

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**

**INFLUENZA DELLA MORFOLOGIA DEL SISTEMA
CATALITICO SULLE PERFORMANCE
FOTO-OSSIDATIVE DI MEMBRANE NANOSTRUTTURATE**

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

Laureanda: SARA MARZIO

ANNO ACCADEMICO 2013 – 2014

Riassunto

Il presente lavoro tratta la degradazione foto-ossidativa di Composti Organici Volatili, in particolare l'acetato di etile e il metanolo, con l'utilizzo di diversi sistemi catalitici supportati da membrane polimeriche nanostrutturate.

In un reattore con lampada UV progettato appositamente per prove di abbattimento di inquinanti gassosi, sono state testate cinque tipologie di membrane, prodotte variando il tipo di catalizzatore utilizzato e il metodo di inserimento di quest'ultimo sul supporto polimerico ("layer by layer": con titanati, biossido di titanio, grafene e biossido di titanio sovrapposti; nanocomposite: con biossido di titanio e con grafene e biossido di titanio).

Una prima fase è stata dedicata alla realizzazione delle membrane e ad una ottimizzazione dei parametri che ne regolano il processo produttivo; in seguito le membrane sono state caratterizzate mediante l'utilizzo del microscopio elettronico (SEM) e tramite analisi termogravimetrica.

L'attività fotocatalitica delle membrane è stata testata in fase gas, in discontinuo e in più giorni consecutivi. I risultati così raccolti sono stati elaborati in modo da mettere a confronto le prestazioni di abbattimento, relative ad etil-acetato e metanolo, dei diversi tipi di sistema catalitico e delle diverse morfologie delle membrane realizzate.

Indice

INTRODUZIONE	1
CAPITOLO 1 - Inquinamento indoor e fotocatalisi	3
1.1 INQUINAMENTO INDOOR	3
1.2 COMPOSTI ORGANICI VOLATILI.....	5
1.2.1 Acetato di etile.....	7
1.2.2 Metanolo.....	9
1.3 TECNICHE PER LA RIMOZIONE DEI VOCs	10
1.3.1 Incenerimento.....	10
1.3.2 Adsorbimento	11
1.3.3 Condensazione	11
1.3.4 Biofiltrazione.....	12
1.3.5 Fotocatalisi eterogenea	12
1.4 PRINCIPI BASE DELLA FOTOCATALISI ETEROGENEA	13
1.4.1 Ossidazione fotocatalitica	14
1.4.2 Degradazione foto catalitica del TiO_2	17
1.5 FOTOCATALISI DEL METANOLO SU TiO_2	20
1.6 DEGRADAZIONE DELL'ACETATO DI ETILE	21
CAPITOLO 2 - Nanofibre ed elettrospinning	23
2.1 LE NANOFIBRE	23
2.1.1 Tecniche di produzione	23
2.1.1.1 Template synthesis.....	24
2.1.1.2 Self assembly	24
2.1.1.3 Separazione di fase	24
2.1.1.4 Drawing	24
2.1.1.5 Meltblown.....	24
2.1.1.6 Separazione di fibre multi-componente.....	25
2.1.1.7 Electrospinning.....	25
2.2 L'ELETTROFILATURA	25
2.2.1 Descrizione del processo di electrospinning	26

2.2.2 Meccanismo di formazione delle nanofibre	28
2.2.2.1 Avvio del getto	28
2.2.2.2 Elongazione del segmento	30
2.2.2.3 Regione di instabilità.....	31
2.2.2.4 Evaporazione del solvente	32
2.2.3 Parametri	32
2.2.3.1 Parametri della soluzione polimerica	32
2.2.3.2 Condizioni di processo	34
2.2.3.3 Parametri ambientali	37
2.2.4 Modelli teorici	38
2.2.5 Possibili strutture delle nanofibre.....	40
2.2.6 Applicazioni	41
2.2.6.1 Bioingegneria	41
2.2.6.2 Ingegneria ambientale e Biotecnologia	42
2.2.6.3 Energia ed Elettronica	43
2.2.6.4 Difesa e sicurezza	43
2.3 L'ELECTROSPRAYING	44
CAPITOLO 3 - Materiali e metodi.....	47
3.1 MATERIALI.....	47
3.1.1 Polimero	47
3.1.2 Solventi.....	47
3.1.3 Sistema catalitico.....	48
3.1.4 Agenti disperdenti	49
3.1.5 Miscela per i test di degradazione fotocatalitica	50
3.2 STRUMENTI.....	50
3.2.1 Sonicator	50
3.2.2 Apparecchiatura per l'electrospinning e l'electrospraying	52
3.3 METODI DI CARATTERIZZAZIONE ED ANALISI E STRUMENTI DI MISURA	52
3.3.1 Microscopio Elettronico a Scansione (SEM)	52
3.3.2 Analisi termogravimetrica (TGA).....	57
3.3.4 Gascromatografo con spettrometro di massa (GC-MS).....	59
3.3.4.1 Gascromatografia.....	59
3.3.4.2 Spettrometria di massa	61

CAPITOLO 4 - Preparazione e caratterizzazione delle membrane.....	65
4.1 PREPARAZIONE DELLE MEMBRANE “LAYER BY LAYER”	65
4.1.1 Elettrofilatura della soluzione polimerica	65
4.1.2.1 Preparazione e deposizione di TiO_2	67
4.1.2.2 Preparazione e deposizione di Grafene e TiO_2	69
4.1.2.3 Preparazione e deposizione titanati.....	70
4.2 PREPARAZIONE DELLE MEMBRANE NANOCOMPOSITE	70
4.2.1 Preparazione ed elettrofilatura del PAN con TiO_2	72
4.2.2 Preparazione ed elettrofilatura del PAN con Grafene e TiO_2	72
4.3 CARATTERIZZAZIONE DELLE MEMBRANE	73
4.3.1 Membrane “layer by layer”	74
4.3.2 Membrane nanocomposite	78
CAPITOLO 5 - Degradazione fotocatalitica di etil-acetato e metanolo.....	81
5.1 INTRODUZIONE AI TEST DI ATTIVITÀ FOTO-CATALITICA	81
5.1.1 Schema di impianto e reattore	81
5.1.2 Analisi al GC	84
5.1.3 Elaborazione dei dati sperimentali	85
5.1.3.1 Calcolo delle frazioni molari di acetato di etile.....	86
5.1.3.2 Determinazione della conversione dell’acetato di etile.....	86
5.1.3.3 Determinazione delle concentrazioni di Formiato di metile.....	86
5.1.3.4 Normalizzazione dei risultati per grammo di catalizzatore	87
5.1.4 Test preliminari	88
5.2 RISULTATI DEI TEST DI DEGRADAZIONE FOTOCATALITICA	88
5.2.1 Risultati delle membrane “layer by layer” con $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$	89
5.2.2 Risultati delle membrane “layer by layer” con TiO_2	90
5.2.3 Risultati delle membrane “layer by layer” con grafene e TiO_2	91
5.2.4 Risultati delle membrane nanocomposite con TiO_2	93
5.2.5 Risultati delle membrane nanocomposite con grafene e TiO_2	95
5.3 CONFRONTO DEI RISULTATI OTTENUTI.....	96
5.4 EFFETTO DEL GRAFENE SULL’ATTIVITÀ CATALITICA DEL TiO_2	98
5.5 EFFETTO DEL VAPOR D’ACQUA NELLA DEGRADAZIONE DELL’ETIL-ACETATO.....	99
CONCLUSIONI	103
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	105

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; sono ritenuti essere i maggiori responsabili della *Sick Building Syndrome* (SBS). 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: la fotocatalisi si distingue perché, al contrario di altre, non si limita a trasferire l'inquinante da una fase a un'altra, ma è in grado di decomporlo a sostanze non dannose (anidride carbonica e acqua) in condizioni operative blande di temperature e pressione. Inoltre, risulta essere economicamente sostenibile.

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

Il presente lavoro si pone l'obiettivo di testare e confrontare l'attività fotocatalitica di due tipologie di membrane, entrambe prodotte tramite tecniche elettroidrodinamiche (EHD), in particolare *electrospinning* ed *electrospraying*. Nel primo caso la membrana è di tipo "layer by layer" e il catalizzatore è depositato per *electrospraying* sopra ad un substrato polimerico; nel secondo, la membrana è di tipo nanocomposito ed è costituita da un singolo strato di nanofibre polimeriche elettrofilate in cui è stato direttamente inserito il catalizzatore. I sistemi catalitici utilizzati sono a base di titanati, biossido di titanio e biossido di titanio/grafene.

Le prove di fotocatalisi vengono realizzate in un impianto messo a punto in un lavoro di tesi precedente e vengono condotte in discontinuo.

Il seguente lavoro di tesi è costituito 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 terzo capitolo vengono elencati i materiali utilizzati nel lavoro di tesi e le tecniche adottate per le analisi effettuate. La fase di preparazione e caratterizzazione delle membrane è invece oggetto del Capitolo 4. Infine 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

In questo capitolo si illustra la problematica della qualità dell'aria interna (IAQ) e dell'inquinamento *indoor*; in particolare ci si sofferma sulla 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 descritti i principali metodi di rimozione e abbattimento dei VOCs ponendo particolare attenzione sulla degradazione fotocatalitica.

1.1 Inquinamento indoor

L'espressione "inquinamento *indoor*" si riferisce alla presenza di contaminanti di tipo fisico, chimico o biologico, rilasciati sotto forma di particelle o gas, in ambienti chiusi e confinati adibiti a dimora, svago, lavoro e trasporto. Per ambienti *indoor* si intendono quindi abitazioni, ambienti di lavoro, scuole, spazi commerciali (negozi), ambienti per attività culturali e sportive, mezzi di trasporto (cabine degli aerei e delle automobili, autobus, treni), etc. Non sono inclusi in questa categoria gli ambienti di tipo industriale, per i quali vige una normativa specifica legata al tipo di attività svolta e all'inquinamento ad essa correlato. Al giorno d'oggi la maggioranza delle persone trascorre fino all'80% del loro tempo in spazi confinati, per cui si rivela di particolare importanza la qualità dell'aria in essi presente.

Le principali fonti di contaminazione sono l'uomo e le sue attività. La parte preponderante degli inquinanti presenti all'interno proviene da fonti esterne legate all'inquinamento atmosferico, tuttavia rilevanti quantità di prodotti sono rilasciate direttamente *indoor* da materiali utilizzati per le costruzioni e gli arredi, nonché da colle, adesivi, solventi e prodotti per la pulizia. Tra le fonti di inquinamento *indoor* rientrano, inoltre, il fumo di tabacco e i prodotti di combustione di combustibili domestici come nafta e cherosene, ma anche carbone e legna.

L'importanza relativa di un contaminante dipende dalla pericolosità e dall'entità di emissione dello stesso. A seconda della fonte si può avere un rilascio continuo o discontinuo: continue sono le emissioni causate dai componenti d'arredamento, mentre discontinue sono considerate quelle originate dall'uso di detergenti ed affini, in quanto limitate al momento dell'uso dei medesimi.

I sistemi di ventilazione e condizionamento sono di fondamentale importanza perché garantiscono il ricambio dell'aria e quindi permettono una diluizione degli inquinanti e anche

il trasporto degli stessi verso l'esterno ma, in caso di malfunzionamento, possono essere essi stessi una fonte di inquinamento perché permettono un'importante penetrazione dall'esterno di inquinanti. Inoltre l'aumento delle concentrazioni di alcuni inquinanti è dovuto anche alle condizioni di temperatura e umidità dell'ambiente stesso.

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

1. Effetti immediati e Sick Building Syndrome (SBS). Effetti immediati si possono manifestare dopo ripetute esposizioni, ma anche dopo solo una esposizione all'inquinante. Generalmente si tratta di irritazioni agli occhi, al naso e alla gola, mal di testa, vertigini e capogiri, senso di affaticamento e fiacchezza. Questi sintomi rientrano nella cosiddetta *sick building syndrome* (SBS), termine usato appunto per descrivere situazioni in cui le persone che occupano un ambiente indoor accusano malessere e fastidi, apparentemente legati al tempo trascorso all'interno dell'ambiente stesso, e che non possono essere identificati con nessuna particolare patologia. La causa della SBS è sconosciuta, tuttavia è stato riscontrato che le persone si sentono meglio non appena lasciano l'ambiente in cui si trovano. La sindrome SBS deriva da una concorrenza di cause: la presenza di inquinanti indoor, la presenza di inquinanti outdoor, scarsa ventilazione degli ambienti, batteri, muffe, virus e pollini presenti nell'ambiente e fattori quali umidità e temperatura.

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

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

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 tutelare e promuovere la salute negli ambienti confinati (Gazz. Uff. Suppl. Ordin. n. 276 del 27/11/2001).

Queste linee guida forniscono informazioni fondamentali per valutare e gestire, in termini di sanità pubblica, i 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. E' altrettanto utile incentivare la collettività ad adottare stili di vita più sani e favorire lo sviluppo e l'utilizzo di prodotti in grado di comportare rischi minori per salute ed ambiente. Vietare e scoraggiare l'abitudine al fumo è di primaria importanza, così come utilizzare detergenti e disinfettanti, ugualmente efficaci, ma meno irritanti e tossici di quelli contenenti cloro, ammoniaca o formaldeide; nell'ambito delle vernici si devono preferire i colori all'acqua, i quali garantiscono le stesse performance dei prodotti tradizionali a base di solventi organici. Inoltre esistono tanti altri prodotti di uso comune potenzialmente pericolosi il cui utilizzo dovrebbe sempre avvenire secondo le norme di sicurezza indicatevi; fondamentale è poi sempre garantire un adeguato 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 in Tabella 1.1.

Tabella 1.1 Classificazione dei VOCs 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 (Namiesniket *al.*, 1992) invece sono riassunte le fonti di emissione per i singoli composti organici.

Tabella 1.3 Specifiche fonti di emissione responsabili dell'inquinamento indoor.

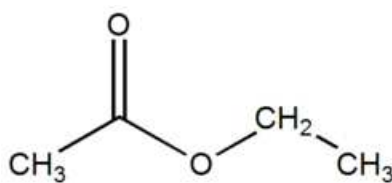
Composto	Fonte
Formaldeide	Schiume isolanti, prodotti in legno pressato
Idrocarburi alifatici	Vernici, adesivi, benzina, prodotti di combustione
Idrocarburi aromatici	Vernici, adesivi, benzina, combustibili
Terpeni	Deodoranti profumati, cere e lucidanti, tessuti, ammorbidenti per tessuti, sigarette, 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 che la concentrazione dei VOCs all'interno degli ambienti confinati può, in alcuni casi, arrivare ad essere 5 volte superiore rispetto alla concentrazione dell'ambiente esterno (A.P. Jones, 1999). Gli effetti sulla salute dovuti all'esposizione ai composti organici volatili dipendono da diversi fattori, quali la frequenza delle esposizioni, la durata delle stesse, il tipo e la concentrazione di inquinante; una frequente e prolungata esposizione a composti organici volatili come benzene, p-diclorobenzene, cloroformio, metilene cloruro ecc. possono portare allo sviluppo di tumori.

