra Al	5
11	5%	DMF	2.0	15	20	Piastra Al	5
12	5%	DMF	2.0	15	15	Piastra Al	5
13	5%	DMF	3.0	15	15	Piastra Al	5
14	5%	DMF	3.0	15	20	Piastra Al	5
15	5%	DMF	3.0	15	25	Piastra Al	5
16	5%	DMF	3.0	20	25	Piastra Al	5
17	5%	DMF	3.0	20	20	Piastra Al	5
18	5%	DMF	3.0	20	15	Piastra Al	5

Tabella A.3. *Prove di ottimizzazione del processo di electrospraying del TiO₂*

N° prova	Frazione di TiO₂	Portata [ml/h]	Voltaggio [kV]	Distanza ago- collettore [cm]	Tipo di collettore	Durata [min]
1	1.25%	8.0	15	12	Piastra Al	5
2	1.25%	8.0	15	7	Piastra Al	5
3	1.25%	8.0	15	10	Piastra Al	5
4	1.25%	8.0	15	12	Piastra Al	5
5	1.25%	4.0	15	7	Piastra Al	5
6	1.25%	4.0	15	10	Piastra Al	5
7	1.25%	2.0	15	10	Piastra Al	5
8	1.25%	8.0	15	12	Piastra Al	10
9	1.25%	8.0	15	15	Piastra Al	15
10	1.25%	8.0	15	12	Piastra Al	10
11	5.00%	8.0	15	12	Piastra Al	5
12	5.00%	8.0	15	12	Piastra Al	15
13	1.25%	8.0	15	12	Memb. PAN	30
14	1.25%	8.0	15	12	Memb. PAN	60
15	5.00%	8.0	15	12	Memb. PAN	7.5
16	5.00%	8.0	15	12	Memb. PAN	15
17	5.00%	8.0	15	12	Memb. PAN	30
18	5.00%	8.0	15	12	Memb. PAN	60

Riferimenti bibliografici

- Anpo, M., Takeuchi, M. (2003). The Design and Development of Highly Reactive Titanium Oxide Photocatalysts Operating Under Visible Light Irradiation. *Journal of Catalysis*, **216**, 505–516.
- Baumgarten, P. K. (1971). Electrostatic Spinning of Acrylic Microfibers. *Journal of Colloid Interface Science*, **36**, 71-79.
- Bosco A. (2009). Preparazione di Membrane Nanostrutturate per la Degradazione dei VOC. *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica per lo Sviluppo Sostenibile*. DPCI, Università di Padova.
- Boulamanti, A.K., Philippopoulos, C.J., (2008). Photocatalytic Degradation of Methyl Tert-butyl Ether in the Gas-phase: a Kinetic Study. *Journal of Hazardous Materials*, **160**, 83-87
- Buer, A., Ugbohue, S. C., Warner, S. B. (2001). Electrospinning and Properties of Some Nanofibers. *Textile Research Journal*, **71**, 323-328.
- Carp, O., Huisman, C.L., Reller, A (2004). Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, **32**, 33-177.
- Cheng, M., Brown, S. K. (2003). VOCs Identified in Australian Indoor Air and Product Emission Environments. *Proceedings of National Clean Air Conference*, 23-27.
- Deitzel, J. M., Kleinmeyer, J. D., Harris, D., Beck Tan, N. C. (2001a). The Effect of Processing Variables on the Morphology of Electrospun Nanofibers and Textiles. *Polymer*, **42**, 261-272.
- Doshi, J., Reneker, D. H. (1995). Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers. *Journal of Electrostatics*, **35**, 151-160.
- Feng, J. J. (2002). The Stretching of an Electrified Non-Newtonian Jet: A Model for Electrospinning. *Physics of Fluids*, **14**, 3912-3926.
- Gupta, P., Wilkes, G. L. (2004). Some Investigations on the Fiber Formation by Utilizing a Side – by – Side Bicomponent Electrospinning Approach. *Polymer*, **44**, 6353-6359.
- Formhals, A. (1934). Process and Apparatus for Preparing Artificial Threads. *United States Patent* **1975504**.
- Litter, M.I. (1999). Review. Heterogeneous Photocatalysis. Transition Metal Ions in Photocatalytic Systems. *Applied Catalysis B: Environmental*, **23**, 89-114.
- Hashimoto, K., Irie, H., Fujishima, A. (2005). TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese Journal of Applied Physics*, **44** (12), 8269-8285.
- Hayati, I., Bailey, A., Tadros, Th. F. (1987). Investigations into the Mechanism of Electrohydrodynamic Spraying of Liquids: I. Effect of the Electric Field and the

