

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**  
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE  
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI INDUSTRIALI

**Tesi di Laurea Magistrale in  
Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali**

**CATALIZZATORI A BASE TiO<sub>2</sub>/GRAFENE SU MEMBRANE  
NANOSTRUTTURATE PER LA DEGRADAZIONE  
FOTO-OSSIDATIVA DI COMPOSTI ORGANICI VOLATILI**

*Relatore: Prof. Michele Modesti*  
*Correlatore: Ing. Martina Roso*

*Laureando: NICOLA POZZAN*

ANNO ACCADEMICO 2012 – 2013



# Riassunto

Il presente lavoro tratta la degradazione foto-ossidativa di Composti Organici Volatili, in particolare il metanolo, con l'utilizzo di catalizzatori a base  $\text{TiO}_2$ /grafene supportati da membrane polimeriche nanostrutturate.

In un reattore con lampada UV progettato appositamente per prove di abbattimento di inquinanti gassosi, sono state testate quattro tipologie di membrane, prodotte variando la matrice delle fibre di supporto (polisulfone o poliacrilonitrile) e il tipo di catalizzatore depositato in superficie (biossido di titanio, grafene e biossido di titanio sovrapposti, grafene e biossido di titanio accoppiati).

Il lavoro comprende una prima fase di preparazione ed ottimizzazione delle membrane al fine di ottenere sistemi fotocatalitici con le caratteristiche desiderate, a cui è seguita una fase di caratterizzazione degli stessi mediante tecniche di microscopia elettronica (SEM, TEM) e tramite analisi TGA.

L'attività fotocatalitica delle membrane è stata testata in fase gas, in discontinuo ed in più giorni consecutivi, evidenziando come i sistemi catalitici prodotti su matrice in polisulfone non siano in realtà adatti a questo tipo di applicazione, causa l'elevata degradazione del materiale alla luce UV. D'altro canto i catalizzatori utilizzati a base grafene, hanno conferito una migliore efficienza fotocatalitica alle membrane, grazie all'elevata capacità del grafene stesso di favorire i processi di trasferimento di carica, tipici delle reazioni foto-ossidative.



# Indice

<b>INTRODUZIONE .....</b>	<b>1</b>
<b>CAPITOLO 1 - Inquinamento indoor e fotocatalisi .....</b>	<b>3</b>
1.1 INQUINAMENTO INDOOR .....	3
1.2 COMPOSTI ORGANICI VOLATILI .....	5
1.2.1 Metanolo.....	7
1.3 TECNICHE PER LA RIMOZIONE DEI VOCs.....	8
1.3.1 Incenerimento .....	9
1.3.2 Adsorbimento .....	9
1.3.3 Condensazione .....	10
1.3.4 Biofiltrazione.....	10
1.3.5 Fotocatalisi eterogenea.....	11
1.4 PRINCIPI BASE DELLA FOTOCATALISI ETEROGENEA .....	12
1.4.1 Ossidazione fotocatalitica .....	13
1.4.2 Degradazione fotocatalitica su TiO <sub>2</sub> .....	15
1.5 FOTOCATALISI DEL METANOLO SU TiO <sub>2</sub> .....	19
<b>CAPITOLO 2 - Nanofibre ed elettrofilatura .....</b>	<b>21</b>
2.1 LE NANOFIBRE.....	21
2.1.1 Tecniche di produzione .....	21
2.1.1.1 Template synthesis .....	22
2.1.1.2 Self assembly.....	22
2.1.1.3 Separazione di fase.....	22
2.1.1.4 Drawing.....	22
2.1.1.5 Meltblown .....	22
2.1.1.6 Separazione di fibre multi-componente.....	23
2.1.1.7 Elettrospinning .....	23
2.2 L'ELETTROFILATURA.....	23
2.2.1 Descrizione del processo di elettrofilatura .....	24
2.2.2 Meccanismo di formazione delle nanofibre .....	26
2.2.2.1 Avvio del getto .....	26
2.2.2.2 Elongazione del segmento.....	28
2.2.2.3 Regione di instabilità.....	29
2.2.2.4 Evaporazione del solvente.....	30
2.2.3 Parametri .....	30
2.2.3.1 Parametri della soluzione polimerica .....	30
2.2.3.2 Condizioni di processo .....	32
2.2.3.3 Parametri ambientali.....	35

2.2.4 Modelli teorici .....	36
2.2.5 Possibili strutture delle nanofibre.....	38
2.2.6 Applicazioni .....	39
2.2.6.1 Bioingegneria .....	39
2.2.6.2 Ingegneria ambientale e Biotecnologia .....	40
2.2.6.3 Energia ed Elettronica .....	41
2.2.6.4 Difesa e sicurezza.....	41
2.3 L'ELETTROSPRAYING .....	42
<b>CAPITOLO 3 - Materiali e metodi.....</b>	<b>45</b>
3.1 MATERIALI.....	45
3.1.1 Polimeri .....	45
3.1.2 Solventi.....	46
3.1.3 Catalizzatore.....	47
3.1.4 Agenti disperdenti .....	47
3.1.5 Miscela per i test di degradazione fotocatalitica .....	48
3.2 STRUMENTI.....	48
3.2.1 Sonicatore.....	48
3.2.2 Apparecchiatura per l'elettrospinning e l'elettrospraying.....	49
3.3 METODI DI CARATTERIZZAZIONE ED ANALISI E STRUMENTI DI MISURA .....	51
3.3.1 Microscopio Elettronico a Scansione (SEM) .....	51
3.3.2 Microscopio Elettronico a Trasmissione (TEM).....	55
3.3.3 Analisi termogravimetrica (TGA).....	56
3.3.4 Gascromatografo con spettrometro di massa (GC-MS).....	57
3.3.4.1 Gascromatografia .....	58
3.3.4.2 Spettrometria di massa .....	60
<b>CAPITOLO 4 - Preparazione e caratterizzazione delle membrane.....</b>	<b>63</b>
4.1 PREPARAZIONE DELLE MEMBRANE .....	63
4.1.1 Ottimizzazione dell'elettrofilatura del PSU .....	63
4.1.1.1 Effetto dell'umidità .....	65
4.1.1.2 Effetto della portata.....	65
4.1.1.3 Effetto del voltaggio.....	66
4.1.2 Elettrospraying del catalizzatore .....	67
4.1.2.1 Preparazione e deposizione di TiO <sub>2</sub> .....	67
4.1.2.2 Preparazione e deposizione di Grafene e TiO <sub>2</sub> .....	69
4.1.2.3 Preparazione e deposizione di TiO <sub>2</sub> /Grafene accoppiati .....	70
4.1.3 Produzione delle membrane foto-catalitiche.....	71
4.2 CARATTERIZZAZIONE DELLE MEMBRANE .....	73
4.2.1 Membrane in PSU con TiO <sub>2</sub> .....	73
4.2.2 Membrane in PAN con TiO <sub>2</sub> .....	74
4.2.3 Membrane in PAN con grafene e TiO <sub>2</sub> .....	75
4.2.4 Membrane in PAN con grafene/TiO <sub>2</sub> .....	77
<b>CAPITOLO 5 - Degradazione fotocatalitica del metanolo.....</b>	<b>81</b>

5.1 INTRODUZIONE AI TEST DI ATTIVITÀ FOTOCATALITICA .....	81
5.1.1 Schema di impianto e reattore .....	81
5.1.2 Analisi al GC/MS .....	84
5.1.3 Elaborazione dei dati sperimentali .....	86
5.1.3.1 Calcolo delle frazioni molari di metanolo .....	86
5.1.3.2 Determinazione della conversione del metanolo.....	87
5.1.3.3 Determinazione delle concentrazioni di CO <sub>2</sub> .....	87
5.1.3.4 Normalizzazione dei risultati per grammo di catalizzatore .....	88
5.1.4 Test preliminari .....	88
5.2 RISULTATI DEI TEST DI DEGRADAZIONE FOTOCATALITICA DEL METANOLO .....	89
5.2.1 Risultati delle membrane in PSU con TiO <sub>2</sub> .....	89
5.2.2 Risultati delle membrane in PAN con TiO <sub>2</sub> .....	91
5.2.3 Risultati delle membrane in PAN con grafene e TiO <sub>2</sub> .....	95
5.2.4 Risultati delle membrane in PAN con grafene/TiO <sub>2</sub> .....	100
5.3 CONFRONTO DEI RISULTATI OTTENUTI.....	105
5.4 EFFETTO DEL GRAFENE SULL'ATTIVITÀ CATALITICA DEL TiO <sub>2</sub> .....	108
5.5 EFFETTO DEL VAPOR D'ACQUA SULL'ATTIVITÀ CATALITICA .....	109
<b>CONCLUSIONI .....</b>	<b>113</b>
<b>APPENDICE 1.....</b>	<b>115</b>
<b>RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....</b>	<b>117</b>



# Introduzione

L'attenzione allo stile di vita è uno degli argomenti più sentiti negli ultimi anni. Un ruolo di centrale importanza lo ricopre in questo senso anche la qualità degli ambienti frequentati dalle persone e in particolar modo l'aria respirata. Nonostante l'inquinamento atmosferico attiri su di sé maggior attenzione, quello caratteristico dei luoghi chiusi non va certamente trascurato; si parla quindi in questo caso di *indoor pollution* e in particolare di *Indoor Air Quality* (IAQ). Le abitudini e le necessità lavorative hanno portato l'uomo a trascorrere in luoghi confinati fino al 80% del tempo giornaliero: risulta evidente che le caratteristiche dell'aria debbano essere controllate attentamente al fine di garantire ambienti salubri, rivolgendo sufficiente attenzione alla presenza di taluni inquinanti.

I Composti Organici Volatili (VOCs) sono una classe di composti chimici molto importante in termini di pericolosità per l'uomo e data, per definizione, la loro bassa temperatura di evaporazione, sono solitamente presenti in fase gas nell'aria che si respira. Esistono diverse tecniche di abbattimento di questi prodotti ma esse sono adatte soprattutto per applicazioni industriali mentre la loro presenza in luoghi civili come case, uffici e mezzi di trasporto suggerisce di ricercare tecniche di rimozione anche per questa altra tipologia di ambienti.

Un altro argomento che ultimamente ha attirato grande interesse soprattutto in campo scientifico è quello delle nanotecnologie. Il motivo che spinge ad ottenere dispositivi dalle dimensioni ridotte è quello di aumentare la superficie specifica che gli stessi forniscono, riuscendo ad avere in questo modo attrezzature che compiono le medesime funzioni ma in spazi più limitati. In questo contesto si inserisce la produzione di membrane foto-catalitiche nanostrutturate le quali, sfruttando ingombri in pianta ridotti, possono offrire elevate prestazioni in termini di abbattimento di composti chimici.

Infine grandissima attenzione, sin dalla sua scoperta nel 2004, è stata data al grafene, composto chimico con spiccate proprietà meccaniche ma soprattutto elettriche per il quale si stanno aprendo moltissimi campi di applicazione e che sembra poter migliorare le proprietà di uno svariato numero di materiali.

Unendo tutti gli aspetti sopra riportati nasce l'idea di progettare, testare e migliorare membrane in grado di abbattere composti organici pericolosi presenti in ambienti civili. Già molti studi sono stati condotti per cercare di degradare i VOC ma il lavoro qui presentato si propone di migliorare i risultati ottenuti in questo campo, con l'uso di catalizzatori a base  $\text{TiO}_2$ /grafene supportati da membrane elettrofilate.

La seguente tesi è costituita da cinque Capitoli: il primo descrive il problema dell'inquinamento degli ambienti chiusi e le tecniche utilizzate per ridurlo, ponendo particolare attenzione alla fotocatalisi eterogenea.

Il Capitolo 2 spiega dettagliatamente le tecniche utilizzate per la produzione delle membrane e per la deposizione dei catalizzatori evidenziando tutti i parametri che influenzano i processi stessi.

Nel Capitolo 3 vengono elencati i materiali utilizzati nel lavoro di tesi e le tecniche adottate per le necessarie analisi.

Il Capitolo 4 illustra la prima parte dell'attività svolta che si concentra sulla realizzazione delle membrane e sulla loro caratterizzazione.

Nel Capitolo 5 si riportano gli esperimenti svolti e i risultati ottenuti, includendo un confronto tra di essi e un'elaborazione dei dati ricavati.

# Capitolo 1

## Inquinamento indoor e fotocatalisi

Questo capitolo tratta l'argomento dell'inquinamento *indoor* e in particolare della presenza dei composti organici volatili (VOCs) negli ambienti confinati; vengono illustrate le principali fonti di contaminazione e i loro effetti sulla salute umana. Infine sono descritte le tecniche maggiormente utilizzate per l'abbattimento dei VOCs ponendo particolare attenzione sulla degradazione fotocatalitica.

### 1.1 Inquinamento indoor

L'espressione "inquinamento *indoor*" indica la presenza di contaminanti rilasciati sotto forma di gas o particelle di tipo fisici, chimici e biologici in spazi chiusi e confinati adibiti a dimora, svago, lavoro e trasporto. Non sono inclusi in questa categoria di ambienti quelli di tipo industriale per i quali esiste una normativa specifica essendo il tipo di inquinamento specifico e legato all'attività svolta.

Al giorno d'oggi la maggioranza delle persone trascorre fino all'80% del loro tempo in spazi confinati per cui risulta di particolare importanza la qualità dell'aria in essi presente. Le principali fonti di contaminazione sono l'uomo e le sue attività, i materiali utilizzati per le costruzioni e gli arredi; la parte preponderante degli inquinanti presenti all'interno proviene tuttavia da fonti esterne legate all'inquinamento atmosferico anche se rilevanti quantità di prodotti sono rilasciate direttamente *indoor*, oltre che dalle sorgenti precedentemente citate, da colle, adesivi, solventi e prodotti per la pulizia.

L'importanza di un contaminante dipende dalla natura dello stesso ma anche dalla sua concentrazione. Il rilascio può essere continuo o discontinuo a seconda della fonte: rientrano nel primo caso le emissioni causate da mobili, mentre quelle derivanti dall'uso di detergenti, solventi e altri prodotti per la pulizia e la manutenzione sono limitate al momento dell'uso.

Gli effetti che l'inquinamento *indoor* può avere sulla salute umana sono sia a breve che a lungo termine. Irritazione agli occhi, al naso e alla gola, mal di testa, vertigini e senso di affaticamento sono tutti esempi di conseguenze immediate all'esposizione. Questi sintomi rientrano nella cosiddetta *sick building syndrome* (SBS), termine usato per indicare il malessere che le persone accusano quando occupano un ambiente interno; questi fastidi sono apparentemente legati al tempo trascorso in un luogo e non possono essere identificati con nessuna patologia in particolare. La causa della SBS è sconosciuta però è stato riscontrato che le persone si sentono meglio non appena lasciano il posto in cui si trovano.

Varie cause possono concorrere a questa sindrome e tra le varie si mette in evidenza la presenza di inquinanti sia esterni che interni, la scarsa ventilazione e la presenza di batteri, muffe e pollini oltre che ad altri fattori come l'umidità e la temperatura. Come accennato, altri effetti si possono manifestare anche dopo alcuni anni dall'esposizione sottoforma di cardiopatie e malattie all'apparato respiratorio. Nonostante siano state condotte molte ricerche sull'inquinamento confinato, resta ancora da capire come concentrazione di inquinante e durata dell'esposizione possano determinare l'insorgere di un determinato problema; oltre a ciò c'è da considerare che ogni persona reagisce in modo differente e soggettivo alla presenza dei contaminanti.

La determinazione dell'inquinamento nei luoghi chiusi si può condurre rilevando gli agenti inquinanti di cui si sospetta la presenza sia in modo qualitativo che quantitativo. In generale si deve eseguire un campionamento in fase gas che viene poi sottoposto ad analisi. Diversamente la ricerca di agenti biologici viene eseguita favorendo lo sviluppo in uno specifico terreno di coltura dei microrganismi prelevati dagli impianti di condizionamento e di ventilazione.

In Italia, in realtà, non esiste ancora una normativa specifica per il controllo della qualità dell'aria in luoghi chiusi ma, a seguito di un accordo tra il Ministero della Salute, le Regioni e le Province Autonome, sono state emanate delle linee guida per la tutela e la promozione della salute negli ambienti confinati (Gazz. Uff. Suppl. Ordin. n. 276 del 27/11/2001). Tali linee guida forniscono informazioni fondamentali per la valutazione e la gestione, in termini di sanità pubblica, dei rischi per la salute connessi all'inquinamento dell'aria *indoor* ed indicazioni tecniche per orientare le azioni di prevenzione e controllo di tali rischi. Ad esempio, è utile costruire o ristrutturare gli edifici rendendoli igienicamente sani, compatibili con l'ambiente ed efficienti nell'uso dell'energia e sottoporre gli impianti di condizionamento e ventilazione ad una periodica manutenzione. È altrettanto utile incentivare nella collettività stili di vita più sani e favorire la produzione e l'utilizzo di prodotti in grado di comportare minori rischi per la salute e per l'ambiente, sia negli ambienti di vita che di lavoro. In questo ambito è di primaria importanza vietare e scoraggiare l'abitudine al fumo. In ambito domestico è possibile utilizzare detergenti e disinfettanti ugualmente efficaci ma meno irritanti e tossici di quelli che contengono cloro, ammoniaca o formaldeide. Tra i prodotti vernicianti è preferibile scegliere i colori all'acqua, che danno le stesse garanzie di durata dei prodotti tradizionali a base di solventi organici. Esistono inoltre tanti altri prodotti potenzialmente pericolosi utilizzati in casa, come ad esempio gli antiparassitari, gli smacchiatori, alcuni tipi di colle, ecc., il cui utilizzo dovrebbe avvenire sempre secondo le norme di sicurezza indicate nelle confezioni. Un'azione preventiva fondamentale è comunque sempre quella di assicurare un buon ricambio d'aria negli ambienti.

## 1.2 Composti organici volatili

Una classe di inquinanti molto importante in termini di pericolosità è quella costituita dai composti organici volatili (*Volatile Organic Compounds*, VOCs). L'EPA (*Environmental Protection Agency*) definisce i VOCs come tutti quei composti organici del carbonio che partecipano alle reazioni fotochimiche che si verificano in atmosfera eccetto quelli per cui è stata valutata una bassa reattività e quindi trascurabile. Queste sostanze sono in grado di evaporare in condizioni normali di temperatura e pressione interna.

Secondo l'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS), invece, per VOCs si intendono quei composti che hanno un punto di ebollizione nell'intervallo 50-260 °C, ad esclusione dei pesticidi. La volatilità di un composto è infatti tanto più elevata quanto più bassa è la sua temperatura di ebollizione. L'OMS ha suddiviso in tre categorie i composti organici, in base alla temperatura di ebollizione:

- composti organici molto volatili,
- composti organici volatili,
- composti organici semivolatili;

si riporta tale suddivisione nella tabella seguente.

**Tabella 1.1** *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	Acetone, toluene, metanolo
Composti organici semivolatili	SVOC	da 240-260 a 380-400	Pesticidi

In tabella 1.2 sono riportate le principali classi di inquinanti organici che si possono individuare nell'inquinamento *indoor*, con le relative fonti di emissione (Cheng e Brown, 2003).

**Tabella 1.2** *Composti organici volatili: classi e principali fonti di emissione. 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*

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

In tabella 1.3 (Namiesnik *et al.*, 1992) sono infine riassunte le fonti di emissione per i singoli composti organici.

**Tabella 1.3** *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

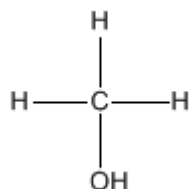
Studi precedenti hanno dimostrato come la concentrazione dei VOCs all'interno degli ambienti confinati sia, in alcuni casi, 5 volte superiore rispetto alla concentrazione

dell'ambiente esterno (A.P. Jones, 1999). Gli effetti sulla salute dovuti all'esposizione ai composti organici volatili dipende dalla durata dell'esposizione stessa, dalla frequenza delle esposizioni, dal tipo e dalla concentrazione dell'inquinante. Le esposizioni frequenti e prolungate ai composti organici volatili come benzene, p-diclorobenzene, cloroformio, metilene cloruro ecc. possono portare allo sviluppo di tumori.

Date le precedenti considerazioni risulta di notevole importanza lo studio dell'abbattimento di questi composti in ambienti confinati con tecniche innovative.

### 1.2.1 Metanolo

La formula di struttura del metanolo è riportata in Figura 1.1, possiede un peso molecolare pari a 32.04 g/mol e una temperatura di ebollizione di 64.7 °C (P = 1 atm).



**Figura 1.1** Formula di struttura del metanolo

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

Questo composto (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 10 mg/m<sup>3</sup>; 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, 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 1.5 si riportano i valori limite dei principali parametri di tossicità e sicurezza per il metanolo.

**Tabella 1.4** Parametri di sicurezza e tossicità per il metanolo

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

A tal proposito si ricorda che:

- TLV-TWA (*Threshold Limit Value Time-Weighted Average*) rappresenta la massima concentrazione media pesata nelle 8 ore lavorative che non deve essere superata per non implicare effetti negativi sulla salute dei lavoratori;
- TLV-STEL (*Threshold Limit Value Short-Term Exposure Limit*) indica il valore di concentrazione massima consentita per esposizioni di durata non superiore ai 15 minuti e per non oltre quattro volte nell'arco della giornata, intervallate da almeno un'ora di distanza l'una dall'altra;
- LD50 (*Lethal Dose 50*) 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.

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 e 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.

### 1.3 Tecniche per la rimozione dei VOCs

Viene qui presentata una serie di tecniche utilizzate per la rimozione dei composti organici volatili. L'ultima di queste è la fotocatalisi eterogenea che verrà analizzata più in dettaglio nel paragrafo successivo, essendo di importanza centrale per il lavoro eseguito in questa tesi.

### 1.3.1 Incenerimento

Questa tecnica consiste nel bruciare i composti organici volatili e il termine incenerimento è usato per sottolineare il fatto che lo scopo è quello di distruggere i composti organici piuttosto che produrre energia. Con questo metodo l'inquinante viene ossidato ad anidride carbonica e acqua (che sono i prodotti dell'ossidazione completa) ed è possibile raggiungere efficienze di abbattimento superiori al 95%. L'efficienza dipende da diversi parametri, in particolare da tempo di residenza all'interno del reattore, temperatura e turbolenza. Esistono due tipi di incenerimento, quello di tipo termico e quello di tipo catalitico.

L'incenerimento termico ricopre un ampio campo di applicazioni. I principali parametri ad esso associati sono: temperatura, tempo di residenza e turbolenza all'interno della camera di combustione. Tendenzialmente, le condizioni operative prevedono concentrazioni di inquinante inferiori al 50% del LEL (*Lower Explosive Level*) e, a seconda del composto da rimuovere, prevedono temperature tra 870 °C e 1200 °C e tempi di residenza compresi tra 0,75 s e 2 s. L'efficienza di abbattimento varia dal 95% al 99,99% dove se si vuole raggiungere quest'ultima percentuale di ossidazione dei VOC è necessario un tempo di residenza nel reattore di almeno 1s.

L'incenerimento catalitico, invece, avviene in presenza di catalizzatore e 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<sup>-1</sup>, 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.

### 1.3.2 Adsorbimento

Nei processi di adsorbimento l'inquinante viene rimosso dalla corrente gassosa in cui si trova e trasferito sulla superficie di un materiale solido con proprietà adsorbenti. Generalmente vengono utilizzati i carboni attivi (GAC: carbone attivo in forma granulare e PAC: carbone attivo in polvere), ma possono essere impiegati anche gel di silice, setacci molecolari, polimeri e alluminio attivato. L'efficienza di abbattimento è elevata, in particolare 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, a causa della difficile rigenerazione del materiale adsorbente. Nell'adsorbimento fisico invece, 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 di ebollizione, concentrazione e peso molecolare di contaminante, umidità e presenza di eventuali particelle nella corrente gassosa che possono ostruire i siti di adsorbimento. Proprio per la necessità di rigenerare il carbone attivo l'efficienza di abbattimento non è elevata come in altre tecniche; in genere per poter strappare e recuperare il contaminante organico, il carbone attivo utilizzato non deve adsorbire più del 10-15% in peso di inquinante. Il composto da rimuovere non deve avere temperatura di ebollizione troppo elevata per facilitare il successivo recupero (i migliori hanno  $T_{eb}$  compresa tra 50 e 100°C). Inoltre il peso molecolare dev'essere almeno maggiore di 50. Infine la corrente gassosa da trattare non deve avere un'umidità relativa superiore al 50% altrimenti le molecole d'acqua entrano in competizione con l'inquinante nell'adsorbimento e saturano il carbone attivo.

### **1.3.3 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 e 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 tecnica di 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 o a superficie. Nel primo caso la corrente gassosa e il fluido freddo entrano in contatto diretto tra loro, senza l'interposizione di nessuna superficie, nel secondo caso invece, il raffreddamento avviene per scambio di calore attraverso una superficie che separa corrente gassosa e fluido refrigerante.

Per quanto riguarda la refrigerazione vengono usati fluidi refrigeranti compressi e si raggiungono temperature fino a circa -100 °C, mentre per la condensazione criogenica si utilizzano gas allo stato liquido, quali azoto e anidride carbonica, per ottenere temperature fino a -195 °C.

### **1.3.4 Biofiltrazione**

La biofiltrazione è un processo grazie al quale si abbattano gli inquinanti contenuti in una corrente gassosa facendola passare attraverso una matrice organica (per esempio cortecce di alberi ma anche materiali inerti come argilla e poliuretani) contenente microorganismi per i quali l'inquinante rappresenta il nutrimento. L'eventuale presenza di composti dello zolfo e del cloro comporta la formazione di sottoprodotti quali sali di vario tipo. Lo scopo della

tecnica è quello di riuscire a degradare completamente il contaminante rilasciando infine anidride carbonica e acqua. Si distinguono biofiltri convenzionali e biofiltri ingegnerizzati, questi ultimi dotati di un'area superficiale di gran lunga maggiore. La matrice attraverso cui si fa passare il gas è disposta in letti di spessore che varia tra 0,5 m e 1,50 m per garantire un sufficiente tempo di contatto (in media 30 s) ma allo stesso tempo evitare un eccessivo impaccamento a causa del peso del letto stesso. Sopra il filtro sono posti solitamente degli spruzzatori d'acqua che hanno lo scopo di umidificare la massa, fornire gli eventuali nutrienti mancanti per mantenere in vita popolazione batterica e di regolare il pH.

Le principali limitazioni di questa tecnica sono gli elevati tempi di contatto che devono essere garantiti a differenza di altre tecniche di abbattimento, oltre al fatto che se nella corrente gassosa sono presenti composti dannosi per i microorganismi questo tipo di processo non può essere utilizzato. La manodopera non è impegnativa ma allo stesso tempo non si deve trascurare il necessario rimescolamento del letto tramite bracci meccanici che avviene solitamente una volta all'anno. I biofiltri sono quindi utili perché possono trattare portate molto differenti, operano a temperatura ambiente, non sono costosi e non necessitano di molti additivi chimici.

### 1.3.5 Fotocatalisi eterogenea

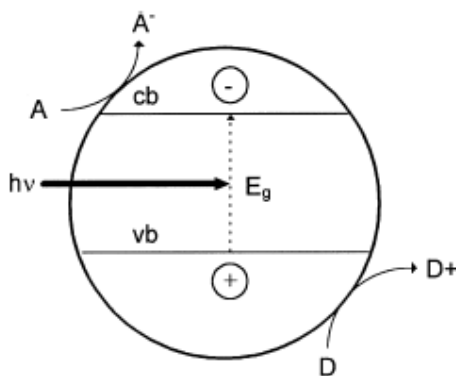
La fotocatalisi eterogenea ha trovato nel corso degli anni numerosissime applicazioni. Recentemente, data la necessità sempre maggiore di rimuovere inquinanti da mezzi gassosi o liquidi, si è pensato di applicare la fotocatalisi ai processi di depurazione e di trattamento di sistemi inquinati. Ecco quindi 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 che hanno un potere ossidante molto elevato, e che sono caratterizzate da elevata reattività e forte instabilità; hanno perciò 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. Dunque, 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 descritte nei paragrafi precedenti, come l'adsorbimento o la 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.

#### 1.4 Principi base della fotocatalisi eterogenea

La fotocatalisi eterogenea è così chiamata perché il catalizzatore che partecipa alle reazioni per attivarsi assorbe una radiazione elettromagnetica e la sua fase è diversa da quella dei reagenti e del mezzo di reazione. In Figura 1.2 è riportato schematicamente il processo di fotocatalisi eterogenea, così come avviene su di una particella di semiconduttore esposta a radiazione luminosa. 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.



**Figura 1.2** 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

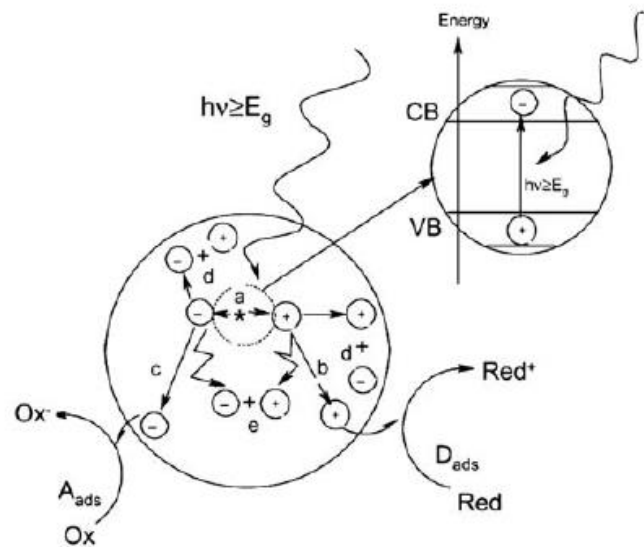
A questo punto si possono presentare due possibili casi: o l'elettrone promosso alla banda di conduzione ( $e_{cb}^-$ ) e la lacuna rimasta nella banda di valenza ( $h_{vb}^+$ ) si ricombinano velocemente sulla superficie o nel *bulk* della particella, dissipando calore e ripristinando la situazione 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 (M.I. Litter, 1999).

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

#### 1.4.1 Ossidazione fotocatalitica

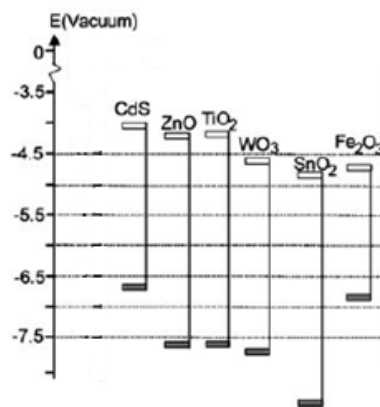
Una delle principali applicazioni della fotocatalisi è l'ossidazione fotocatalitica di inquinanti sotto la radiazione UV. Il meccanismo, come già accennato, prevede la formazione di lacune positive nella banda di valenza e di elettroni nella banda di conduzione quando il semiconduttore fotocatalitico assorbe una radiazione elettromagnetica di energia maggiore della sua *band gap*. Le lacune mediano l'ossidazione dei composti organici grazie alla formazione di radicali idrossilici, mentre gli elettroni permettono reazioni di ossidoriduzione tramite la formazione di radicali superossidi. Una rappresentazione schematica di questo processo viene riportata in Figura 1.3.

Un buon foto-catalizzatore deve essere capace di adsorbire contemporaneamente due reagenti, i quali devono essere ridotti e ossidati, previa attivazione fotonica attraverso un efficiente assorbimento di energia ( $h\nu > E_g$ ). Al momento il biossido di titanio ( $TiO_2$ ) è il catalizzatore maggiormente usato grazie alla sua buona attività catalitica oltre al fatto che ha un basso costo ed è facile da sintetizzare. Altri semiconduttori usati comunemente nell'ossidazione fotocatalitica sono  $ZnO$ ,  $ZnS$ ,  $CdS$ ,  $Fe_2O_3$  e  $SnO_2$ .



**Figura 1.3** 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)

In Figura 1.4 vengono riassunti i valori di *band gap* per i catalizzatori più comunemente impiegati.