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

1.2.1 Acetato di etile

L'acetato di etile è l'estere dell'etanolo e dell'acido acetico; la sua formula di struttura è riportata in Figura 1.1. Possiede un peso molecolare pari a 88,10 g/mol e una temperatura di ebollizione di 77 °C (P = 1 atm).

**Figura 1.1** Formula di struttura dell'acetato di etile.

Negli ambienti confinati possono essere presenti diverse fonti di emissione di etil-acetato in quanto questo composto viene largamente utilizzato come solvente per vernici, resine e colle. Gli effetti acuti dovuti all'esposizione a questo composto, classificato con frasi di rischio R11, R36 e R66/67, consistono in irritazione con arrossamento, lacrimazione e annebbiamento della vista. Può causare inoltre moderata irritazione sia del tratto respiratorio superiore per inalazione dei vapori, sia della pelle in caso di contatto diretto. L'ingestione può provocare disturbi che comprendono dolori addominali con bruciore, nausea e vomito.

Per esposizione ripetuta il prodotto può esercitare un'azione sgrassante sulla pelle, che si manifesta con secchezza e screpolature; concentrazioni elevate possono provocare significativa depressione del sistema nervoso centrale (SNC), con mal di testa, vertigini, sonnolenza, problemi di coordinazione, narcosi, nausea e vomito. Una sovraesposizione prolungata può, inoltre, provocare anemia e danni ai reni e al fegato. L'acetato di etile non è classificato come sostanza cancerogena o mutagena.

In Tabella 1.4 si riportano i valori limite dei principali parametri di tossicità e sicurezza per l'etil-acetato.

Tabella 1.4 Parametri di sicurezza e tossicità per l'acetato di etile.

Parametro	Valore [ppm]
TLV-TWA	400
TLV-STEL	800
LC50 (inalazione ratto)	19600 (4h)

A tale proposito si ricorda che:

- TLV-TWA (*Threshold Limit Value Time-Weighted Average*) rappresenta la massima concentrazione media pesata nelle 8 ore lavorative da non superare per non implicare effetti negativi sulla salute dei lavoratori;
- TLV-STEL (*Threshold Limit Value Short-Term Exposure Limit*) indica il valore massimo consentito per esposizioni brevi (non oltre 15 minuti) e occasionali (non oltre 4 esposizioni nell'arco della giornata), intervallate da almeno un'ora di distanza l'una dall'altra.
- 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.

1.2.2 Metanolo

La formula di struttura del metanolo è riportata in Figura 1.2, possiede un peso molecolare pari a 32.04 g/mol e una temperatura di ebollizione di 64.7 °C (P = 1 atm).

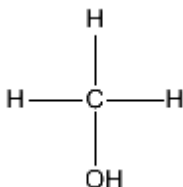


Figura 1.2 Formula di struttura del metanolo.

Negli ambienti confinati 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. Al contrario ci si riferisce a tossicità cronica quando l'organismo è esposto a piccole dosi ripetute nel tempo, le quali prese singolarmente non causerebbero nessun effetto. La dose tossica è determinata dall'accumulo della sostanza nell'organismo; gli effetti cronici associati 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/m³; questo valore corrisponde al livello di metanolo in corrispondenza del quale o al di sotto del quale generalmente non si manifestano effetti collaterali.

Non vi sono al momento studi significativi riguardo gli effetti sulla riproduzione e sullo sviluppo negli umani in seguito a inalazione di metanolo; tuttavia 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. Il metanolo non è classificato come sostanza cancerogena; non c'è alcuna informazione disponibile relativa a possibili effetti cancerogeni, né per gli umani né per gli animali.

In Tabella 1.5 si riportano i valori limite dei principali parametri di tossicità e sicurezza per il metanolo.

Tabella 1.5 Parametri di sicurezza e tossicità per il metanolo.

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

Una volta emesso in atmosfera, il metanolo persiste in fase vapore con un tempo di dimezzamento pari a 17,8 giorni. Dalla reazione con i radicali idrossilici (presenti in atmosfera in seguito a reazioni fotochimiche) può essere prodotta formaldeide, un composto organico volatile del quale si sospetta la cancerogenicità, al momento non ancora accertata. Si deduce quindi come la rimozione del metanolo sia importante per gli effetti che esso può dare, ma anche per ridurre la possibile formazione di formaldeide.

1.3 Tecniche per la rimozione dei VOCs

Vengono qui descritte una serie di tecniche impiegate 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; il termine incenerimento è usato per sottolineare il fatto che lo scopo è quello di distruggere i composti organici piuttosto che produrre energia. Con tale 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%. Diversi fattori influenzano l'efficienza del metodo, in particolare il tempo di residenza all'interno del reattore, la temperatura e la 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. Tenzionalmente, 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%: per raggiungere quest'ultima percentuale di ossidazione dei VOCs 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⁻¹, dove per velocità spaziale si intende la velocità di attraversamento del catalizzatore e viene calcolata come rapporto tra velocità del gas e

altezza del letto catalitico. La temperatura di esercizio varia a seconda del composto da trattare; la velocità spaziale è determinata invece dal tipo di catalizzatore impiegato. In genere come catalizzatori vengono usati ossidi di metalli nobili, quali platino e palladio, ma anche ossidi di metalli alcalini, quali vanadio, titanio o manganese.

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. Solitamente si utilizzano i carboni attivi (GAC: carbone attivo in forma granulare e PAC: carbone attivo in polvere), ma possono essere adottati anche gel di silice, setacci molecolari, polimeri e alluminio attivato. L'abbattimento via adsorbimento, con opportuni sistemi a carbone attivo, può raggiungere livelli di efficienza elevati, anche 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: 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. La minore efficienza di abbattimento di questa tecnica rispetto ad altre è dovuta proprio alla necessità di rigenerare il carbone attivo, il quale solitamente non deve adsorbire più del 10-15% in peso di inquinante, se si vuole poi strappare e recuperare quest'ultimo. La sostanza da rimuovere non deve avere temperatura di ebollizione troppo elevata per facilitare il successivo recupero (le migliori hanno T_{eb} compresa tra 50 e 100°C) e il suo peso molecolare deve essere almeno maggiore di 50.

Infine la corrente gassosa da trattare non deve avere un'umidità relativa superiore al 50%, per evitare che le molecole d'acqua entrino in competizione con l'inquinante nell'adsorbimento e saturino 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 di esse si instaurano quindi forze molecolari elettrostatiche, che ne causano la condensazione. La temperatura in corrispondenza della quale accade questo è detta temperatura di rugiada. Se la temperatura viene ulteriormente abbassata, la tensione di vapore dell'inquinante cala e parallelamente diminuisce la concentrazione di inquinante in fase vapore. L'efficienza di operazioni di questo tipo è solitamente maggiore al 90%. Le tecniche di condensazione si dividono in tre diverse tipologie: condensazione convenzionale, refrigerazione e condensazione criogenica.

Nella condensazione convenzionale vengono usate aria o acqua al fine di abbassare la temperatura fino a 4 °C. Con fluidi refrigeranti si possono raggiungere anche temperature di circa -18 °C. I condensatori possono essere a contatto diretto o a superficie: nei primi la corrente gassosa e il fluido freddo entrano in contatto diretto tra loro, mentre nei secondi lo scambio di calore avviene attraverso una superficie che separa i due flussi.

Per la refrigerazione vengono invece utilizzati fluidi refrigeranti compressi e si raggiungono temperature fino a circa -100 °C, mentre nella condensazione criogenica ci si serve di gas allo stato liquido, ad esempio azoto e anidride carbonica, per ottenere temperature fino a -195 °C.

1.3.4 Biofiltrazione

La biofiltrazione è un processo mediante il quale si abbattano gli inquinanti di una corrente gassosa facendola passare attraverso una matrice organica (per esempio corteccia, ma anche materiali inerti quali argilla e poliuretani) contenente microorganismi per i quali l'inquinante rappresenta il nutrimento. L'eventuale presenza di composti dello zolfo e del cloro possono portare alla formazione di sali come sottoprodotti. Scopo della tecnica è la degradazione completa del contaminante, fino ad ottenere anidride carbonica e acqua. I biofiltri si possono suddividere in convenzionali e ingegnerizzati, questi ultimi provvisti di un'area superficiale di gran lunga maggiore. Il gas viene fatto passare attraverso una matrice disposta in più letti, di spessore variabile 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 con lo scopo di umidificare la massa, fornire eventuali nutrienti mancanti per mantenere in vita la popolazione batterica e regolare il pH.

Le principali limitazioni di questa tecnica sono i tempi di contatto elevati che devono essere garantiti a differenza di altre tecniche di abbattimento, oltre al fatto che se nella corrente gassosa sono presenti composti nocivi per i microorganismi questo tipo di processo non può essere utilizzato. La manodopera non è onerosa ma contemporaneamente non va trascurato il necessario rimescolamento del letto tramite bracci meccanici che avviene solitamente una volta all'anno. I biofiltri sono pertanto utili in quanto operano a temperatura ambiente e con un range di portate molto diverse, sono economici e non esigono 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 HO·, specie chimiche che presentano potere ossidante molto elevato, caratterizzate da elevata reattività e forte instabilità, e per questo di vita molto breve.

I radicali ossidrilici sono in grado di reagire con diversi composti organici e portarli a completa mineralizzazione, con conseguente formazione di anidride carbonica e acqua. In sintesi quindi, sostanze inquinanti vengono trasformate in sostanze non pericolose né per l'ambiente né per l'uomo. L'enorme vantaggio che i processi di ossidazione avanzata offrono, è la distruzione dell'inquinante, al contrario di quanto avviene in altre tecniche più convenzionali, quali adsorbimento o condensazione, in cui la sostanza contaminante viene solamente trasferita da una fase ad un'altra: in questo modo il problema, ovvero la presenza dell'inquinante, non viene eliminato alla radice, ma viene piuttosto spostato su qualcos'altro. Sulla base di questi presupposti, risulta chiaro come la fotocatalisi possa essere applicata alla degradazione dei composti organici volatili. La degradazione fotocatalitica di VOCs è stata ampiamente studiata; nell'articolo di Wang *et al.* (2007) viene presentata una panoramica dei numerosi lavori che sono stati fatti al riguardo. Sono stati condotti studi relativi alla degradazione di diverse sostanze (benzene, formaldeide, acetone, acetaldeide, xileni, etc.) e in diverse condizioni di umidità, concentrazione iniziale di inquinante, presenza di altri composti nella corrente inquinata, etc. Nella gran parte dei casi, la fotocatalisi viene condotta in presenza di radiazioni UV, dal momento che i catalizzatori assorbono in questo intervallo di lunghezze d'onda. Lavori più recenti tuttavia, sono riusciti a operare con la luce solare e quindi nel *range* del visibile. Questo è possibile andando a modificare i catalizzatori con ioni metallici o ossidi metallici, allo scopo di spostare la loro banda di assorbimento nel campo del visibile (catalizzatori dopati). Riuscire a fare questo significherebbe semplificare notevolmente il processo di fotocatalisi e renderlo maggiormente appetibile per applicazioni reali. Lo studio di Anpo e Takeuchi (2003) riassume quanto fatto in questo senso.

1.4 Principi base della fotocatalisi eterogenea

La fotocatalisi eterogenea è così chiamata perché il catalizzatore, che per attivarsi assorbe una radiazione elettromagnetica, si presenta in una fase diversa da quella dei reagenti e del mezzo di reazione. In Figura 1.3 viene riportato schematicamente il processo di fotocatalisi eterogenea, così come avviene su di una particella di semiconduttore esposta a radiazione luminosa. 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.

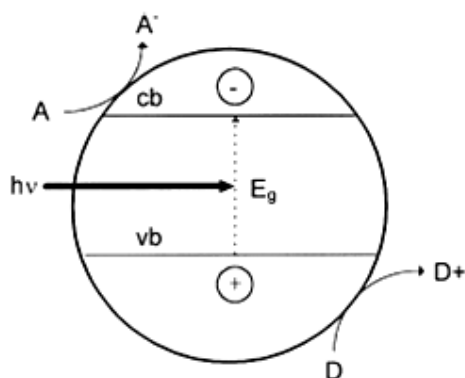


Figura 1.3 Rappresentazione schematica della fotocatalisi eterogenea su di una particella di semiconduttore esposta alla luce. *A* è la specie accettore adsorbita; *D* è la specie donatore adsorbita; *vb* e *cb* sono rispettivamente le bande di valenza e di conduzione, $h\nu$ indica l'energia proveniente 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, avvengono 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 1.4.

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 .

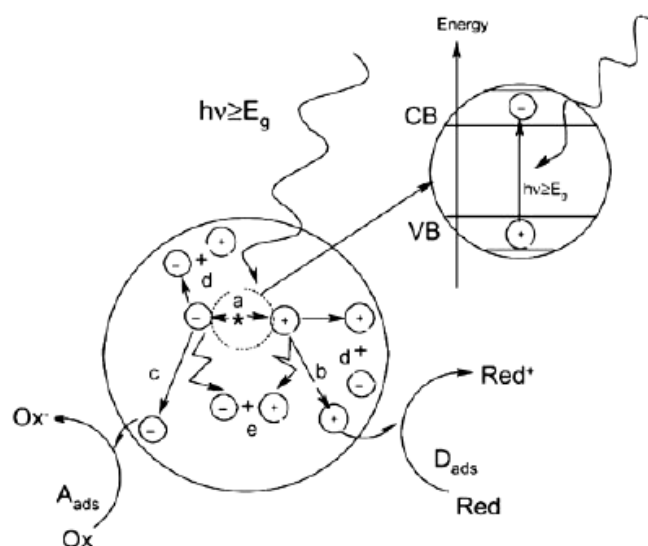


Figura 1.4 Rappresentazione schematica del processo di ossidazione fotocatalitica su di una particella di semiconduttore. (a) generazione della coppia elettrone- lacuna; (b) ossidazione della specie che dona gli elettroni (D); (c) riduzione della specie capace di accettare elettroni (A); (d) e (e) ricombinazione delle coppie elettroni – lacune sulla superficie e nel bulk della particella, rispettivamente (Carp et al., 2004).