- Environment on Pendant Drops and Factors Affecting the Formation of Stable Jets and Atomization. *Journal of Colloid and Interface Science*, **117**, 205-221.
- Hayati, I., Bailey, A., Tadros, Th. F. (1987). Investigations into the Mechanism of Electrohydrodynamic Spraying of Liquids: II. Mechanism of Stable Jet Formation and Electrical Forces Acting on a Liquid Cone. *Journal of Colloid and Interface Science*, **117**, 222-230.
- Hohman, M. M., Shin, M., Rutledge, G. and Brenner, M.P. (2001a). Electrospinning and Electrically Forced Jets. I. Stability Theory. *Physics of Fluids*, **13(8)**, 2201-2220.
- Hohman, M. M., Shin, M., Rutledge, G. and Brenner, M.P. (2001b). Electrospinning and Electrically Forced Jets. II. Applications. *Physics of Fluids*, **13(8)**, 2221-2236.
- Jaeger, R., Bergshoeff, M. M., Martin I battle, C., Schoenherr, H., Vansco, G. J. (1998). Electrospinning of Ultra Thin Polymer Fibers. *Macromolecular Symposia*, **127**, 141-150.
- Kalayci, V. E., Patra, P. K., Ugbolue, S., Kim, Y. K., Warner, S. B. (2005). Charge Consequence in Electrospun Polymer Nanofibers. *Polymer*, **46**, 7191-7200.
- Kessick, R., Tepper, G. (2004). Microscale Polymeric Helical Structures Produced by Electrospinning. *Applied Physics Letters*, **23**, 4807-4809.
- Koombhongse, S., Liu, W., Reneker, D. H. (2001). Flat Polymer Ribbons and Other Shapes by Electrospinning. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **39**, 2598-2606.
- Li, D., McCann, J. T., Xia, Y (2005). Use of Electrospinning to Directly Fabricate Hollow Nanofibers with Functionalized Inner and Outer Surfaces. *Small*, **1**, 83-86.
- Marugàn, J., Hufschmidt, D., Lòpez-Munoz, Selzer, V., Bahnemann (2006). Photonic Efficiency for Methanol Photooxidation and Hydroxyl Radical Generation on Silica – Supported TiO₂ Photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, **62**, 201-207.
- Pinto M. (2010). Studio dell'Attività Fotocatalitica di Membrane Ottenute Mediante Tecnologie Elettroidrodinamiche (EHD). *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica per lo Sviluppo Sostenibile*. DPCI, Università di Padova.
- Preis, S., Falconer, J.L., Del Prado Asensio, R., Capdet Santiago, N., Kachina, A., Kallas, J., (2006). Photocatalytic Oxidation of Gas-phase Methyl Tert-butyl Ether and Tert-butyl Alcohol. *Applied Catalysis B: Environmental*, **64**, 79-87.
- Ramakrishna, S., Fujihara, K., Teo, W., Lim, T., Ma, Z. (2005). *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, p. 382.
- Rayleigh, Lord (1882). On the Equilibrium of Liquid Conducting Masses Charged with Electricity. *Philosophical Magazine*, **14**, 184-188.
- Reneker, D. H., Fong, H. (2001). *Structure Formation in Polymeric Fibers*. Eds: D. R. Salem, M. V. Sussman, Carl Hanser, München, Germany, pp. 225-246.

- Reneker, D. H., Yarin, A. L., Fong, H., Koombhongse, S. (2000). Bending Instability of Electrically Charged Liquid Jets of Polymer Solutions in Electrospinning. *Journal of Applied Physics*, **87**, 4531-4547.
- Scomparin S. (2007). Analisi di Significatività dei Parametri di Processo Mediante Responce Surface Methodology nella Produzione di Nanofibre Polimeriche. *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica per lo Sviluppo Sostenibile*, DPCI, Università di Padova.
- Shale-Demessie, E., Almquist, C.B., Sehker, S.C. (2008). The Role of Catalyst Properties of Methanol Oxidation over V_2O_5 - TiO_2 Using Ozone. *Water Air Soil Pollution: Focus*, **8**, 297-309.
- Shin, Y. M., Hohman, M. M., Brenner, M. P., Rutledge, G.C. (2001). Experimental Characterization of Electrospinning: The Electrically Forced Jet and Instabilities. *Polymer*, **42(25)**, 9955-9967.
- Spivak, A. F., Dzenis, Y. A. (1998). Asymptotic Decay of Radius of a Weakly Conductive Viscous Jet in an External Electric Field. *Applied Physics Letters*, **73**, 3067-3069.
- Spivak, A. F., Dzenis, Y. A., Reneker, D.H. (2000). A Model for Steady State Jet in the Electrospinning Process. *Mechanics Research Communications*, **27**, 37-42.
- Sun, Z., Zussman, E., Yarin, A. L., Wendorff, J. H., Greiner, A. (2003). Compound Core – Shell Polymer Nanofibers by Co – Electrospinning. *Advanced Materials*, **15**, 1929-1932.
- Taylor, G. (1964). Disintegration of Water Drops in an Electric Field. *Proceedings of the Royal Society*, **280**, 383-397.
- Wang, S., Ang, H. M., Tade, M. O. (2007). Volatile Organic Compounds in Indoor Environment and Photocatalytic Oxidation: State of the Art. *Environmental International*, **33**, 694-705.
- Yarin, A. L., Koombhongse, S., Reneker, D. H. (2001a). Bending Instability in Electrospinning of Nanofibers. *Journal of Applied Physics*, **89**, 3018-3026.
- Yarin, A. L., Koombhongse, S., Reneker, D. H. (2001b). Taylor Cone and Jetting From Liquid Droplets in Electrospinning of Nanofibers. *Journal of Applied Physics*, **90**, 4836-4847.
- Zeleny J. (1914). The Electrical Discharge from Liquid Points, and a Hydrostatic Method of Measuring the Electric Intensity at Their Surfaces. *Physical Review*, **3**, 69-91