**Figura 1.4** 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:

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{E} \quad , \quad (1.1)$$

dove  $\lambda$  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: questa 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:

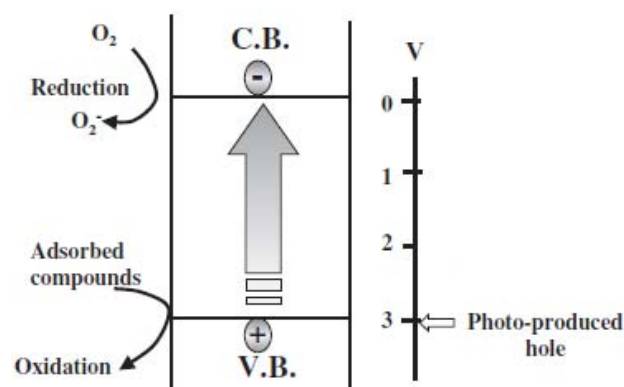
$$r = \frac{dC_\tau}{d\tau} = \frac{k \cdot K \cdot C_\tau}{1 + K \cdot C_\tau} \quad , \quad (1.2)$$

dove  $r$  è la velocità di reazione,  $C_\tau$  è la concentrazione di inquinante,  $\tau$  è il tempo di illuminazione,  $k$  è la costante cinetica 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  $k$ ).

#### 1.4.2 Degradazione fotocatalitica su $TiO_2$

Viene qui presentato nello specifico il meccanismo di ossidazione fotocatalitica che avviene sulle particelle di biossido di titanio.

In Figura 1.5 si riporta schematicamente la struttura a bande di energia del catalizzatore, mettendo in evidenza la formazione della lacuna positiva nella banda di valenza e lo spostamento dell'elettrone nella banda di conduzione.

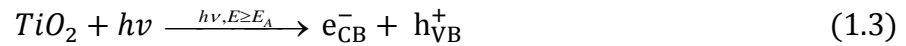


**Figura 1.5** Rappresentazione schematica della struttura a bande di energia nel biossido di titanio (Hashimoto *et al.*, 2005)

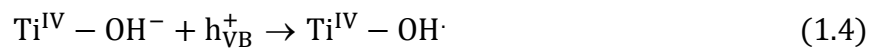
Questo fenomeno porta successivamente alla riduzione dell'ossigeno e alla riduzione del composto adsorbito sulla superficie catalitica.

Le seguenti reazioni sono quelle proposte per il meccanismo di degradazione su biossido di titanio (R. Vinu, Giridhar Madras, 2010), nelle quali  $Ti^{IV}$  indica la superficie con funzionalità di coordinazione quattro del  $TiO_2$  o il sito attivo:

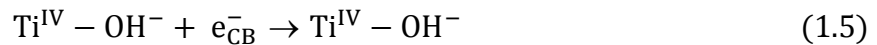
Generazione dei trasportatori di carica:



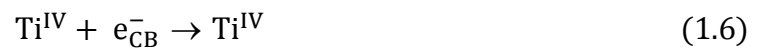
Intrappolamento dei trasportatori di carica:



Intrappolamento in superficie:

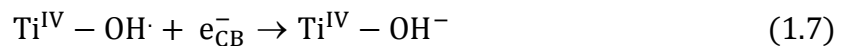


Intrappolamento in profondità:



Ricombinazione lacuna-elettrone:

Elettrone libero con lacuna intrappolata:



Lacuna libera con elettrone intrappolato:

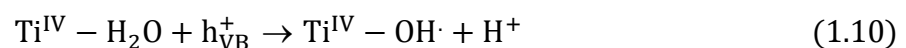


Lacuna libera con elettrone libero:

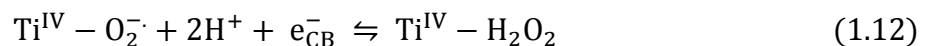


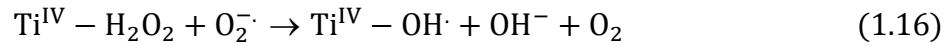
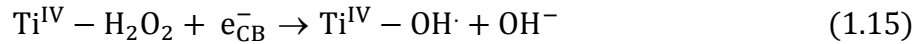
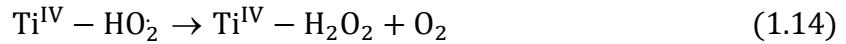
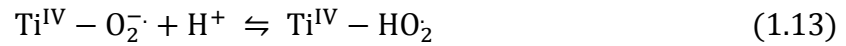
Generazione dei radicali idrossilici nel mezzo acquoso:

Reazioni che coinvolgono la lacuna:

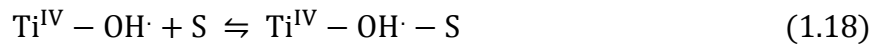


Reazioni che coinvolgono l'elettrone:





Adsorbimento-Desorbimento del riducente (qualsiasi substrato organico S):

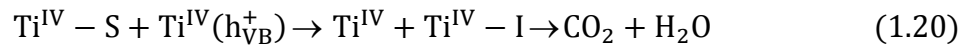


Adsorbimento-Desorbimento dell'ossidante (per esempio uno ione metallico):

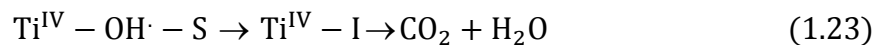
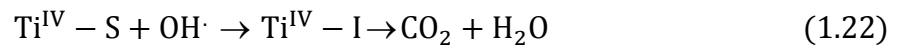
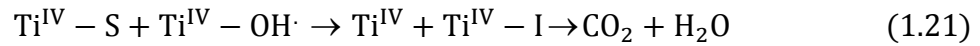


Foto-ossidazione del riducente:

Attacco diretto della lacuna:



Attacco del radicale idrossile:



Adsorbimento-Desorbimento dell'intermedio organico:

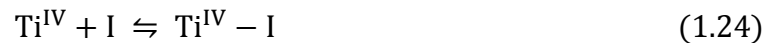
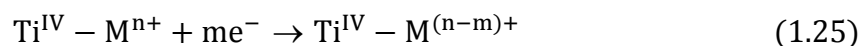


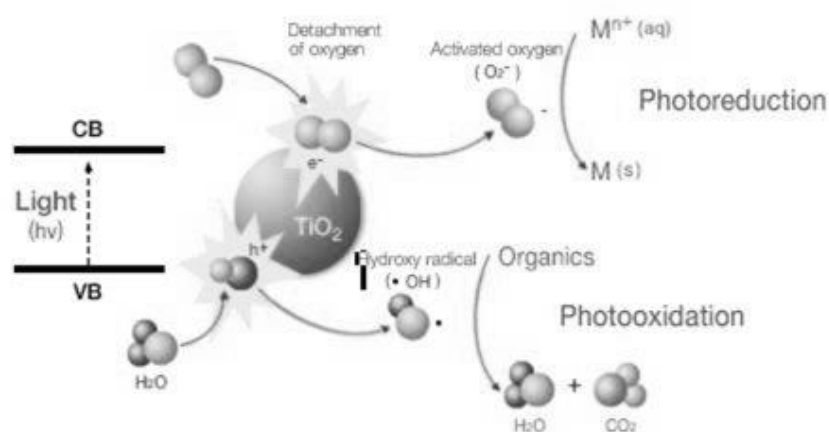
Foto-riduzione dello ione metallico:



La reazione (1.4) rappresenta l'intrappolamento delle lacuna da parte dei gruppi idrossilici presenti sulla superficie del biossido di titanio e le reazioni (1.5), (1.6) indicano rispettivamente l'intrappolamento reversibile degli elettroni sulla superficie del catalizzatore e l'intrappolamento irreversibile degli stessi nelle profondità della banda di conduzione. Le reazioni (1.7)-(1.8) descrivono le reazioni di ricombinazione lacune-elettroni le quali avvengono sulla superficie del  $\text{TiO}_2$  o nel mezzo di reazione grazie alla delocalizzazione degli

elettroni e delle lacune. Questa è una delle reazioni dannose nella fotocatalisi e influenza i processi di trasferimento superficiale di carica e quindi l'efficienza del processo fotocatalitico. La reazione (1.10) mostra la generazione dei radicali idrossilici da parte dell'acqua adsorbita sulla superficie del catalizzatore che reagisce con le lacune. Le reazioni (1.11)-(1.16) rappresentano la formazione delle specie superossido ( $O_2^-$ ), idroperossido ( $HO_2$ ) e idrossilica ( $OH\cdot$ ) grazie al percorso dell'elettrone. Queste reazioni sono trascurabili se il processo avviene in un mezzo non acquoso, divenendo più importante la reazione (1.4). Una volta generate le specie attive, i reagenti sono adsorbiti sulla superficie del foto catalizzatore (reazioni (1.17)-(1.19)). Ciò è seguito dall'ossidazione del riducente e la riduzione dell'ossidante grazie, rispettivamente, all'attacco dei radicali idrossilici e degli elettroni della banda di conduzione. Il potere ossidante delle lacune della banda si valenza è sempre maggiore del potere riducente degli elettroni della banda di conduzione; inoltre gli *step* di trasferimento di elettroni in superficie sono competitivi con le reazioni di ricombinazione lacuna-elettrone e quindi l'efficienza reale del processo è sempre inferiore di quella teorica. Il composto organico si degrada infine attraverso degli intermedi (I) per giungere ad anidride carbonica e acqua. La reazione (1.24) mostra il desorbimento dei prodotti, liberando così i siti attivi del catalizzatore. La (1.25) indica che se nel sistema sono presenti ioni metallici, essi sono ridotti alla loro forma ossidata stabile dagli elettroni della banda di conduzione.

In conclusione l'intero processo può essere semplificato nella reazione seguente, dove gli ossidanti sono ridotti e i riducenti sono ossidati grazie all'azione della radiazione UV sul catalizzatore:

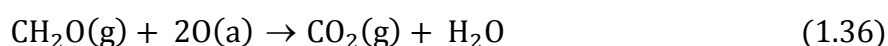
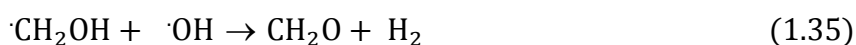
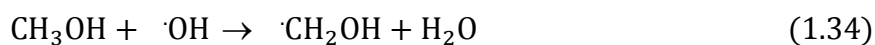
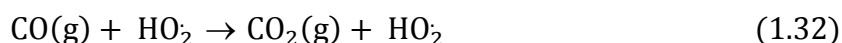
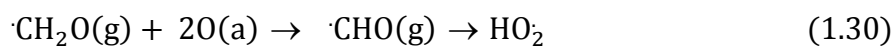
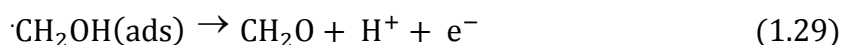
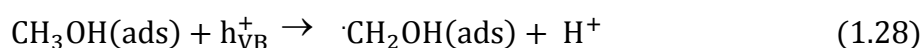


**Figura 1.6** Meccanismo complessivo dell'ossidazione fotocatalitica di composti organici in presenza di radiazione UV

La precedente figura riassume graficamente le reazioni sopra riportate, riguardo l'ossidazione dei composti organici su biossido di titanio.

## 1.5 Fotocatalisi del metanolo su TiO<sub>2</sub>

Viene di seguito riportato il meccanismo che interessa la degradazione del metanolo su biossido di titanio. Come riportato da Modesti *et al.* (2013) le molecole organiche possono subire ossidazione grazie alle reazioni di trasferimento diretto della lacuna e da reazioni di trasferimento indiretto della lacuna, ovvero i mediatori delle reazioni di ossidazione possono essere diversi, quali lacune  $h^+_{VB}$ , radicali OH $\cdot$  e radicali super ossido O<sub>2</sub> $\cdot^-$ . Ogni step di ossidazione avviene comunque sulla superficie del catalizzatore o per interazione della sostanza organica assorbita con le lacune della banda di valenza ( $h^+_{VB}$ ), o attraverso un percorso indiretto che involve l'attacco da parte dei radicali idrossilici.



Come si può notare la degradazione del metanolo passa per un intermedio con la produzione di formaldeide, la quale viene però poi ossidata completamente ad acqua e anidride carbonica. Un altro fenomeno da mettere in luce è la formazione di metil-formiato che, secondo alcuni autori (Yeom *et al.*, 2001; Lichtenberger *et al.*, 2007), avviene grazie all'accoppiamento dei radicali HCO e CH<sub>3</sub>O e al trasferimento dell'idrogeno H seguito dalla dimerizzazione della formaldeide. Questa ipotesi è la più avvalorata ma si pensa (Modesti *et al.*, 2013) che il formiato di metile possa generarsi anche per esterificazione dell'acido formico, a sua volta formato per ossidazione della formaldeide, con metanolo; infine è plausibile un ulteriore meccanismo il quale prevede la condensazione di metossidi con la formaldeide per formare intermedi emiacetali, che vengono poi deidrogenati a metil-formiato.



# Capitolo 2

## Nanofibre ed elettrofilatura

Nel seguente capitolo viene presentata una panoramica sulle nanofibre e sulle loro tecnologie di produzione. Particolare risalto verrà dato all'elettrofilatura (elettrospinning) e all'elettrospraying, dei quali verranno descritti i meccanismi di funzionamento e i parametri che li governano.

### 2.1 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 100 nm. Anche se per convenzione 100 nm 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 500 nm).

Scomponendo il termine nanofibra in due parti (*nano* e *fibra*), il significato del termine risulta 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 un materiale lungo, sottile e filiforme, 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 a 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.

#### 2.1.1 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*, *meltblown*, separazione di fibre multi-componente ed elettrospinning. Di tutte queste viene presentata di seguito una breve descrizione.

### 2.1.1.1 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.

### 2.1.1.2 Self assembly

Nel processo *self assembly* si parte da piccolemolecole 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.

### 2.1.1.3 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.

### 2.1.1.4 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 del diametro di alcuni micrometri viene poi immersa nella goccia vicino alla linea di contatto; successivamente questa viene estratta dal liquido e viene allontanata a una velocità prefissata, trascinando con sé una nanofibra. La procedura viene ripetuta 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.

### 2.1.1.5 Meltblown

Attraverso il processo di *meltblown* 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.

### 2.1.1.6 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.

### 2.1.1.7 Elettrospinning

Nel processo di elettrospinning (descritto con maggior dettaglio nel §2.2) 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 non tessuto 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.

## **2.2 L'elettrofilatura**

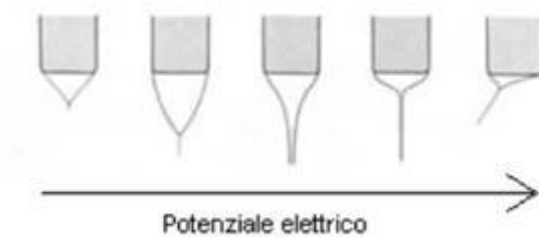
I primi studi riguardanti l'elettrospinning risalgono al 1914 e furono effettuati da Zeleny, che per primo descrisse tale processo nella letteratura tecnica. Risale invece al 1934 per merito di Formhal il primo brevetto riguardante un processo che usava mezzi elettrostatici per produrre fibre micrometriche 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'elettrospinning. Ed è in questi anni che vengono condotti diversi studi sull'influenza che i parametri della soluzione, quali viscosità (Doshi e Reneker, 1995) e conducibilità (Hayati *et al.*, 1987), e i 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'elettrospinning 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.

### 2.2.1 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, si crea così 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.

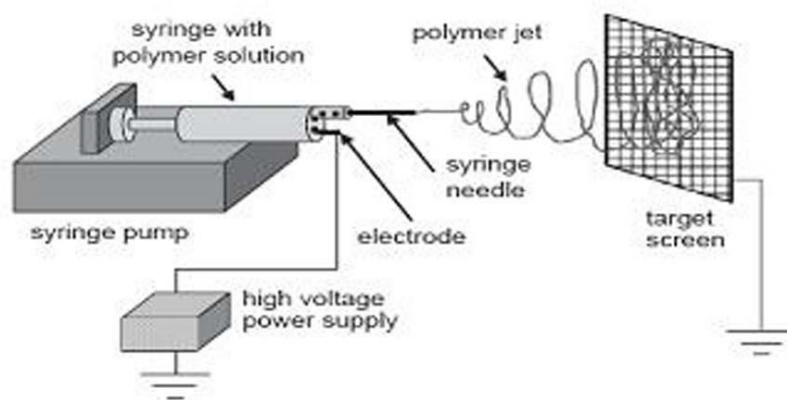


**Figura 2.1** Evoluzione del cono di Taylor all'aumentare del potenziale elettrico

Incrementando ancora il voltaggio, un getto carico esce dalla punta del cono ed ha inizio il processo di elettrospinning (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 raccoglitore e si trasforma in uno spray di piccole gocce cariche di elettricità statica. Questo processo prende il nome di elettrospraying. 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 2.2 è riportato uno schema del processo di elettrofilatura.

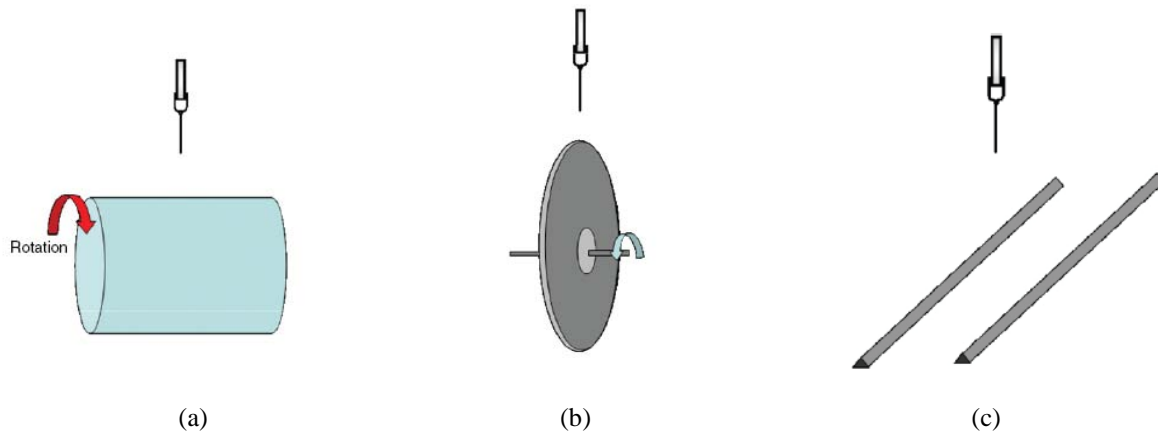


**Figura 2.2** Rappresentazione schematica del processo di elettrospinning

Come si può notare, a livello strumentale un impianto di laboratorio per elettrospinning 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 2.2 il collettore rappresentato è un collettore a piano statico, ma oltre a questo esistono anche altre configurazioni, mostrate in Figura 2.3, come il collettore rotante a disco o a cilindro e i collettori ad elettrodi paralleli.



**Figura 2.3** Rappresentazione schematica di vari tipi di collettore: (a) collettore cilindrico rotante, (b) collettore a disco rotante, (c) collettore ad elettrodi paralleli

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.

### 2.2.2 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 sottoparagrafi vengono illustrati uno per uno i passaggi appena elencati.

#### 2.2.2.1 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  $\gamma$ ) 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:

$$r_0 = \sqrt[3]{\frac{3R\gamma}{2\rho g}}, \quad (2.1)$$

dove  $\rho$  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:

$$F_E = \frac{4\pi\varepsilon V^2}{\ln(4L/R)^2} \quad , \quad (2.2)$$

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

In questo caso il raggio della goccia risulta:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3}{2\rho g} \left[ R\gamma - \frac{2\varepsilon V^2}{\ln(4L/R)} \right]} \quad . \quad (2.3)$$

Aumentando il voltaggio applicato, il valore del raggio diminuisce, finché non 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:

$$F_E \leq g\rho \left( \frac{r^2}{\beta} - V \right) \quad , \quad (2.4)$$

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

$$Q_R = 8\pi\sqrt{\varepsilon\gamma r^3} \quad . \quad (2.5)$$

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:

$$V_C^2 = \left(\frac{2L}{h}\right)^2 \left[\ln\left(\frac{2h}{R}\right) - 1.5\right] (0.117\pi RT) \quad , \quad (2.6)$$

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 (elettrospraying) o di fibre (elettrospinning). 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  $F_D = 6\pi\eta r'\mu E$  ( $\eta$  è la viscosità della soluzione e  $\mu$  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).

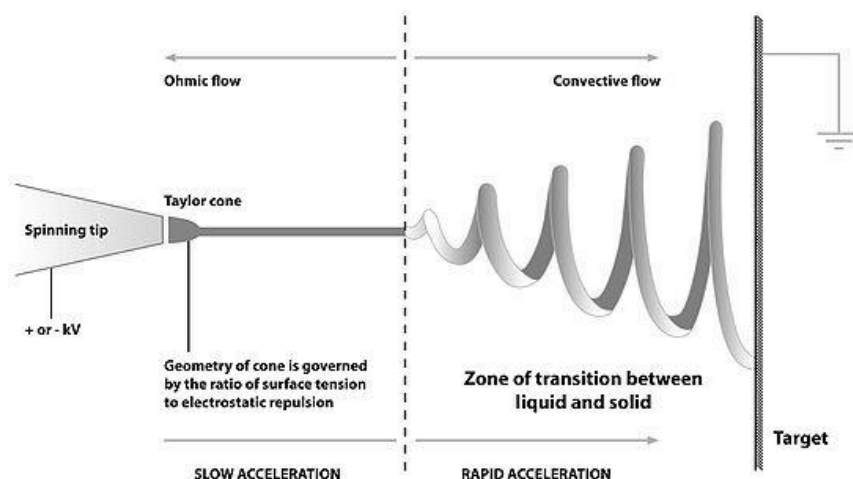
Kalayci *et al.* (2005) hanno studiato la geometria del cono di Taylor (Figura 2.4).  $V_1$  e  $V_2$  si riferiscono rispettivamente al volume del getto vero e proprio e al volume dello spazio in cui il getto è contenuto.

### 2.2.2.2 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.

### 2.2.2.3 Regione di instabilità

Il getto, che per il tratto iniziale è dritto, 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 (*whippinginstability*) 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 la maggior parte 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. In Figura 2.4 si può vedere la forma del getto con il cono di Taylor, il tratto rettilineo e la zona di instabilità.



**Figura 2.4** Rappresentazione del getto. Si osservi in particolare il cono di Taylor e la regione di instabilità (whipping instability)

#### 2.2.2.4 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.

### **2.2.3 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).

#### 2.2.3.1 Parametri della soluzione polimerica

I parametri legati alle proprietà della soluzione polimerica sono quelli che hanno un peso maggiore nel processo di elettrospinning. 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 elettrospinning 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 ad 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'elettrospinning. 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. È quindi importante scegliere il solvente privilegiando la solubilità del polimero.

#### 2.2.3.2 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. In funzione 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'elettrospinning nell'unità di tempo. Voltaggio e portata sono strettamente correlati: in funzione 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'insorgenza 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 sarà maggiore l'accelerazione del getto. Di conseguenza il solvente non avrà il tempo sufficiente per evaporare. Secondo le 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.

### 2.2.3.3 Parametri ambientali

L'effetto dell'ambiente esterno sul processo dell'elettrospinning 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, temperatura e pressione.

#### **1. Umidità**

Se l'umidità dell'ambiente è elevata, sulle fibre si possono formare dei pori le cui dimensioni dipendono dallo stesso 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. 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'elettrospinning 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 termosensibili.

#### **4. Pressione**

In generale, ridurre la pressione dell'ambiente esterno non migliora il processo di elettrospinning. 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.

### 2.2.4 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, tenendo costanti 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:

$$V_C^2 = \left(\frac{2L}{h}\right)^2 \left[\ln\left(\frac{2h}{R}\right) - 1.5\right] (0.117\pi RT) \quad , \quad (2.7)$$

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 legge:

$$d = \eta^{0.5} \quad , \quad (2.8)$$

dove  $d$  è il diametro delle nanofibre e  $\eta$  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 elettrospinning 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:

$$m = \rho\pi D^2 (dz) \quad , \quad (2.9)$$

dove  $\rho$  è la densità della soluzione e  $D$  il diametro del getto. Dopo un intervallo di tempo infinitesimo  $dt$  si ha:

$$\rho\pi D^2 v(dt) \Big|_z - \rho\pi D^2 v(dt) \Big|_{z+dz} = 0 \quad , \quad (2.10)$$

dove  $v$  è la velocità del liquido. Dalla (2.10) segue la (2.11):

$$\frac{\partial D^2}{\partial t} + \frac{\partial v D^2}{\partial z} = 0 \quad . \quad (2.11)$$

## 2. Conservazione della quantità di moto

Per la quantità di moto si ha:

$$\rho \pi D^2 v^2(dt)|_z - \rho \pi D^2 v^2(dt)|_{z+dz} + p \pi D^2(dt)|_z - p \pi D^2(dt)|_{z+dz} = 0 \quad , \quad (2.12)$$

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

$$\frac{\partial v}{\partial t} + v \frac{\partial v}{\partial z} = - \frac{1}{\rho D^2} \frac{\partial p D^2}{\partial z} \quad . \quad (2.13)$$

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:

$$\frac{d}{dz} (\pi D^2 \rho v) = \pi D^2 \rho g + \frac{d}{dz} [\pi D^2 (-p + \tau_{zz})] + \frac{\gamma}{D} 2\pi D D' + 2\pi D (t_t - t_n D') \quad , \quad (2.14)$$

dove  $g$  è l'accelerazione di gravità,  $\gamma$  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:

$$I = \pi D^2 K E + 2\pi D v \sigma \quad , \quad (2.15)$$

con  $I$  corrente elettrica,  $K$  conduttività del liquido,  $E$  componente verticale del campo elettrico,  $\sigma$  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:

$$m \frac{d^2 P}{dt^2} = f_C + f_E + f_V + f_S + f_A + f_G \quad . \quad (2.16)$$

Di seguito sono descritte le espressioni per le forze che rientrano nell'equazione sopra riportata (2.17)-(2.22).

Forza di Coulomb:

$$f_C = \frac{e^2}{l^2} \quad . \quad (2.17)$$

Forza elettrica:

$$f_E = -\frac{eV}{L} \quad . \quad (2.18)$$

Forza viscoelastica:

$$f_V = \frac{d\sigma_V}{dt} = \frac{G}{l} \frac{dl}{dt} - \frac{G}{\eta} \sigma_V \quad . \quad (2.19)$$

Tensione superficiale:

$$f_S = \frac{\alpha \pi D^2 k}{\sqrt{(x_i^2 + y_i^2)}} [i|x| \text{sign}(x) + j|y| \text{sign}(y)] \quad . \quad (2.20)$$

Forza di attrito con l'aria:

$$f_A = 0.65 \pi D \rho_{aria} v^2 \left( \frac{2vD}{v_{aria}} \right)^{-0.81} \quad . \quad (2.21)$$

Forza gravitazionale:

$$f_G = \rho g \pi D^2 \quad , \quad (2.22)$$

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,  $\sigma_V$  la tensione viscoelastica,  $G$  il modulo elastico,  $\eta$  la viscosità,  $\alpha$  il coefficiente della tensione superficiale,  $k$  la curvatura del getto,  $\rho$  la densità e  $v$  la viscosità cinematica.

### 2.2.5 Possibili strutture delle nanofibre

Variando i parametri dell'elettrospinning 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 §2.2.3.3), 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 il solvente non evapora

completamente, le fibre sono ancora umide quando raggiungono il collettore e quindi si appiattiscono per l'impatto (Kooombhongse *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 dimensioni inferiori a quelle del 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'elettrospinning 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).

## 2.2.6 Applicazioni

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

### 2.2.6.1 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'elettrospinning per la ricostruzione di tessuti vascolari, cartilagini, nervosi e ossei.

La medicazione di ferite (*wounddressing*) 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 elettrospinning. È 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.

#### 2.2.6.2 Ingegneria ambientale e Biotecnologia

In riferimento a questa categoria, le nanofibre si rivelano essere ottime per la produzione di membrane per la 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 questo 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 è stato dettagliatamente trattato nel Capitolo 1 del presente lavoro.

#### 2.2.6.3 Energia ed Elettronica

Come è ben noto, grandi sforzi sono stati fatti nella ricerca nel campo dell'energia pulita e delle 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.

#### 2.2.6.4 Difesa e sicurezza

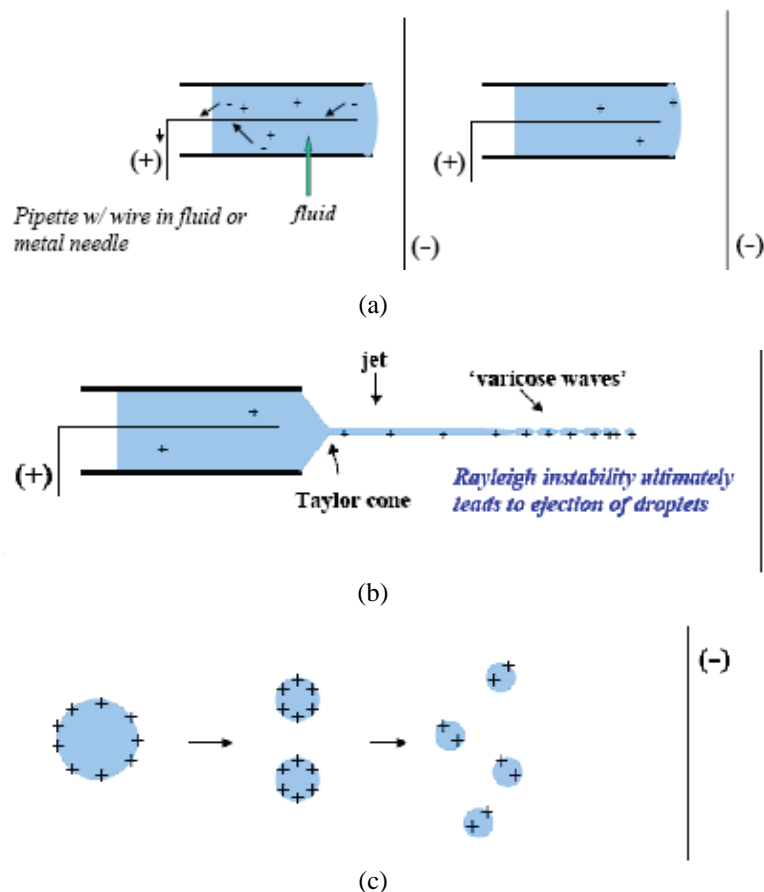
Nel settore della difesa e sicurezza le nanofibre trovano impiego nell'abbigliamento protettivo per agenti chimici e biologici e nei sensori (biosensori, sensori chimici, sensori ottici e sensori di gas). In questi anni si è sentito spesso parlare di mezzi di distruzione di massa e attacchi terroristici 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.

### 2.3 L'elettrospraying

Il processo di elettrospraying 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'elettrospinning il getto viene stirato generando sottili fibre sul collettore, nell'elettrospraying 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'elettrospraying 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.



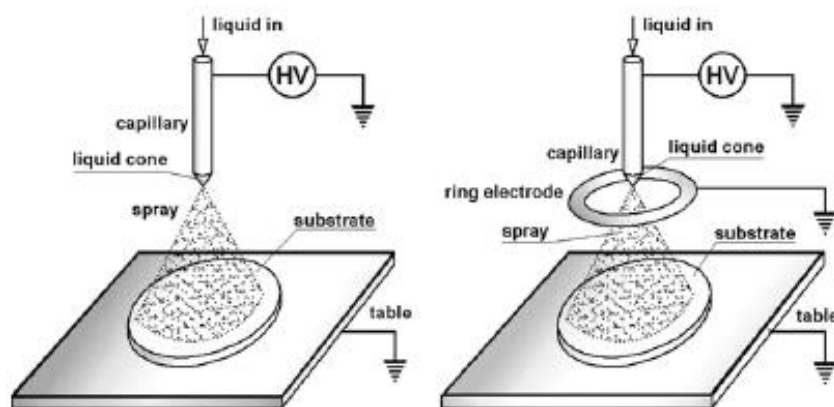
**Figura 2.5** Fasi del processo di elettrospraying. (a) induzione della carica elettrica, (b) formazione del getto liquido, (c) frammentazione delle gocce

L'evaporazione del solvente comporta poi la riduzione delle dimensioni delle gocce e la loro ulteriore frammentazione; tali fasi sono illustrate in Figura 2.5.

La transizione "spray-spin", e quindi la formazione di 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 elettrospraying è praticamente la medesima dell'elettrospinning. 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 2.6, 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, meno instabile e che dà vita a gocce di dimensione minore. 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 2.6** Due configurazioni differenti del processo di elettrospraying: senza elettrodo aggiuntivo (a sinistra) e con elettrodo aggiuntivo (a destra)

Per quanto riguarda i parametri che governano il processo di elettrospraying si rimanda al §2.2.2. Essi infatti sono gli stessi dell'elettrospinning, 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 una migliore uniformità di distribuzione delle particelle.