In Figura 1.5 vengono riassunti i valori di *band gap* per i catalizzatori più comunemente impiegati.

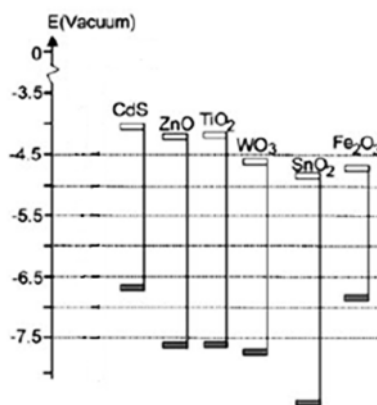


Figura 1.5 Posizioni delle bande di energia per i catalizzatori più comunemente utilizzati nei processi di ossidazione fotocatalitica. Sono riportati il livello più basso della banda di conduzione e il livello più alto della banda di valenza (Carp et al., 2004).

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

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

È necessario fare un cenno inerente la 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_τ è la concentrazione di inquinante, τ 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 foto catalitica del TiO_2

Si approfondisce ora nello specifico il meccanismo di ossidazione fotocatalitica che avviene sulle particelle di biossido di titanio.

In Figura 1.6 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.

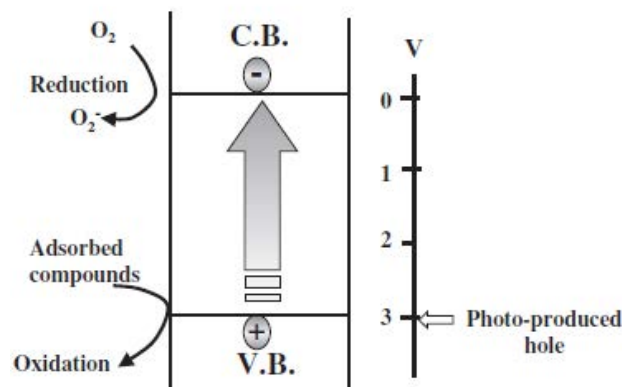


Figura 1.6 Rappresentazione schematica della struttura a bande di energia nel biossido di titanio (Hashimoto et al., 2005).

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:

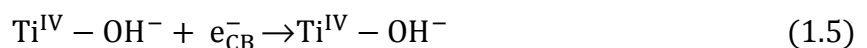
Generazione dei trasportatori di carica:



Intrappolamento dei trasportatori di carica:



Intrappolamento in superficie:

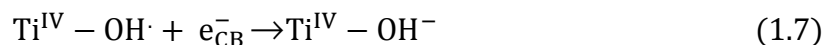


Intrappolamento in profondità:



Ricombinazione lacuna-elettrone:

Elettrone libero con lacuna intrappolata:



Lacuna libera con elettrone intrappolato:

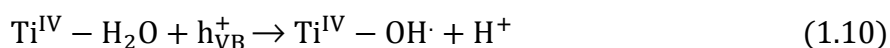


Lacuna libera con elettrone libero:

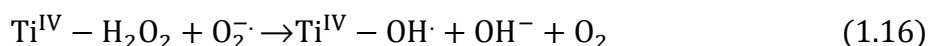
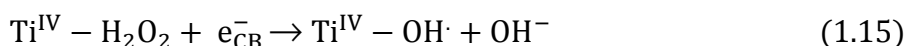
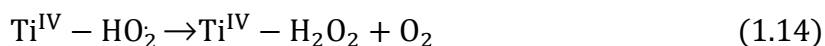
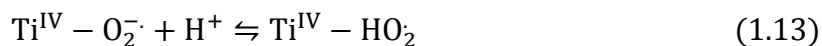
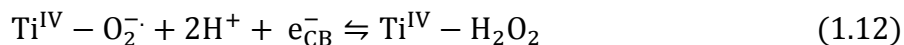


Generazione dei radicali idrossilici nel mezzo acquoso:

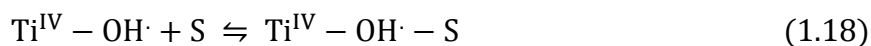
Reazioni che coinvolgono la lacuna:



Reazioni che coinvolgono l'elettrone:



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

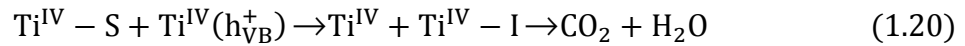


Adsorbimento-Desorbimento dell'ossidante (per esempio uno ione metallico):

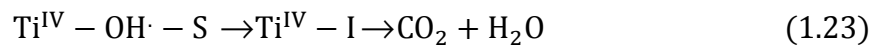
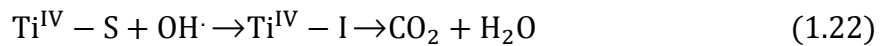
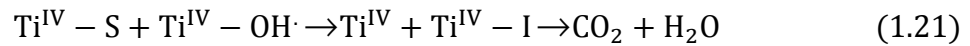


Foto-ossidazione del riducente:

Attacco diretto della lacuna:



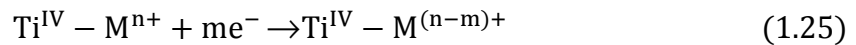
Attacco del radicale idrossile:



Adsorbimento-Desorbimento dell'intermedio organico:



Foto-riduzione dello ione metallico:



La reazione (1.4) rappresenta l'intrappolamento delle lacune 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 che avvengono sulla superficie del 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 ($\text{O}_2^\cdot$), idroperossido (HO_2) e idrossilica ($\text{OH}^\cdot$) 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 di 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:

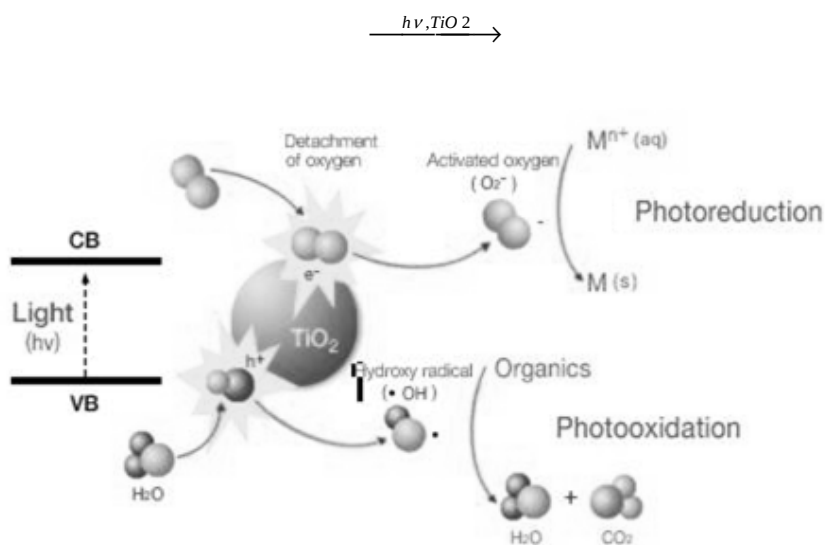


Figura 1.7 Meccanismo complessivo dell'ossidazione fotocatalitica di composti organici in presenza di radiazione UV.

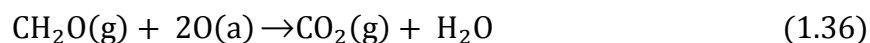
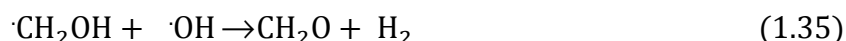
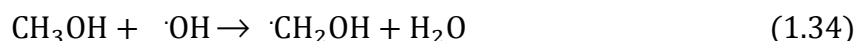
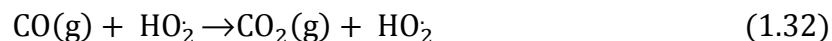
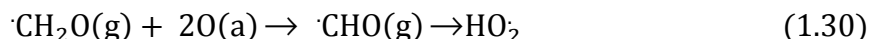
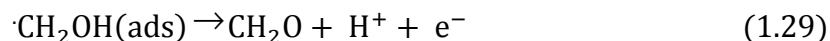
La precedente figura riassume graficamente le reazioni sopra riportate, riguardo l'ossidazione dei composti organici su biossido di titanio.

1.5 Fotocatalisi del metanolo su TiO_2

Si riporta di seguito il meccanismo che interessa la degradazione del metanolo su biossido di titanio. Come riportato da Modesti *et al.* (2013) le molecole organiche si possono ossidare 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 $\text{OH}^\cdot$ e radicali super ossido $\text{O}_2^{\cdot-}$. 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 sottolineare è la formazione di metil-formiato che, secondo alcuni autori (Yeomet *et al.*, 2001; Lichtenberger *et al.*, 2007), avviene grazie all'accoppiamento dei radicali HCO e CH₃O 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.

1.6 Degradazione dell'acetato di etile

Per quanto riguarda l'acetato di etile non è presente in letteratura nessuno studio riguardante il meccanismo di degradazione foto-ossidativa di tale inquinante sul sistema catalitico e alle condizioni operative utilizzati in questo lavoro di tesi. Si ipotizza tuttavia che probabili sottoprodotti di ossidazione siano l'etanolo e l'acido acetico (prodotti di idrolisi dell'acetato di etile). Tali sottoprodotti verrebbero poi completamente degradati a CO₂ e H₂O.

Capitolo 2

Nanofibre ed electrospinning

Questo capitolo offre una panoramica sulle nanofibre e sulle loro principali tecniche di produzione. Attenzione particolare verrà data all'*electrospinning* e all'*electrospraying*, 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 si definisce 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 rappresenta 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). Se lo si scompone in due parti – *nano* e *fibra* – il significato del termine *nanofibra* diventa chiaro e 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: $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). 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 per la produzione di nanofibre sono svariate e diverse tra loro. Le principali sono: *template synthesis*, *self assembly*, separazione di fase, *drawing*, *meltblown*, separazione di fibre multi-componente ed *electrospinning*. Di ognuna di queste si presenta 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 piccole molecole che si legano per formare nanofibre macromolecolari. L'assemblaggio delle molecole è reso possibile dalle forze intermolecolari. La forma della nanofibra macromolecolare ottenuta è invece il risultato della 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. Si ripete la procedura 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 possono ottenere 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. In seguito, la scelta di un opportuno solvente permette 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 Electrospinning

Nel processo di *electrospinning* (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 svariati tipi di polimeri e si possono ottenere fibre di diversa forma e misura andando ad agire sui parametri che influenzano il processo. Per tutti questi 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'*electrospinning* risalgono al 1914 e furono effettuati da Zeleny, che per primo descrisse tale processo nella letteratura tecnica. Il primo brevetto riguardante un processo per la produzione di fibre, fibre micrometriche di acetato di cellulosa, partendo da una soluzione attraverso mezzi elettrostatici risale invece al 1934 per merito di Formhal. Da allora in avanti sono stati condotti diversi studi sull'argomento, che hanno posto le basi per la filatura elettrostatica. Tra questi sono degni di nota quelli di Baumgarten nel 1971, che fu il primo ad ottenere fibre con diametri minori di un micrometro attraverso metodi elettrostatici, e quelli di Larrondo e Manley, che nel 1981 produssero fibre da una soluzione di polietilene e da polipropilene fuso. Tuttavia è soprattutto grazie ai lavori degli ultimi 20 anni che è stato possibile acquisire una conoscenza approfondita e una piena comprensione della tecnica. Determinanti sono stati gli studi di Hohman *et al.* (2001a e 2001b) sulla fluidodinamica e quelli di Shin *et al.* (2001) e di Spivak e Dzenis (1998) sull'elettrostatica associate all'*electrospinning*. Ed è in questi anni che vengono condotti diversi studi sull'influenza che 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'*electrospinning* è riconducibile alla limitata resa del processo, al basso orientamento a livello molecolare, con conseguenti proprietà meccaniche non soddisfacenti e all'elevata distribuzione dei diametri delle fibre prodotte. Conseguentemente, anche oggi, l'informazione scientifica e le tecnologie correlate alla caratterizzazione del

prodotto risultano 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 *electrospinning*

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.

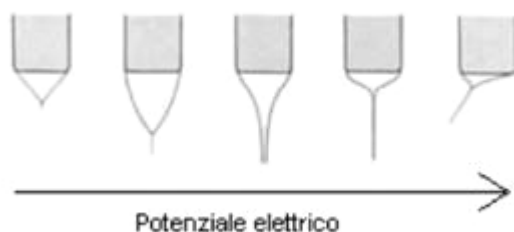


Figura 2.1 Evoluzione del cono di Taylor all'aumentare del potenziale elettrico.

Aumentando ancora il voltaggio, un getto carico esce dalla punta del cono ed ha inizio il processo di *electrospinning* (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 *electrospraying*. Utilizzando invece polimeri fluidi, le forze viscoelastiche stabilizzano il getto permettendo la formazione di finissimi filamenti carichi. L'elevata densità di carica sulla superficie del getto, causa una forte instabilità di carica e fa sì che la fibra elettrofilata oscilli velocemente (il movimento è paragonabile 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 solamente una 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. La scelta del solvente, la distanza tra ago e collettore e la temperatura dovrebbero essere 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.

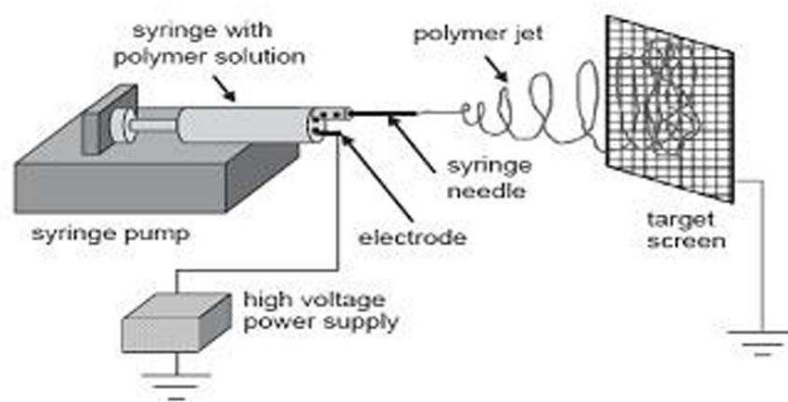


Figura 2.2 Rappresentazione schematica del processo di *electrospinning*.

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

- siringa in vetro o in plastica nella quale è contenuta la soluzione polimerica;
- pompa volumetrica (*syringe pump*);
- elettrodo in contatto con la soluzione;
- generatore di alta tensione collegato all'elettrodo;
- collettore scaricato elettricamente a terra in cui vengono raccolte le fibre.

In Figura 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.