Siti web

<http://www.gelest.com> (ultimo accesso: 28/11/2011)

<http://www.epa.gov> (ultimo accesso: 28/11/2011)

Ringraziamenti

Desidero ringraziare innanzitutto i miei genitori. Se oggi posso festeggiare questo momento, gran parte del merito spetta a loro. Insieme abbiamo condiviso le gioie e i momenti felici e sempre insieme abbiamo affrontato gli ostacoli e le avversità che la vita ci ha posto di fronte. Il loro appoggio e il loro sostegno non sono mai venuti meno e grazie ai loro sacrifici, che mai mi sono stati rinfacciati, ho potuto condurre e terminare gli studi in assoluta serenità, qualunque cosa accadesse. Mamma e papà vi ringrazio: siete unici.

Ringrazio il Prof. Modesti per avermi dato l'opportunità di svolgere questa tesi presso il suo laboratorio e per la disponibilità e l'interesse che mi ha dimostrato in tutti questi mesi di attività. Un sentito ringraziamento va anche a tutta la "squadra" del Laboratorio Polimeri per il clima piacevole e familiare che si è venuto a creare. In particolare grazie a Martina per la sua disponibilità e per avermi sempre seguito, incoraggiato, sostenuto, consigliato e soprattutto aiutato nei tanti momenti di difficoltà. Grazie a Michela che si è dimostrata, oltre che un'ottima guida ed un valido aiuto durante i primi mesi di attività nel laboratorio, anche una piacevolissima persona con cui trascorrere il tempo (fra una chiacchierata, uno scherzo e una prova di fotocatalisi, se no sembra che non abbiamo lavorato, le giornate passavano via in un lampo). Grazie ad Alessandra per le preziose consulenze tecniche, legate soprattutto al GC-MS, e perché è la prima professoressa, fra tutti i docenti che ho avuto in 18 anni di scuola, alla quale posso rivolgermi dandole del Tu. Grazie a Denis per essere sempre riuscito a soddisfare ogni mia richiesta (dal mortaio per macinare il ghiaccio ai software per il portatile) e per aver sempre (o quasi) atteso pazientemente che la sera andassi "fuori dalle scatole" per poter chiudere il laboratorio. Grazie a Fabio per le precise e puntuali spiegazioni sul funzionamento di ogni strumento e macchina presente nel laboratorio e per i preziosi consigli di carattere informatico. Grazie a Stefano che, pur non avendo avuto modo di conoscere più approfonditamente, si è sempre mostrato gentile e soprattutto perché, non facendosi mai trovare da Romeo, ha dato origine al tormentone: <<Bescoooo! Dov'è Besco?>>. Grazie anche a tutti i miei "colleghe" laureandi per le chiacchierate, gli scherzi e i consigli scambiati durante questi mesi. Infine come non ringraziare Romeo, il vero mattatore del laboratorio, per le sue lezioni (dall'economia alla filosofia, dalla politica all'arte), per i soprannomi affibbiati ai laureandi e per aver sopportato in silenzio (se così si può dire) ogni nostro scherzo.

Vorrei ringraziare anche tutti i miei amici di università, in particolare Christian, Elena, Michela, Giorgio, Jacopo (Popo), Mattia (Pupino) e Carlo (CCB) per essere stati ottimi compagni, oltre che di studio e di esercitazioni in team, anche di feste, cene chiacchierate e vacanze

Grazie anche a Fabio (Lengo) e a Roberto (Como) per i bei momenti trascorsi insieme in quel di Padova e per essere stati compagni di numerosi viaggi di andata e ritorno lungo la tratta Salò - Padova.

Infine un ringraziamento doveroso spetta al Collegio Universitario Don Bosco e a tutta la famiglia salesiana (ragazzi inclusi), unito ad un sentito ricordo per Don Antonio, che per primo mi ha accolto nel collegio e che fino all'ultimo non ha mai smesso di credere in me.

A tutti voi, Grazie di cuore.