Per ciò che riguarda invece i campi di applicazione dell'elettrospraying, 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 elettrospraying, invece, verrà utilizzato come metodo di deposizione delle nanoparticelle di catalizzatore sopra un substrato di nanofibre polimeriche.

# Capitolo 3

## Materiali e metodi

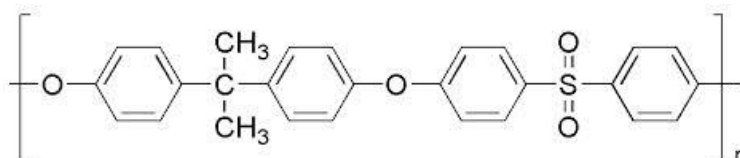
In questo capitolo si riportano i materiali e gli strumenti utilizzati per la realizzazione delle membrane fotocatalitiche nanostrutturate oltre ai metodi di caratterizzazione e di analisi impiegati durante il lavoro di tesi.

### 3.1 Materiali

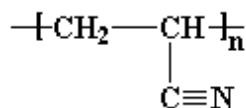
I principali materiali usati nella fase sperimentale sono il polimero per le membrane, il catalizzatore e i solventi per disciogliere il polimero e disperdere il catalizzatore. Questi ultimi composti sono stati scelti in base alle valutazioni effettuate in tesi precedenti (Folli M. 2012, Querini N. 2013).

#### 3.1.1 Polimeri

Con la tecnica dell'elettrospinning sono state prodotte membrane sia in polisulfone (PSU) che in poliacrilonitrile (PAN); le rispettive formule di struttura sono riportate in Figura 3.1 e Figura 3.2.



**Figura 3.1** Formula di struttura del polisulfone



**Figura 3.2** Formula di struttura del poliacrilonitrile

Le membrane polimeriche hanno lo scopo di fare da supporto al catalizzatore e fornire elevata area superficiale per la deposizione dello stesso, avendo il diametro delle fibre sull'ordine di qualche centinaio di nanometri ed incrementando così l'area specifica. È stato scelto di utilizzare il polisulfone come materiale per le membrane perché è dotato di importanti proprietà

meccaniche tra le quali soprattutto un'elevata HDT (*Heat Distortion Temperature*) e CUT (*Continuous Use Temperature*) che lo rendono così utilizzabile in presenza di calore dovuto a lampade UV impiegate nei test fotocatalitici ed eventualmente anche nel caso in cui il catalizzatore fosse attivato termicamente. Il polisulfone adottato per i test sperimentali è prodotto dalla Sigma-Aldrich e possiede un peso molecolare medio di circa 35000. La sua temperatura di transizione vetrosa è di 186 °C.

Per motivi che verranno indicati in seguito si è dovuti passare all'utilizzo del PAN poiché risulta più adeguato nei processi fotocatalitici. Anche questo polimero possiede spiccate proprietà meccaniche che lo rendono idoneo ad essere utilizzato nei test sperimentali fornendo infatti buone proprietà e maneggevolezza. In aggiunta esso possiede elevata resistenza alla radiazione UV.

### 3.1.2 Solventi

Come solvente per il processo di elettrospinning è stata utilizzata la N,N-dimetilformammide (DMF) che permette di ottenere una soluzione polimerica in grado di distribuirsi in modo omogeneo sul collettore; inoltre con questo solvente si riescono a produrre fibre di dimensioni ridotte. Per la preparazione della sospensione dell'elettrospraying, invece, è stato scelto l'etanolo, che, rispetto ad altri solventi come per esempio il metanolo, è un composto meno aggressivo nei confronti delle nanofibre polimeriche. Le formule di struttura dei due solventi sono mostrate in Figura 3.3.



**Figura 3.3** Formule di struttura dei solventi utilizzati: (a) N,N-dimetilformammide, e (b) etanolo

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'elettrospinning siano ottimali.

La DMF è stata fornita dalla Sigma-Aldrich, mentre l'etanolo utilizzato è stato fornito da Carlo Erba. Le principali caratteristiche del primo solvente sono:

- peso molecolare pari a 73.09 g/mol;
- temperatura di ebollizione pari a 153 °C;
- viscosità pari a 0.92 cP (a 20 °C);

- tensione superficiale pari a 37.10 mN/m (a 20 °C);
- costante dielettrica pari a 36.7 (a 25 °C);
- tensione di vapore pari a 0.380 kPa (a 20 °C).

L'etanolo invece presenta un peso molecolare pari a 46.07 g/mol e una temperatura di ebollizione di 78.4 °C.

### 3.1.3 Catalizzatore

Il catalizzatore impiegato è il biossido di titanio, il quale viene depositato sulla membrana polimerica mediante la tecnica dell'elettrospraying. Nello specifico è stato utilizzato l'AEROXIDE® TiO<sub>2</sub> P25 della Evonik–Degussa, che si presenta sotto forma di polvere bianca composta da nanoparticelle di dimensione media di 21 nm. 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±15 m<sup>2</sup>/g.

In aggiunta al catalizzatore di base, al fine di migliorare la sua attività fotocatalitica, sono stati usati altri due composti: l'ossido di grafene e il grafene. Il primo è stato acquistato dalla Sigma Aldrich e si presenta sottoforma di scagliette di color grafite, il secondo proviene dall'azienda Avanzare e si presenta come una polverina di color nero. Quest'ultimo è costituito da 1/2 strati di atomi di carbonio (nella forma ibrida sp<sup>2</sup>) e in alcune applicazioni può sostituire i nanotubi di carbonio data la sua conducibilità.

### 3.1.4 Agenti disperdenti

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; fenomeno che comporterebbe una diminuzione della superficie disponibile per l'attività catalitica. Come agente disperdente viene utilizzato il Dynasytan® 4144, fornito dalla Evonik–Degussa. Si tratta di un silano (3-Metacrilossipropiltrimetossisilano), la cui formula di struttura è riportata in Figura 3.4 e avente la seguente formula bruta: C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>Si. Il silano utilizzato ha viscosità pari a 2 mPa·s e una densità di 1.04 g/l (a 20 °C).

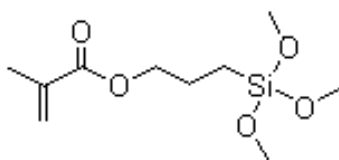
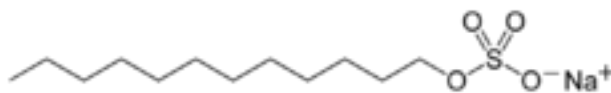


Figura 3.4 Formula di struttura del Dynasytan® 4144

Il secondo agente è stato utilizzato con lo scopo di riuscire a mantenere dispersa la sospensione di grafene e quella composta da grafene e biossido di titanio. È stato dunque usato l'SDS, sodio-dodecilsolfato (o laurilsolfato di sodio) che, dato il suo grande impiego come tensioattivo, risulta avere le giuste proprietà per mantenere disperse le particelle nella

miscela di acqua ed etanolo. Questo tensioattivo è utilizzato in grande quantità in famiglie di prodotti quali detersivi e shampoo. A temperatura ambiente si presenta come una polvere bianca; è costituito da una coda idrofoba di 12 atomi di carbonio legata al gruppo idrofilo solfato come si vede nella sua formula di struttura in Figura 3.5.



**Figura 3.5** Formula di struttura del sodio dodecilsolfato

La formula bruta è:  $C_{12}H_{25}NaO_4S$ ; la densità è di  $1,1 \text{ g/cm}^3$  e la sua solubilità in acqua è di  $196 \text{ g/l}$  (a  $20^\circ\text{C}$ ).

### 3.1.5 Miscela per i test di degradazione fotocatalitica

La miscela gassosa utilizzata per le prove di fotocatalisi è costituita da aria e metanolo.

Il metanolo è fornito dalla Sigma Aldrich. La sua concentrazione in aria è influenzata dalla temperatura alla quale si mantiene il liquido puro e dalla portata di aria che si fa fluire nel contenitore del liquido (si veda paragrafo § 5.1.1).

## 3.2 Strumenti

In questa sezione vengono brevemente descritti gli strumenti utilizzati nella preparazione delle soluzioni e nelle prove di elettrospinning ed elettrospraying.

### 3.2.1 Sonicatore

Il sonicatore è uno strumento che sfrutta gli ultrasuoni, ossia le onde sonore di frequenza superiore ai  $19 \text{ kHz}$ , 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). Nel presente lavoro 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.

Il sonicatore adoperato è un *ultrasonic probe* ed è costituito da tre componenti principali: un generatore di corrente, un *converter* e una sonda o puntale (*probe*). Il generatore di corrente amplifica i  $50/60 \text{ Hz}$  della corrente alternata di rete ai  $20 \text{ kHz}$  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. Queste 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  $\mu\text{m}$  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 500 atm. I tempi di vita delle bollicine sono di pochi microsecondi e la soluzione complessiva va incontro a riscaldamenti e raffreddamenti con velocità superiori a 10<sup>9</sup> K/s. Sebbene questo fenomeno, conosciuto con il nome di 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.



**Figura 3.6** VC505<sup>®</sup> prodotto dalla Sonics Vibra-Cell

Il sonificatore utilizzato è un VC505<sup>®</sup>, mostrato in Figura 3.6, fornito dalla Sonics Vibra-Cell, dalla potenza di 500 W dotato di una “solid probe” lunga 254 mm e avente diametro di 13 mm. Tale sonda è infatti adatta per applicazioni che trattano volumi di soluzioni comprese fra i 10 e i 250 ml e che richiedono alte intensità di energia e l'impiego di solventi organici.

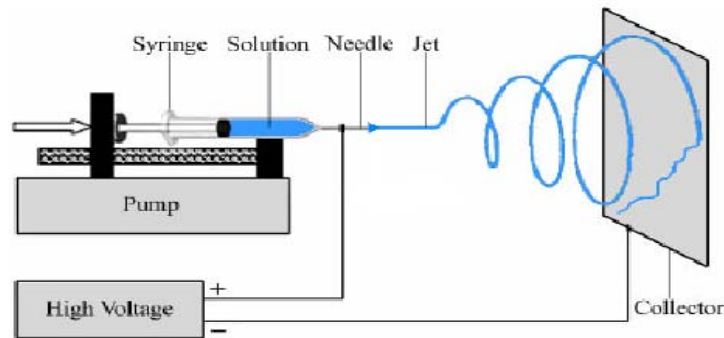
### 3.2.2 Apparecchiatura per l'elettrospinning e l'elettrospraying

I principali componenti che costituiscono l'impianto per il processo di elettrospinning e di elettrospraying 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'elettrospraying).

Nella Figura 3.7 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 policarbonato (PC) al fine di evitare perturbazioni esterne.



**Figura 3.7** Schema dell'impianto impiegato per l'elettrospinning

Lo schema relativo all'elettrospraying 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. Come illustrato al § 2.3, le configurazioni possibili per l'elettrospraying sono due e differiscono l'una dall'altra per la presenza di un anello metallico aggiuntivo che funge da elettrodo. Entrambe le configurazioni sono state testate precedentemente (Folli M., 2012) poste a confronto collegando l'anello con la messa a terra (Figura 3.8). Dalle prove effettuate è emerso che lo schema migliore è quella senza elettrodo aggiuntivo: con l'elettrodo aggiuntivo 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.



**Figura 3.8** Schema dell'impianto di elettrospraying con elettrodo aggiuntivo (sinistra) e senza elettrodo (destra)

Inoltre, al fine di determinare e monitorare le condizioni ambientali, è stato usato un termigrometro 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 elettronico a scansione (SEM), analisi termogravimetrica (TGA) e spettroscopia Raman, per la determinazione della quantità di catalizzatore depositato e della distribuzione dello stesso sulla membrana, rispettivamente.

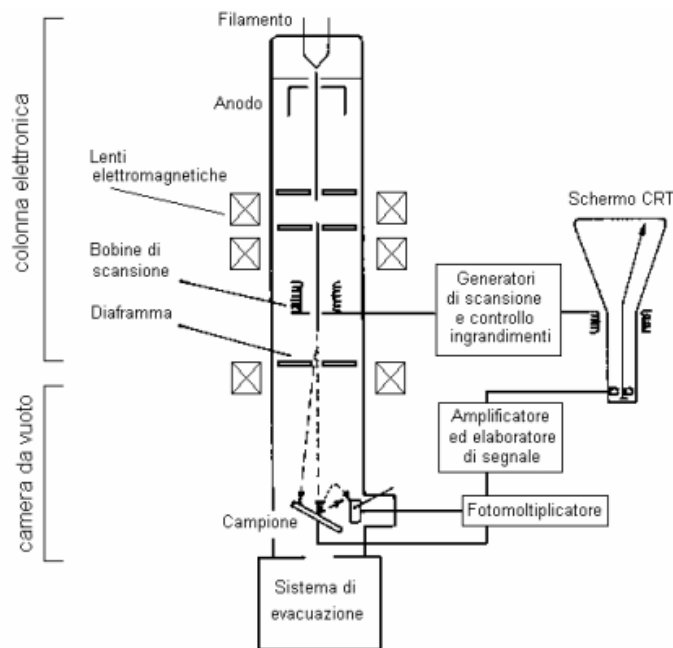
Per il monitoraggio della degradazione fotocatalitica del metanolo verrà invece sfruttata la tecnica della gascromatografia abbinata alla spettrometria di massa (GC/MS).

#### 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).



**Figura 3.9** Schema generale di un SEM

Per quanto riguarda l'apparato sperimentale, il SEM è schematicamente costituito dai seguenti elementi (Figura 3.9):

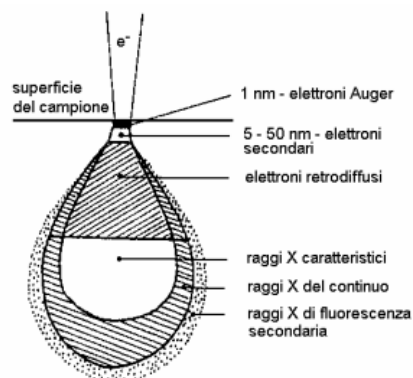
- una colonna elettronica, dove viene creato il fascio di elettroni;
- una camera da vuoto, in cui il fascio elettronico interagisce con il campione;
- vari tipi di rivelatori, che acquisiscono i segnali dell'interazione fascio-campione e li trasferiscono agli elaboratori;
- uno schermo, in cui si ricostruisce l'immagine del campione in base ai segnali ricevuti.

La sorgente elettronica posta in cima alla colonna è costituita da un filamento, solitamente di tungsteno o di esaboruro di lantanio ( $\text{LaB}_6$ ), 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 200 eV a 30 keV) 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 3.10). 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 50 Å.



**Figura 3.10** Zone del campione in cui si originano alcuni tipi di segnale prodotti dall'interazione del fascio con il campione

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.

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 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 rilevatore (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 30 kV) 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 rilevatori 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 50 eV 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 Microscopio Elettronico a Trasmissione (TEM)***

Il microscopio elettronico a trasmissione (TEM) impiega un fascio di elettroni diretto sul campione da analizzare e viene prodotto da un filamento di tungsteno riscaldato situato nella parte alta della colonna sotto vuoto costituente il microscopio. Questo fascio è accelerato verso il basso dello strumento grazie ad una differenza di potenziale elevata (75-120 kV) ed è condensato da una serie di lenti elettromagnetiche al fine di attraversare il campione in una zona opportunamente assotigliata (100nm o meno). Questa zona del campione non deve superare un certo spessore per permettere ad alcuni elettroni di passare attraverso di esso; in questa fase alcuni elettroni vengono assorbiti ed altri deviati in corrispondenza di disuniformità di arrangiamento atomico del cristallo. In seguito all'attraversamento del

campione il fascio è focalizzato su una lente obiettivo e poi allargato e proiettato su di uno schermo fluorescente. Le zone che risultano scure sono quelle dove gli elettroni hanno subito deviazioni e non sono riusciti ad arrivare allo schermo; in questo modo si riesce a ricostruire la morfologia del campione analizzato.

### 3.3.3 Analisi termogravimetrica (TGA)

La termogravimetria è un metodo di analisi nel 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.

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 argon. 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 termobilance 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.



**Figura 3.11** TGA Q600 della TA Instruments

In Figura 3.11 è riportato lo strumento adoperato in questo studio: una Q600 fornita dalla TA Instruments.

### 3.3.4 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.

### 3.3.4.1 Gascromatorafia

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 circa i 300 °C, ossia la temperatura comunemente raggiunta dai forni degli strumenti in commercio e compatibile con le colonne cromatografiche usate.

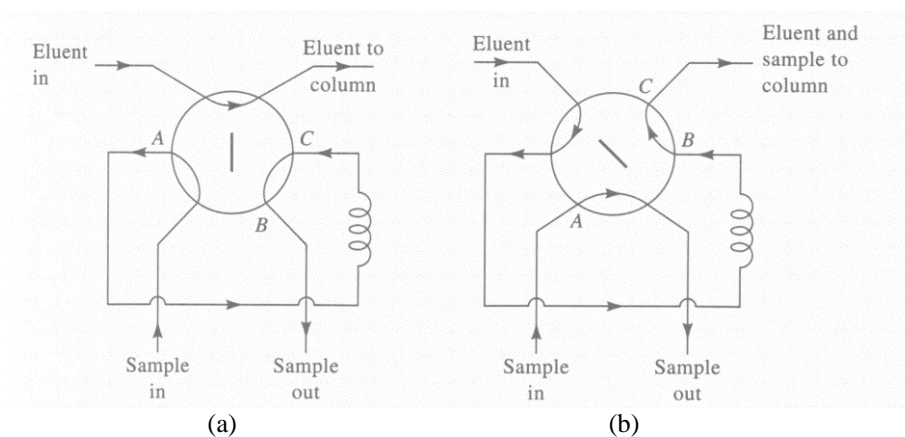
Come tutte le cromatografie essa si basa sulla ripartizione delle diverse sostanze tra una fase stazionaria ed una mobile, che avviene in funzione dell'affinità delle varie sostanze con la fase mobile, costituita da un gas inerte. Ciascuna sostanza infatti si distribuirà fra le due fasi a seconda delle 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 trattenuate. 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 trattenuate 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 entrambi 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.



**Figura 3.12** 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

Nella Figura 3.12 si vedono le 2 posizioni della valvola di loop. In Figura 3.12a 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 3.12b il loop si trova in posizione di analisi e il campione caricato viene trascinato dal gas di trasporto nel GC. Il loop che è stato utilizzato nelle prove condotte in questo lavoro è da 250  $\mu\text{l}$ .

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 e 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.

#### 3.3.4.2 Spettrometria di massa

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 ed alle condizioni di ionizzazione a cui è stato sottoposto. In tal modo, tramite apposite librerie, è possibile individuare la specie chimica o le specie chimiche presenti nel campione.

Come si può notare dalla Figura 3.13, 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.

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.

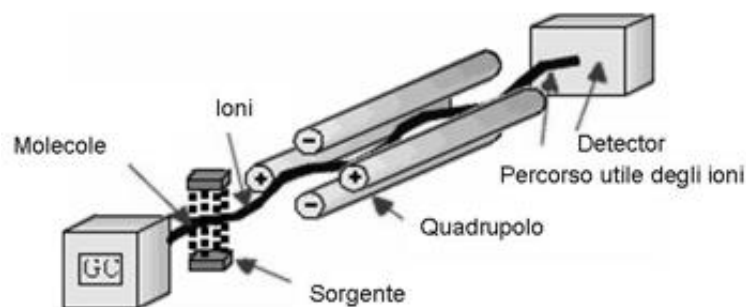


Figura 3.13. Struttura dello spettrometro di massa

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 (30 m x 0,5 mm x 5 µm). 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

Nel seguente capitolo sono descritte le modalità di preparazione e di caratterizzazione delle membrane. Queste sono state prodotte dapprima in polisulfone e in un secondo momento in poliacrilonitrile. Con il secondo tipo sono stati testati diversi tipi di catalizzatori a base di biossido di titanio e grafene.

### 4.1 Preparazione delle membrane

Le prime membrane utilizzate nei test sperimentali sono state realizzate con matrice polimerica in polisulfone tramite la tecnica dell'*elettrospinning*; in un secondo momento con l'*elettrospraying* è stato depositato il catalizzatore sulla superficie fornita dalle fibre. Si è seguito questo metodo in quanto è stato verificato in lavori precedenti (Folli, 2012; Querini, 2013) che risulta il procedimento migliore per ottenere membrane stabili, resistenti e facilmente maneggiabili, su cui il catalizzatore risulta facilmente accessibile sia da parte dell'inquinante organico, che deve essere degradato sulla sua superficie, sia dalla radiazione ultravioletta necessaria per l'attivazione dei siti attivi.

Avendo scelto un materiale diverso rispetto ai lavori precedenti si è dovuto procedere con una prima fase di ottimizzazione dell'elettrofilatura del polimero.

#### 4.1.1 Ottimizzazione dell'elettrofilatura del PSU

In primo luogo si è deciso di cambiare il materiale utilizzato in lavori precedenti per poter testare altri tipi di matrici polimeriche; si è scelto quindi di produrre le fibre usando il polisulfone in quanto sono note le sue spiccate proprietà meccaniche oltre che a quelle di resistenza termica in modo tale che risulti adatto ad essere utilizzato anche per eventuali applicazioni dove l'attivazione del catalizzatore avviene per via termica.

Il supporto polimerico ha l'obiettivo di fornire elevata superficie al catalizzatore in modo tale che sia possibile aumentarne la sua quantità a parità di sezione superficiale. Per conseguire questo obiettivo si è proceduto con una fase di ottimizzazione dei parametri principali che influenzano la tecnica dell'*elettrospinning* quali la portata, l'umidità e il voltaggio. Questi ultimi sono stati variati ottenendo un totale di sei combinazioni e mantenendo costanti altri valori quali la distanza ago-collettore e il diametro dell'ago (0.4 mm) che essendo il più piccolo a disposizione consente di ridurre la possibilità di otturazione dello stesso, la

formazione di difetti, nonché di ottenere fibre dai diametri inferiori, a parità di altre condizioni. Il polimero è stato elettrofilato partendo da una soluzione al 20% w/w in DMF. La scelta di questo valore di concentrazione e del tipo di solvente utilizzato derivano da lavori precedenti (Roso *et al.*, 2008). Nella seguente tabella vengono riportati i parametri utilizzati nella fase di ottimizzazione.

**Tabella 4.1** Parametri utilizzati nelle prove di ottimizzazione dell'elettrofilatura del polisulfone

Parametro	Valore
Umidità	30% RH
	45% RH
Portata	1 ml/h
	2 ml/h
Voltaggio	14 kV
	18 kV

La temperatura dell'ambiente di prova è stata mantenuta ad un valore di circa 20°C.

Le condizioni ottimali sono state scelte sulla base delle foto delle fibre ottenute al SEM; in aggiunta è stata condotta un'analisi grafica e in particolare sono effettuate 50 misure di diametro per ogni immagine e sono stati scelti i parametri che garantivano un migliore risultato dal punto di vista del diametro medio e della sua deviazione standard.

**Tabella 4.2** Diametri medi e deviazioni standard per le prove di ottimizzazione di elettrospinning del PSU

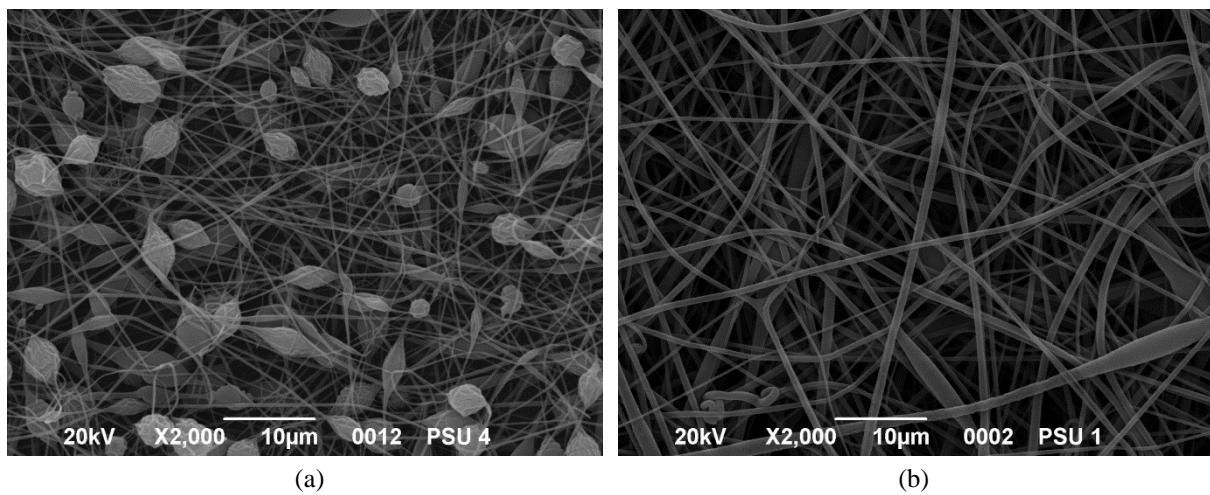
Prova	Umidità [%]	Portata [ml/h]	Voltaggio [kV]	Diametro medio [nm]	Deviazione Standard
1	30	1	14	-	-
2	30	1	18	-	-
3	30	2	14	-	-
4	45	1	14	475	179
5	45	1	18	448	187
6	45	2	14	657	301

Nella Tabella 4.2 vengono riportate le prove effettuate e i relativi diametri e deviazioni standard delle fibre ottenute.

Tutte le prove condotte con umidità relativa pari a 30% sono state scartate prima di effettuare misure di diametro essendo risultata pessima la morfologia delle fibre stesse.

#### 4.1.1.1 Effetto dell'umidità

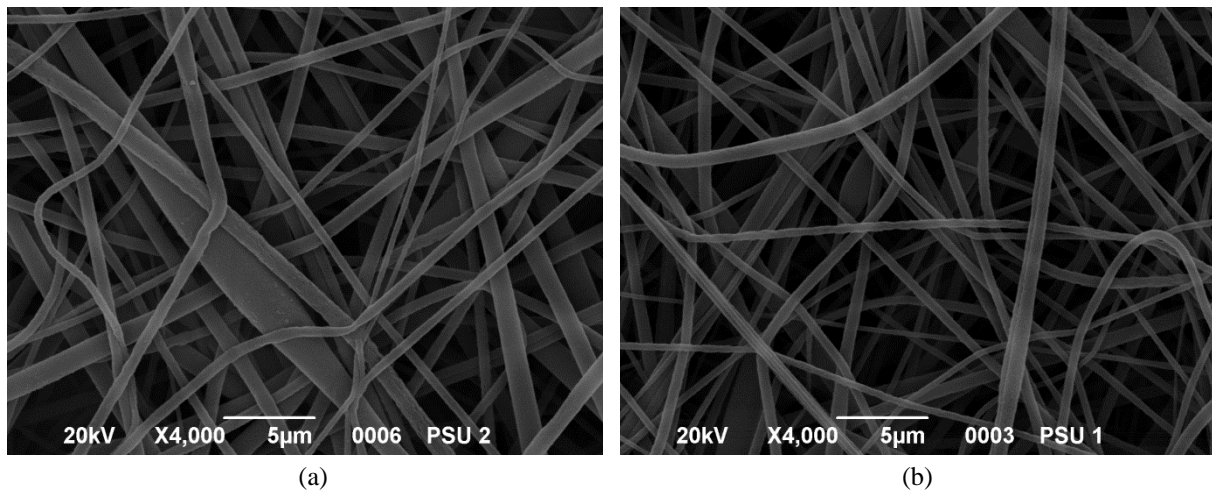
L'effetto dell'umidità risulta essere il più marcato. Le immagini al SEM mostrano chiaramente come la morfologia delle fibre risulti essere completamente diversa quando si passa da un'umidità relativa del 45% al 30%. Quando si opera con umidità relativa più bassa si ottengono fibre con molti difetti, con conseguente riduzione della superficie specifica disponibile. La Figura 4.1 evidenzia la notevole diversità tra le due tipologie di fibre ottenute entrambe con una portata di 1ml/h e voltaggio 14 kV. La scelta ottimale risulta quindi quella di avere l'umidità relativa impostata al 45%.



*Figura 4.1 Elettrospinning del polisulfone in condizioni di umidità relativa (a) del 30% e (b) del 45%*

#### 4.1.1.2 Effetto della portata

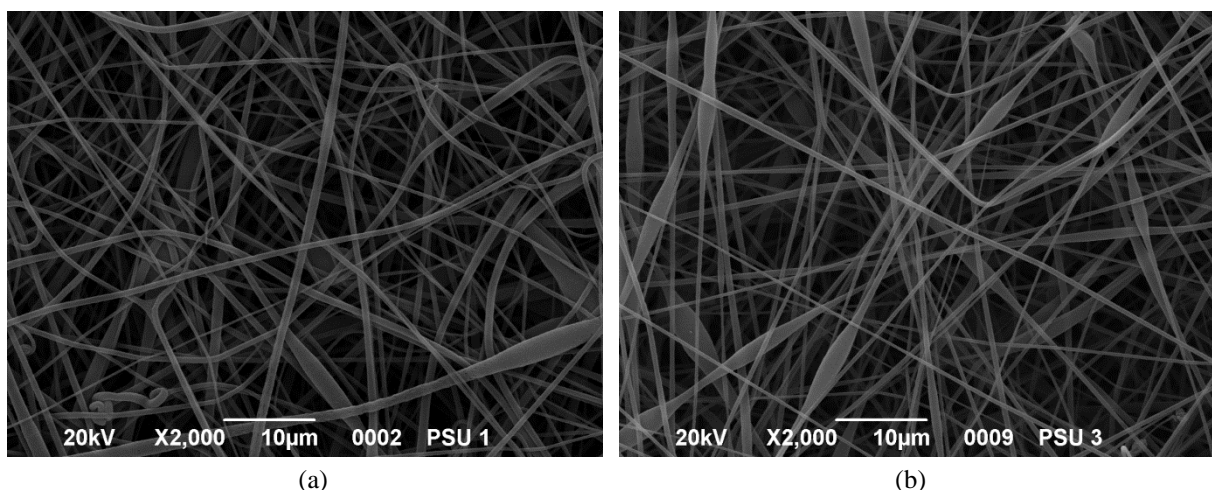
Il parametro della portata non è da trascurare in quanto dai risultati si riscontra che aumentandola il diametro medio delle fibre risulta notevolmente più elevato arrivando quasi a uno spessore di 200 nm superiore: si passa infatti da un diametro medio di 475 nm a uno di 657 nm. Questo è dovuto al fatto che a portate maggiori il tempo di evaporazione del solvente aumenta, determinando una maggiore quantità di solvente non evaporato e che resta intrappolato nelle fibre; tutto ciò comporta un aumento dei difetti, del valore dei diametri medi e anche della deviazione standard. Nella Figura 4.2 si può vedere l'effetto della portata quando l'umidità relativa è al 45% e il voltaggio fissato a 14 kV.



**Figura 4.2** Elettrospinning del polisulfone con portata di (a) 1 ml/h e (b) 2 ml/h

#### 4.1.1.3 Effetto del voltaggio

La variazione di questo parametro comporta una differenza più sottile rispetto ai casi precedenti. Si nota infatti che aumentando il voltaggio da 14 kV a 18 kV il diametro medio non subisce una grande variazione passando da un valore di 475 nm ad uno di 448 nm; questo fatto positivo, cioè la diminuzione del diametro medio, è parzialmente contrastato dal leggero aumento della deviazione standard la quale passa da 179 nm a 187 nm. In generale si tende ad accettare una deviazione standard leggermente superiore poiché l'aumento del voltaggio consente di ottenere una diminuzione più marcata del diametro medio, essendo le fibre, durante il percorso tra l'ago e il collettore, soggette ad una forza di stiro più elevata. In Figura 4.3 sono riportate le due prove a voltaggio differente quando l'umidità relativa è al 45% e la portata è 1 ml/h.



**Figura 4.3** Elettrospinning del polisulfone con voltaggio pari a (a) 14 kV e (b) 18 kV

In conclusione in Tabella 4.3 sono riportate le condizioni operative utilizzate per ottenere le fibre in polisulfone, tenendo conto sia del processo di ottimizzazione, sia dei precedenti lavori in letteratura (Roso *et al.*, 2008).

**Tabella 4.3** Parametri utilizzati per l'elettrospinning delle membrane in PSU.

Umidità relativa [%]	Portata [ml/h]	Voltaggio [kV]	Distanza ago-collettore [cm]	Diametro ago [mm]
45	1	18	25	0.4

La fase di deposizione di ogni singola membrana ha la durata di 45 minuti.