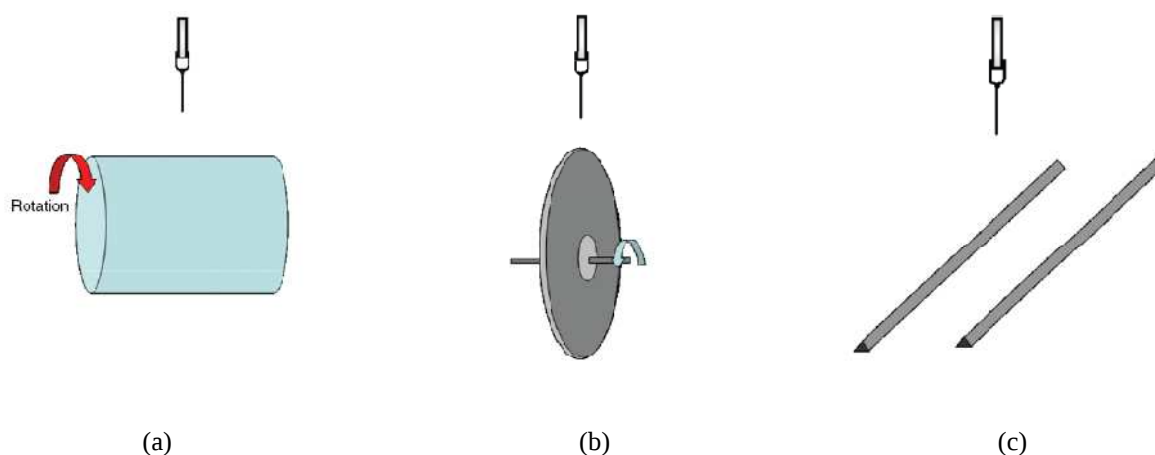


Figura 2.3 Rappresentazione schematica di vari tipi di collettore: (a) collettore cilindrico rotante, (b) collettore a disco rotante, (c) collettore ad elettrodi paralleli.

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 si può a sua volta scomporre in due stadi intermedi: la generazione della goccia e la formazione del cono di Taylor.

1. Generazione della goccia.

La soluzione polimerica viene pompata attraverso l'ago della siringa a portate molto basse. In assenza di campo elettrico, sulla punta dell'ago si formano delle goccioline che cadono per effetto della gravità. La tensione superficiale del liquido (indicata con γ) e la forza di gravità (F_G) sono le uniche forze che agiscono sulla superficie della goccia; il raggio della gocciolina (r_0) prodotta all'uscita dall'ago di raggio interno R è:

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

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

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

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

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

In questo caso il raggio della goccia risulta:

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

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

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

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:

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

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 (*electrospraying*) o di fibre (*electrospinning*). Dalle considerazioni fatte finora si deduce che liquidi con elevata tensione superficiale richiedono valori più elevati del voltaggio critico; lo stesso vale per liquidi con viscosità elevata e conducibilità bassa. Importante ai fini di questa trattazione è capire da che cosa dipenda la mobilità degli ioni. Una specie ionica che si trovi all'interno della goccia di soluzione caricata, è soggetta a due forze: la forza elettrostatica F_E , pari al prodotto tra la carica ionica e la forza del campo elettrico, e la forza di trascinamento viscoso $F_D = 6 \pi \eta r' \mu E$ (η è la viscosità della soluzione e μ è la mobilità degli ioni). Le due forze sono in contrasto tra di loro e agiscono in modo opposto l'una rispetto all'altra; 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

Non appena si oltrepassa il valore del voltaggio critico la formazione del getto 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 si riduce ulteriormente. La fase dell'instabilità a frusta (*whipping instability*) è pertanto quella maggiormente responsabile nella riduzione delle dimensioni delle nanofibre durante il processo di elettrofilatura. In questo stadio, le forze che agiscono sul getto sono: la forza di gravità, la forza elettrostatica (allunga il getto e lo spinge verso il collettore), le forze repulsive di Coulomb (introducono l'instabilità e "movimenti a frusta"), le forze viscoelastiche (si oppongono alla frammentazione del getto nel campo elettrico), le forze di tensione superficiale (lavorano in opposizione allo stiramento del getto), le forze di attrito tra la superficie del getto e l'ambiente circostante (aria o gas che siano). La combinazione di tutte queste forze determina il diametro del getto. La descrizione quantitativa del processo risulta particolarmente difficile, dal momento che 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.

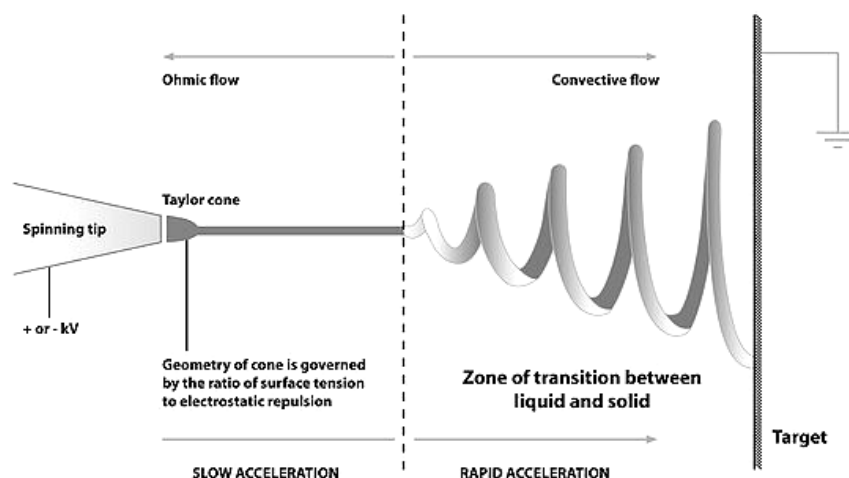


Figura 2.4 Rappresentazione del getto. Si osservi in particolare il cono di Taylor e la regione di instabilità (*whipping instability*).

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 la dimensione delle nanofibre ottenute dipende anche dalla velocità di evaporazione del solvente e dal tempo impiegato da esso per evaporare.

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, molto 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 saranno 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 *electrospinning*. Il peso molecolare del polimero e la natura del solvente, la viscosità, la tensione superficiale e la conducibilità della soluzione, sono determinanti per la riuscita del processo e per la produzione di fibre con le caratteristiche

desiderate. Di seguito si illustrano in breve i singoli parametri di soluzione e si dà spiegazione 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; 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 direttamente proporzionale al 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 la concentrazione del polimero in soluzione. Analogamente, un incremento della concentrazione significa un maggior numero di catene polimeriche e quindi un maggior numero di *entanglements*. Una soluzione non sufficientemente viscosa può portare sia alla rottura del getto e alla formazione di gocce, sia alla formazione di fibre cosparse di perline (si hanno fibre con piccole gocce disposte lungo di esse); in quest'ultimo caso, la viscosità della soluzione non è tale da vincere la tensione superficiale, e si ha come risultato una struttura di questo tipo (detta *a collana*).

2. Tensione superficiale

Perché il processo di *electrospinning* possa iniziare, è necessario che la soluzione caricata per effetto del campo elettrico sia in grado di vincere la sua tensione superficiale. Tuttavia, anche una volta formato il getto la tensione superficiale può svolgere un ruolo negativo. Si ricordi innanzitutto che la tensione superficiale ha come effetto la diminuzione dell'area superficiale per unità di massa. Nel caso di una soluzione poco viscosa, le interazioni tra le molecole di solvente e le catene polimeriche sono scarse; pertanto ci sono una grande quantità di molecole di solvente libere, che tendono 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'*electrospinning* 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. Un aumento eccessivo della conducibilità tuttavia causa l'instabilità del getto. La conducibilità quindi 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 è un fattore rilevante per l'*electrospinning*. In particolare, la costante dielettrica incide direttamente sulla morfologia delle fibre. L'impiego di solventi con elevata costante comporta una maggiore area di deposizione, a dimostrazione del fatto che viene amplificata la zona di instabilità; si ottengono in questo modo fibre lisce e di diametro ridotto (infatti, aumenta il percorso del getto dall'ago al collettore, e il getto viene quindi stirato maggiormente). Tuttavia la scelta del solvente non va fatta esclusivamente sulla base della sua costante dielettrica: non bisogna penalizzare le interazioni che si possono creare con il polimero, con conseguenze negative sulla solubilità. Nella scelta del solvente va perciò privilegiata la solubilità del polimero.

2.2.3.2 Condizioni di processo

Meno rilevanti dal punto di vista delle conseguenze che hanno sulla morfologia delle fibre, ma non per questo trascurabili, 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 significativo sulla morfologia delle fibre. In generale, voltaggi più elevati determinano un campo elettrico più forte e forze coulombiane più importanti: lo stiramento del getto aumenta, i diametri delle fibre diminuiscono e aumenta la 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 non dispongono così del tempo necessario per lo *stretching* e l'elongazione: ne risultano fibre con diametri più elevati. Il voltaggio applicato incide sulla morfologia delle fibre anche relativamente alla formazione di perline e alla cristallinità delle fibre. Dal momento che la forma del campo elettrico (la direzione e la geometria delle linee di campo) influisce non poco sulla morfologia delle fibre, spesso vengono utilizzati elettrodi aggiuntivi e collettori particolari per ottenere delle fibre con determinate caratteristiche.

2. Portata

La portata determina il quantitativo di soluzione disponibile per l'*electrospinning* nell'unità di tempo. Voltaggio e portata sono strettamente correlati: 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 tal 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 ridotto, 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 più opportuno lavorare con portate più basse, in modo tale da consentire la completa evaporazione del solvente.

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 rimanga stabile e costante. Se venisse scelto un materiale non conduttore, le cariche presenti sulla superficie del getto tenderebbero ad accumularsi molto velocemente sul collettore, facendo crollare la

differenza di potenziale e quindi il numero di fibre depositate. Inoltre, a causa dell'accumulo di carica 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 inferiore 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 la distanza tra l'ago e il collettore è ridotta, il getto avrà uno spazio minore da percorrere prima di raggiungere il collettore; inoltre, aumentando così il campo elettrico, l'accelerazione del getto sarà maggiore. 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, correlato alla differenza di potenziale impostata, il campo elettrico non è abbastanza 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 di *electrospinning* non è ad oggi un campo studiato in modo molto approfondito. 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'*electrospinning* trae quindi beneficio dall'aumento della temperatura. Bisogna fare attenzione però quando si lavora con sostanze biologiche, quali per esempio enzimi e proteine, che sono estremamente termosensibili.

4. Pressione

In generale, ridurre la pressione dell'ambiente esterno non migliora il processo di *electrospinning*. Quando si lavora a pressioni inferiori alla pressione atmosferica, la soluzione polimerica viene risucchiata verso l'esterno, causando forti instabilità nella fase di avvio del getto. Mano a mano che la pressione cala la soluzione inizia a bollire sulla punta dell'ago. A

pressioni molto basse non è possibile condurre il processo dal momento che le cariche vengono dissipate istantaneamente.

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 η è la viscosità della soluzione.

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

1. Conservazione della massa

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

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

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

3. Conservazione della carica

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

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

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

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

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

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, σ_V la tensione viscoelastica, G il modulo elastico, η la viscosità, α il coefficiente della tensione superficiale, k la curvatura del getto, ρ la densità e v la viscosità cinematica.

2.2.5 Possibili strutture delle nanofibre

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

Per esempio quando è necessario disporre di superfici elevate, diventano utili nanofibre porose. L'umidità dell'ambiente riveste un ruolo importante per la produzione di fibre porose (si rimanda al §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 se il solvente non evapora

completamente, le fibre sono ancora umide quando raggiungono il collettore e quindi si appiattiscono per l'impatto (Koombhongse *et al.*, 2001).

Le fibre ramificate si ottengono quando getti secondari più piccoli si sviluppano dal getto principale, oppure quando il getto si rompe in più getti. Questo accade perché durante la fase di stiramento e di evaporazione del solvente, la forma e la quantità di carica per unità superficiale presente nel getto vengono modificate; ne consegue che l'equilibrio tra le forze elettriche e la tensione superficiale non è più rispettato e il getto diventa instabile. Questa instabilità porta al diramarsi di uno o più getti 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'*electrospinning* coassiale. Vengono usati un polimero e un olio minerale. La parte centrale viene rimossa con un bagno in un solvente che sia in grado di sciogliere l'olio ma non il polimero (Sun *et al.*, 2003). Le fibre cave permettono di funzionalizzare la superficie esterna e quella interna in maniera differente: questo rende le nanofibre più efficaci in vista del loro utilizzo, oltre che più flessibili dal punto di vista applicativo, dal momento che il tipo di funzionalizzazione sarà specifica a seconda dell'impiego (Li *et al.*, 2005).

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

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'*electrospinning* per la ricostruzione di tessuti vascolari, cartilagini, nervosi e ossei.

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

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

Le membrane di affinità (*affinity membranes*) hanno la funzione di separare le molecole bersaglio usando ligandi legati chimicamente alla superficie delle nanofibre. La separazione si basa sulla selettività delle membrane e della loro capacità di intrappolare determinate molecole, specifiche a seconda dei ligandi presenti sulla superficie delle membrane stesse. Queste membrane, poste a confronto con le tradizionali colonne di filtrazione, presentano un'efficienza di separazione assai maggiore, grazie all'elevata area superficiale che le fibre stesse offrono.

2.2.6.2 Ingegneria ambientale e Biotecnologia

In riferimento a questi settori, 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; risulta quindi necessario disporre di un'elevata pressione. È 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 noto, grandi sforzi sono stati fatti nella ricerca nel campo dell'energia pulita e delle energie rinnovabili. Ne sono esempio i generatori eolici e solari, la batteria a idrogeno e le 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). Negli ultimi anni si è spesso parlato 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 da rilevare.

2.3 L'electrospraying

Il processo di *electrospraying* è, per molti aspetti, simile all'elettrofilatura poiché anch'esso si basa sull'utilizzo di un potenziale applicato al fine di generare un getto elettricamente carico. La sostanziale differenza sta nel fatto che, mentre nell'*electrospinning* il getto viene stirato generando sottili fibre sul collettore, nell'*electrospraying* si ha l'atomizzazione del getto liquido della soluzione/sospensione trattata. Il vantaggio di tale processo è che le gocce dello spray possono essere estremamente piccole, anche dell'ordine dei nanometri. La loro dimensione dipende direttamente dal voltaggio e dalle forze elettriche che si applicano allo spray. Più precisamente il meccanismo di funzionamento dell'*electrospraying* prevede, a seguito dell'induzione di carica impartita da un generatore di tensione, l'emissione di un getto liquido da un orifizio nel momento in cui la repulsione tra le cariche sovrasta la tensione superficiale.

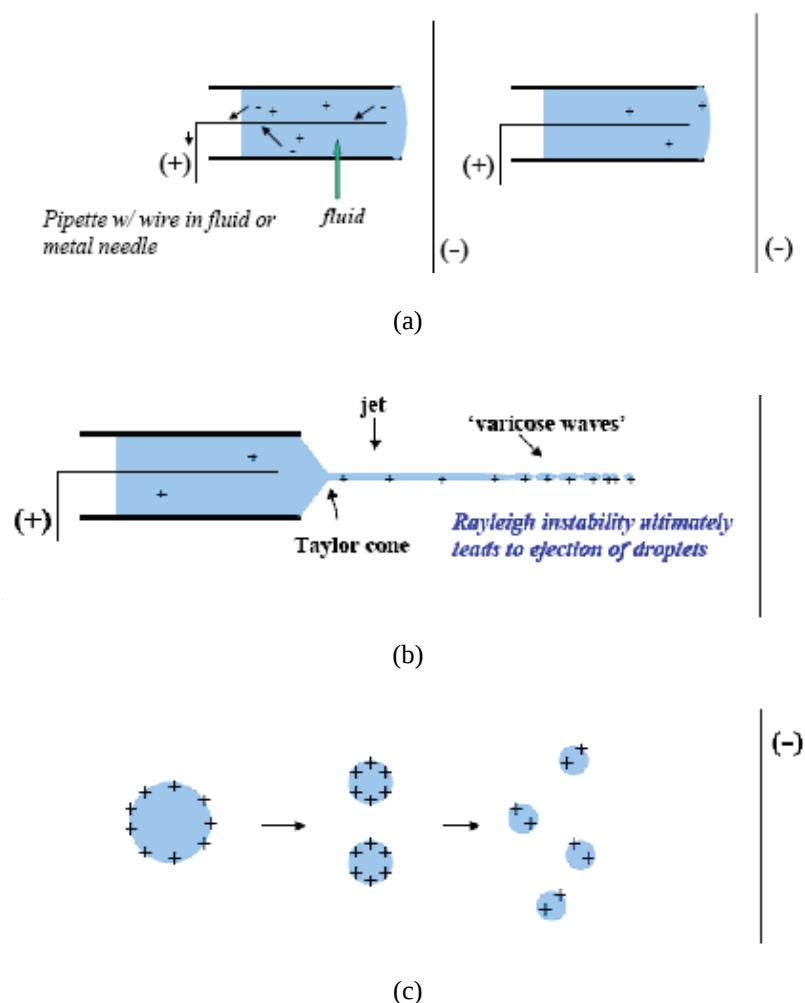


Figura 2.5 Fasi del processo di *electrospraying*. (a) induzione della carica elettrica, (b) formazione del getto liquido, (c) frammentazione delle gocce.

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 *electrospraying* è praticamente la medesima dell'*electrospinning*. L'apparato strumentale è infatti composto da: una siringa (non più contenente una soluzione polimerica, ma la sospensione da atomizzare), una pompa volumetrica, un elettrodo in contatto con la sospensione, un generatore di alta tensione collegato all'elettrodo e un collettore, collegato a terra, per la raccolta delle nanoparticelle.

Tuttavia esistono svariate configurazioni di processo in letteratura, tra queste risultano particolarmente interessanti le due configurazioni mostrate in Figura 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.

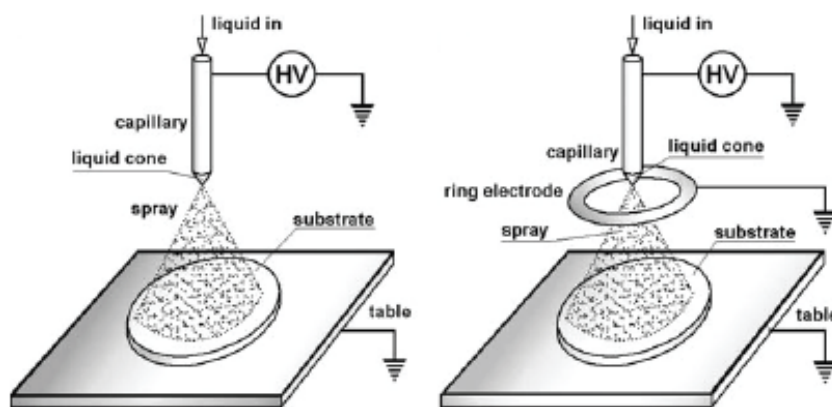


Figura 2.6 Due configurazioni differenti del processo di *electrospraying*: senza elettrodo aggiuntivo (a sinistra) e con elettrodo aggiuntivo (a destra).

Per quanto riguarda i parametri che governano il processo di *electrospraying* si rimanda al §2.2.2. Essi infatti sono gli stessi dell'*electrospinning*, con la differenza che, ad esempio, i

parametri che nell'elettrofilatura causano un maggior *stretching* sulle fibre, in questo caso produrranno una maggior frammentazione e una migliore uniformità di distribuzione delle particelle.

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

Capitolo 3

Materiali e metodi

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

3.1 Materiali

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

3.1.1 Polimero

Il primo passaggio per la realizzazione delle membrane fotocatalitiche consiste nella produzione di un supporto polimerico che fornisca la superficie adeguata alla successiva deposizione del sistema catalitico. In questo studio di tesi per tale scopo si è utilizzato il poliacrilonitrile. Il PAN risulta essere un polimero adatto a questo tipo di applicazioni in quanto possiede notevoli proprietà meccaniche, tali da renderlo molto maneggevole, ed inoltre ha una elevata resistenza alla radiazione UV; studi di tesi precedenti (Pozzan, 2013) con altri polimeri hanno dimostrato che attualmente il PAN risulta essere la scelta migliore.

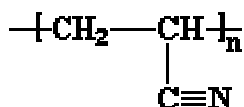


Figura 3.1 Formula di struttura del poliacrilonitrile.

3.1.2 Solventi

Per l'*electrospinning* del poliacrilonitrile 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 preparare la sospensione dell'*electrospraying*, sia per il grafene che per il biossido di titanio 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 3.2.



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

La scelta del solvente è di primaria importanza perché esso deve far sì che le condizioni di conducibilità elettrica, viscosità e tensione superficiale della soluzione da sottoporre all'*electrospinning* 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 Sistema catalitico

Tra i catalizzatori impiegati vi è il biossido di titanio, il quale viene sia depositato sulla membrana polimerica mediante la tecnica dell'*electrospraying*, sia mescolato direttamente nella soluzione polimerica da elettrofilare. Nello specifico è stato utilizzato l'AEROXIDE® TiO₂P25 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 m²/g.

Allo scopo di migliorare l'attività foto catalitica del catalizzatore è stato utilizzato il grafene. Il grafene proviene dall'azienda Avanzare e si presenta come una polverina nera; tale composto è costituito da 1-2 strati di atomi di carbonio (nella forma ibrida sp²) e in alcune applicazioni può sostituire i nanotubi di carbonio data la sua conducibilità.

Un altro catalizzatore utilizzato è l'Sr₃Ti₂O₇ (titanato di stronzio); tale composto appartiene alla categoria degli "ossidi perovskitici", ovvero degli "ossidi di sintesi" che hanno struttura

ABO_3 simile a quella dell'ossido naturale “perovskite” dove l'elemento A in genere è un metallo alcalino terroso (calcio, magnesio, bario, lantanio, stronzio) mentre l'elemento B è più spesso un metallo di transizione (cobalto, titanio, manganese, silicio).

L' $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ è ottenuto per via umida con il metodo dell'acido citrico. Si possono utilizzare due differenti vie di sintesi: la prima prevede la dissoluzione in HCl concentrato della quantità stechiometrica di Ti metallico come precursore del catione occupante il sito B perovskitico; la seconda invece prevede l'utilizzo del precursore isopropossido di titanio $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$.

Nel caso si segua la prima via di sintesi, si scioglie la quantità stechiometrica di Ti metallico utilizzando come solvente alcuni ml di HCl concentrato. Successivamente si scioglie in H_2O la quantità opportuna di nitrato di stronzio $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$; una volta ottenute le soluzioni contenenti i precursori metallici si procede alla miscelazione di entrambi e all'aggiunta di acido citrico in concentrazione pari a 1,9 volte le moli di cationi metallici presenti in soluzione. Si procede dunque all'aggiunta di NH_3 al 30% fino al raggiungimento di un valore di pH di circa 5. La soluzione così ottenuta risulta limpida e di colore giallo paglierino; durante la fase di evaporazione si osserva la comparsa di un gel lattiginoso di colore bianco. Una volta ottenuto il gel secco, si procede con una lenta precalcinazione fino alla temperatura di 400°C , mantenuta per 2 ore, in modo da garantire la completa combustione della fase organica. Una volta ottenuto il composto precalcinato, si esegue un secondo trattamento termico che prevede una rampa di temperatura di $6^\circ\text{C}/\text{min}$ con sosta alla temperatura di calcinazione desiderata (850°C) per 8 ore. La sintesi che prevede l'utilizzo dell'isopropossido di titanio come precursore si differenzia dalla precedente sostanzialmente per l'utilizzo di metanolo anidro come solvente al posto dell'acido cloridrico.

3.1.4 Agenti disperdenti

Per assicurare una efficace attività fotocatalitica è importante che le particelle di catalizzatore si disperdano in modo omogeneo sulla membrana e abbiano a disposizione la maggior superficie disponibile. A questo scopo nelle sospensioni per l'*electrospraying* vengono aggiunti degli opportuni agenti disperdenti, in modo da ridurre i fenomeni d'aggregazione. Come agente disperdente viene impiegato il Dynasylan® 4144, fornito dalla Evonik–Degussa. Si tratta di un silano (3-Metacrilossipropiltrimetossisilano), la cui formula di struttura è riportata in Figura 3.3 e avente la seguente formula bruta: $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si}$. Il silano utilizzato ha viscosità pari a $2 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ e una densità di 1.04 g/l (a 20°C).

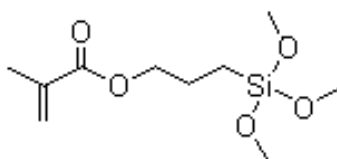


Figura 3.3 Formula di struttura del Dynasylan® 4144.

Un diverso agente è stato utilizzato allo scopo di mantenere dispersa la sospensione di grafene. È stato in questo caso usato l'SDS, sodio-dodecilsolfato (o laurilsolfato di sodio) che, dato il suo grande impiego come tensioattivo, risulta possedere le giuste proprietà per mantenere disperse le particelle in 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 3.4.



Figura 3.4 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 g/l (a 20°C).

3.1.5 Miscela per i test di degradazione fotocatalitica

Le miscele gassose impiegate per i test di foto-ossidazione sono costituite da aria e acetato di etile, e da aria e metanolo. L'etil-acetato e il metanolo sono forniti dalla Sigma Aldrich. La loro 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.

3.2 Strumenti

In questa sezione vengono descritti gli strumenti utilizzati nella preparazione delle soluzioni e quelli necessari per l'*electrospinning* e l'*electrospraying*.

3.2.1 Sonificatore

Il sonificatore è uno strumento che sfrutta gli ultrasuoni, ossia le onde sonore di frequenza superiore ai 19 kHz , per vari scopi. Ad esempio vengono impiegati per pulire oggetti quali lenti o gioielli, per preparare i campioni per analisi NMR (*Nuclear Magnetic Resonance*), per disperdere i soluti in determinati solventi, per rompere membrane cellulari ed estrarne il contenuto e per originare reazioni (sonochimica). In questo lavoro di tesi è stato utilizzato per velocizzare la dissoluzione delle particelle di biossido di titanio nell'etanolo e per evitare la formazione di agglomerati di particelle (*clusters*); allo stesso scopo è stato impiegato per garantire una dispersione adeguata delle particelle di grafene in etanolo.

Le principali tecnologie nel campo degli ultrasuoni sono i bagni ad ultrasuoni ed 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 sonificatore 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 Hz della corrente alternata di rete ai 20 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 μm 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 109 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 3.5 VC505[®] prodotto dalla Sonics Vibra-Cell.

Il sonificatore utilizzato è un VC505[®], mostrato in Figura 3.5, fornito dalla Sonics Vibra-Cell, dalla potenza di 500 W dotato di una “solid probe” lunga 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'*electrospinning* e l'*electrospraying*

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

- un generatore alta tensione;
- una pompa volumetrica;
- un siringa in plastica nella quale è contenuto il fluido polimerico;
- un collettore metallico rotante.

Nella Figura 3.6 si può osservare uno schema relativo ad un tipico impianto per l'*electrospinning*. Per questi esperimenti l'ambiente di lavoro è stato delimitato da una camera in policarbonato (PC) al fine di evitare perturbazioni esterne.

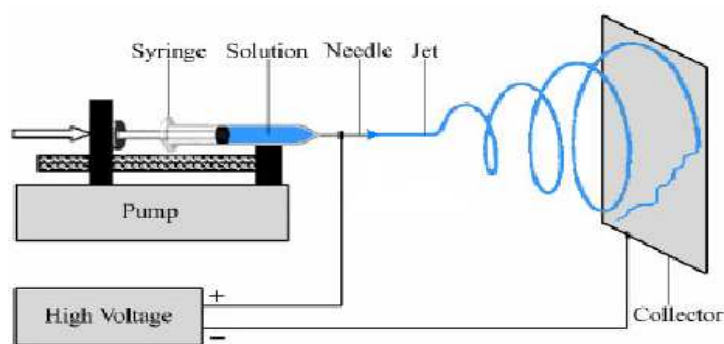


Figura 3.6 Schema dell'impianto impiegato per l'*electrospinning*.

Lo schema relativo all'*electrospraying* è sostanzialmente lo stesso. Inoltre, al fine di determinare e monitorare le condizioni ambientali, è stato usato un termo igrometro HD 2301 della Delta Ohm in grado di misurare temperatura ed umidità relativa media.

3.3 Metodi di caratterizzazione ed analisi e strumenti di misura

La caratterizzazione delle membrane prevede: caratterizzazione morfologica al microscopio elettronico a scansione (SEM), analisi termogravimetrica (TGA) per la determinazione della quantità di catalizzatore depositato e della distribuzione dello stesso sulla membrana.

Per il monitoraggio della degradazione fotocatalitica di etil-acetato e metanolo verrà invece sfruttata la tecnica della gascromatografia (GC).

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 perché, qualora essi non siano naturalmente conduttivi (come nel caso di questo lavoro), devono solo essere ricoperti da un sottilissimo strato di un elemento conduttore come la grafite o l'oro (metallizzazione).