#### 4.1.2 Elettrospraying del catalizzatore

La tecnica dell'elettrospraying è stata utilizzata al fine di depositare sulla superficie delle membrane polimeriche il catalizzatore necessario per fare avvenire la reazione foto-ossidativa. Questa tecnica è abbastanza veloce da applicare e i parametri che la governano sono stati studiati approfonditamente in lavori di tesi precedenti. I catalizzatori usati per le prove sperimentali sono di tre tipi:

- TiO<sub>2</sub> puro;
- TiO<sub>2</sub> depositato su grafene;
- TiO<sub>2</sub>/grafene accoppiati.

Vengono di seguito illustrate le tecniche di preparazione di ogni catalizzatore e il processo di *elettrospraying* di ciascuno.

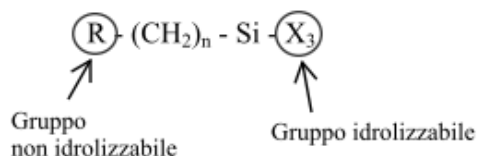
##### 4.1.2.1 Preparazione e deposizione di TiO<sub>2</sub>

La prima operazione da effettuare è quella della dispersione del biossido di titanio in un opportuno solvente. Le nanoparticelle solide all'interno di un liquido possono trovarsi in due diversi modi: completamente separate tra loro o aggregate in più *clusters*; qualora si verificasse la seconda condizione il catalizzatore non si troverebbe nelle migliori condizioni per poter poi svolgere la propria attività catalitica, una volta depositato sui supporti polimerici: si ridurrebbe infatti la superficie libera di catalizzatore e quindi verrebbe meno l'attività catalitica stessa. Per evitare questi inconvenienti si è resa necessaria un'operazione di sonicazione della dispersione di biossido di titanio seguita dall'aggiunta di un agente disperdente che permette di stabilizzare la sospensione per un tempo sufficiente affinché queste vengano deposte sulle membrane.

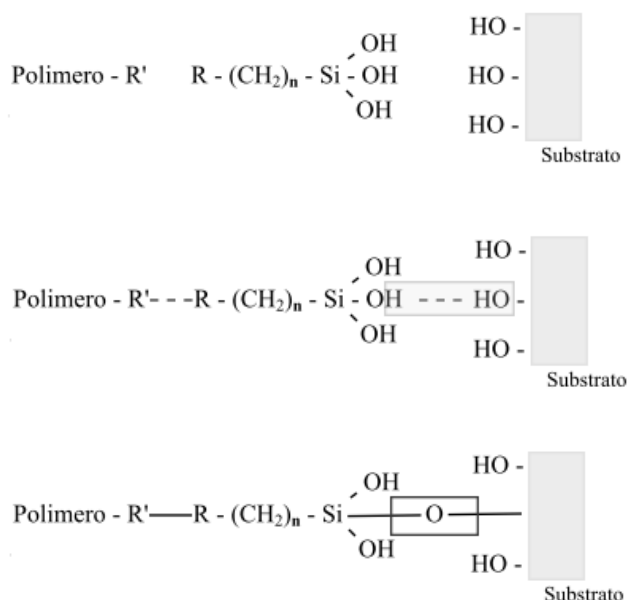
Fra i disperdenti maggiormente impiegati ci sono gli organosilani; questi sono molto utili come agenti complessanti, in quanto capaci di instaurare legami duraturi tra sostanze organiche e inorganiche. In virtù di questo, risultano utili per il presente lavoro. In generale, una molecola di silano possiede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

Con riferimento alla Figura 4.4, il gruppo X rappresenta l'estremo idrolizzabile, il quale, in seguito a idrolisi, determina la formazione del gruppo silanolo. Questo gruppo risulta essere

piuttosto reattivo e può reagire, mediante reazione di condensazione, con molecole aventi gruppi idrossilici, quali le molecole di biossido di titanio. Queste, infatti, presentano sulla loro superficie gruppi idrossilici esposti all'atmosfera, che possono reagire per condensazione con il gruppo silanolo, dando origine a un legame silossano.



**Figura 4.4** Struttura di una molecola di silano. All'interno dei cerchi sono evidenziati i due gruppi funzionali



**Figura 4.5** Meccanismo di azione di una molecola di silano

Il gruppo R (sempre con riferimento alla Figura 4.4), viceversa, non è idrolizzabile e si lega, pertanto, con superfici simili, come le molecole di polimeri. Le molecole di catalizzatore vengono quindi rivestite di silano. In Figura 4.5 è riportato invece il meccanismo di azione<sup>1</sup>.

Sulla base degli studi di ottimizzazione condotti in precedenza (Folli, 2012) è stata realizzata una sospensione di biossido di titanio al 5% w/w in etanolo. È stato eseguito un ciclo di sonicazione di 40min con una potenza di 200W (amplitude 40%) durante il quale il contenitore della sospensione è stato tenuto in un bagno di ghiaccio per evitare un eccessivo riscaldamento della sospensione con conseguente perdita di etanolo. Al termine di questa operazione si è proceduto all'aggiunta dell'agente disperdente Dynasylan<sup>®</sup> 4144 all'1% w/w rispetto al solvente come suggerito dalla casa produttrice.

<sup>1</sup> Fonte delle informazioni e delle immagini riguardanti gli agenti disperdenti : [www.gelest.com](http://www.gelest.com)

Una volta preparata la sospensione si è proceduto con l'elettrospraying delle particelle di biossido di titanio sulle membrane polimeriche utilizzando i parametri ottimali di processo ricavati in lavori precedenti (Folli, 2012); i criteri adottati per l'ottimizzazione di questi parametri sono stati quelli di minimizzare la perdita di materiale e di evitare la caduta di gocce sul supporto.

In Tabella 4.4 sono riportate le condizioni operative per la deposizione delle particelle di  $\text{TiO}_2$ .

**Tabella 4.4** Condizioni operative impiegate per l'elettrospraying del  $\text{TiO}_2$

Voltaggio [kV]	Portata [ml/h]	Distanza ago-collettore [cm]	Diametro ago [mm]	Tempo di desposizione [min]
15	8	12	1.2	14

Questa operazione avviene con l'ago della siringa completamente centrato rispetto al collettore rotante su cui è posta la membrana.

#### 4.1.2.2 Preparazione e deposizione di Grafene e $\text{TiO}_2$

Come nel caso precedente è di centrale importanza effettuare una buona dispersione del grafene prima di procedere alla sua deposizione. Si è preparata quindi una sospensione di grafene al 0.25% w/w in etanolo che è stata poi sonicata con una potenza di 200 W (amplitude 40%) per 20 minuti; infine si è dovuto aggiungere l'1% w/w di agente disperdente, in questo caso sodio-dodecilsolfato, rispetto al peso del solvente per mantenere dispersa la sospensione. A questa operazione è seguita un'ulteriore sonicazione per 15 minuti. Questo permette di mantenere il grafene ben disperso per un tempo sufficiente ad effettuare la sua deposizione sulle membrane. La scelta del disperdente e dei tempi di sonicazione è stata effettuata in base ad un precedente lavoro sui nanotubi (Pasetto, 2013) oltre che alle osservazioni raccolte durante le varie prove in laboratorio. Ulteriori test hanno permesso di ricavare i parametri da utilizzare per l'elettrospraying in modo da ottenere 1/10 di peso di grafene rispetto a quello di  $\text{TiO}_2$  deposto mediamente (30 mg) con i parametri precedentemente riportati.

In questo caso la deposizione avviene centrando l'ago sulla corona circolare della membrana posta sul collettore rotante e utilizzando coassialmente un getto d'aria che aiuta a centrare il getto di particelle e a disperderle più finemente. In questo modo si ha un ago centrale dal diametro di 0.7 mm e dal quale fuoriesce la sospensione etanolo/grafene e un ago esterno dal diametro di 1.2 mm che avvolge il precedente: dalla corona circolare che si crea tra i due passa il getto d'aria. I parametri utilizzati in questo caso sono riportati nella Tabella 4.5 e sono il risultato di varie prove atte ad ottenere sulle membrane il peso di grafene desiderato.

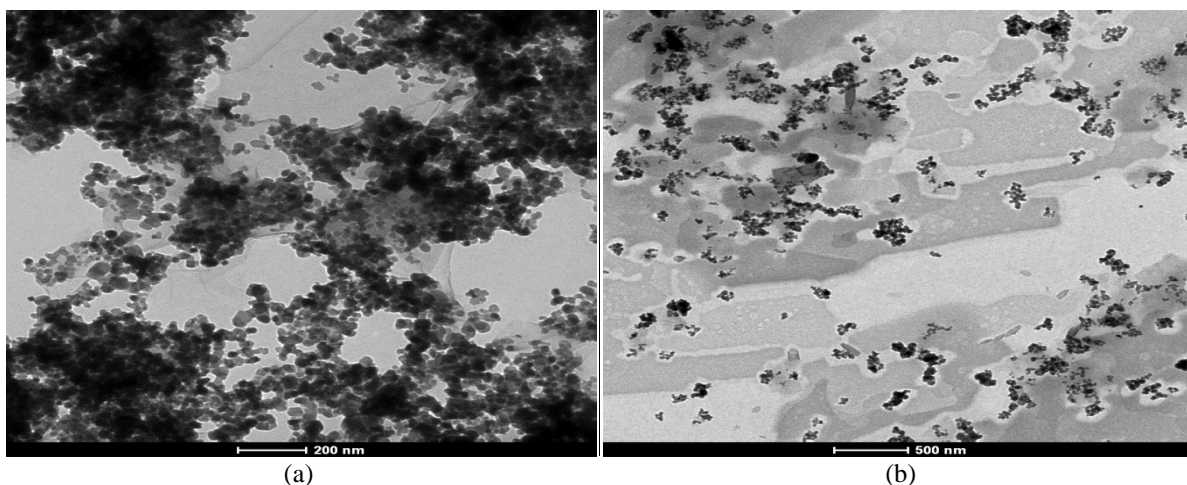
**Tabella 4.5** Parametri utilizzati nell'elettrospraying del grafene

Voltaggio [kV]	Portata [ml/h]	Distanza ago-collettore [cm]	Tempo di desposizione [min]
15	4.5	12	6

Una volta depositato il grafene sulla superficie delle membrane si procede con l'elettrospraying del biossido di titanio con le stesse condizioni operative descritte nel paragrafo precedente (§4.1.2.1). Si ottiene in questo modo un supporto polimerico sul quale si trovano sovrapposti grafene e catalizzatore. Si è scelto di inserire i materiali in quest'ordine poiché l'attività catalitica è data solamente dal biossido di titanio che si trova in questo modo completamente accessibile all'inquinante organico. Il grafene, che non ha direttamente proprietà catalitiche, si trova comunque a stretto contatto con il  $\text{TiO}_2$  garantendone i miglioramenti dal punto di vista dell'attività.

#### 4.1.2.3 Preparazione e deposizione di $\text{TiO}_2$ /Grafene accoppiati

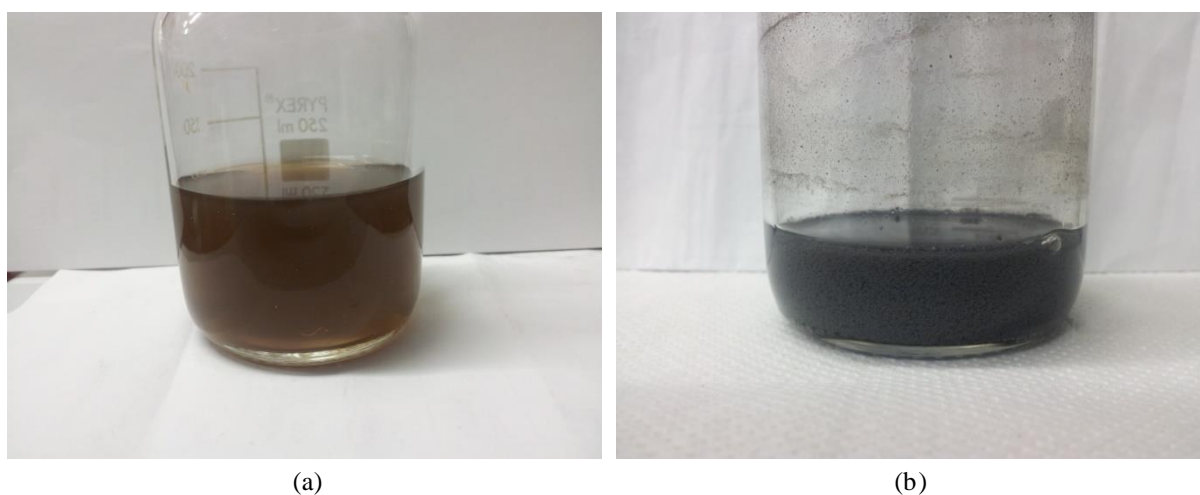
Quest'ultimo tipo di catalizzatore si ottiene con un particolare trattamento in autoclave partendo da ossido di grafene e  $\text{TiO}_2$ . Come riportato da Khalid et al. (2012) il procedimento per ottenere il composito finale è articolato in più fasi: in una prima fase si prepara una soluzione contenente 1/3 di etanolo e 2/3 di acqua in termini di volume; si procede poi con l'aggiunta di 1.25 mg di ossido di grafene per ogni millilitro di acqua. A questo punto è prevista una fase di 2 ore di sonicazione (200W, 40% amplitudine) al termine della quale si introduce nella soluzione una quantità di  $\text{TiO}_2$  10 volte maggiore in peso di quella di ossido di grafene. Il tutto è mescolato per 2 ore prima di procedere con un trattamento in autoclave: si pone la sospensione in un contenitore chiuso e si mantiene il tutto ad una temperatura di 120 °C per 3 ore. Al termine di questa procedura l'ossido di grafene è stato ridotto a grafene (come riportato nell'articolo da cui questa procedura) ed inoltre si è favorito l'accoppiamento di quest'ultimo con il biossido di titanio che vi si deposita in superficie come si può notare in Figura 4.6a ottenuta da analisi TEM; in quest'ultima si osserva che le dimensioni dei più piccoli agglomerati di  $\text{TiO}_2$  sono circa delle dimensioni di 25nm, che è proprio il valore del diametro medio delle particelle di catalizzatore. Dopo questa operazione di riduzione il volume di solvente è circa la metà di quello iniziale.



**Figura 4.6** Analisi al TEM di: (a) catalizzatore grafene/ $\text{TiO}_2$  e (b) della sospensione sonicata maggiormente

Nella Figura 4.6b si osserva l'effetto della sonicazione eccessiva della sospensione, la quale porta ad una maggiore dispersione delle particelle di biossido di titanio, rompendo anche il legame formatosi con il trattamento in autoclave.

È quindi necessario procedere con la stabilizzazione delle particelle di catalizzatore che altrimenti resterebbero sedimentate sul fondo: si aggiunge a tale scopo sodio-dodecilsolfato all'1% in peso rispetto al solvente e si sonica la sospensione per 20 min. Al termine della sonicazione la sospensione è pronta per essere utilizzata nell'elettrospraying ed essere depositata sulle membrane.



**Figura 4.7** (a) Ossido di grafene in soluzione e (b) sospensione di catalizzatore grafene/TiO<sub>2</sub>

In Figura 4.7 è riportata la sospensione di catalizzatore in due fasi della sua preparazione. La deposizione delle particelle di catalizzatore avviene con i parametri riportati in Tabella 4.6 mentre l'ago della siringa è centrato sulla corona circolare della membrana.

**Tabella 4.6** Parametri utilizzati nell'elettrospraying di TiO<sub>2</sub>/Grafene

Voltaggio [kV]	Portata [ml/h]	Distanza ago-collettore [cm]	Tempo di deposizione [min]
15	6	12	40

Anche in questo caso si procede con uno spray coassiale nel quale la sospensione fuoriesce da un ago di diametro 0.7 mm mentre l'aria dall'ago esterno di diametro 1.2 mm.

#### 4.1.3 Produzione delle membrane foto-catalitiche

La realizzazione delle membrane in polisulfone avviene con i parametri riportati in Tabella 4.3 mentre per le membrane in poliacrilonitrile si usano le condizioni operative ottimizzate in lavori di tesi precedentemente svolti (Folli, 2012) e riportate in Tabella 4.7.

**Tabella 4.7** Parametri utilizzati nell'elettrospinning del PAN

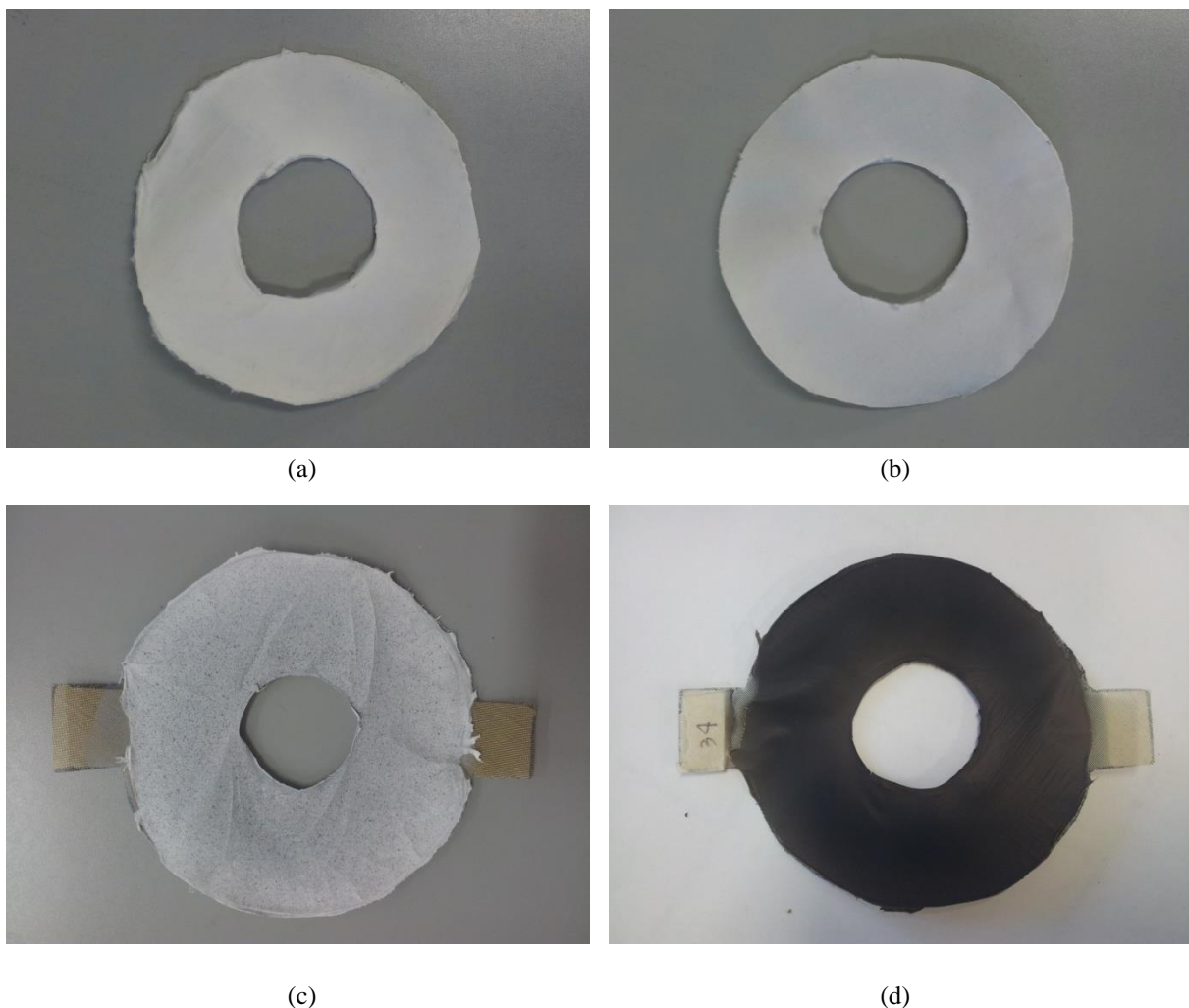
Umidità Relativa [%]	Portata [ml/h]	Voltaggio [kV]	Distanza ago-collettore [cm]	Diametro ago [mm]
50	2	15	25	0.4

In questo caso l'elettrospinning del polimero procede per 60 minuti. La soluzione di partenza ha una concentrazione di poliacrilonitrile al 5% w/w in dimetilformammide.

Utilizzando i metodi esposti nei paragrafi soprastanti si preparano dunque i quattro tipi di membrane foto-catalitiche per i test sperimentali:

- Membrane in PSU con  $\text{TiO}_2$ ;
- Membrane in PAN con  $\text{TiO}_2$ ;
- Membrane in PAN con grafene e  $\text{TiO}_2$ ;
- Membrane in PAN con grafene/ $\text{TiO}_2$ .

In Figura 4.8 sono messe a confronto le diverse tipologie di membrane.



**Figura 4.8** Diverse tipologie di membrane a confronto: (a) PSU con  $\text{TiO}_2$ , (b) PAN con  $\text{TiO}_2$ , (c) PAN con grafene e  $\text{TiO}_2$ , (d) PAN con grafene/ $\text{TiO}_2$

Nei primi due tipi cambia solo la matrice polimerica ma il procedimento utilizzato per produrle è il medesimo: si elettrofila il supporto polimerico sopra il quale viene depositato il biossido di titanio. La terza tipologia prevede la realizzazione della membrana e la

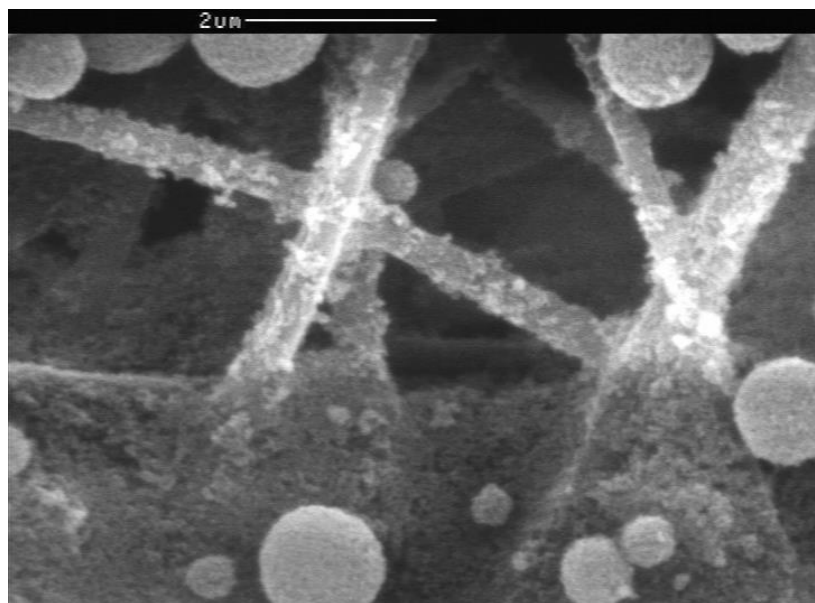
deposizione in serie prima di grafene e poi di  $\text{TiO}_2$ . Infine l'ultimo tipo è preparato effettuando lo spraying della sospensione grafene/ $\text{TiO}_2$  sulla superficie delle fibre.

## 4.2 Caratterizzazione delle membrane

Tutte le varie tipologie di membrane prodotte sono state sottoposte ad analisi al fine di caratterizzarle opportunamente. Per ogni tipo viene riportata sia un'immagine SEM rappresentativa del campione sia un diagramma risultate dall'analisi termogravimetrica di una membrana utilizzata per i test e di un'altra inutilizzata, confrontando così l'eventuale perdita di catalizzatore all'interno del reattore. Valutando infatti il peso residuo dopo l'analisi TGA si risale al peso di catalizzatore presente sul supporto polimerico. Come si vedrà i risultati sono sempre simili così che si possa concludere che si è ottenuta una buona adesione tra il biossido di titanio e le fibre.

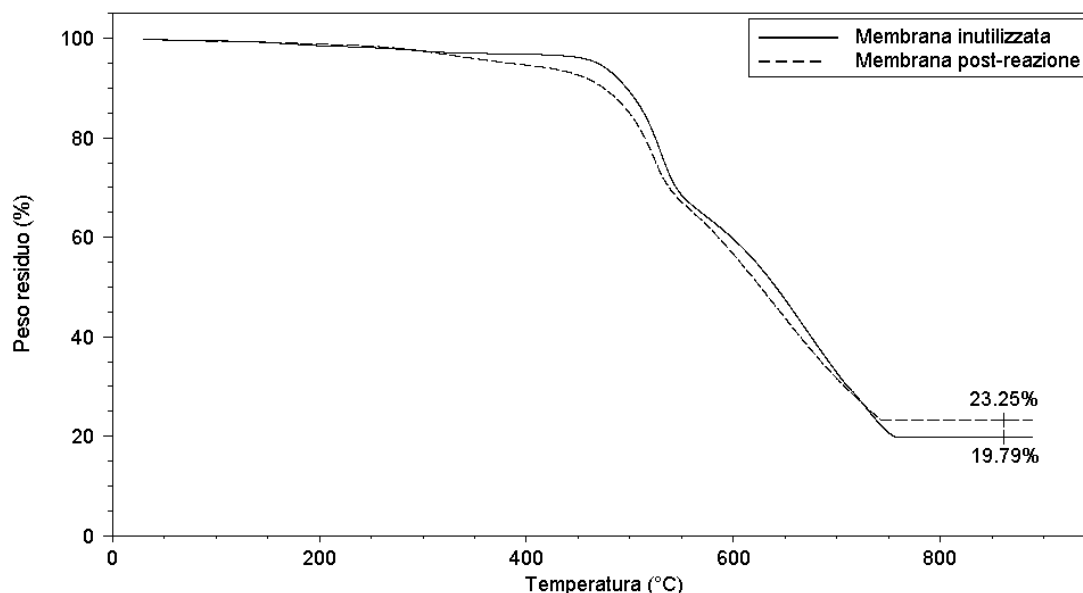
### 4.2.1 Membrane in PSU con $\text{TiO}_2$

La prima tipologia di membrane prevede la deposizione di biossido di titanio sulle fibre di PSU. Come si può vedere dalla Figura 4.9 la quantità minima di catalizzatore da deporre per ottenere un'adeguata attività fotocatalitica è tale da coprire le fibre e gli spazi tra di esse, oltre che alla superficie che forniscono. Tuttavia questo strato di  $\text{TiO}_2$  risulta essere poroso in modo da permettere ugualmente all'inquinante di raggiungere gli strati inferiori di catalizzatore. La particolare morfologia creata è conseguenza della dimensione dei pori interfibra e quindi indirettamente dei diametri ridotti delle fibre, il che giustifica la scelta di creare membrane nanostrutturate, sebbene la quantità di catalizzatore utilizzata sembrerebbe tale da non sfruttare l'elevata superficie specifica propria del *web* non tessuto.



**Figura 4.9** Analisi al SEM delle membrane in PSU con  $\text{TiO}_2$

In Figura 4.10 si può osservare il confronto tra due analisi TGA di membrane con biossido di titanio. Come si vedrà in seguito il peso residuo in questo caso è minore rispetto agli altri tipi di membrane poiché il peso del polimero depositato è molto maggiore. In termini di peso assoluto però la quantità di catalizzatore è confrontabile con gli altri casi.



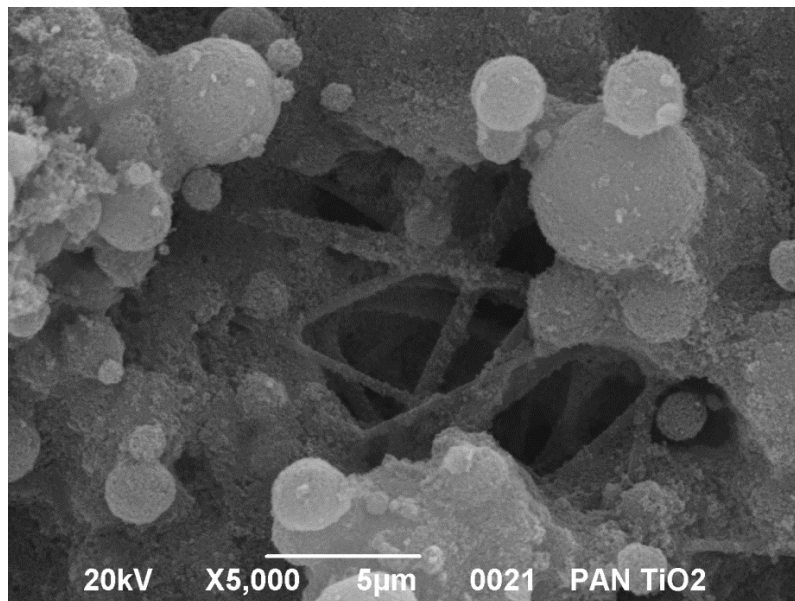
**Figura 4.10** Analisi termogravimetriche di due membrane in PSU con  $TiO_2$

Da analisi eseguite sulle membrane utilizzate si ricava che il peso medio di catalizzatore presente su di esse è 27.45 mg. Si considera quindi di lavorare con 137.25 mg totali di  $TiO_2$  e quindi  $0.00042 \text{ g/cm}^2$  essendo la superficie totale di 5 membrane pari a  $330 \text{ cm}^2$ .

#### 4.2.2 Membrane in PAN con $TiO_2$

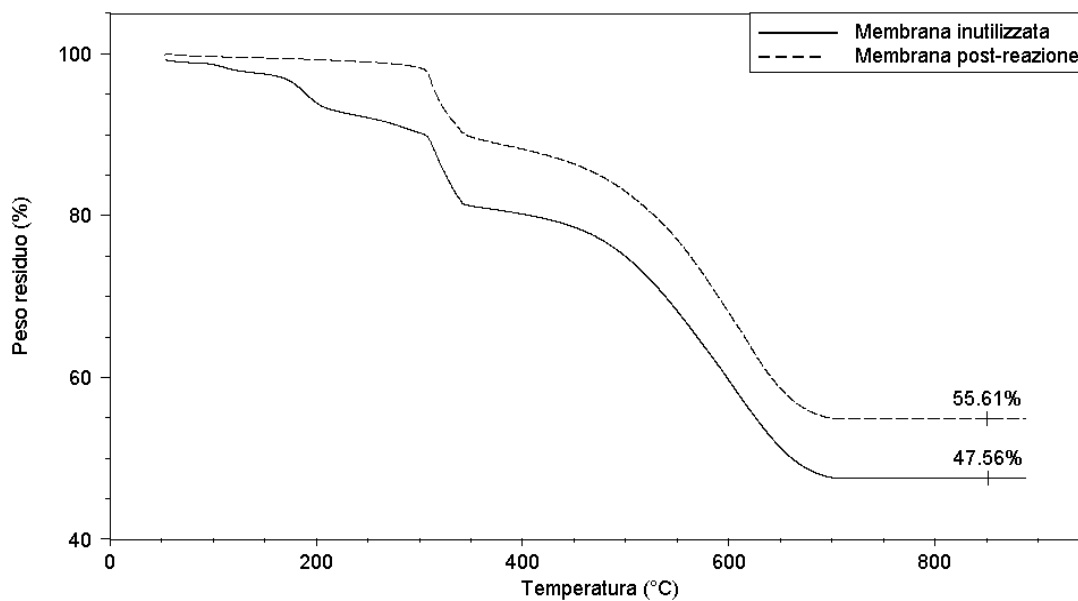
Anche queste membrane sono state prodotte depositando sulla superficie delle fibre il solo biossido di titanio con i parametri riportati in precedenza (§ 4.1.2.1).

Le osservazioni sulla quantità di catalizzatore sono del tutto uguali al tipo di membrana precedente, come si può notare dalla Figura 4.11.



**Figura 4.11** Analisi al SEM delle membrane in PAN con TiO<sub>2</sub>

In Figura 4.12 si riporta il diagramma termo-gravimetrico relativo a membrane con solo TiO<sub>2</sub> delle quali una è stata utilizzata nei test foto-ossidativi.