Per quanto riguarda l'apparato sperimentale, il SEM è schematicamente costituito dai seguenti elementi (Figura 3.8):

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

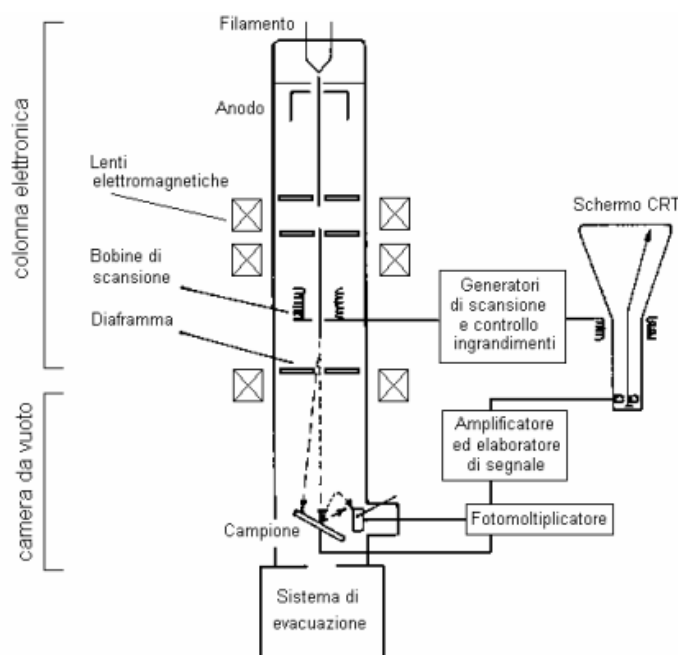


Figura 3.8 Schema generale di un SEM.

La sorgente elettronica posta in cima alla colonna è costituita da un filamento, solitamente di tungsteno o di esaboruro di lantanio (LaB_6), che, portato ad elevata temperatura, genera il fascio elettronico per effetto termoionico. Gli elettroni vengono quindi fatti accelerare ad energia variabile tra alcune centinaia ed alcune decine di migliaia di eV (in genere da 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 3.9).

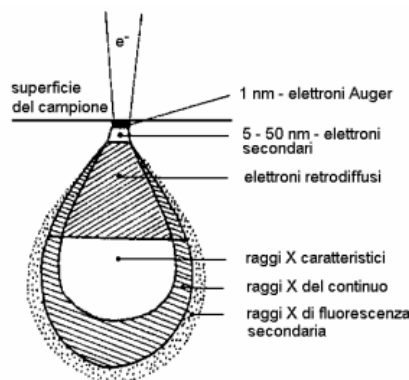


Figura 3.9 Zone del campione in cui si originano alcuni tipi di segnale prodotti dall'interazione del fascio con il campione.

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.

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 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;
- 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 termobalance sono comunque dotate di appositi dispositivi di controllo della temperatura gestiti da un elaboratore.

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



Figura 3.10 TGA Q600 della TA Instruments.

In Figura 3.10 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 accoppiate 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 Gascromatografia

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.

Nella Figura 3.11 si vedono le 2 posizioni della valvola di *loop*.

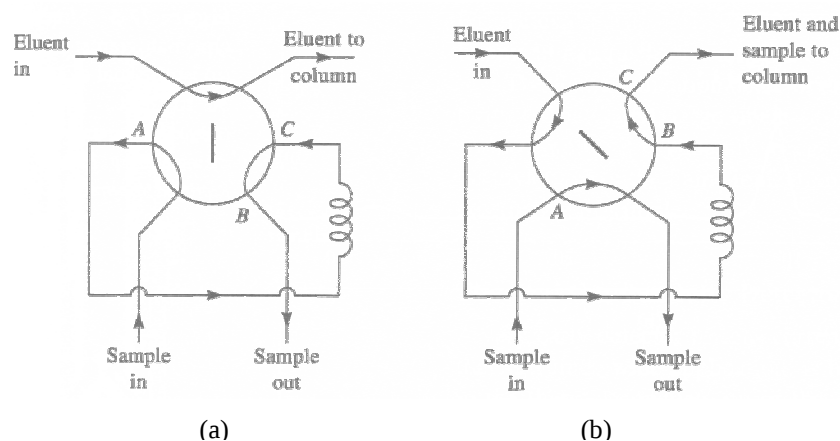


Figura 3.11 Valvola di *loop*: (a) il *loop* è in posizione di carico, il gas carrier non passa dal *loop* (*loop* escluso) e il campione può essere caricato; (b) il *loop* è in posizione di analisi, il gas carrier passa attraverso il *loop* e trascina con sé il campione da analizzare.

In Figura 3.11a 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 3.11b 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 500 µl.

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). Il rivelatore di tipo FID, è un tipo di rivelatore universale ma 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 3.12, lo spettrometro di massa è composto essenzialmente da tre parti:

- 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.

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.

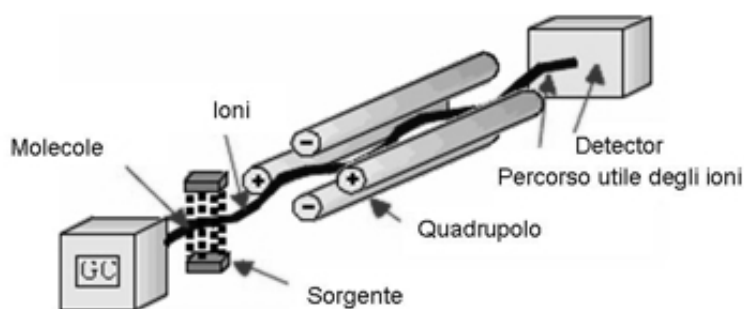


Figura 3.12 Struttura dello spettrometro di massa.

E' 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 μ m). 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 vengono descritti i metodi di preparazione e caratterizzazione delle membrane. Sono state prodotte due tipologie di membrane: “*layer by layer*” e nanostrutturate. Le prime costituite da un substrato in poliacrilonitrile, sul quale vengono depositati diversi tipi di catalizzatore, le seconde costituite da un singolo strato di nanofibre polimeriche in cui è stato direttamente inserito il catalizzatore.

4.1 Preparazione delle membrane “*layer by layer*”

Come fa intendere il termine stesso, le membrane “*layer by layer*” sono costituite da più strati sovrapposti: un primo strato di nanofibre su cui si deposita un secondo strato di nanoparticelle di catalizzatore. La realizzazione delle membrane avviene attraverso due fasi distinte: una prevede l’*electrospinning* di una soluzione polimerica a base di poliacrilonitrile (PAN), mentre l’altra prevede l’*electrospraying* del catalizzatore sulla superficie fornita dalle fibre di PAN.

4.1.1 Elettrofilatura della soluzione polimerica

La prima fase della realizzazione delle membrane foto-catalitiche consiste nell’elettrofilatura del supporto polimerico; con il poliacrilonitrile si crea la superficie di supporto per il sistema catalitico. L’*electrospinning* è un processo che dipende da diversi fattori, quali il solvente utilizzato per disciogliere il polimero, la portata di eluizione, il voltaggio e la distanza tra ago e collettore. Sulla base degli studi di ottimizzazione (Folli M., 2012) si è deciso di utilizzare una soluzione di poliacrilonitrile al 5% in peso in dimetilformammide (DMF).

Per rendere le membrane facilmente maneggevoli, le fibre di PAN vengono fatte depositare su una retina metallica. Durante la deposizione, una omogenea distribuzione delle fibre è garantita dal posizionamento della retina su di un collettore rotante.

Al fine di ottimizzare la deposizione del polimero, viene sfruttato un getto d’aria coassiale che, aiutando a centrare il getto di particelle, permette di minimizzare i tempi e dissipare minori quantità di soluzione. L’ago dal quale fuoriesce la miscela polimero-solvente (diametro interno pari a 0.4 mm) è inserito in un ago di diametro maggiore (diametro interno di 1.2 mm), in modo da ottenere una corona circolare in cui il getto d’aria possa passare.

Tale sistema coassiale viene puntato al centro della corona circolare della retina di supporto. In questo modo la membrana può raggiungere lo spessore desiderato in soli 25 minuti; è necessario prestare molta attenzione al fattore tempo, in quanto una eccessiva deposizione di polimero provoca un inspessimento della membrana, che può staccarsi dalla retina durante le lavorazioni successive, finendo poi per essere inutilizzabile.

Vengono indicati in Tabella 4.1 i parametri utilizzati per l'*electrospinning* del poliacrilonitrile.

Tabella 4.1 Parametri utilizzati nell'*electrospinning* del PAN.

Umidità Relativa [%]	Voltaggio [kV]	Portata [ml/h]	Distanza ago-collettore [cm]	Tempo di deposizione [min]
50	15	2	20	25

Nell'elettrofilatura del PAN è necessario prestare molta attenzione all'umidità relativa: valori inferiori al 50% fanno sì che la membrana risulti troppo secca, perda la sua plasticità e di conseguenza sia più soggetta a rotture. Un ulteriore parametro da tenere sotto controllo è la temperatura. Quando l'*electrospinning* avviene a temperature al di sotto dei 22-23 °C possono ripresentarsi gli stessi problemi riscontrati con bassa umidità relativa.

Infine, per quanto riguarda la distanza ago-collettore, questa deve assumere un valore tale da evitare che la deposizione delle fibre si concentri al centro del collettore (distanza troppo piccola) né deve essere tale da rendere eccessivo lo stiramento delle fibre e ridurne la quantità depositata (distanza troppo elevata).

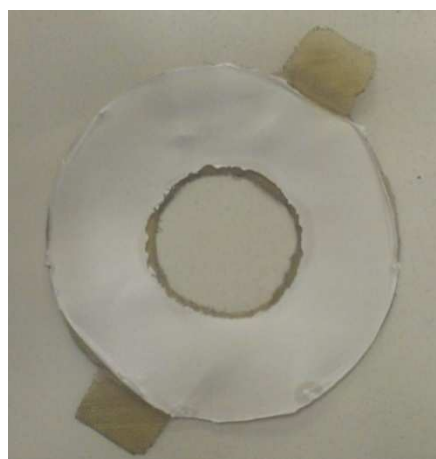


Figura 4.1 Membrana in PAN

In Figura 4.1 si riporta una membrana in PAN depositata sulla retina metallica di supporto.

4.1.2 *Electrospraying* del catalizzatore

La tecnica dell'*electrospraying* è stata impiegata per la deposizione, sulla superficie delle membrane polimeriche, dei sistemi catalitici necessari per far avvenire le reazioni foto-

ossidative. Tale processo è abbastanza rapido e permette di variare a piacere e con facilità la quantità di catalizzatore da depositare. I parametri che lo governano e che permettono di ottenere una distribuzione uniforme delle nano particelle sono stati studiati approfonditamente in lavori di tesi precedenti. I sistemi catalitici usati per le prove sperimentali sono di tre tipi:

- TiO_2 puro;
- TiO_2 depositato su grafene;
- Titanati: $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$;

Vengono ora descritte le tecniche di preparazione di ogni catalizzatore e il processo di *electrospraying* di ciascuno.

4.1.2.1 Preparazione e deposizione di TiO_2

La prima operazione da effettuare è quella della dispersione del biossido di titanio in un opportuno solvente. La preparazione della sospensione è un'operazione di notevole importanza perché è necessario ottenere una sospensione uniforme, in cui le particelle di catalizzatore siano disperse finemente nella soluzione. Per sfruttare al massimo le proprietà fotodegradative delle nanoparticelle di TiO_2 è quindi fondamentale che esse si presentino in forma stabile (separate e non aderenti tra loro) all'interno della sospensione. La formazione di *clusters* (aggregati) di particelle è dannosa per due motivi: da un lato compromette l'uniformità della distribuzione del catalizzatore sulla membrana, dall'altro incide negativamente sulla reazione di fotocatalisi, la quale è strettamente dipendente dalla superficie catalitica libera disponibile.

Per evitare tali inconvenienti è necessario effettuare un'operazione di sonicazione della dispersione di biossido di titanio, in modo da miscelare e promuovere la disaggregazione delle nanoparticelle. Inoltre l'aggiunta di un agente disperdente permette di stabilizzare la sospensione dopo la sonicazione e di rallentarne la sedimentazione per un tempo sufficiente alle operazioni di deposizione sulla membrana.

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

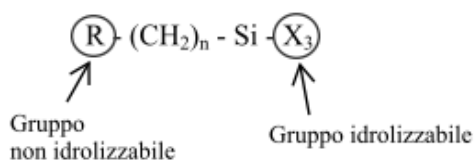


Figura 4.2 Struttura di una molecola di silano. All'interno dei cerchi sono evidenziati i due gruppi funzionali.

Con riferimento alla Figura 4.2, il gruppo X rappresenta l'estremo idrolizzabile, il quale, in seguito a idrolisi, determina la formazione del gruppo silanolo. Questo gruppo è 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. Il gruppo R (sempre con riferimento alla Figura 4.2), 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 4.3 viene riportato il meccanismo di azione.

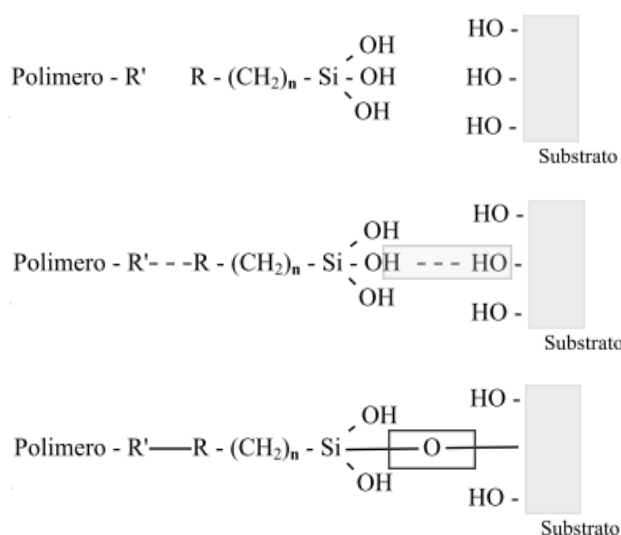


Figura 4.3 Meccanismo di azione di una molecola di silano.

Sulla base degli studi di ottimizzazione condotti precedentemente (Folli, 2012) si realizza una sospensione di biossido di titanio al 5% w/w in etanolo. In questo lavoro di tesi è stato utilizzato il biossido di titanio P25, il quale presenta una superficie specifica media di 50 m²/g.

La sospensione solvente-TiO₂ viene sonicata con una potenza di 200 W (amplitude 40%) per 40 minuti, durante i quali il contenitore della sospensione è tenuto in un bagno di ghiaccio per evitare che un eccessivo riscaldamento provochi la perdita di parte dell'etanolo per evaporazione. Al termine di questa operazione viene aggiunto l'agente disperdente Dynasylan[®] 4144 all'1% w/w rispetto al solvente, come suggerito dalla casa produttrice. Si sottopone la soluzione ad altri 10 minuti di sonicazione e si procede poi alla deposizione per *electrospraying* sullo strato polimerico. In Tabella 4.2 sono riportate le condizioni operative per la deposizione delle particelle di TiO₂.

Tabella 4.2 Condizioni operative impiegate per l'*electrospraying* del TiO_2

Vtaggio [kV]	Portata [ml/h]	Distanza ago-collettore [cm]	Diametro ago [mm]	Tempo di deposizione [min]
15	8	12	0.7	9

Anche in questo caso i parametri di processo utilizzati sono ricavati da studi precedenti (Folli, 2012); i criteri adottati per l'ottimizzazione di tali parametri sono stati quelli di minimizzare la perdita di materiale, evitare la caduta di gocce sul supporto ed ottenere la deposizione della quantità voluta di catalizzatore (circa 40 mg per membrana). Per apportare un ulteriore miglioramento in quest'ottica si fa ricorso, anche in questo caso, all'ausilio dell'aria, tramite un fascio coassiale che avvolge l'ago da cui viene spruzzata la sospensione. L'ago centrale, da cui fuoriesce la sospensione, ha un diametro interno di 0.7 mm, mentre l'ago esterno ha un diametro interno di 1.2 mm; l'ago viene puntato al centro della corona circolare della retina di supporto.

4.1.2.2 Preparazione e deposizione di Grafene e TiO_2

Come nel caso precedente per il biossido di titanio, è di centrale importanza effettuare una buona dispersione del grafene prima di procedere alla sua deposizione. Si prepara quindi una sospensione di grafene al 0.25% w/w in etanolo che viene poi sonicata con una potenza di 200 W (ampiezza 40%) per 20 minuti; al termine si aggiunge l'1% w/w di sodio-dodecilsolfato (agente disperdente), rispetto al peso del solvente, per mantenere dispersa la sospensione. A questa operazione è seguita un'ulteriore sonicazione di 15 minuti. Tale procedimento garantisce una buona dispersione del grafene per un tempo sufficiente alla sua deposizione sulle membrane. Anche in questo caso, al fine di ottimizzare la deposizione del grafene, viene sfruttato un getto d'aria coassiale: l'ago centrale da cui fuoriesce la sospensione ha un diametro interno di 0.7 mm, mentre l'ago esterno, come nel caso precedente, ha un diametro interno di 1.2 mm; il sistema coassiale viene puntato al centro della corona circolare della retina di supporto.

I test in laboratorio e l'esperienza derivatane hanno permesso di acquisire i parametri da utilizzare per l'*electrospraying* tali da ottenere circa 1/10 di peso di grafene rispetto a quello di TiO_2 deposto (40 mg) con i parametri precedentemente riportati. Tale rapporto grafene/ TiO_2 è stato scelto sulla base della ricerca scientifica di N.R. Khalid et al. (2012). I parametri utilizzati sono riportati nella Tabella 4.3.

Tabella 4.3 Parametri utilizzati nell'*electrospraying* del grafene.

Vtaggio [kV]	Portata [ml/h]	Distanza ago-collettore [cm]	Tempo di deposizione [min]
15	4.5	12	6 (3 mg)

Una volta depositato il grafene sulla superficie delle membrane si procede con l'*electrospraying* 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 per garantire che il biossido di titanio, responsabile dell'attività catalitica, sia completamente accessibile all'inquinante organico.

In Figura 4.4 vengono riportate le immagini di due membrane: nell'immagine a sinistra (a) viene illustrata una membrana sulla quale è stato depositato solamente il grafene (circa 3 mg), mentre nella foto a destra (b) è stato depositato anche il biossido di titanio e la membrana è pronta per i test foto catalitici nel reattore.



Figura 4.4 Membrana in PAN con 3 mg di grafene (a) e membrana in PAN con 3 mg di grafene e TiO_2 (b).

Come si può notare, l'aggiunta del catalizzatore sulla superficie è difficilmente rintracciabile ad occhio nudo; la dispersione di etanolo e biossido di titanio è infatti lattiginosa, e quando le goccioline vengono disperse sulla superficie non lasciano una traccia ben visibile. Se si osservano attentamente si può comunque notare che la superficie della membrana inizialmente grigia tende a sfumare verso il blu, schiarendosi.

4.1.2.3 Preparazione e deposizione titanati

Prendendo ad esempio la preparazione della soluzione per la deposizione del biossido di titanio (§4.1.2.1), si realizza una sospensione di $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ al 5% w/w in etanolo. Questa sospensione dopo essere stata sottoposta a 40 minuti di sonicazione viene depositata con parametri di *electrospraying* analoghi a quelli utilizzati per la deposizione del TiO_2 (Tabella 4.2).

4.2 Preparazione delle membrane nanocomposite

Un nanocomposito polimerico è un materiale in cui un additivo, *filler*, avente almeno una dimensione dell'ordine dei nanometri, è disperso all'interno di una matrice polimerica. L'interesse verso i nanocompositi polimerici deriva innanzitutto dalla capacità del filler di

modificare le proprietà strutturali e funzionali della matrice; inoltre, l'effetto sinergico che si viene a creare tra polimero e carica inorganica, grazie all'elevata area di contatto fra le catene polimeriche della matrice e la superficie delle particelle, è responsabile delle peculiari e in alcuni casi profondamente diverse proprietà del composito rispetto a quelle dei singoli componenti. Nel caso del presente studio si impiega come matrice polimerica una soluzione di poliacrilonitrile, mentre come *fillers* si utilizzano biossido di titanio (Degussa, P25) e grafene. I punti critici per la preparazione delle membrane “*layer by layer*” descritte nei paragrafi precedenti, sono essenzialmente due: l'omogeneità e la stabilità della soluzione di partenza per l'*electrospraying*, e l'uniformità di deposizione delle particelle catalitiche e di grafene sulle fibre polimeriche sottostanti. I quantitativi di biossido di titanio e grafene possono infatti variare in modo consistente passando dal centro ai lati della membrana.

Si pensa pertanto di inserire catalizzatore e grafene già in fase di preparazione della soluzione polimerica che deve poi essere elettrofilata. In questo modo è possibile semplificare il processo di produzione delle membrane ed ottenere migliori uniformità, dispersione e adesione delle nanoparticelle sulle nano fibre. Come si può vedere dallo schema riportato in Figura 4.5, le nanoparticelle con diametro minore delle fibre polimeriche vengono imprigionate all'interno delle nanofibre, mentre gli agglomerati di maggiori dimensioni tendono a restare sulla superficie.

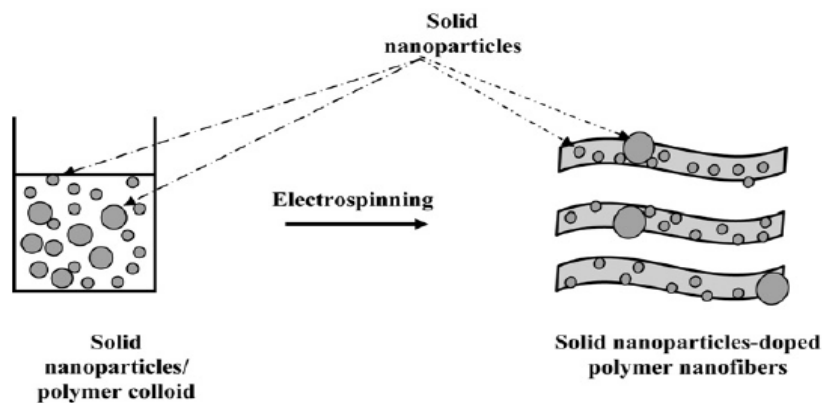


Figura 4.5 Illustrazione concettuale del processo di *electrospinning* di una miscela polimero-nanoparticelle.

Per la preparazione di questa tipologia di membrane sono stati utilizzati due differenti sistemi catalitici:

- TiO_2 puro;
- TiO_2 con grafene.

Vengono di seguito illustrate le tecniche di preparazione e di *electrospinning* delle due tipologie di membrane; la criticità maggiore risulta essere l'ottenimento di una sospensione uniforme, stabile e con viscosità tale da permettere il processo di elettrofilatura.

4.2.1 Preparazione ed elettrofilatura del PAN con TiO_2

Per la preparazione della miscela polimero-nanoparticelle si utilizza una soluzione di poliacrilonitrile al 5% in dimetilformammide del tutto identica a quella utilizzata per la realizzazione del primo strato di supporto nelle membrane “*layer by layer*”. A 40 g di questa soluzione sono stati poi aggiunti, per semplice miscelazione, 5 g di biossido di titanio; un peso tale da far sì che la quantità di PAN presente in miscela sia la minima indispensabile per rendere possibile l'elettrofilatura e l'ottenimento di nanofibre sufficientemente plastiche e resistenti.

E' necessario ottenere una sospensione uniforme, in cui le particelle di catalizzatore siano disperse finemente nella soluzione. Quest'operazione risulta piuttosto difficile, dal momento che il catalizzatore è molto leggero (ha una densità molto bassa, quindi anche per masse modeste ha un volume molto elevato), e la fase in cui lo si va a inserire è molto viscosa. La viscosità della fase disperdente, se da un lato complica la fase di inserimento del catalizzatore, dall'altro però fa sì che le particelle della fase dispersa siano “bloccate” e godano quindi di scarsa mobilità, cosa che impedisce loro di sedimentare e di agglomerarsi. Favorisce quindi la stabilità della sospensione. La dispersione viene immediatamente elettrofilata, in modo da non dare il tempo e la possibilità alle particelle di sedimentare e di agglomerarsi.

In Tabella 4.4 sono riassunte le condizioni di *electrospinning*.

Tabella 4.4 Parametri utilizzati nell'*electrospinning* della sospensione PAN- TiO_2 .

Voltaggio [kV]	Portata [ml/h]	Distanza ago-collettore [cm]	Diametro ago [mm]	Tempo di deposizione [min]
20	0.5	20	0.7	25

4.2.2 Preparazione ed elettrofilatura del PAN con Grafene e TiO_2

La preparazione di queste membrane risulta concettualmente identica a quella descritta nel paragrafo precedente (§4.2.1); alla soluzione di polimero si miscelano le nanoparticelle di catalizzatore e, in questo caso, anche quelle di grafene. Tuttavia l'aggiunta del grafene, materiale caratterizzato da una densità molto bassa al pari del biossido di titanio, rende necessari alcuni accorgimenti nella sequenza di aggiunta dei componenti, al fine di ottenere una sospensione omogenea e con viscosità non troppo elevata.

In una prima fase si prepara una soluzione di 0.2 g di grafene in 20 g DMF a cui viene aggiunto l'1% w/w, rispetto al peso del solvente, di sodio-dodecilsolfato (agente disperdente). Si procede quindi a sonicazione con una potenza di 200 W (amplitude 40%) per 20 minuti. Alla sospensione così ottenuta si introducono 20 g di soluzione di PAN al 5% w/w in DMF; il tutto

è mescolato per un'ora prima di procedere all'aggiunta di 5 g di biossido di titanio. Dopo altre 2 ore di miscelazione, la sospensione PAN-grafene-TiO₂ è pronta per essere elettrofilata. In tabella 4.5 sono riportate le condizioni operative utilizzate per l'*electrospinning*.

Tabella 4.5 Parametri utilizzati nell'*electrospinning* della sospensione PAN-TiO₂-grafene.

Voltaggio [kV]	Portata [ml/h]	Distanza ago-collettore [cm]	Diametro ago [mm]	Tempo di deposizione [min]
18	0.9	15	0.7	30

In Figura 4.6 si riportano le due tipologie di membrane nano composite: grafene e titanio in PAN a sinistra e titanio in PAN a destra.



Figura 4.6 Membrane nanocomposite: grafene e titanio in PAN a sinistra e titanio in PAN a destra.

4.3 Caratterizzazione delle membrane

Le varie tipologie di membrane impiegate per i test di fotocatalisi sono state sottoposte ad analisi al SEM e analisi termogravimetriche (TGA). Con il primo tipo di analisi è possibile fare una valutazione della morfologia della membrana; con il secondo tipo di analisi è possibile invece risalire al peso di catalizzatore effettivamente presente e valutarne l'uniformità di deposizione. La modalità di esecuzione delle analisi termogravimetriche (condotte in aria) prevede una rampa che va da 50 °C fino a 900 °C, con una velocità di 20 °C/min. Alle temperature di 900°C tutta la fase organica viene rimossa e, di conseguenza, la valutazione del peso residuo post-analisi è indicativa del peso di catalizzatore realmente presente.

Per ogni tipo di membrana viene riportata sia un'immagine SEM rappresentativa del campione sia un diagramma risultante dall'analisi termogravimetrica.

4.3.1 Membrane “layer by layer”

In Figura 4.7 sono riportate le micrografie SEM di una membrana con depositato solamente TiO_2 (a) e di una membrana con TiO_2 depositato su grafene (b).

Come si può vedere in Figura 4.7a, le nanoparticelle di TiO_2 tendono ad agglomerarsi in strutture di forma sferica, andando così a diminuire la superficie disponibile; questi agglomerati sferici ricoprono interamente la superficie della membrana, tanto da rendere le fibre di poliacrilonitrile impossibili da individuare.

Dalla Figura 4.7b si può invece notare che le particelle di catalizzatore sopra il grafene, invece di agglomerarsi in strutture sferiche, tendano a ‘spalmarsi’ sulla superficie dello stesso, rendendo quindi maggiore la superficie disponibile per la fotocatalisi. Questo potrebbe essere un ulteriore vantaggio apportato dalla presenza del grafene sulle membrane, oltre ai vantaggi dal punto di vista fotocatalitico dovuti alle sue proprietà elettriche.