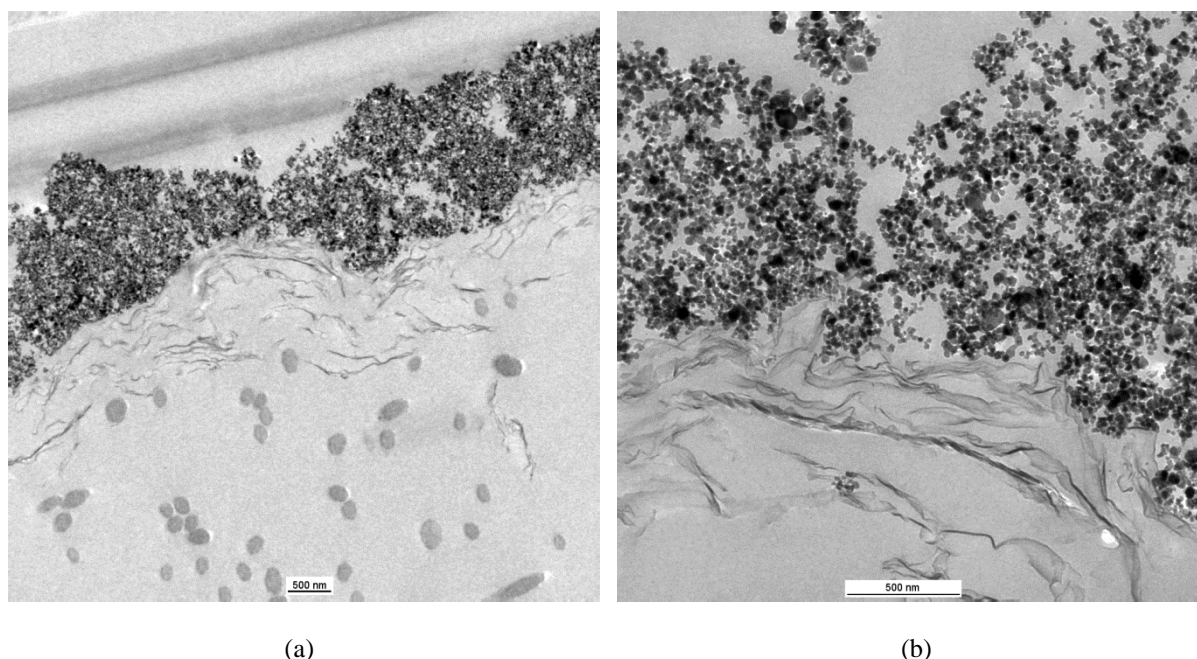
**Figura 4.12** Analisi termogravimetriche di due membrane in PAN con TiO<sub>2</sub>

Effettuando questo tipo di analisi per altre membrane utilizzate nel reattore si ricava che il peso medio di biossido di titanio su ciascuna membrana è di 39.75 mg; si può considerare quindi di lavorare con una quantità totale di TiO<sub>2</sub> pari a 198.75 mg che corrisponde a 0.0006 g/cm<sup>2</sup>.

#### 4.2.3 Membrane in PAN con grafene e TiO<sub>2</sub>

Il terzo tipo di membrane prodotte è realizzato come riportato nel paragrafo § 4.1.2.2.

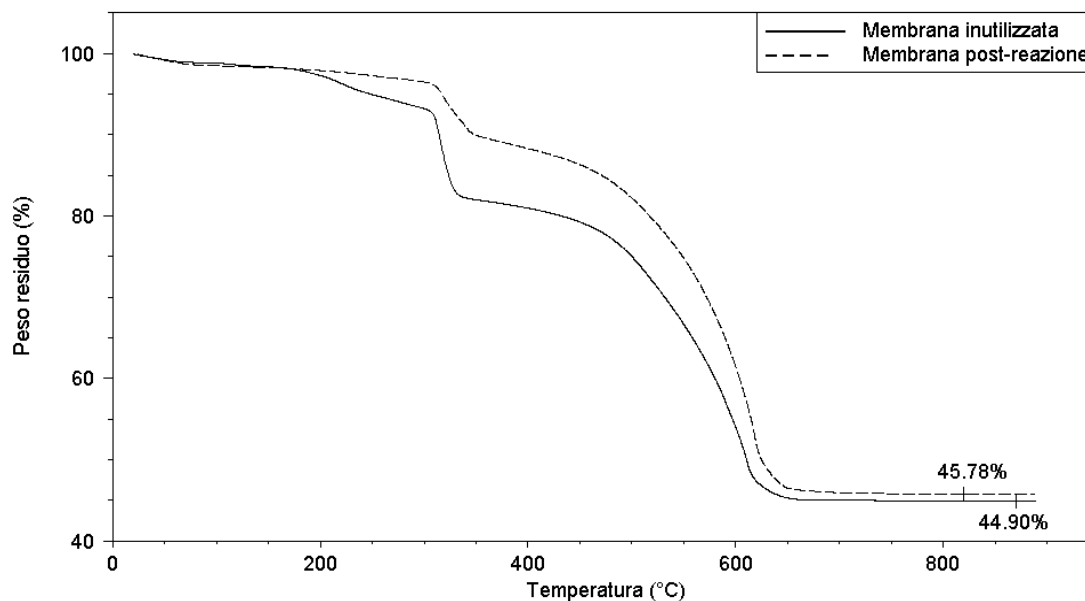
In Figura 4.13 viene mostrata una micrografia TEM; le immagini si riferiscono alla sezione trasversale della membrana e in Figura 4.13a è visibile come questa sia costituita: lo strato sottostante è formato dalle fibre viste in sezione (strutture circolari scure), immediatamente sopra si dispone il grafene sottoforma di *layer* (foglietti trasparenti) mentre l'ultimo strato è quello di biossido di titanio il quale va a ricoprire completamente la superficie. Dalla Figura 4.13b si può vedere un ingrandimento della membrana, il quale fa notare come il catalizzatore si disponga sulla superficie del grafene; è evidente inoltre come il  $\text{TiO}_2$  formi degli agglomerati e non sia completamente disperso. Questo è il limite principale del lavoro svolto, il fatto cioè che non si riesca a sfruttare appieno l'elevata superficie specifica fornita dalle fibre.



**Figura 4.13** Micrografia TEM di: (a) membrana con grafene e  $\text{TiO}_2$  (barra dimensionale pari a 500 nm); (b) particolare dello strato di biossido di titanio sovrapposto al grafene (barra dimensionale pari a 500 nm). Entrambe le immagini si riferiscono alla sezione trasversale

Si inserisce di seguito, in Figura 4.14, il diagramma relativo all'analisi TGA di questa tipologia di membrane.

Si nota come le percentuali di catalizzatore presenti sulle membrane risultino molto simili, confermando la buona adesione del  $\text{TiO}_2$  sul polimero nonostante la presenza di foglietti di grafene tra il catalizzatore e le fibre stesse.

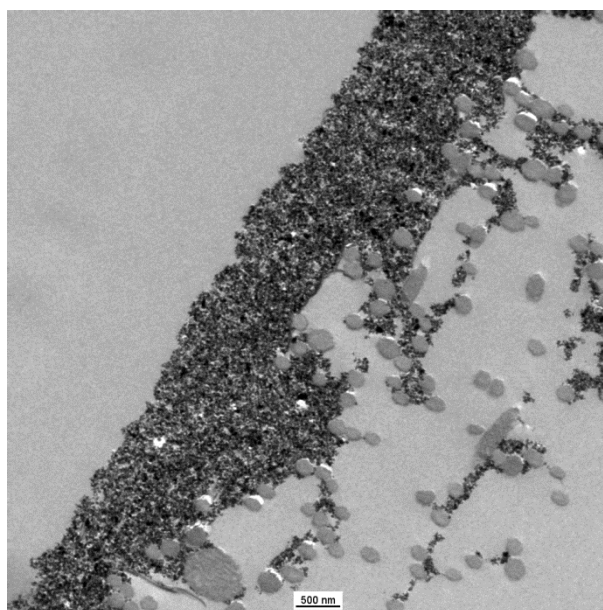


**Figura 4.14** Analisi termogravimetriche di due membrane con grafene e  $TiO_2$

In questo caso la media del peso di biossido di titanio presente su due membrane analizzate è di 24.7 mg risultando inferiore rispetto a quello presente su quelle precedenti. Questo denota una certa variabilità del peso di catalizzatore depositato, difetto intrinseco nella tecnica stessa dell'elettrospraying come si è potuto osservare anche in lavori di tesi precedenti (Folli, 2012; Querini, 2013). Nel reattore si può considerare di lavorare con un peso totale di  $TiO_2$  pari a 123.5 mg cioè  $0.00037 \text{ g/cm}^2$ .

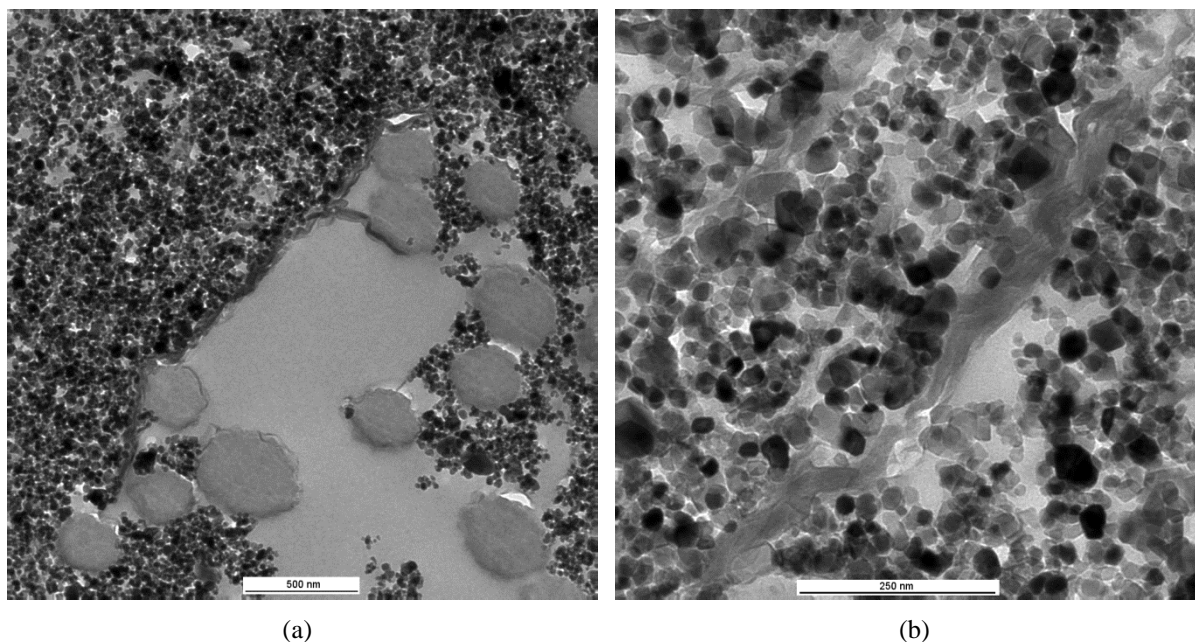
#### 4.2.4 Membrane in PAN con grafene/ $TiO_2$

L'ultimo tipo di membrana è prodotta come riportato nel paragrafo § 4.1.2.3.



**Figura 4.15** Micrografia TEM di una membrana con grafene/ $TiO_2$  (barra dimensionale pari a 500 nm). Questa si riferisce alla sezione trasversale del campione

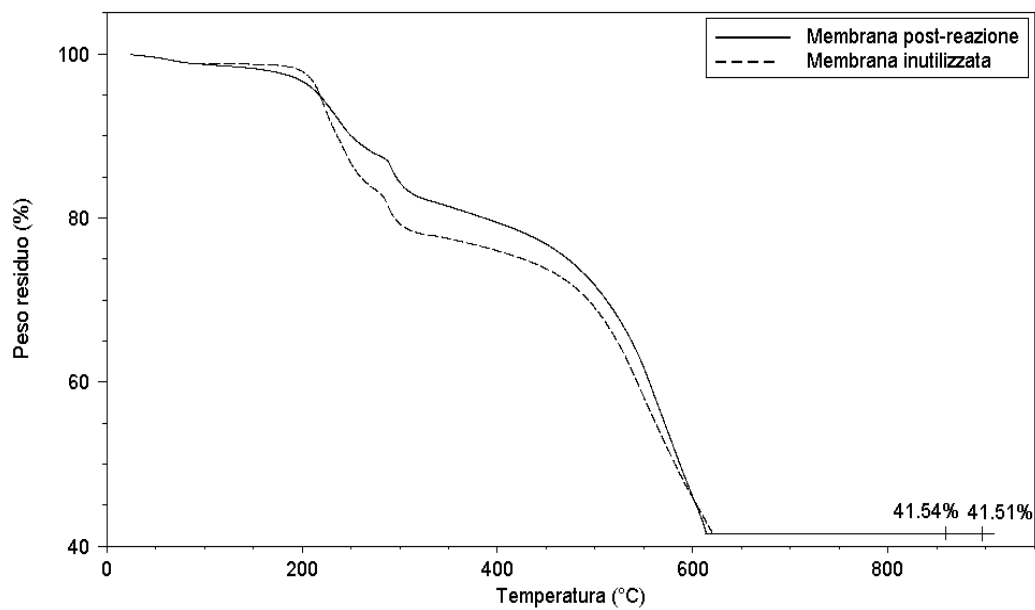
In Figura 4.15 si mostra una micrografia TEM di queste membrane riferita alla sezione trasversale. In questo caso si nota un maggiore impaccamento del catalizzatore (particelle scure in superficie) sulla superficie anche se una parte è penetrata negli spazi interfibra. Sono sempre visibili le sezioni delle fibre sottoforma di strutture circolari, ma in questo caso è meno evidente lo strato di grafene, essendo accoppiato direttamente con il biossido di titanio. Per poterlo meglio individuare si deve fare riferimento alla Figura 4.16.



**Figura 4.16** Micrografia TEM di: (a) membrana con grafene/TiO<sub>2</sub> (barra dimensionale pari a 500 nm); (b) particolare del catalizzatore dove si distinguono i fogli di grafene (barra dimensionale pari a 250 nm). Le immagini si riferiscono alla sezione trasversale

In Figura 4.16a si riesce a scorgere la presenza del grafene soprattutto nella parte centrale dell'immagine, immediatamente sotto lo spessore di catalizzatore. In Figura 4.16b viene anche riportato uno zoom della precedente immagine dove in particolare si possono vedere due strati di fogli di grafene posti tra le particelle di TiO<sub>2</sub>. La morfologia qui creata è diretta conseguenza della tecnica utilizzata per la deposizione, nella quale i due composti vengono posti sulle fibre già accoppiati. Questo fatto comporta che si venga a trovare grafene non solamente a contatto con le fibre ma anche tra le particelle di biossido di titanio.

In Figura 4.17 è riportato il termogramma relativo a due analisi. In questo caso il valore di residuo è quasi lo stesso a testimonianza sia della buona adesione del catalizzatore con la membrana, sia della maggior riproducibilità di deposizione quando si utilizza l'elettrospraying coassiale con aria; con questa tecnica si riesce infatti ad ottenere un getto più ristretto e a disperdere meno le particelle.



**Figura 4.17** Analisi termogravimetriche di due membrane in PAN con grafene/TiO<sub>2</sub>

Infine dalle analisi effettuate si è ricavato che il peso medio di biossido di titanio depositato è di 36.19 mg per membrana; si lavora quindi con una quantità totale di catalizzatore pari a 180.95 mg cioè 0.00055 g/cm<sup>2</sup>.



# Capitolo 5

## Degradazione fotocatalitica del metanolo

In quest'ultimo capitolo si illustrano le prove sperimentali che sono state effettuate al fine di valutare la degradazione del metanolo. Dopo una iniziale presentazione dell'impianto usato e dei metodi impiegati per la determinazione dell'abbattimento dell'inquinante organico, si riportano i dati ottenuti dalle reazioni di foto-ossidazione relativamente ai diversi tipi di membrane.

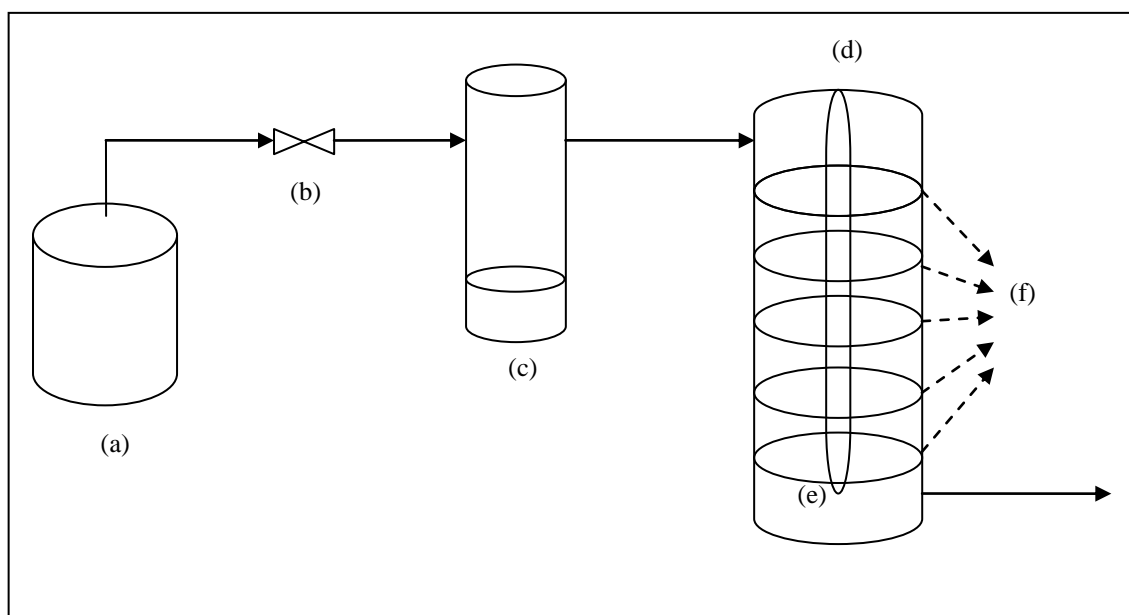
### 5.1 Introduzione ai test di attività fotocatalitica

Le membrane in PSU e PAN prodotte come descritto nel capitolo precedente (§ Capitolo 4) sono state testate in un reattore appositamente progettato in lavori precedenti per questo tipo di prove di degradazione di inquinanti organici volatili. In questa tesi in particolare si è scelto di valutare l'efficienza dei catalizzatori prodotti nei confronti del metanolo. Diversamente dai test sperimentali precedenti (Folli, 2012) oltre a membrane in poliacrilonitrile con  $\text{TiO}_2$  sono state utilizzate membrane con altri tipi di catalizzatori a base di biossido di titanio e grafene; inoltre è stata valutata l'attività di membrane a matrice diversa, in polisulfone. Tutte le prove effettuate sono state condotte in discontinuo in modo da poter meglio misurare l'efficienza di ciascun tipo di membrana foto-catalitica.

#### 5.1.1 Schema di impianto e reattore

Lo schema di impianto, come riportato in Figura 5.1, prevede una linea d'aria tecnica regolata tramite flussimetro digitale Bronkhorst che entra dall'alto di un contenitore cilindrico contenente l'inquinante; il metanolo è mantenuto alla temperatura di circa  $0^\circ\text{C}$  grazie ad un bagno di acqua e ghiaccio posto in un contenitore isolante. Si è scelto di lavorare a questa temperatura per evitare che l'aria si arricchisca di una frazione di metanolo elevata. Dopo essersi arricchito nel composto organico volatile in questo modo il flusso gassoso passa all'interno del reattore dove sono collocate le membrane e la lampada UV. Con il sistema concepito in questo modo la frazione di metanolo presente in aria sarà sempre minore rispetto alla frazione molare che si avrebbe all'equilibrio e ciò è dovuto alla diffusione molecolare dello stesso inquinante dall'interfaccia liquido-gas al flusso di gas che lo lambisce, la quale rappresenta una resistenza interna al trasporto. In Appendice 1 viene riportato il modello che può essere utilizzato per calcolare il flusso molare di composto organico dal liquido al gas. In definitiva la quantità di metanolo in aria dipende dalla tensione di vapore del suo liquido puro,

dal coefficiente di diffusione del metanolo stesso in aria e dalla distanza tra il livello del liquido e il punto in cui si può considerare che passi il flusso di gas.



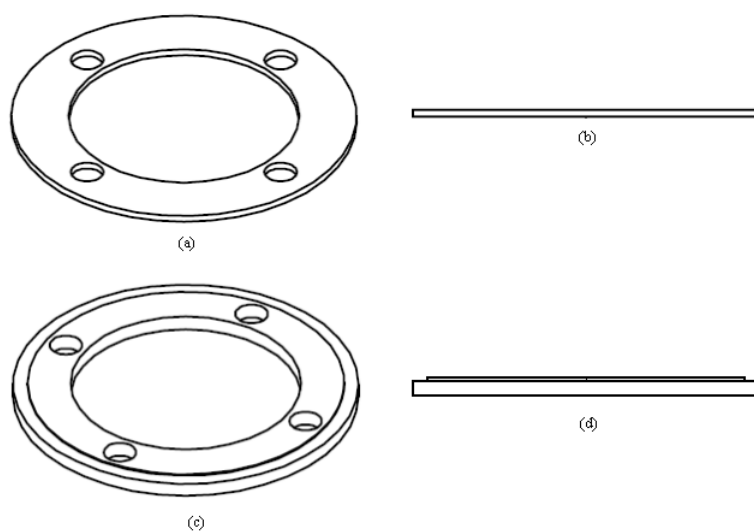
**Figura 5.1** Schema di impianto: (a) aria tecnica di bombola; (b) flussimetro digitale; (c) serbatoio VOC; (d) reattore; (e) lampada UV; (f) membrane foto-catalitiche

Il reattore utilizzato e riportato in Figura 5.2a è in vetro Pyrex ed è di forma cilindrica, con diametro interno di 10 cm ed altezza di 37 cm. Il suo volume utile, escludendo quindi l'ingombro dato dalla lampada, è di circa  $2780 \text{ cm}^3$ . Osservando la figura è possibile notare che il reattore è costituito da due parti completamente separabili l'una dall'altra e tenute unite grazie ad un morsetto. Nella parte inferiore viene inserito il castelletto su cui sono fissate le membrane, grazie all'utilizzo di appositi dischi accoppiati opportunamente, separati da una guarnizione e prodotti per questo scopo (Figura 5.3); questi sono caratterizzati da un foro centrale di diametro pari a 2.7 cm e quattro fori laterali con diametro di 1 cm. L'utilizzo del castelletto e dei dischi permette di scegliere il numero delle membrane da inserire e la distanza fra l'una e l'altra può essere variata a piacere. Alla parte superiore del reattore si aggancia, con l'uso di una ghiera, la lampada UV necessaria per l'attivazione del catalizzatore. Questa configurazione permette di inserire la lampada stessa in modo coassiale al reattore e in posizione centrale, minimizzando la distanza fra il catalizzatore e la sorgente della radiazione luminosa. Il flusso gassoso viene introdotto dalla sommità del reattore, per poi fuoriuscire alla base dello stesso attraversando tutte le membrane che sono state inserite; in questo modo vengono limitati i fenomeni di ristagno dei gas e si evita la formazione di cammini preferenziali. La tenuta dei gas è garantita mediante l'uso di una guarnizione interposta tra le due parti del reattore. Sia la zona di ingresso che quella di uscita sono fornite di un punto per effettuare i prelievi. È presente un terzo punto situato nel centro del reattore

(fra la terza e la quarta membrana) il quale risulta utile nella fase di reazione in discontinuo. Infine sono presenti due rubinetti, uno in ingresso e uno in uscita, che permettono di chiudere ermeticamente il reattore. Si mette in luce come sia necessario partire con i test sperimentali tenendo i rubinetti aperti in modo da procedere prima di tutto con la fase di condizionamento.



**Figura 5.2** (a) Reattore utilizzato per i test e (b) particolare del castelletto con le membrane inserite

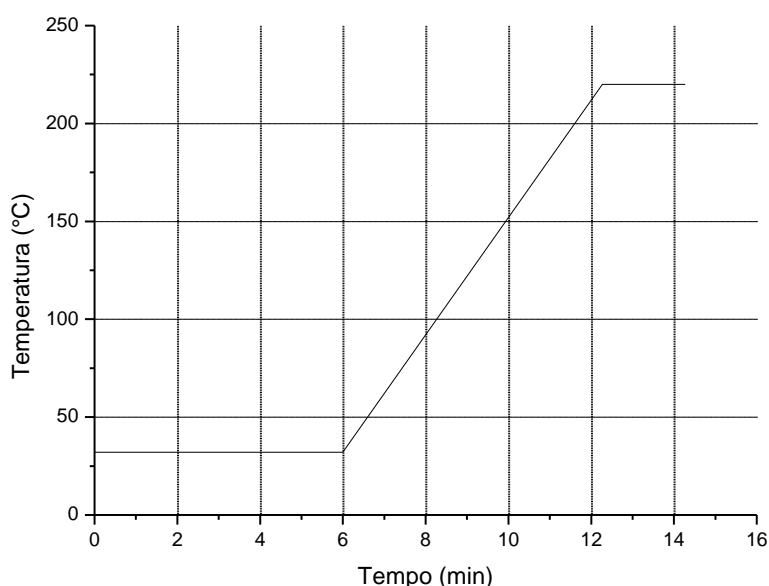


**Figura 5.3** Prospetto (a) dall'alto e (b) laterale della ghiera usata per il fissaggio delle membrane; prospetto (c) dall'alto e (d) laterale della ghiera usata come supporto. Quest'ultima è costituita da uno scanco, visualizzabile nel prospetto laterale, sui sono state disposte le membrane.

La lampada utilizzata è una UV-Stylo E16 prodotta dalla Light Progress. La sua potenza è di 16 W e la radiazione luminosa emessa ha una lunghezza d'onda pari a 254 nm, rientrando quindi nello spettro degli UV-C. Per aumentare la quantità di radiazione assorbita dal catalizzatore si è deciso di rivestire esternamente il reattore con fogli di alluminio.

### 5.1.2 Analisi al GC/MS

I prelievi effettuati al reattore vengono analizzati con la gascromatografia - spettrometria di massa. Lo strumento è programmato in modo da seguire il profilo di temperatura riportato in Figura 5.4: si esegue un'isoterma a 32 °C per 6 minuti dopo di che si raggiungono i 220 °C con un incremento di 30 °C/min; a questo punto si mantiene la temperatura raggiunta per 2 minuti.



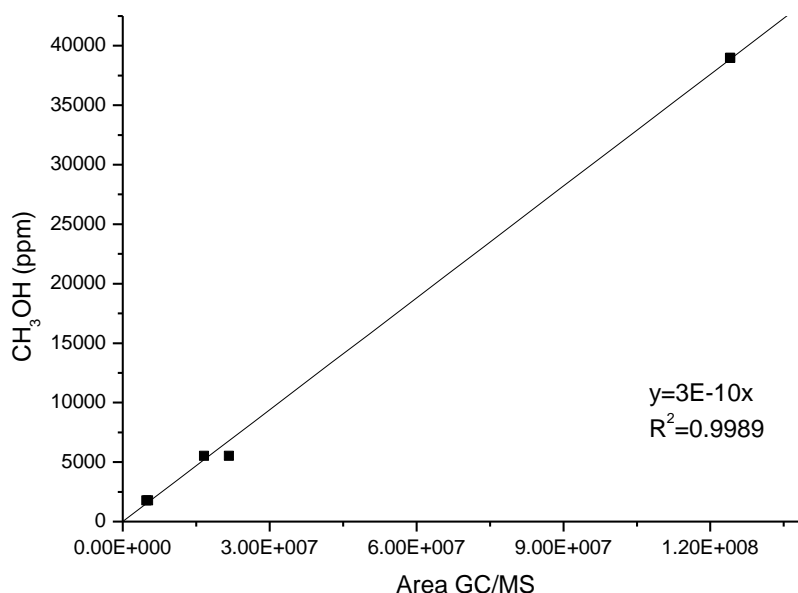
**Figura 5.4** Profilo di temperatura nel tempo impostato per le analisi al GC/MS

Il gascromatografo lavora con un rapporto di split pari a 1:55 (1 parte del campione immesso va in colonna, 55 vengono spurgate) il che permette di ottenere sia una buona separazione dei picchi sia un'area degli stessi sufficientemente grande da poter condurre delle analisi di tipo quantitativo. Il sistema di iniezione (§ 3.3.4) è costituito da un loop da 500 µl che permette di ottenere iniezioni sempre uguali in termine di volume iniettato per cui si riescono ad effettuare analisi quantitative senza l'utilizzo di uno standard interno di riferimento.

Poiché la concentrazione delle sostanze da rilevare è bassa è necessario amplificare il loro segnale al fine di ridurre l'incertezza sulle misure. Per fare questo le analisi sono state condotte in modalità SIR a quattro canali, scegliendo i frammenti tipici dei composti di interesse. In particolare si sono scelti il 29 e 31 che appartengono al metanolo ed il 44 che è caratteristico dell'anidride carbonica. Il frammento 29 è presente sia nella rottura della

molecola di metanolo che in quella della formaldeide che il quella del formiato di metile. Per poter distinguere questi composti quindi è stato necessario aggiungere il frammento 60 che in questo caso identifica inequivocabilmente il formiato di metile. Per quanto riguarda la formaldeide non ci sono problemi per la sua determinazione perché con la programmata di temperatura utilizzata ha un tempo di ritenzione inferiore al metanolo e al formiato di metile, così che il suo picco non risulti mai sovrapposto agli altri due.

Per un'analisi di tipo quantitativo è stato necessario effettuare una retta di taratura per il metanolo in modo tale da riuscire a determinare sia la sua concentrazione iniziale sia la sua diminuzione in termine di numero di moli reagite. In Figura 5.5 si illustra la retta di taratura ricavata per il gascromatografo.



**Figura 5.5** Retta di taratura del GC/MS per il metanolo

La retta è stata costruita misurando l'area del picco relativo al metanolo di sei campioni gassosi in equilibrio con il liquido puro conservati a tre temperature diverse. Nota la temperatura è infatti possibile risalire alla corrispondente concentrazione di metanolo all'equilibrio e associare a quest'ultima il 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:

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

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),  $\gamma_i$  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  $\gamma_i$  pari a 1 e pertanto si ha che:

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

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

### 5.1.3 Elaborazione dei dati sperimentali

Come anticipato le prove sono state condotte in discontinuo e prima di procedere con la fase di reazione è stato necessario procedere con un condizionamento preliminare del reattore, al fine di uniformare la concentrazione di metanolo al suo interno. Nello specifico si è fatta fluire aria inquinata con il reattore aperto in ingresso e uscita ad una portata di 150 cm<sup>3</sup>/min per un totale di 150 min. A questo punto la concentrazione di metanolo all'interno del reattore è statisticamente omogenea come riportato in lavori di tesi precedenti (Folli, 2012). Il passo successivo è quello di chiudere i rubinetti, spegnere il flusso d'aria e accendere la lampada UV. Prima di quest'ultima operazione viene effettuato un prelievo dal centro in modo da identificare la concentrazione iniziale di inquinante al fine di poter calcolare la sua conversione nel corso del tempo. Sono stati eseguiti prelievi per un tempo totale di 5 ore (300 min) così da riuscire a costruire un profilo conversione dell'inquinante.

Di seguito si riporta la procedura impiegata per i calcoli con cui sono stati ricavati i risultati che saranno esposti nei paragrafi successivi e che è stata adottata per tutte le tipologie di membrane utilizzate.

#### 5.1.3.1 Calcolo delle frazioni molari di metanolo

Come prima cosa è stato necessario calcolare la frazione molare iniziale di metanolo dopo la chiusura dei rubinetti e immediatamente prima dell'accensione della lampada.

La concentrazione al tempo  $t=0$  s viene calcolata tramite la retta di taratura ricavata al paragrafo precedente (§ 5.1.2):

$$y_{MeOH,0} = 3 \cdot 10^{-10} * A_{MeOH,0} \quad (5.3)$$

dove  $y_{MeOH,0}$  è la frazione molare iniziale presente nel reattore, mentre  $A_{MeOH,0}$  è l'area del picco corrispondente al primo prelievo ( $t=0$  s) ricavata al GC/MS. Lo stesso procedimento è stato utilizzato per calcolare le frazioni molari a qualsiasi istante di tempo.

Il metodo qui riportato si è verificato valido considerando che si sono ricavati gli stessi risultati con il metodo riportato in Appendice 1. Le concentrazioni di metanolo iniziali risultano confrontabili nei due casi, dimostrando quindi che la retta di taratura ricavata

permette di ottenere risultati affidabili. Per il calcolo della frazione molare di inquinante secondo il modello di diffusione utilizzato si rimanda all'appendice (§ Appendice 1).

### 5.1.3.2 Determinazione della conversione del metanolo

Una volta determinate le frazioni molari ad ogni istante di tempo con il metodo descritto del paragrafo precedente (§ 5.1.3.1) è possibile procedere con il calcolo della conversione del metanolo al fine di valutare quanto ne sia stato degradato. La conversione risulta:

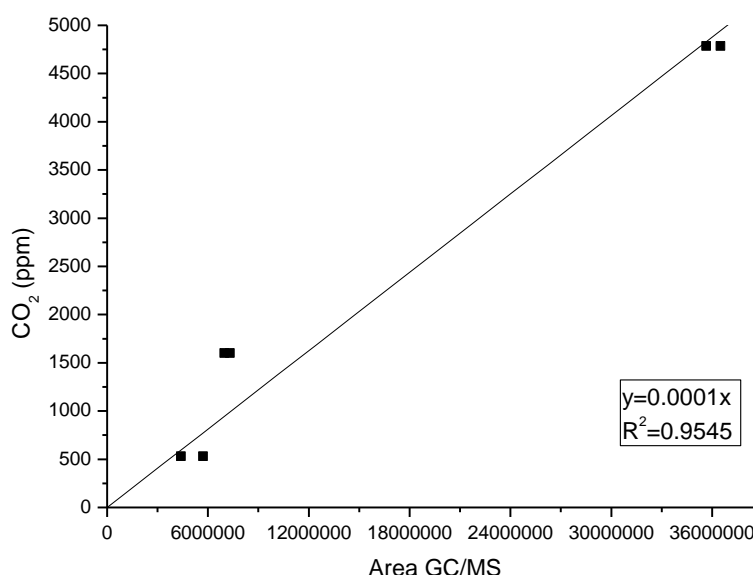
$$X = \frac{y_{MeOH,0} - y_{MeOH,i}}{y_{MeOH,0}}, \quad (5.4)$$

dove  $y_{MeOH,i}$  è la frazione molare di metanolo all'istante di tempo  $i$ .

Nei grafici dei paragrafi successivi non si usa direttamente la conversione ma viene riportato l'andamento di  $1-X$  in funzione del tempo.

### 5.1.3.3 Determinazione delle concentrazioni di CO<sub>2</sub>

Per seguire la totale conversione del metanolo ad anidride carbonica è stato necessario effettuare una retta di taratura anche per quest'ultimo composto, in modo da valutare la sua effettiva quantità prodotta. Dalle analisi al GC/MS infatti sono state calcolate le aree corrispondenti all'anidride carbonica, grazie al frammento 44 che è il suo caratteristico. In Figura 5.6 si riporta la retta di taratura ricavata iniettando al gascromatografo campioni in fase di gas di miscele azoto-anidride carbonica a composizione nota; da questa è possibile calcolare le composizioni di CO<sub>2</sub> ad ogni analisi effettuata.



**Figura 5.6** Retta di taratura del GC/MS per l'anidride carbonica

Sono state effettuate sei iniezioni totali con campioni a tre concentrazioni diverse. Dall'interpolazione lineare dei dati sperimentali è stata ricavata la retta di taratura necessaria per passare dalle aree calcolate al gascromatografo ai ppm di CO<sub>2</sub>.

#### 5.1.3.4 Normalizzazione dei risultati per grammo di catalizzatore

Per confrontare i risultati ottenuti con i diversi tipi di membrane si rende necessario normalizzarli in base ai grammi di catalizzatore presenti in ciascuna prova.

La prima operazione consiste nel determinare le moli di metanolo iniziali e presenti a ciascun istante di tempo; si moltiplica quindi la frazione molare di inquinante al tempo desiderato per il numero totale di moli presenti all'interno del reattore. Si è considerato, date le basse concentrazioni in gioco e trattandosi solamente di un confronto, che le moli totali siano costanti per tutto il tempo di reazione.

Per il calcolo si ricorre alla legge dei gas perfetti:

$$n_{TOT} = \frac{PV}{RT} , \quad (5.5)$$

dove V è il volume del reattore (2780 cm<sup>3</sup>), R la costante universale dei gas (8.314 Jmol<sup>-1</sup>K) e T la temperatura in K. A questo proposito è stato misurato che la temperatura all'interno del reattore durante la reazione si mantiene ad un valore di circa 323.15 K (50 °C).

Una volta ricavate le moli iniziali e ad ogni istante di tempo è possibile calcolare le moli reagite ( $n_{reag,i}$ ):

$$n_{reag,i} = n_{MeOH,0} - n_{MeOH,i} , \quad (5.6)$$

dove  $n_{MeOH,0}$  sono le moli iniziali di metanolo e  $n_{MeOH,i}$  sono le moli all'istante di tempo  $i$  generico.

A questo punto si ottengono facilmente le moli reagite per grammo di catalizzatore ( $\check{n}_{reag,i}$ ):

$$\check{n}_{reag,i} = \frac{n_{reag,i}}{g_{cat}} , \quad (5.7)$$

dove  $g_{cat}$  sono i grammi di catalizzatore presenti su tutte le membrane. A questo proposito si rimanda al capitolo precedente (paragrafo § 4.2) per la determinazione delle quantità di biossido di titanio presenti in ciascuna prova.

#### **5.1.4 Test preliminari**

Prima di effettuare i test di degradazione con i vari tipi di membrane sono state eseguite delle prove per determinare se qualsiasi altro fattore diverso dal biossido di titanio (e grafene) produca una qualche degradazione del metanolo. Questi test fungono da "bianco" ed in particolare sono: test senza lampada UV e con membrane, test con lampada UV e senza

membrane. Si mette in luce tuttavia che lo scopo della tesi è quello di fornire un confronto dell'attività di catalizzatori a base grafene/TiO<sub>2</sub> e semplice TiO<sub>2</sub>: in questo modo, poiché le condizioni operative sono uguali in tutti i test, l'eventuale variazione di conversione del metanolo nelle prove con membrane dove sia presente il grafene è così attribuibile solamente alla sua presenza o interazione con il biossido di titanio. La reazione che avviene su membrane con solo TiO<sub>2</sub> va così a costituire di per se stessa un "bianco".

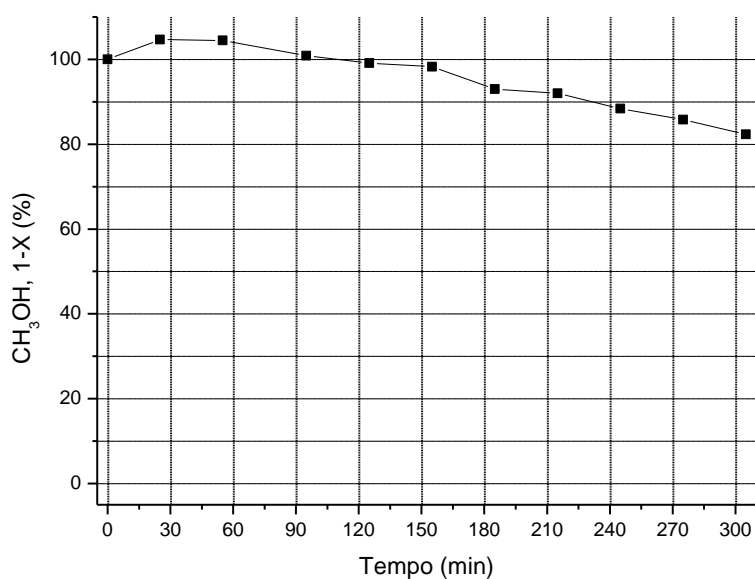
In aggiunta a ciò si riporta che suddetti test preliminari sono già stati svolti in lavori precedenti (Folli, 2012; Querini, 2013) ed hanno mostrato che nessun fattore citato comporta da solo una variazione di inquinante all'interno del reattore.

## 5.2 Risultati dei test di degradazione fotocatalitica del metanolo

In questo paragrafo si riportano i risultati ottenuti in tutte le prove di degradazione effettuate con le varie tipologie di membrane foto-catalitiche. Per ogni tipo di test viene illustrato l'andamento della conversione al variare del tempo e dei giorni di utilizzo delle membrane stesse. Per le membrane in PSU si presentano solamente i risultati del terzo giorno di impiego in quanto è l'unica prova significativa effettuata. Per quanto riguarda le membrane in PAN sono descritte le variazioni di metanolo nell'arco di tre giorni per quelle in biossido di titanio e in un periodo di quattro giorni per quelle con l'aggiunta di grafene.

### 5.2.1 Risultati delle membrane in PSU con TiO<sub>2</sub>

Queste membrane sono state prodotte depositando il solo biossido di titanio sulle fibre in polisulfone (§ 4.2.1).



**Figura 5.7** Andamento nel tempo della percentuale di metanolo residuo per la prova delle membrane in PSU con TiO<sub>2</sub>

In Figura 5.7 si riporta l'andamento del residuo di metanolo in funzione del tempo relativamente al terzo set di prova. Nei primi giorni infatti non si sono riscontrati risultati apprezzabili in termini di degradazione.

Come si può osservare dopo 300 minuti di reazione il metanolo residuo è circa l'82% del totale iniziale. In aggiunta a questo fatto si deve mettere in luce che le membrane utilizzate erano al terzo set di prova quando, come si vedrà con quelle in PAN, dovrebbero avere il rendimento migliore.

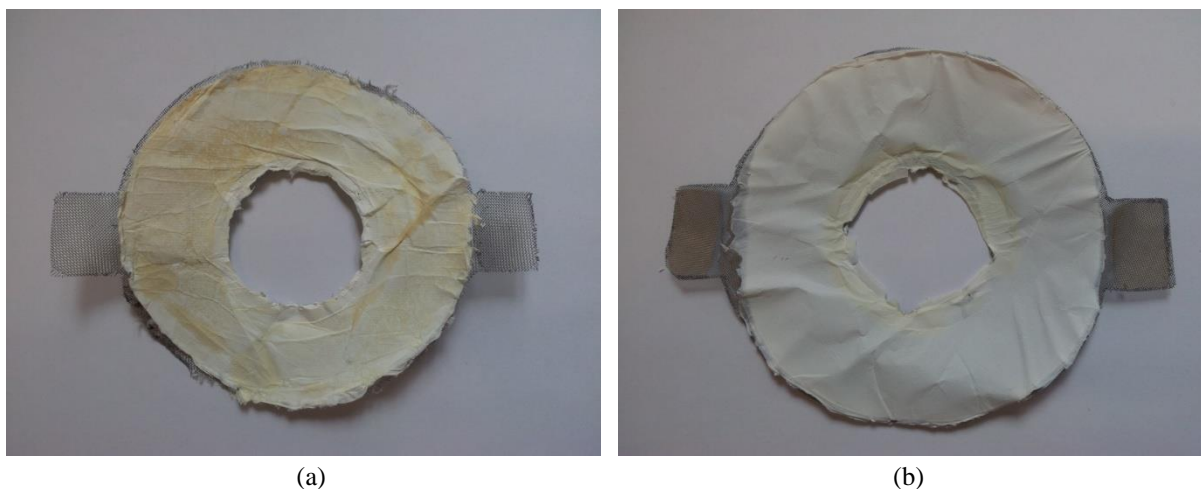
Dati i pessimi risultati ottenuti è stata condotta una ricerca che ha mostrato come in realtà il polisulfone, nonostante le ottime proprietà meccaniche e termiche, non risulti il tipo di polimero adatto per questo utilizzo poiché è caratterizzato da avere una resistenza molto bassa alla degradazione ai raggi UV. Come riportato da Van Krevelen *et al.* (2009), questo polimero soffre di un forte calo delle proprietà meccaniche e di un ingiallimento molto spinto se sottoposto a radiazione UV. In Rivaton *et al.* (1999) si illustra il presunto meccanismo di degradazione del polisulfone che viene qui riportato riassumendo i quattro eventi principali:

- l'assorbimento di radiazioni nello spettro della luce ultravioletta porta a fotolisi e foto-riduzione della parte difenil-solfonica della catena polimerica, con conseguente formazione di acidi benzensolfonici; questo è dovuto allo sfaldamento dei legami C-S. Altri prodotti di degradazione sono *crosslinked* polifenili i quali spiegano lo spostamento verso il rosso nello spettro di assorbimento del materiale sottoposto alla luce;
- la rottura del legame C-O tramite un processo foto-dissociativo porta alla formazione di molecole fluorescenti a basso peso molecolare come gruppi fenolici; nelle analisi all'IR si rilevano bande di assorbimento nella zona dei gruppi idrossilici a testimonianza della formazione di gruppi alcol. Tutto ciò è seguito da estrazione dalla catena di idrogeni e da riarrangiamento foto-Claisen di eteri aromatici;
- si è rilevata la presenza di SO<sub>2</sub> tra i prodotti di foto-degradazione e questo è importante perché si è mostrato che la velocità di degradazione dei polimeri aromatici aumenta in presenza di anidride solforosa;
- non è stato riscontrato metano tra i prodotti di degradazione mostrando come la parte del polimero derivante dal bisfenolo-A non ha influenza negativa nel processo fotolitico.

Infine è stato riscontrato che l'esposizione a lunghezze d'onda brevi (254 nm come nel caso del lavoro per questa tesi) porta al totale assorbimento della radiazione da parte dei gruppi cromofori aromatici.

Tenendo conto di tutto ciò si può concludere che la bassa conversione del metanolo è dovuta a tutte le reazioni che coinvolgono il polisulfone, le quali sono reazioni di foto-ossidazione

competitive nei confronti dell'inquinante stesso. Si riporta in Figura 5.8 il confronto tra due membrane in PSU e PAN utilizzate nei test di degradazione del metanolo.



**Figura 5.8** Membrane in (a) PSU e (b) PAN con  $TiO_2$  utilizzate nei test di degradazione del metanolo

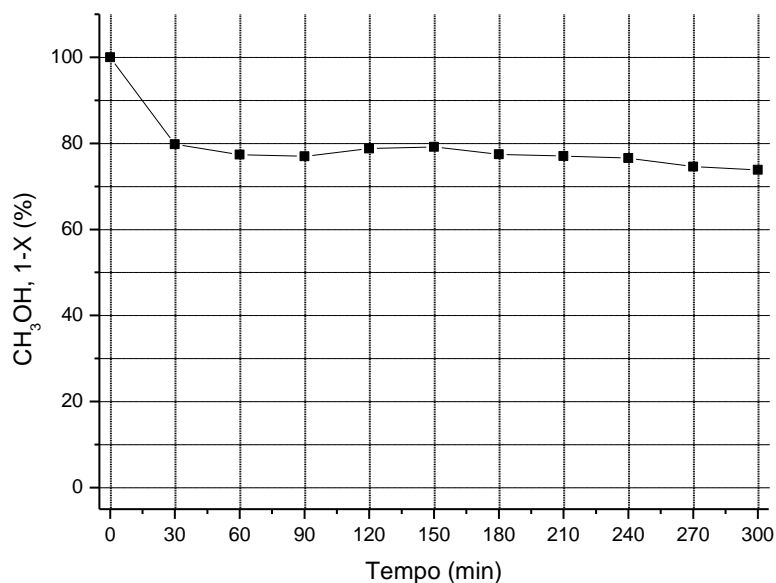
Come si può notare la membrana in PSU risulta molto più ingiallita rispetto a quella in PAN, confermando la scarsa resistenza di questo materiale alla radiazione UV. La seconda invece presenta solamente un leggero ingiallimento nella zona che è stata a più stretto contatto con la lampada UV.

### 5.2.2 Risultati delle membrane in PAN con $TiO_2$

Vengono qui presentati i risultati ottenuti nell'arco di tre giorni di utilizzo delle membrane in PAN con  $TiO_2$  (§ 4.2.2). Si ricorda che i test si sono svolti nell'arco di 5 ore al termine delle quale è stato aperto il rubinetto in uscita dal reattore per fare uscire tutti i prodotti di reazione ed eventualmente il metanolo residuo. Il giorno successivo alla prima prova si è aperto anche il rubinetto di entrata per procedere alla fase di condizionamento prima di quella di reazione. Queste operazioni sono state svolte ogni volta prima di ciascun set di reazione. Di seguito sono riportati gli andamenti dei ppm residui di metanolo e quelli di anidride carbonica. Si mette in luce inoltre che poiché non è stato possibile effettuare una retta di taratura per il formiato di metile dati i bassi valori rilevati al GC/MS, di quest'ultimo composto non vengono riportate delle curve di concentrazione ma viene di volta in volta descritta la sua presenza o meno nel corso della reazione.

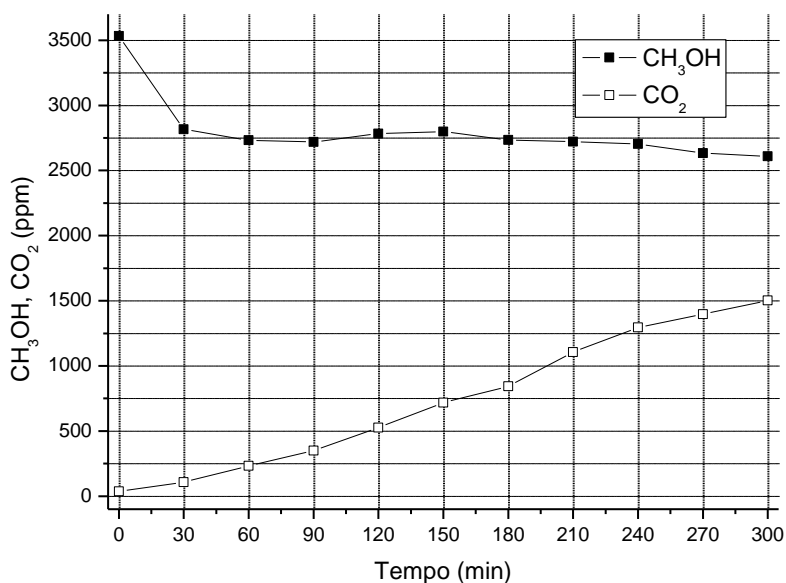
In Figura 5.9 si mostra l'andamento della percentuale di metanolo residuo nel corso del primo set di utilizzo delle membrane, partendo da una concentrazione iniziale di 3532 ppm.

La conversione si ferma ad un valore di circa il 26% dopo 300 minuti restando pressoché costante nell'arco della reazione a parte una diminuzione più consistente nei primi 30 minuti.



**Figura 5.9** Andamento nel tempo della percentuale di metanolo residuo per il primo set di utilizzo delle membrane in PAN con  $TiO_2$

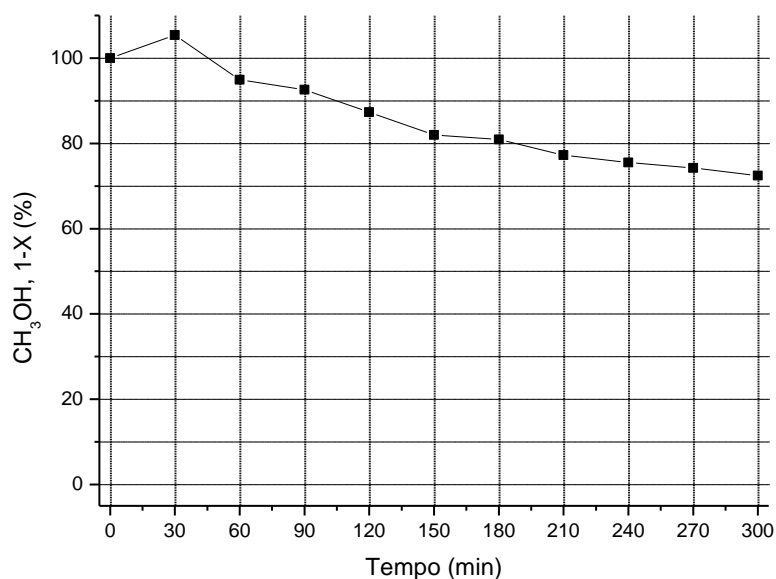
Di seguito, in Figura 5.10, si riporta la curva che mostra i ppm residui di metanolo nel tempo e quelli della  $CO_2$ . Si nota come la curva della concentrazione di inquinante sia chiaramente del tutto uguale a quella della figura precedente, mentre l'andamento dell'anidride carbonica durante la prova presenta un costante incremento a testimonianza del fatto che continuamente i composti interessati alla degradazione vengono ossidati completamente a  $CO_2$ .



**Figura 5.10** Confronto tra le concentrazioni di metanolo e anidride carbonica durante il primo set di utilizzo delle membrane in PAN con  $TiO_2$

Per quanto riguarda il formiato di metile si è visto che aumenta più consistentemente all'inizio della reazione mentre la sua quantità cresce in minor modo dopo circa metà prova. Poiché il valore massimo rilevato si ha alla fine delle 5 ore si può concludere che questo prodotto intermedio si stesse ancora formando, data anche l'elevata quantità di metanolo rimanente nel sistema.

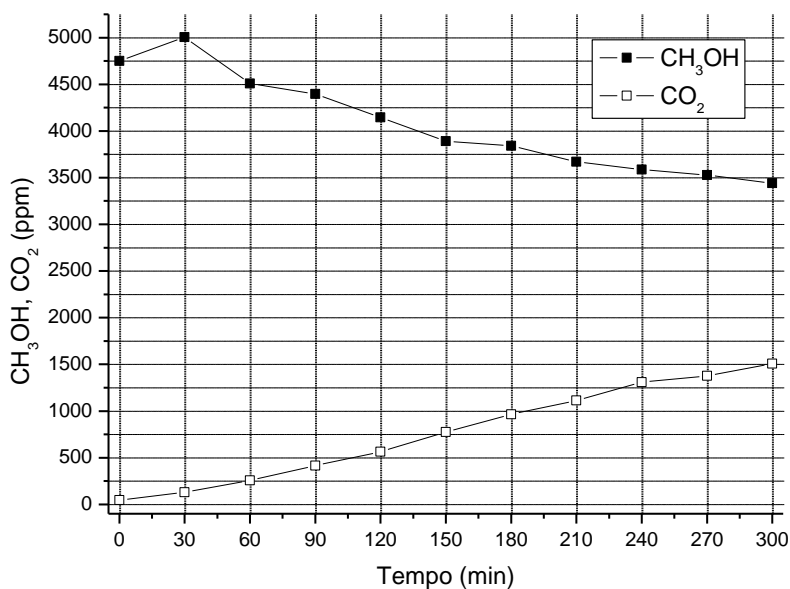
In Figura 5.11 si illustra l'andamento della concentrazione di metanolo per il secondo set di reazione dove la concentrazione iniziale dell'inquinante è di 4749 ppm.



**Figura 5.11** Andamento nel tempo della percentuale di metanolo residuo per il secondo set di utilizzo delle membrane in PAN con TiO<sub>2</sub>

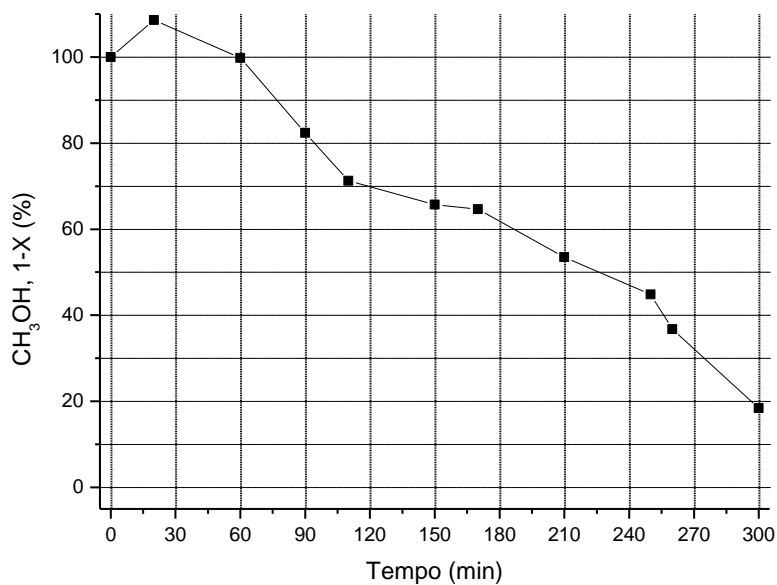
In questo caso all'inizio si ha un leggero aumento della quantità di metanolo presente nel reattore in fase gas in quanto è probabile che a causa del calore della lampada UV si liberi parte dell'inquinante adsorbito sulle membrane. La curva ha un andamento leggermente più pendente rispetto al primo set di prova ma la conversione finale si ferma ad un valore poco superiore e pari a circa il 28%.

Anche per questo test si fornisce il grafico (Figura 5.12) della variazione di concentrazione di metanolo e anidride carbonica corso della reazione. Come nel caso precedente la CO<sub>2</sub> cresce in modo costante durante le 5 ore ed arrivando ad un valore finale di circa 1500 ppm; si è riscontrato invece che il formiato di metile cresce rapidamente nella prima metà della prova per poi rimanere pressoché costante nei secondi 150 minuti. La concentrazione iniziale, come si farà notare anche nel set di reazione successivo, tende a modificarsi e a risultare meno elevata nei primi istanti della prova di abbattimento. Questo potrebbe indicare che l'intermedio di reazione considerato viene convertito velocemente ad anidride carbonica e che quindi non resta a lungo nel sistema di reazione.



**Figura 5.12** Confronto tra le concentrazioni di metanolo e anidride carbonica durante il secondo set di utilizzo delle membrane in PAN con TiO<sub>2</sub>

Il terzo set di reazione è quello che dà i migliori risultati dal punto di vista dell'abbattimento del metanolo come si vede dalla Figura 5.13 dove si parte con una quantità totale di metanolo pari a 5445 ppm.

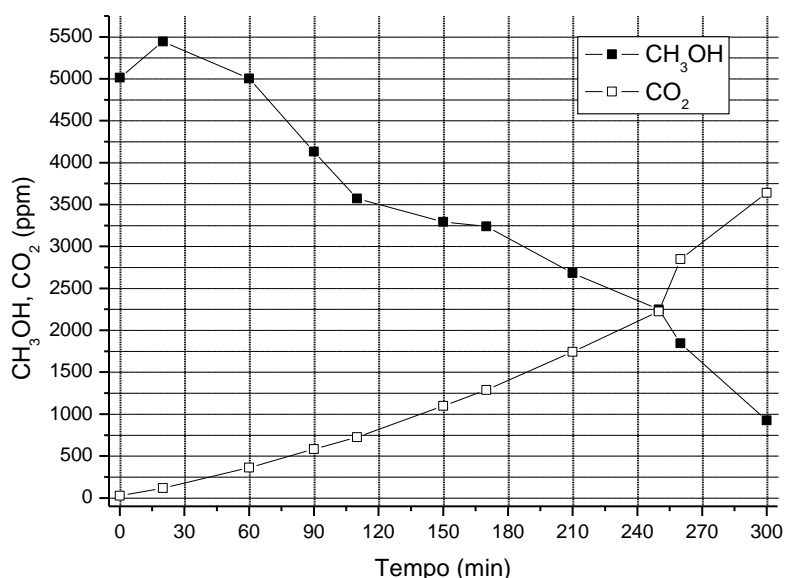


**Figura 5.13** Andamento nel tempo della percentuale di metanolo residuo per il terzo set di utilizzo delle membrane in PAN con TiO<sub>2</sub>

Si ripresenta anche in questo caso il leggero aumento iniziale della concentrazione dell'inquinante ma successivamente la curva ha un andamento più pendente fino ad arrivare

ad una conversione di circa l'82%. Questo dimostra come il biossido di titanio abbia bisogno di qualche giorno per raggiungere la sua completa attivazione e quindi ottenere il migliore abbattimento. Si sottolinea inoltre che l'area iniziale rilevata al GC/MS nei tre giorni è andata aumentando: questo significa che al di là della maggiore conversione si ha anche avuto la degradazione di un più grande numero di moli totali.

In Figura 5.14 si mostra la curva delle concentrazioni di metanolo e anidride carbonica relativamente all'ultimo set di analisi con questo tipo di membrane.



**Figura 5.14** Confronto tra le concentrazioni di metanolo e anidride carbonica durante il terzo set di utilizzo delle membrane in PAN con TiO<sub>2</sub>

In quest'ultimo caso e diversamente dai precedenti il formiato di metile resta ad un valore di concentrazione nullo per circa 110 minuti, crescendo leggermente negli istanti successivi e arrivando al valore massimo con gli ultimi tre prelievi. Il fatto che all'inizio non si abbia formazione dell'estere dell'acido formico potrebbe essere spiegato con la maggiore velocità di reazione iniziale la quale porta subito a conversione completa il metanolo, come si potrà notare in altri casi nelle prove successive. L'andamento della CO<sub>2</sub> è simile ai precedenti, a meno di un aumento più consistente con gli ultimi prelievi.

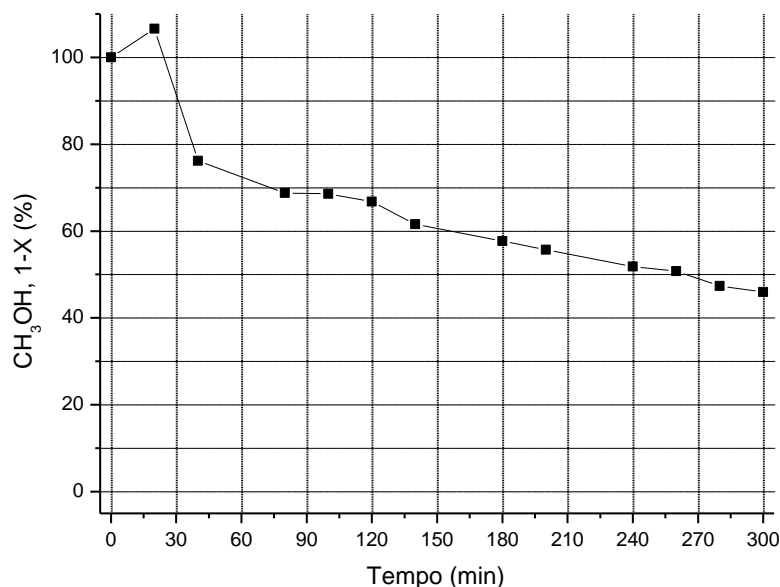
In conclusione l'attività foto-catalitica maggiore e di conseguenza la percentuale di degradazione più elevata si ha nell'ultimo dei tre giorni di test quando la conversione è aumentata notevolmente in confronto alle prove precedenti.

### 5.2.3 Risultati delle membrane in PAN con grafene e TiO<sub>2</sub>

In questo paragrafo vengono mostrati i risultati ottenuti nella degradazione del metanolo con l'utilizzo di membrane con il biossido di titanio depositato sul grafene (§ 4.2.3). A differenza

dei test precedenti in questo caso si sono effettuate prove per un totale di quattro giorni, sia per verifica dell'attività catalitica di questo nuovo catalizzatore sia per avere una visione più ampia dell'andamento della conversione nel corso dei giorni.

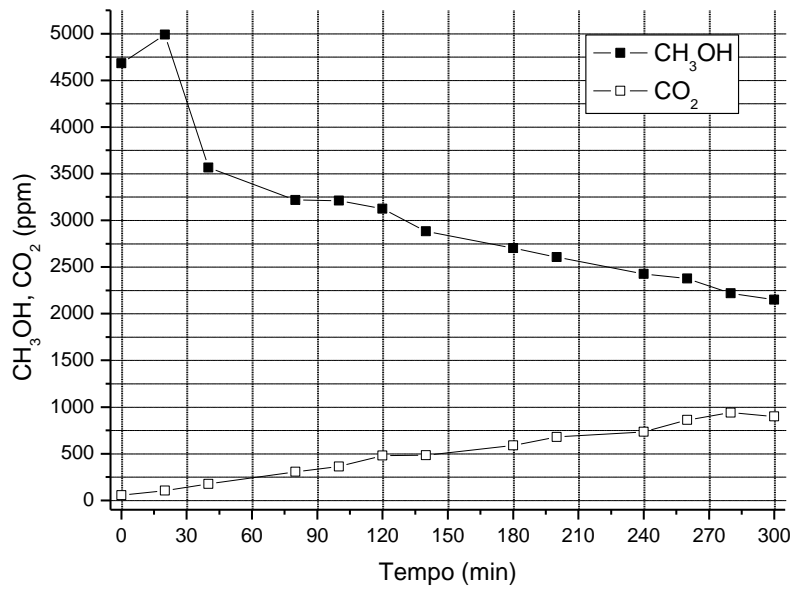
In Figura 5.15 è riportata la curva della percentuale di metanolo residuo in funzione del tempo relativamente al primo set di prova partendo da una concentrazione iniziale di 4681 ppm.



**Figura 5.15** Andamento nel tempo della percentuale di metanolo residuo per il primo set di utilizzo delle membrane in PAN con grafene e TiO<sub>2</sub>

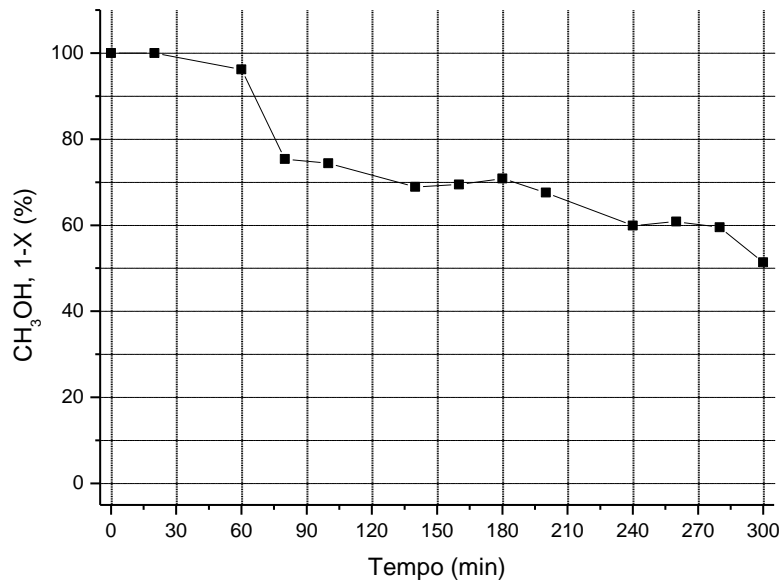
Si nota che come in altre prove al primo prelievo dopo l'accensione della lampada si ha un leggero aumento della concentrazione di metanolo ma questa cala sin dalle analisi successive. La curva assume poi un andamento che si avvicina a quello lineare per fermarsi ad una conversione finale del 54%. Quello ottenuto è un buon risultato se si tiene conto che al primo set di utilizzo delle membrane con solo biossido di titanio la variazione percentuale di metanolo si era fermata ad un valore che è circa la metà di quello di questo caso.

In Figura 5.16 si mostra l'andamento nel tempo della concentrazione di alcol metilico e anidride carbonica. Il valore di concentrazione iniziale dell'anidride non è mai zero a causa della sua presenza in aria nonostante la fase di condizionamento del reattore. Nonostante si sia degradato parecchio inquinante i ppm totali di CO<sub>2</sub> non raggiungono un valore elevato e questo può essere spiegato con una maggiore presenza di formiato di metile la quale aumenta sin dai primi istanti di reazione e mostrando un incremento simile a quello dell'anidride carbonica, non arrivando tuttavia a concentrazioni così significative.



**Figura 5.16** Confronto tra le concentrazioni di metanolo e anidride carbonica durante il primo set di utilizzo delle membrane in PAN con grafene e TiO<sub>2</sub>

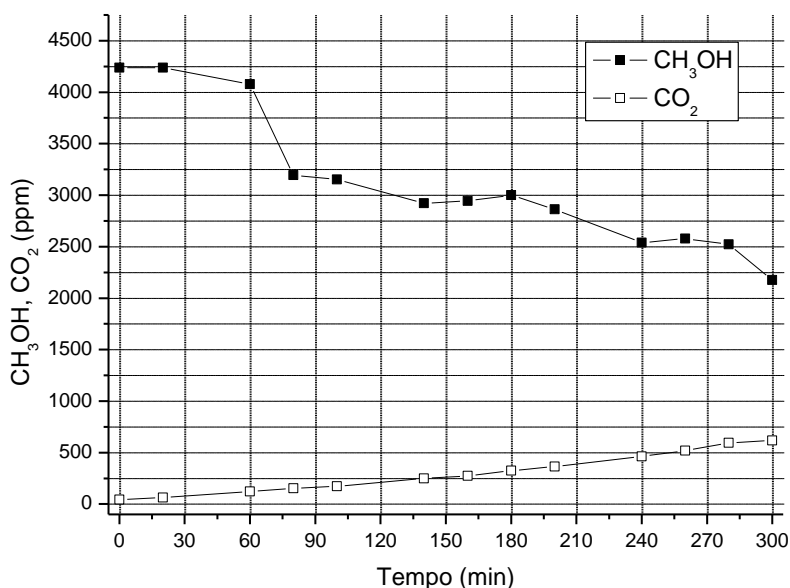
In Figura 5.17 si illustra il risultato ottenuto nel secondo set di reazione dove si parte con una quantità totale di metanolo pari a 4238 ppm. Come si vede non c'è il classico aumento iniziale ma la concentrazione di metanolo ha un calo meno brusco nei primi prelievi; la conversione aumenta tuttavia con le analisi successive per arrivare poi ad un valore finale di circa il 49%.



**Figura 5.17** Andamento nel tempo della percentuale di metanolo residuo per il secondo set di utilizzo delle membrane in PAN con grafene e TiO<sub>2</sub>

Come per la tipologia di membrane precedente l'attività catalitica non subisce grandi variazioni ma addirittura qui subisce una leggera diminuzione. I due valori ottenuti sono comunque confrontabili potendo concludere che l'abbattimento si mantiene pressoché costante.

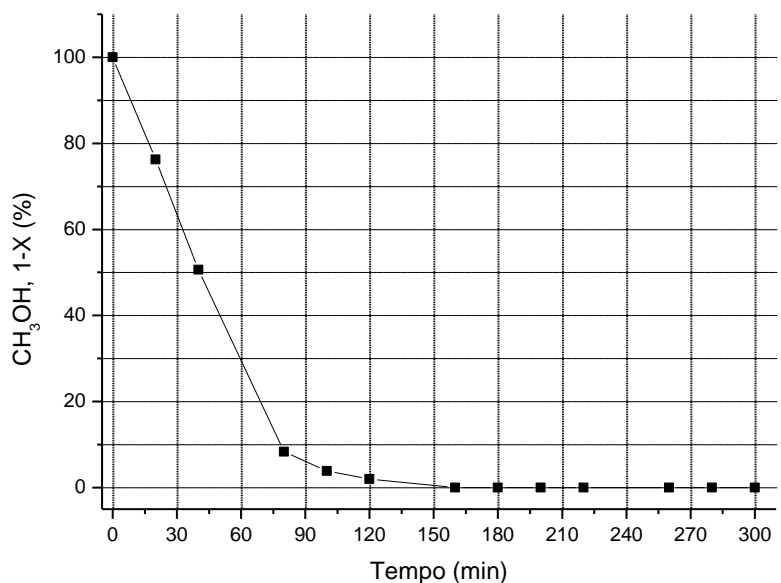
In Figura 5.18 si riporta anche per il secondo set di prova la variazione di concentrazione dei reagenti e dei prodotti principali.



**Figura 5.18** Confronto tra le concentrazioni di metanolo e anidride carbonica durante il secondo set di utilizzo delle membrane in PAN con grafene e TiO<sub>2</sub>

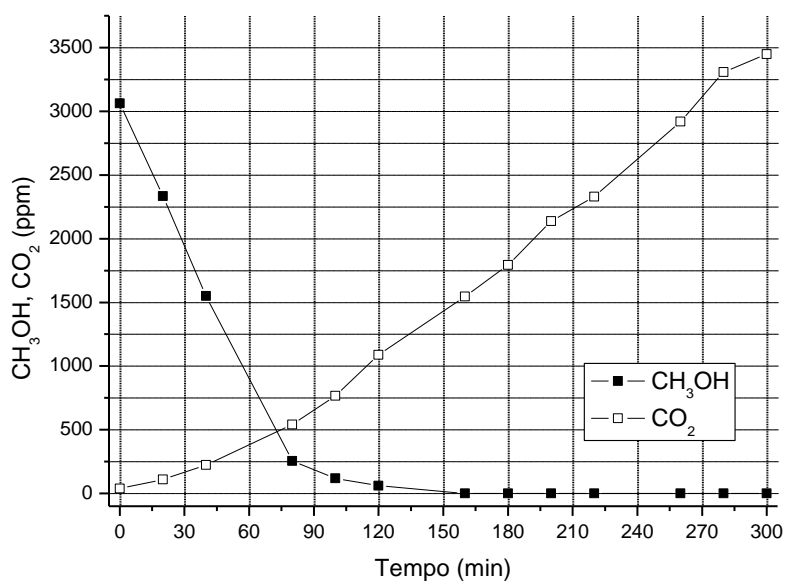
L'andamento della variazione di anidride carbonica è molto simile ai casi precedenti ma raggiunge un valore di ppm relativamente basso. Come già accaduto, inizialmente la concentrazione di metil formiato rimane a zero per poi subire un leggero aumento nella seconda parte della prova sperimentale.

In Figura 5.19 è mostrata la curva del residuo di metanolo nel tempo per la terza prova eseguita con le membrane qui prese in considerazione e concentrazione iniziale pari a 3062 ppm. Con questa prova si ha un notevole aumento dell'attività catalitica del biossido di titanio e si raggiunge infatti la conversione completa del metanolo dopo 160 minuti. Come si può osservare c'è una evidente variazione nella cinetica rispetto alle prove precedenti e già dopo 40 minuti circa si è raggiunto il 50% di abbattimento. Si mette in luce come la quantità totale di alcol metilico è bassa in relazione ad alcune prove precedenti; d'altro canto la velocità di reazione, che dovrebbe essere proporzionale alla concentrazione di reagente, è elevata sin dai primi istanti dimostrando che rispetto ai casi precedenti si ha un notevole miglioramento delle performance del catalizzatore.



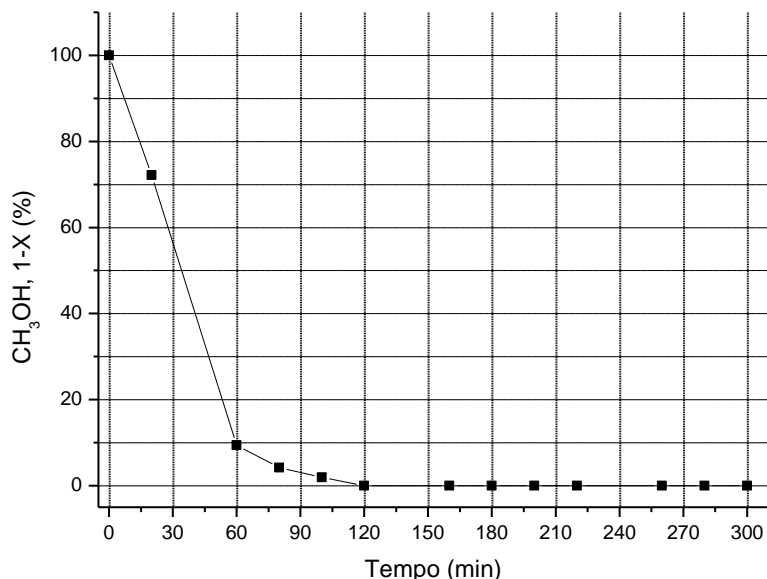
**Figura 5.19** Andamento nel tempo della percentuale di metanolo residuo per il terzo set di utilizzo delle membrane in PAN con grafene e TiO<sub>2</sub>

Come visibile in Figura 5.20 l'andamento della concentrazione di anidride carbonica è quello tipico riscontrato anche negli altri test ma qui si raggiungono valori notevolmente più elevati. Il formiato di metile non viene rilevato nelle analisi fino a circa 120 minuti di reazione, dopo di che si riscontra un aumento nei prelievi successivi; a questo punto rimane costante fino ai 300 min.



**Figura 5.20** Variazione percentuale nel tempo di anidride carbonica e formiato di metile per il terzo set di utilizzo delle membrane in PAN con grafene e TiO<sub>2</sub>

Infine in Figura 5.21 si mostra la curva del residuo di metanolo nel tempo per l'ulteriore set di reazione in cui sono state testate le membrane dove la quantità di inquinante iniziale è di 3123 ppm.



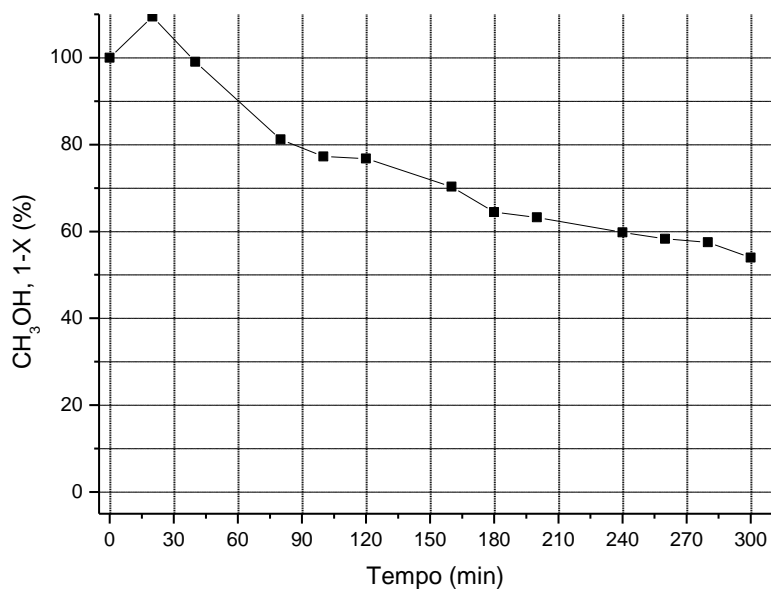
**Figura 5.21** Andamento nel tempo della percentuale di metanolo residuo per il quarto set di utilizzo delle membrane in PAN con grafene e TiO<sub>2</sub>

Con quest'ultima prova si conferma il cambiamento nella cinetica e si vede inoltre che c'è un ulteriore miglioramento nell'attività in quanto si raggiunge la totale conversione dopo appena 120 minuti. Questo incremento non è così significativo come nel caso del terzo set ma mette in luce ancora una volta come per ottenere una completa attivazione del catalizzatore siano necessari alcuni giorni reazione.

#### 5.2.4 Risultati delle membrane in PAN con grafene/TiO<sub>2</sub>

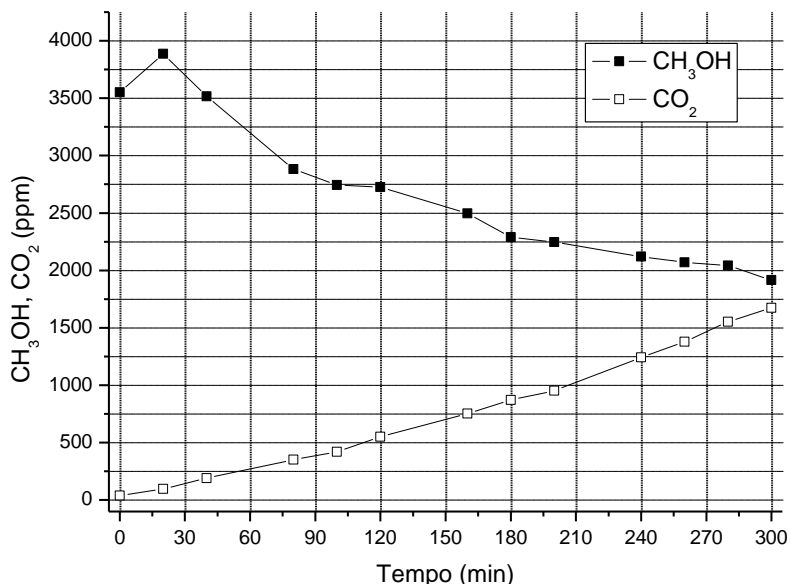
Le membrane utilizzate in queste prove sperimentali sono state realizzate deponendo la sospensione grafene/TiO<sub>2</sub> sulle fibre polimeriche (§ 4.2.4). Quest'ultima tipologia è stata testata per un totale di quattro giorni dove l'ultimo di questi è servito, come nel caso precedente, per verificare l'aumento di attività catalitica.

In Figura 5.22 si mostra la percentuale di metanolo residuo in funzione del tempo nel primo set di utilizzo delle membrane, partendo con una quantità di inquinante pari a 3550 ppm. La conversione finale raggiunge il valore del 46%, un risultato che è non di molto inferiore al caso in cui si sono utilizzate le membrane con grafene e TiO<sub>2</sub> sovrapposti. Qui si riscontra nuovamente l'iniziale aumento di metanolo seguito da una sua rapida diminuzione. L'andamento, dopo il secondo prelievo, è abbastanza lineare anche se si nota appena che la curva tende ad appiattirsi con il proseguire del tempo di reazione.



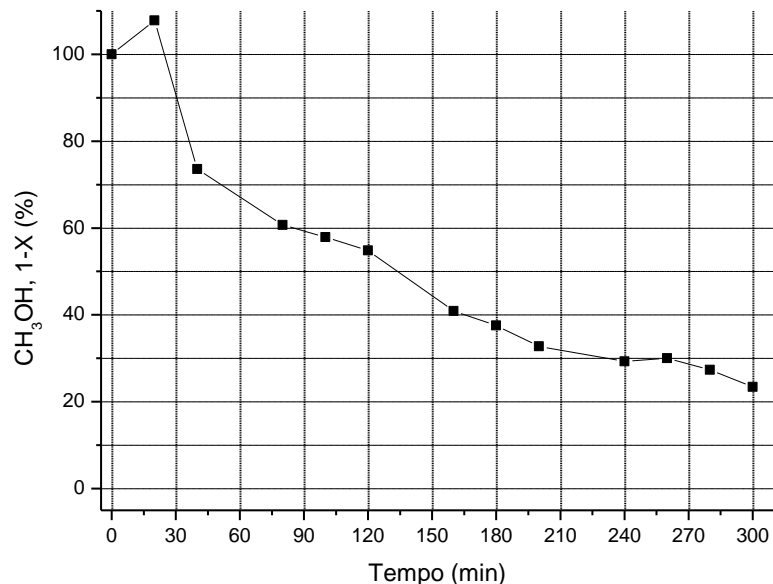
**Figura 5.22** Andamento nel tempo della percentuale di metanolo residuo per il primo set di utilizzo delle membrane in PAN con grafene/TiO<sub>2</sub>

In Figura 5.23 si riporta la variazione nel tempo dei ppm di metanolo e del principale prodotto di reazione. La curva dell’anidride carbonica è molto simile ai casi precedenti mentre si è notato che la concentrazione di metilformiato rimane a zero per più di metà prova per poi subire un rapido innalzamento.



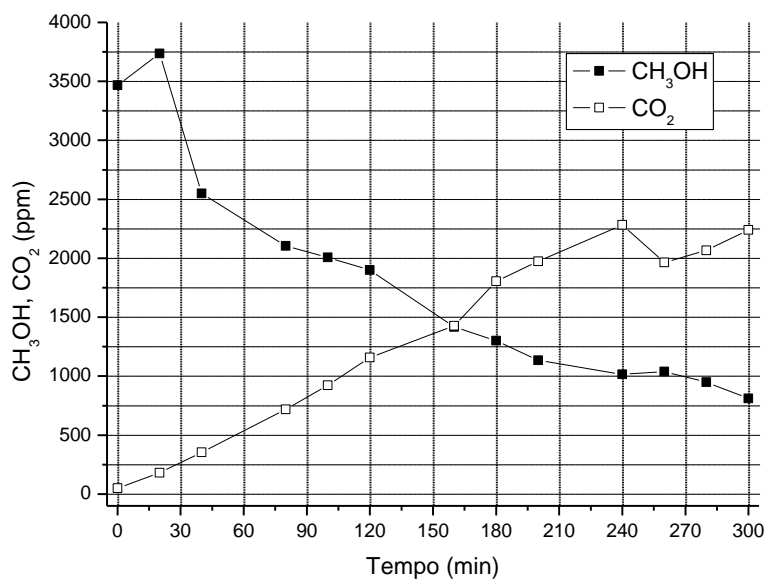
**Figura 5.23** Variazione percentuale nel tempo di anidride carbonica e formiato di metile per il primo set di utilizzo delle membrane in PAN con grafene/TiO<sub>2</sub>

Dalla Figura 5.24 si nota l'aumento di conversione che si verifica al secondo set di utilizzo delle membrane, quando si ha una concentrazione iniziale di metanolo di 3466 ppm.



**Figura 5.24** Andamento nel tempo della percentuale di metanolo residuo per il secondo set di utilizzo delle membrane in PAN con grafene/TiO<sub>2</sub>

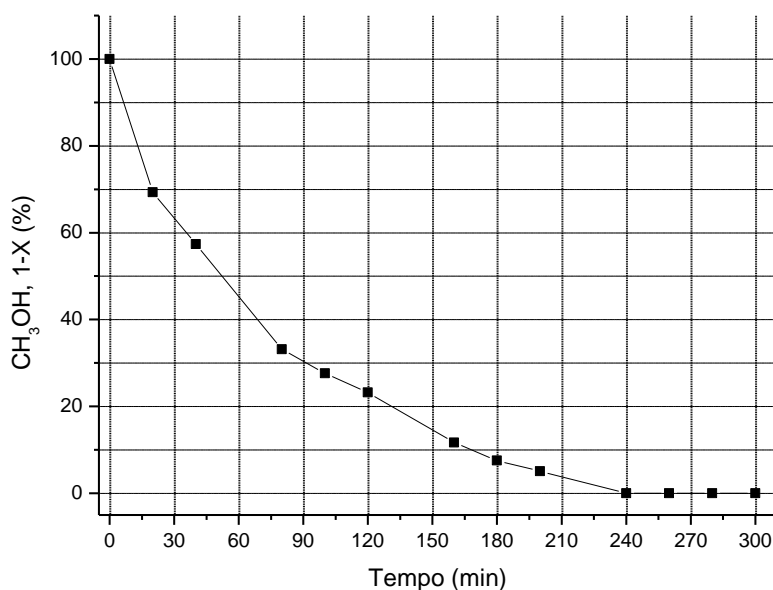
A differenza della tipologia precedente di membrane qui si ha un notevole aumento dell'attività fotocatalitica già dal secondo set di prova: l'abbattimento raggiunge infatti il valore di circa il 77%; inoltre la percentuale di inquinante degradato è maggiore già dopo la prima ora.



**Figura 5.25** Variazione percentuale nel tempo di anidride carbonica e formiato di metile per il secondo set di utilizzo delle membrane in PAN con grafene/TiO<sub>2</sub>

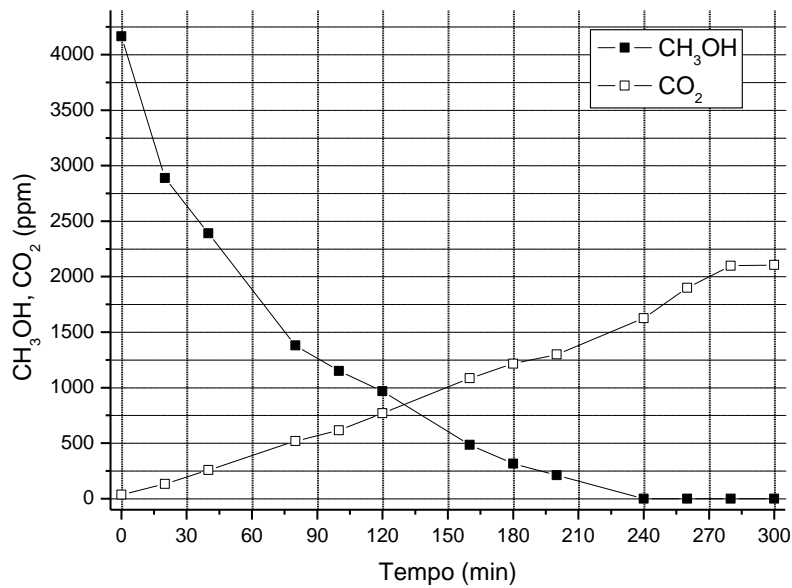
La Figura 5.25 mostra la variazione di concentrazione di metanolo e anidride carbonica per il secondo test di degradazione. In questo caso la curva della  $\text{CO}_2$  ha un andamento anomalo nei minuti finali rispetto alle curve solitamente riscontrate ma in generale si nota un aumento pseudo lineare. Per quanto riguarda il formiato di metile si è notata una certa variabilità nei dati della seconda metà della prova anche se nei minuti finali la concentrazione tende ad aumentare linearmente.

Dalla Figura 5.26 si può osservare l'andamento del metanolo residuo durante il terzo set di prova in cui la concentrazione iniziale è di 4166 ppm. La curva tende ad abbassarsi ulteriormente rispetto al test precedente, mostrando un'attività ancora più elevata nei primi istanti, portando la conversione al 50% già dopo circa 50 minuti; nella parte finale diventa più piatta essendo la velocità di reazione dipendente dalla quantità di metanolo e trovandosi in bassa concentrazione al quel punto della prova. Anche in questo caso, come con la tipologia precedente di membrane, si raggiunge la conversione completa al terzo set di prova, sebbene questo si verifichi dopo circa 240 minuti.



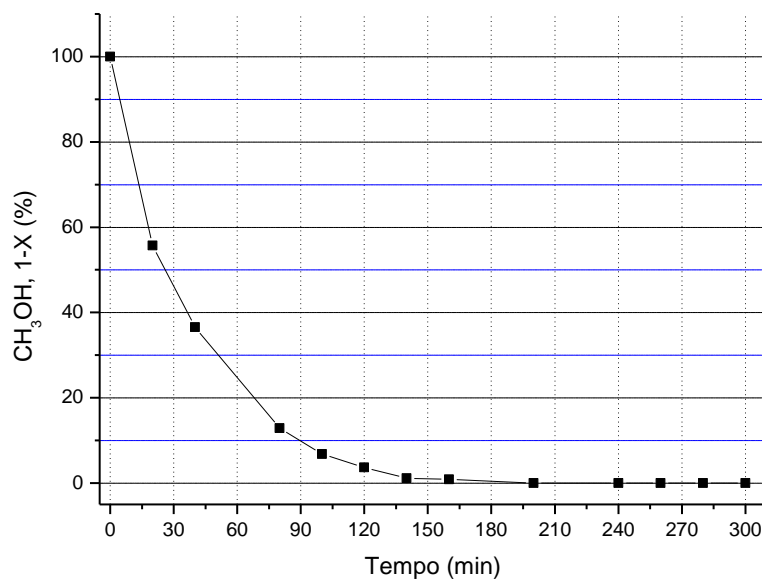
**Figura 5.26** Andamento nel tempo della percentuale di metanolo residuo per il terzo set di utilizzo delle membrane in PAN con grafene/ $\text{TiO}_2$

In Figura 5.27 si riporta l'andamento di alcol metilico e anidride carbonica relativamente a quest'ultimo test di degradazione. Diversamente dagli altri giorni di reazione con questo tipo di membrane si è rilevato un immediato aumento di formiato di metile, la cui concentrazione tende però a stabilizzarsi dopo circa 180 minuti. La curva della  $\text{CO}_2$  riprende il classico andamento riscontrato anche nei casi precedenti e si ferma ad un valore finale che è circa la metà di quello iniziale di metanolo. Questo fatto mette in evidenza che, sebbene l'inquinante sia stato completamente rimosso, non vi è ancora totale conversione a anidride carbonica ed acqua, rimanendo ancora presente qualche intermedio di reazione.



**Figura 5.27** Variazione percentuale nel tempo di anidride carbonica e formiato di metile per il terzo set di utilizzo delle membrane in PAN con grafene/TiO<sub>2</sub>

Infine in Figura 5.28 si fornisce il grafico del residuo di metanolo nel tempo anche per un ulteriore quarto set di utilizzo delle membrane dove la concentrazione iniziale di inquinante è di 4040 ppm. Qui si nota come l'aumento dell'attività catalitica sia ancora rilevante, raggiungendo infatti la conversione del 50% dopo quasi 30 minuti. La curva si sposta notevolmente verso il basso e la conversione totale del metanolo si ha dopo 200 minuti.



**Figura 5.28** Andamento nel tempo della percentuale di metanolo residuo per il quarto set di utilizzo delle membrane in PAN con grafene/TiO<sub>2</sub>

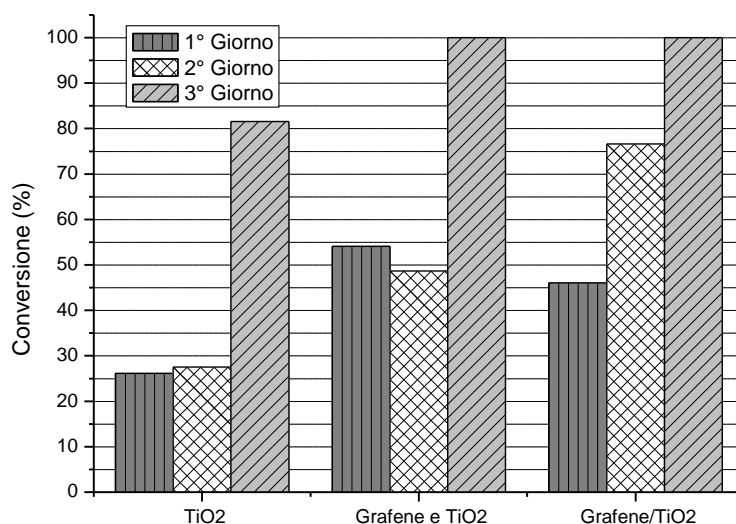
In conclusione l'attività catalitica di questo tipo di membrane subisce un progressivo e costante aumento nel corso dei giorni di utilizzo. È importante sottolineare come le concentrazioni iniziali del metanolo degli ultimi due giorni fossero circa il 17% maggiori rispetto a quelle dei primi due, implicando che, oltre ad un aumento della conversione, già nella prima parte delle prove si ha una degradazione di un maggior numero di moli di inquinante.

### 5.3 Confronto dei risultati ottenuti

In questo paragrafo si confrontano i risultati ottenuti con i diversi tipi di membrane fotocatalitiche utilizzate. Per effettuare ciò si paragonano sia le conversioni ottenute durante i giorni di reazione per ciascuna membrana sia la moli reagite per grammo di catalizzatore, calcolate come riportato in precedenza (§ 5.1.3.4). Quest'ultimo passaggio è necessario se si vogliono normalizzare i risultati su un base comune diversa dalla concentrazione iniziale (come avviene nel caso della conversione), quale può essere appunto la quantità di biossido di titanio presente sulle fibre.

Dato che le membrane in PSU si sono dimostrate parecchio inadatte a questo di applicazione e che i risultati dei test sperimentali non sono stati soddisfacenti, di seguito verranno considerati solo i casi in cui i catalizzatori siano depositi su PAN.

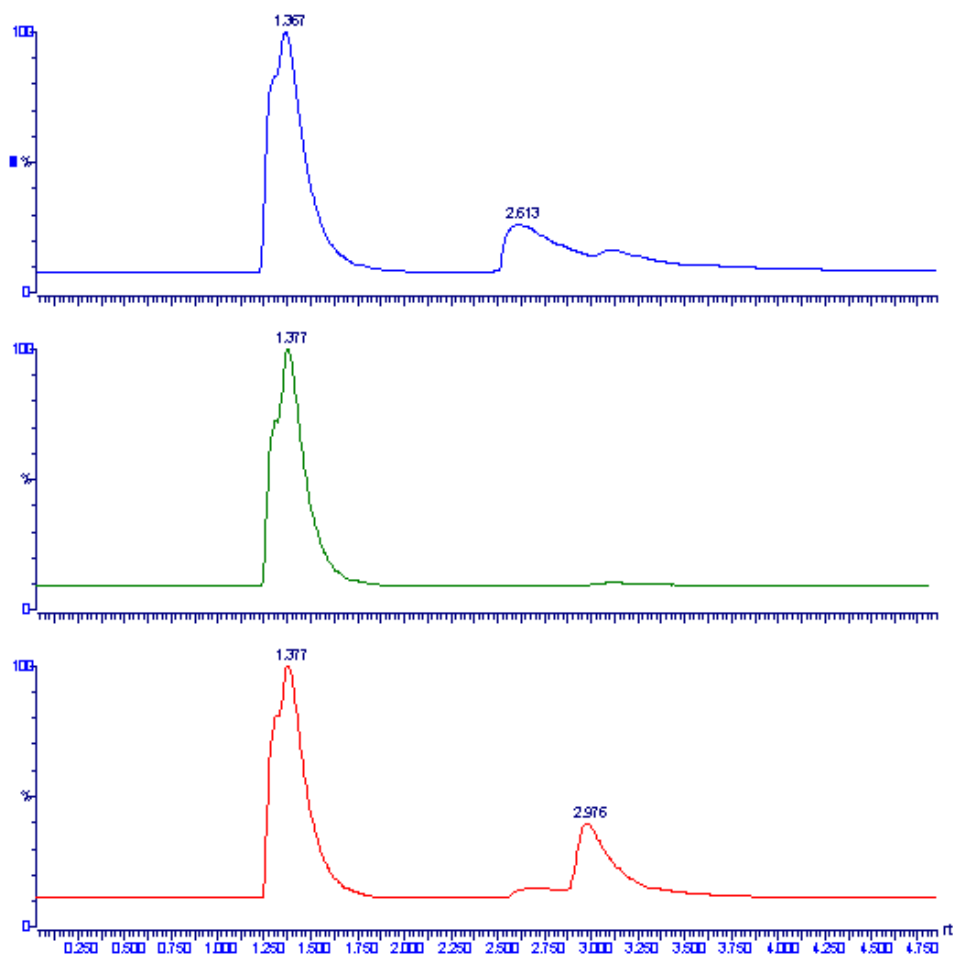
Nell'istogramma in Figura 5.29 si mostra l'andamento della conversione finale di metanolo sia nel corso dei giorni di utilizzo di ogni singola tipologia di membrana, sia con l'impiego di membrane diverse ma per tempi di reazione uguali.



**Figura 5.29** Confronto tra le conversioni ottenute nel corso dei giorni con le diverse tipologie di membrane

Si può notare come, per i primi due giorni, in tutti i casi non si riesca a degradare completamente il metanolo e solamente con il terzo set di reazione si ha un netto miglioramento dell'attività catalitica. Questo evidenzia il fatto che il biossido di titanio necessita di alcune ore di esposizione alla luce UV prima di attivarsi completamente. Un dato aggiuntivo da analizzare riguarda il diverso comportamento nel corso dei giorni delle membrane con grafene/TiO<sub>2</sub> rispetto alle altre due tipologie, in quanto le prime sono le uniche che mostrano un costante miglioramento dell'abbattimento dell'inquinante (questo si nota ancora meglio se si considerano i risultati dell'ulteriore test effettuato oltre il terzo set di prova, quando la conversione aumenta ulteriormente); soprattutto nel caso di solo TiO<sub>2</sub> ma anche con grafene e TiO<sub>2</sub> si nota che la conversione finale aumenta moltissimo nel passaggio tra la seconda e la terza prova.

Per quanto riguarda il primo utilizzo si nota che l'aggiunta di grafene comporta un apprezzabile aumento nella conversione dato che questa risulta circa il doppio del caso con solo biossido di titanio.

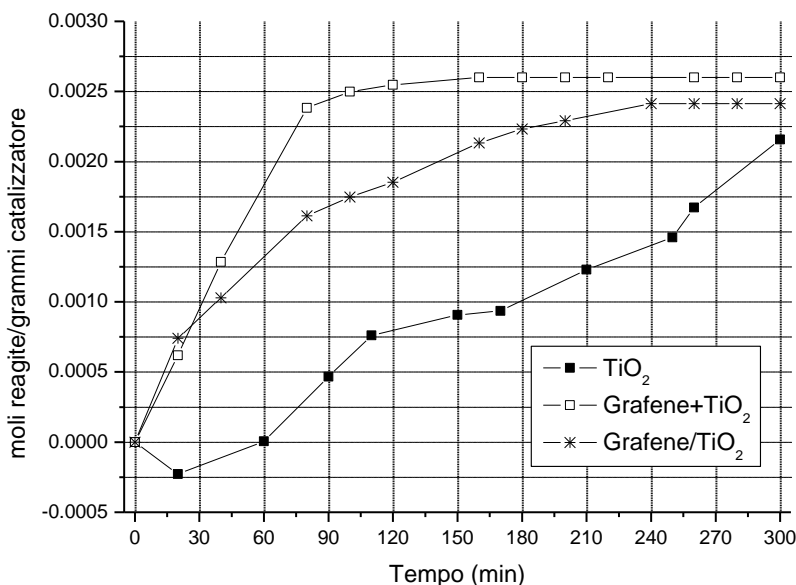


**Figura 5.30** Cromatogrammi dalle analisi eseguite dopo 160 minuti di reazione del terzo set di utilizzo di membrane in PAN con TiO<sub>2</sub> (sopra), grafene e TiO<sub>2</sub> (al centro), grafene/TiO<sub>2</sub> (sotto). La CO<sub>2</sub> ha tempo di ritenzione pari a 1.38 min, il metanolo di 2.62 min e il formiato di metile di 3.00 min

In Figura 5.30 si riportano in serie i cromatogrammi relativi al terzo set di utilizzo delle tre tipologie di membrane e dopo 160 min di reazione; questo confronto mette in evidenza la diversa situazione in cui ci si trova nei casi considerati dopo appena metà prova: nel caso con solo  $\text{TiO}_2$  si ha la presenza di una notevole concentrazione di inquinante e di formiato di metile, in quello con grafene e biossido di titanio il picco del metanolo è già scomparso mentre nel caso di grafene/ $\text{TiO}_2$  si nota che l'inquinante è quasi completamente degradato e l'estere è presente in grande quantità.

In tutti i casi si può osservare che il primo grande picco è in realtà la sovrapposizione dei picchi relativi all'aria e alla  $\text{CO}_2$ . Il picco al tempo di circa 2.6 minuti è quello corrispondente al metanolo mentre quello immediatamente successivo è del formiato di metile, il quale ha un tempo di ritenzione di quasi 3 minuti.

In Figura 5.31 vengono confrontati i risultati ottenuti con i tre tipi di membrana al terzo set di reazione, riportando l'andamento delle moli reagite su grammo di catalizzatore nel corso del tempo.

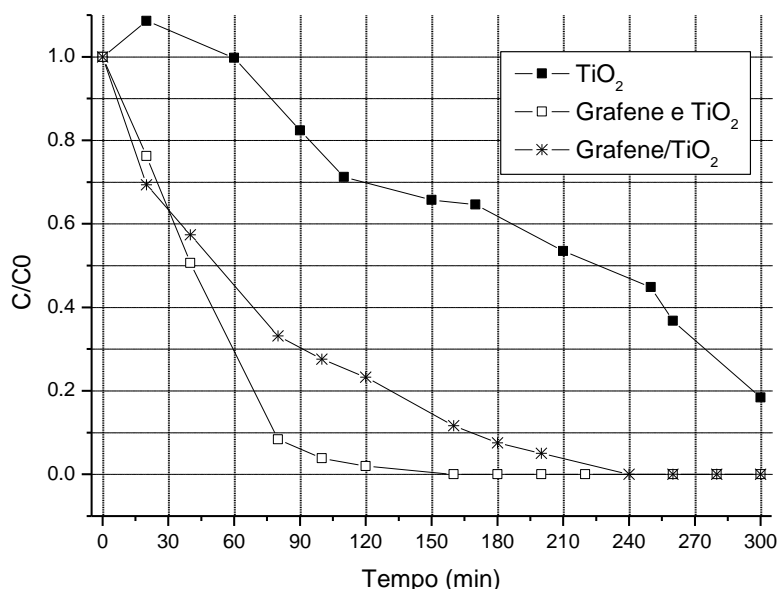


**Figura 5.31** Confronto delle moli reagite per grammo di catalizzatore al terzo set di reazione dei tre tipi di membrana

Come si può osservare le membrane con il grafene raggiungono un abbattimento completo poiché le curve hanno pendenza nulla dopo i 300 minuti, mentre quelle con solo  $\text{TiO}_2$  hanno una pendenza diversa da zero al termine della reazione il che corrisponde ad una conversione non totale; inoltre è possibile affermare che la migliore attività catalitica al terzo set di reazione è quella delle membrane con grafene e  $\text{TiO}_2$  sovrapposti, dato che degradano il maggior numero di moli di inquinante per grammo di catalizzatore. Confrontando i risultati

con questo metodo si giunge alle medesime conclusioni del caso in cui si confrontano solamente il tempo necessario per arrivare ad un totale abbattimento del metanolo.

Un'ulteriore analisi dei dati può essere effettuata dal grafico di Figura 5.32 dove vengono riportati contemporaneamente gli andamenti delle concentrazioni, normalizzate su quella iniziale, in funzione del tempo per le tre tipologie di membrane. Si verifica che l'inquinante non è presente alla fine della reazione nel caso delle membrane con grafene in quanto è stato completamente degradato, mentre rimane un residuo di metanolo nel caso delle membrane con solo  $\text{TiO}_2$ . In quest'ultimo caso inoltre si ha un leggero aumento della concentrazione al primo prelievo dopo l'inizio della reazione. Si può osservare inoltre che le velocità di reazione sono più elevate nel caso delle membrane con grafene, come si nota dalla pendenza delle curve.



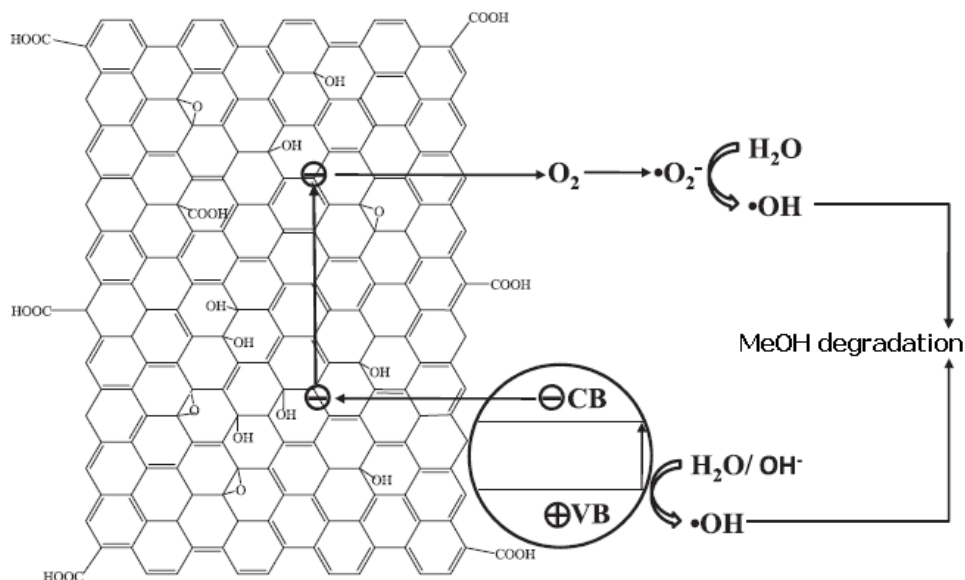
**Figura 5.32** Andamento delle concentrazioni normalizzate su quella iniziale in funzione del tempo al terzo set di reazione per i tre tipi di membrane

Dai confronti riportati si deduce quindi che la migliore tipologia di membrane prodotta risulta essere quella con matrice polimerica in PAN su cui sono depositi in serie grafene e  $\text{TiO}_2$ . Un interessante lavoro da compiere in futuro è quello di verificare l'effetto della variazione percentuale di grafene rispetto al biossido di titanio sulla conversione e sulla velocità di abbattimento dell'inquinante.

#### 5.4 Effetto del grafene sull'attività catalitica del $\text{TiO}_2$

Dai test effettuati si è dunque verificato che l'aggiunta di grafene al biossido di titanio, in entrambi i metodi adottati, porta ad un miglioramento dell'abbattimento dell'inquinante organico. Una possibile motivazione a questo fatto viene data nell'articolo di Liu *et al.* (2010) dove si sottolinea la grande mobilità degli elettroni nei fogli di grafene. Questa capacità di

spostarsi sull'intera superficie del materiale permette agli elettroni di reagire con l'ossigeno molecolare adsorbito per formare i radicali ossidrilici che ossidano poi il metanolo. Si pensa che il trasferimento di carica possa inoltre ridurre il riaccoppiamento lacuna-elettrone, che è dannoso per le reazioni fotocatalitiche, aumentando in questo modo l'attività catalitica delle particelle di  $\text{TiO}_2$ . Un'illustrazione del processo di trasferimento degli elettroni è riportata in Figura 5.33.



**Figura 5.33** Rappresentazione schematica del trasferimento di carica che avviene sulla superficie dei fogli di grafene e che aumenta l'attività fotocatalitica del biossido di titanio.

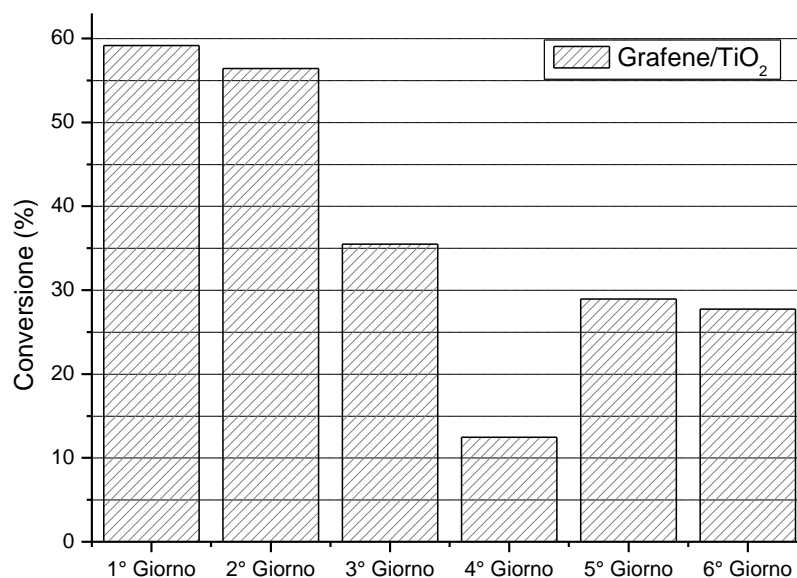
Dalla figura si osserva che il trasferimento di elettroni sulla superficie dei fogli di grafene porta sia alla formazione dei radicali idrossilici, dall'elevato potere ossidante, che al mantenimento della lacuna nella banda di valenza e della carica in quella di conduzione, facendo sì che possano avvenire le reazioni riportate in precedenza (§ 1.4.2, § 1.5) e che portano all'ossidazione del composto organico.

### 5.5 Effetto del vapor d'acqua sull'attività catalitica

Allo scopo di verificare se il miglioramento dell'attività fotocatalitica nel corso dei giorni fosse dovuto alla presenza dell'acqua di reazione adsorbita sulle membrane, si sono effettuati dei test sperimentali con membrane in grafene/ $\text{TiO}_2$  preceduti da un giorno in cui è stata fatta fluire nel reattore dell'aria umida. È stato scelto questo tipo di membrane perché risulta quello che mostra un miglioramento dell'abbattimento significativo e costante nel corso dei giorni. Per queste prove sperimentali si è proceduto nel modo seguente: dopo aver inserito le membrane nel reattore si è fatta fluire aria ad una portata di  $150 \text{ cm}^3/\text{min}$  facendola passare nel serbatoio dell'inquinante dove si è inserita acqua alla temperatura di  $24^\circ\text{C}$  al posto del metanolo, per 5 ore in modo da simulare la durata effettiva di un set di reazione; al termine di

questa procedura il reattore è stato mantenuto chiuso sia in ingresso che in uscita in modo da favorire l'adsorbimento dell'acqua sulle membrane. A questo punto sono stati condotti quattro giorni di reazione (per la degradazione del metanolo) con le modalità usualmente utilizzate per i precedenti test. Al termine di queste prove è stato effettuato un ulteriore giorno di condizionamento delle membrane con aria umida per strappare i prodotti di reazione e riportare l'attività catalitica a livelli superiori, come si è stato verificato che accade in lavori di tesi precedenti (Porcu, 2012). In questo caso la portata dell'aria è stata mantenuta a  $150 \text{ cm}^3/\text{min}$  per un tempo totale di 7.5 ore.

Successivamente sono stati condotti altri due giorni di reazione mantenendo invariate le condizioni operative rispetto ai normali test di degradazione dell'inquinante organico. Tutti i risultati ottenuti in termini di conversione finale raggiunta sono riportati in Figura 5.34.



**Figura 5.34** Andamento delle conversioni nel corso dei giorni di reazione delle membrane con grafene/TiO<sub>2</sub> in seguito al giorno di condizionamento con aria umida. Tra il set di prova 4 e il set 5 è stato eseguito un ulteriore flussaggio di aria con vapor d'acqua al fine di rigenerare le membrane

Al primo set di reazione in seguito al flusso di aria umida si ha un notevole miglioramento rispetto al medesimo test condotto con la stessa tipologia di membrane, senza condizionamento con vapor d'acqua: nel caso precedente infatti la conversione si è fermata al 46% contro il 59% circa di quest'ultimo. Tuttavia, mentre nella prima situazione l'abbattimento totale è aumentato nel corso dei giorni, qui si ha una diminuzione dell'attività fotocatalitica soprattutto a partire dal terzo set di prova.

Si nota che in seguito alla rigenerazione eseguita dopo il quarto set di prova si è rilevato un sensibile aumento della conversione senza però tornare ai livelli di degradazione precedenti. A differenza dei test eseguiti senza condizionamento con aria umida sono state rilevate tracce

di formaldeide come intermedio di reazione valutabile nei cromatogrammi dalla presenza di un picco con tempo di ritenzione leggermente superiore a quello dell'aria.

Infine, è interessante notare il diverso effetto della rigenerazione delle membrane in questo caso rispetto a quello effettuato in un lavoro di tesi precedente (Porcu, 2012), quando questa portava l'attività catalitica ai livelli massimi riscontrati nei giorni precedenti. Si sottolinea tuttavia che in quei test l'inquinante utilizzato era toluene ed è noto il fatto che l'acqua ha un diverso effetto nella degradazione in funzione del composto interessato alla reazione.

Da queste prove sperimentali non si possono trarre conclusioni certe, cosicché per poter meglio comprendere l'effetto dell'acqua sul sistema in oggetto di studio si necessitano ulteriori test sperimentali.



# Conclusioni

In questo lavoro di tesi sono state prodotte e testate quattro diverse tipologie di membrane fotocatalitiche per la degradazione di composti organici volatili, in particolare il metanolo, al fine di valutare l'effetto del grafene sull'attività catalitica del biossido di titanio.

Nella prima parte dell'attività è stata condotta una fase di ottimizzazione del processo di elettrospinning del polisulfone, materiale scelto per le spiccate proprietà meccaniche e termiche, fondamentali nell'applicazione in cui viene utilizzato. Sono stati ricavati i parametri di processo che garantiscono la migliore morfologia delle fibre e i diametri dello spessore minore (circa 450 nm). Ottenere dimensioni ridotte è importante per aumentare la superficie specifica che le membrane forniscono e su cui si deposita il catalizzatore; in questo modo si ha più superficie disponibile per la degradazione a parità di ingombro in pianta. In un secondo momento sulle membrane così prodotte è stato depositato il biossido di titanio sfruttando la tecnica dell'elettrospraying e i parametri ottimali ricavati in lavori di tesi precedenti. Queste sono state poi caratterizzate con analisi TGA e micrografie al SEM al fine di valutare il peso di catalizzatore presente e la loro morfologia. Sono stati condotti infine dei test sperimentali in un reattore appositamente progettato per valutare l'attività catalitica e la capacità di degradazione del metanolo in presenza di lampada UV. Quest'ultima si è rivelata molto bassa soprattutto se confrontata con gli altri tipi di membrane prodotte in seguito. Si è verificato che il polisulfone non risulta essere un materiale adatto a questi test a causa della sua scarsa resistenza agli UV a cui segue un veloce ingiallimento e calo delle proprietà meccaniche del polimero; lo scarso livello di conversione del metanolo (18% circa dopo 300 min al terzo set di utilizzo) è dovuto alle reazioni di degradazione del polimero che sono competitive con quelle di abbattimento dell'inquinante di interesse. Si è scelto quindi di non proseguire con membrane di questo tipo e di testare l'efficienza dei catalizzatori prodotti su matrici polimeriche più adatte per queste applicazioni, ovvero a base poliacrilonitrile.

Si è proceduto quindi con una seconda fase nella quale sono stati prodotti, caratterizzati e testati catalizzatori a base  $\text{TiO}_2$ /grafene su fibre in poliacrilonitrile, polimero che oltre ad avere ottime proprietà meccaniche e termiche è anche resistente alla radiazione UV. Sono state testate tre tipologie di sistemi catalitici variando il tipo di catalizzatore depositato: la prima prevede la sola presenza di biossido di titanio, la seconda è ottenuta depositando sulle fibre un primo strato di grafene ed uno successivo di  $\text{TiO}_2$  in serie, infine l'ultima si ottiene grazie all'elettrospraying di un particolare accoppiamento grafene/ $\text{TiO}_2$  ricavato con un trattamento idrotermico in autoclave di una sospensione contenente i due precursori. Non essendoci valori di riferimento in letteratura si è scelto di mantenere il rapporto grafene/ $\text{TiO}_2$  pari a 1:10. Le differenze morfologiche sono state riscontrate grazie ad un'analisi TEM, mentre l'analisi

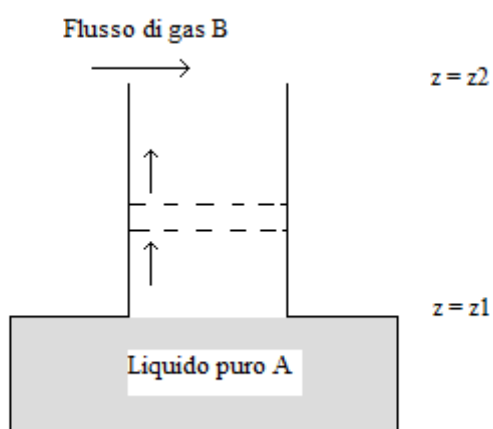
TGA ha confermato la presenza delle concentrazioni adeguate di  $\text{TiO}_2$ . I test sperimentali di degradazione del metanolo sono stati condotti sulle diverse tipologie di membrana in discontinuo, per un tempo di 300 min e per tre giorni consecutivi.. La foto-ossidazione del metanolo è stata monitorata mediante gascromatografia accoppiata a spettrometria di massa, previa costruzione di una opportuna retta di taratura per metanolo e anidride carbonica per determinare le concentrazioni dei composti stessi. Dall'analisi dei risultati ottenuti è emerso che, per tutte le tipologie di membrane, si ha un aumento dell'attività catalitica nel corso dei giorni e tale comportamento risulta ulteriormente marcato e costante per le membrane con catalizzatore a base grafene/  $\text{TiO}_2$ . Inoltre dall'analisi delle moli reagite per grammo di catalizzatore, le membrane con due *layers* in serie di grafene e biossido di titanio, hanno raggiunto la conversione completa del metanolo in un minor tempo di reazione rispetto alle altre tipologie, ovvero pari a circa 150 min. Una problematica riscontrata in fase di produzione di questi sistemi è legata alla difficoltà di depositare il catalizzatore in modo omogeneo; tale aspetto necessita ulteriori test di ottimizzazione del metodo. In conclusione, le membrane a matrice PAN si sono rivelate adeguate, in base ai confronti con altre matrici polimeriche, per la degradazione di inquinanti organici volatili. D'altro canto si può anche affermare che l'utilizzo di grafene unito al biossido di titanio, che catalizza la reazione in gioco, porta ad un netto miglioramento delle proprietà fotocatalitiche delle membrane prodotte. Questo fatto è da legare alla grande disponibilità di elettroni mobili sulla superficie dei fogli di grafene, che contribuiscono a formare i radicali idrossilici coinvolti nel processo foto-ossidativo nonché a limitare le reazioni di ricombinazione lacuna-elettrone, responsabili della terminazione dell'attività stessa del catalizzatore.

Ulteriori sviluppi futuri di questo lavoro consisteranno nel valutare l'attività catalitica delle membrane nanostrutturate utilizzando una radiazione UV-visibile come foto attivatore; questo poiché il grafene dovrebbe spostare il *range* di assorbimento del biossido di titanio nel visibile, permettendo così l'effettiva applicazione di condizioni reali e riproducibili negli ambienti civili. Inoltre altri test potrebbero essere condotti sia con percentuali diverse di grafene al fine di ottimizzare l'abbattimento del composto organico volatile considerato, sia in modalità continua allo scopo di simulare condizioni operative più simili ad eventuali applicazioni reali.

# Appendice 1

Viene qui riportato il modello teorico di diffusione molecolare che meglio descrive il passaggio di molecole di inquinante dal liquido puro presente nel contenitore cilindrico al flusso di aria che passa all'interno dello stesso (Welty *et al.*, 2008).

Il sistema in esame può essere rappresentato con la cella di diffusione di Arnold come in Figura A.1.



**Figura A.1** Cella di diffusione di Arnold

Il liquido puro A (metanolo) è mantenuto a temperatura e pressione costanti sul fondo della cella, mentre il gas B (aria) fluisce ad una certa altezza  $z_2$  dalla superficie del liquido. Il composto B è chimicamente inerte nei confronti di A ed inoltre ha solubilità trascurabile in esso. Il componente A ha una certa tensione di vapore e diffonde in fase gas verso la sommità del tubo.

Si assume che il processo di *mass-transfer* sia in stato stazionario e che non ci sia produzione di A nel percorso di diffusione delle molecole. La diffusione avviene prevalentemente lungo la direzione  $z$  (cioè verso l'alto). Poiché il gas B è insolubile in A la sua concentrazione sulla superficie del liquido a  $z = z_1$  è pari a zero. Di conseguenza è trascurabile anche il flusso molare di B verso il basso e si conclude che B è un gas stagnante.

L'equazione che esprime il flusso molare di A dal liquido verso l'alto è la seguente:

$$N_{A,z} = \frac{cD_{AB}}{(z_2 - z_1)} \ln \frac{(1 - y_{A2})}{(1 - y_{A1})} , \quad (A.1)$$

dove  $c$  è la concentrazione del gas A in fase vapore,  $D_{AB}$  è il coefficiente di diffusione di A in B,  $z_1$  è la quota del liquido puro,  $z_2$  è la quota a cui passa il flusso di gas B,  $y_{A1}$  è la frazione

molare di A sulla superficie del liquido ( $z = z_1$ ),  $y_{A1}$  è la frazione molare di A all'altezza  $z = z_2$ .

Da questa equazione si ricava quindi che la frazione molare di metanolo in aria, per lo schema utilizzato nel lavoro di tesi come descritto nel paragrafo § 5.1.1, dipende solamente da coefficiente di diffusione dell'inquinante nel gas di trasporto, dalla distanza rispetto all'interfaccia del liquido a cui si suppone che passi l'aria e dalla tensione di vapore del VOC, oltre che dalle condizioni di temperatura e pressione che influiscono sulla concentrazione molare del gas.

Di seguito si riportano i calcoli effettuati per ricavare la concentrazione di metanolo in aria entrante al reattore. Il flusso di metanolo, dall'equazione A.1 risulta:

$$N_{A,z} = \frac{4.4614 * 10^{-2} * 1.5 * 10^{-5}}{0.04} \ln \frac{(1 - 0)}{(1 - 3.8954 * 10^{-2})} = 6.6474 * 10^{-7} \frac{kmol}{m^2 * s}, \quad (A.2)$$

dove la concentrazione molare totale di gas  $c = 4.4614 * 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$  è stata calcolata considerando la legge dei gas perfetti, pressione atmosferica e temperatura pari a  $0^\circ\text{C}$ , il coefficiente di diffusione del metanolo in aria è  $D_{MeOH-Aria} = 1.5 * 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ , la distanza tra il liquido puro e dove passa l'aria che entra nel contenitore dell'inquinante è  $z_2 - z_1 = 4 * 10^{-2} \text{ m}$ , la frazione molare di metanolo alla quota  $z_2$  è stata considerata  $y_{A2} = 0$  e la frazione molare di inquinante alla quota  $z_1$  è quella all'equilibrio con il liquido alla temperatura di  $0^\circ\text{C}$ , la quale risulta  $y_{A1} = 3.8954 * 10^{-2}$ . Considerando la sezione del contenitore, dove l'aria risale per entrare nel reattore, di dimensioni  $A = 4.9063 * 10^{-4} \text{ m}^2$ , la portata molare di metanolo risulta:

$$\dot{n} = 1.96 * 10^{-5} \frac{mol}{min}. \quad (A.3)$$

Per calcolare la frazione molare di metanolo si è dovuto determinare la portata molare di aria; sapendo che la sua portata volumetrica è  $\dot{v} = 1.5 * 10^{-4} \text{ m}^3/\text{min}$ , considerando la densità a  $20^\circ\text{C}$  pari a  $d = 1.205 \text{ kg/m}^3$  e il peso molecolare  $PM = 28.7464 \text{ g/mol}$  (78.12%  $\text{N}_2$ , 20.96%  $\text{O}_2$ , 0.92%  $\text{Ar}$ ) si è ricavato che la portata molare di aria è

$$\dot{v} = 6.2877 * 10^{-3} \frac{mol}{min}. \quad (A.4)$$

A questo punto la frazione molare di metanolo in aria all'ingresso del reattore risulta:

$$y_{MeOH} = \frac{\dot{n}}{\dot{n} + \dot{v}} = 3.1025 * 10^{-3}, \quad (A.5)$$

la quale corrisponde a 3103 ppm di inquinante, valore confrontabile con i dati ricavati con la retta di taratura (§ 5.1.3.1).

# 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.
- Buer, A., Ugbolue, 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.
- Folli, M. (2012). Progettazione e Sviluppo di Nuove Membrane Nanostrutturate per Applicazioni Ambientali. *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica*, DPCI, Università di Padova.
- 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.
- Hashimoto, K., Irie, H., Fujishima, A. (2005). TiO<sub>2</sub> 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.
- Jones, A.P, (1999), "Indoor air quality and health", *Atmospheric Environment*, **33** (28): 4535-4564.
- 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.
- Khalid, N.R., Ahmed, E., Zhanglian, H., Sana, L., Ahmed, M. (2012). Enhanced Photocatalytic Activity of Graphene-TiO<sub>2</sub> Composite Under Visible Light Irradiation. *Current Applied Physics*, **13**, 659-663.
- 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.
- Lichtenberger, J., Lee, D., Iglesia, E. (2007). *Physical Chemistry Chemical Physics*, **9**, 4902.
- Litter, M.I. (1999). Review. Heterogeneous Photocatalysis. Transition Metal Ions in Photocatalytic Systems. *Applied Catalysis B: Environmental*, **23**, 89-114.
- Liu, B.J., Bai, H., Wang, Y., Liu, Z., Zhang, X., Sun, D.D. (2010). Self-Assembling TiO<sub>2</sub> Nanorods on Large Graphene Oxide Sheets at a Two-Phase Interface and their Anti-Recombination in Photocatalytic Applications. *Advanced Functional Materials*, **20**, 4175-4181
- Modesti, M., Roso, M., Boaretti, C., Besco, S., Hrelja, D., Sgarbossa, P., Lorenzetti, A. (2013), Preparation of smart nano-engineered electrospun membranes for methanol gas-phase photooxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **144**, 216-222.
- Pasetto, M. (2013). Preparazione e Caratterizzazione di Membrane Polimeriche Nanostrutturate Elettricamente Conduttive. *Tesi di Laurea in Scienza dei Materiali*, DiSC, Università di Padova
- Porcu, E. (2012). Membrane Nanostrutturate per Applicazioni Fotocatalitiche: Degradazione di Composti Organici Volatili. *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica*, DII, Università di Padova.
- Querini, N. (2013). Membrane Nanostrutturate per la Degradazione Foto-Ossidativa di Formaldeide. *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica*, DII, Università di Padova.
- 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.
- Rivaton, A., Gardette, J.L. (1999). Photodegradation of Polyethersulfone and Polysulfone. *Polymer Degradation and Stability*, **66**, 385-403.
- Roso, M., Sundarrajan, S., Pliszka, D., Ramakrishna, S., Modesti, M. (2008). Multifunctional Membranes Based on Spinning Technologies: the Synergy of Nanofibers and Nanoparticles. *Nanotechnology*, **19**, 285707.
- 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.
- Van Krevelen, D.W., Te Nijenhuis, K. (2009). Properties of Polymers. *Elsevier B.V.*, **22**, 779-786.
- Vinu, R., Giridhar Madras (2010). Environmental Remediation by Photocatalysis. *Journal of the Indian Institute of Science*, VOL **90:2**, 189-230.
- 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.
- Welty, J.R., Wicks, C.E., Wilson, R.E., Rorre, G.L. (2008). *Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer*, 5<sup>th</sup> Ed. pp. 452-456.
- 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.
- Yeom, Y.H., Frei, H. (2001). *Journal of Physical Chemistry A* **105**, 5334-5339.
- 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: 11/06/2013)