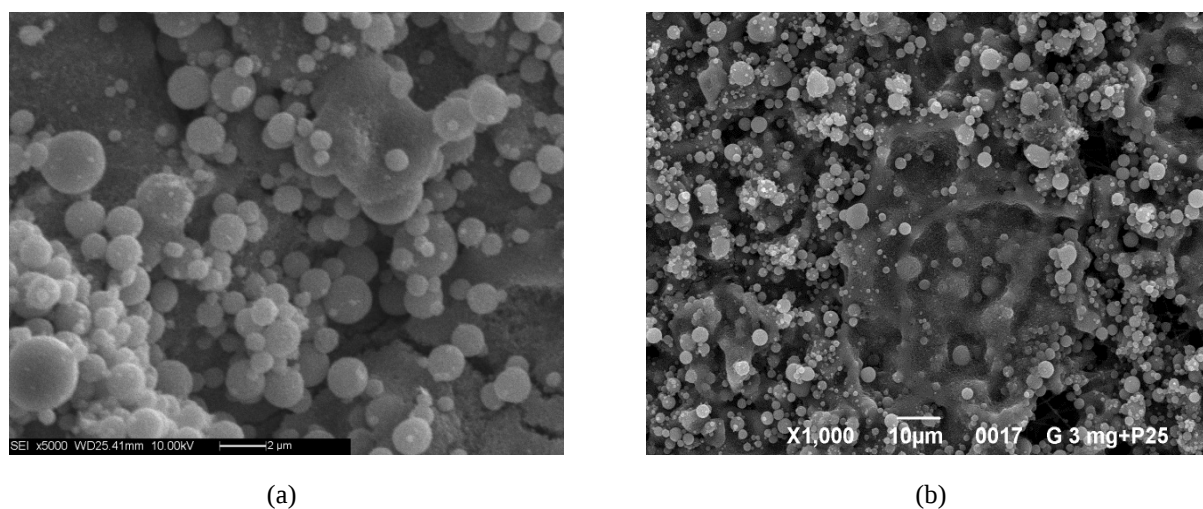


Figura 4.7 Analisi al SEM delle membrane in PAN con TiO_2 (a) e delle membrane in PAN con grafene e TiO_2 (b).

In Figura 4.8 si riporta l'immagine al SEM di una membrana “layer by layer” su cui è stato depositato come catalizzatore il titanato $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$. Come nel caso del biossido di titanio anche questo tipo di catalizzatore tende ad agglomerarsi in strutture di forma sferica al di sopra delle fibre polimeriche; quest'ultime risultano ben visibili rispetto alle tipologie di membrane precedentemente descritte in quanto, come si vedrà in seguito (Tabella 4.6), la quantità di catalizzatore che si riesce a depositare è minore.

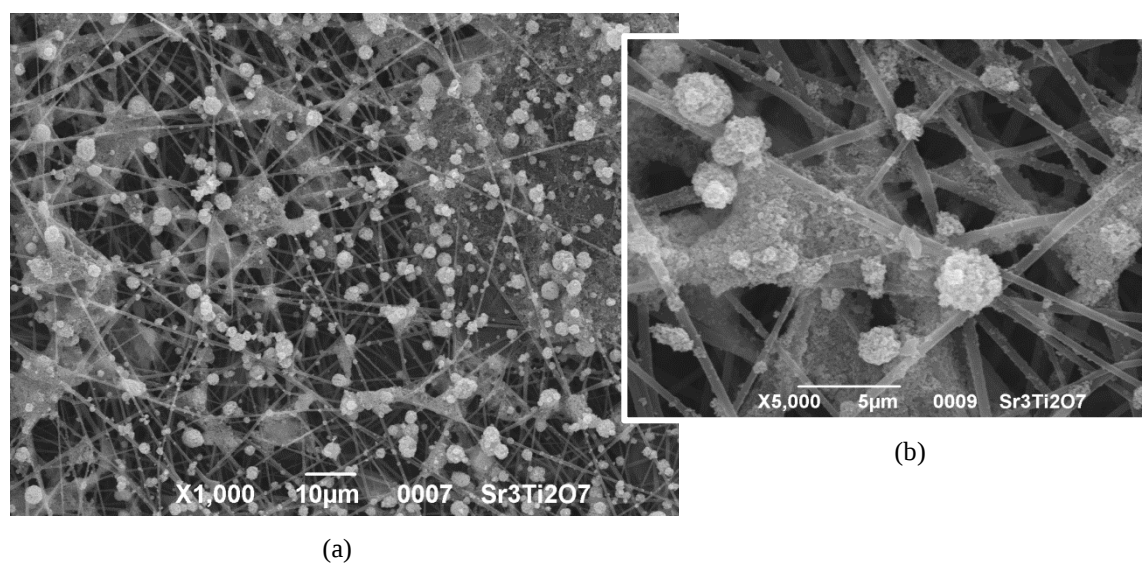


Figura 4.8 Analisi al SEM delle membrane in PAN con $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$. Ingrandimento: 1000x (a); 5000x (b)

In Figura 4.9 è riportato lo spettro di diffrazione dei campioni di titanato utilizzato per la deposizione sulle membrane.

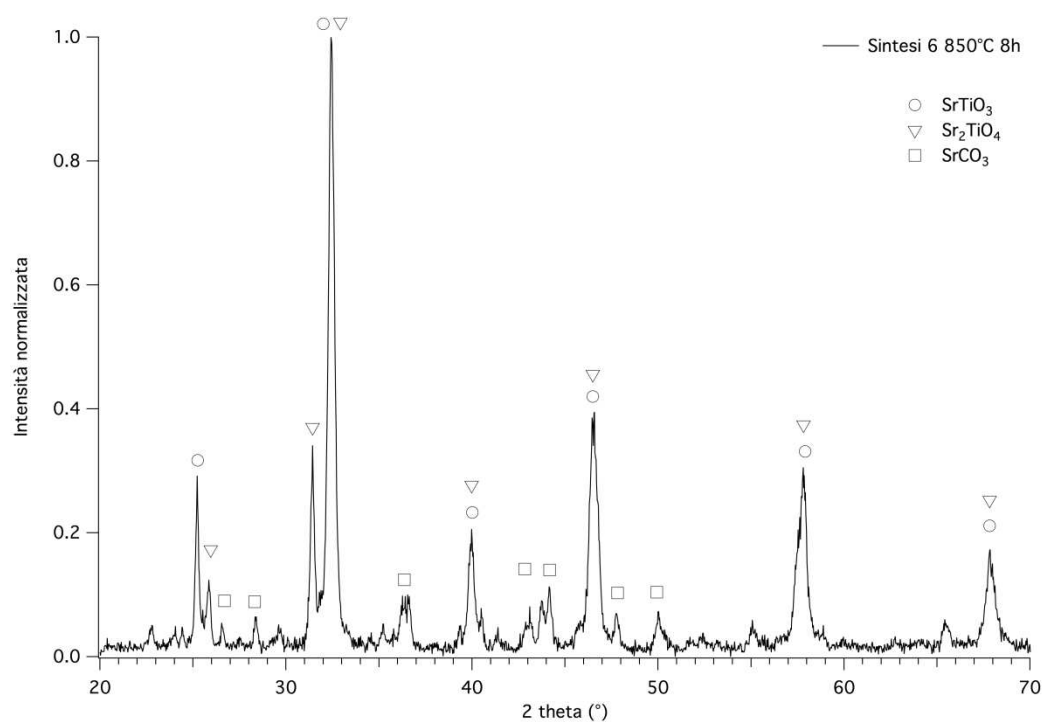


Figura 4.9 Spettro di diffrazione ai raggi X del titanato $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$.

L'acquisizione degli spettri è stata condotta con tecnica in riflessione utilizzando un diffrattometro Bruker D8 Advance, in un intervallo tra 10 e 80°, con step di 0.03° e con un tempo di acquisizione, per ogni valore angolare, di 8 secondi. Dallo spettro di diffrazione si rileva la presenza di due fasi perovskite: la fase principale è composta da SrTiO_3 mentre la fase secondaria è costituita da Sr_2TiO_4 . Si notano inoltre delle impurezze costituite da SrCO_3 formatosi durante la fase di calcinazione.

Lo spettro ottenuto al SEM della composizione chimica del campione di membrana analizzato è riportato in Figura 4.10

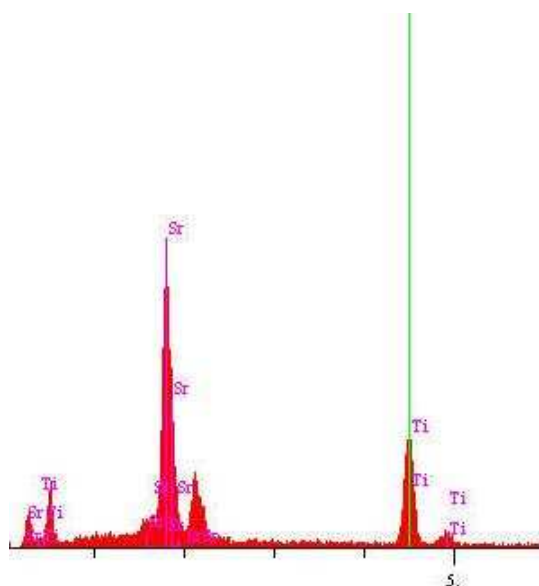


Figura 4.10 Spettro della composizione chimica del campione di membrana ottenuto al SEM.

Per quanto riguarda le analisi termogravimetriche, tutte le membrane esaminate sono state suddivise in 4 parti, ognuna analizzata singolarmente; questo ha permesso di valutare per ognuno dei 4 campioni la quantità di catalizzatore e quindi determinare l'omogeneità di deposizione dello stesso sulle varie parti della membrana. In Figura 4.11 sono riportati i termogrammi relativi alle tre tipologie di membrane analizzate in questo paragrafo.

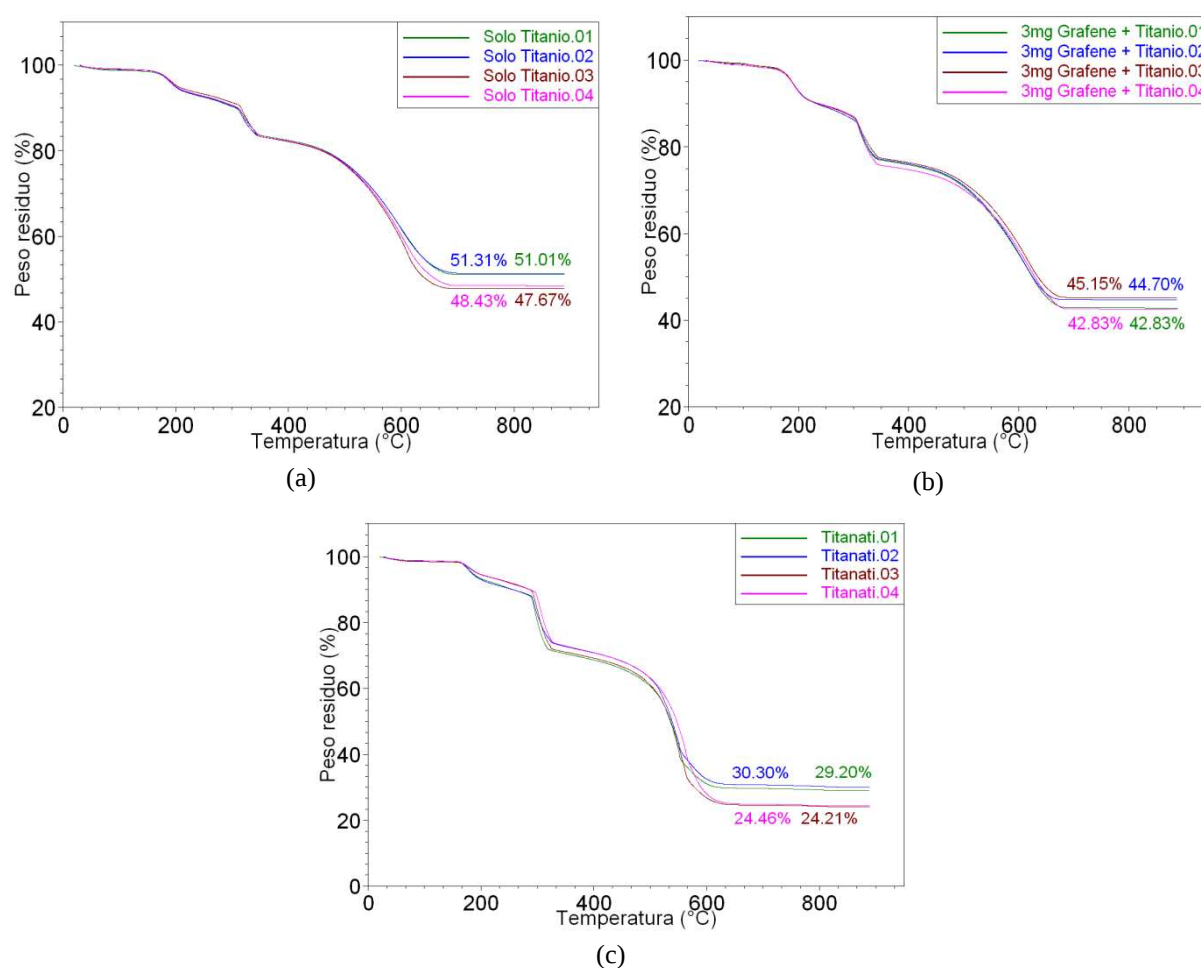


Figura 4.11 Termogrammi relativi alle tre tipologie di membrane layer by layer: TiO_2 su PAN (a), Grafene e TiO_2 su PAN (b), Titanati $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ su PAN (c)

I risultati ottenuti confermano, per ciascuna tipologia di membrana (a), (b) e (c), che il catalizzatore (TiO_2 o $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$) è stato disperso in modo opportuno sulla membrana, poiché il peso residuo in percentuale è quasi lo stesso per ogni campione; inoltre le curve arrivano a sovrapporsi quasi perfettamente. Dai pesi residui percentuali sono stati inoltre calcolati il peso del catalizzatore presente su ciascuna membrana e il peso specifico di catalizzatore presente per unità di superficie. I risultati sono riportati in Tabella 4.6.

Tabella 4.6 Peso del catalizzatore su ogni membrana e peso specifico per unità di superficie.

Tipologia membrana	Peso catalizzatore [mg]	Peso specifico [g/cm^2]
PAN + TiO_2 (a)	34.93	0.00051
PAN + Grafene + TiO_2 (b)	34.03	0.00049
PAN + $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ (c)	13.48	0.00019

4.3.2 Membrane nanocomposite

Le prime membrane nanocomposite utilizzate per i test di fotocatalisi sono state quelle costituite dalla miscela di biossido di titanio in PAN (§4.2.1). In Figura 4.12 sono riportati tre diversi ingrandimenti che evidenziano l'elevata porosità delle fibre ottenute. Si può inoltre notare la tendenza del biossido di titanio a formare degli agglomerati: data la grande quantità di TiO_2 presente rispetto alla soluzione di PAN, tale difetto può essere imputabile alla difficoltà di ottenere una sospensione omogenea e con particelle ben disperse.

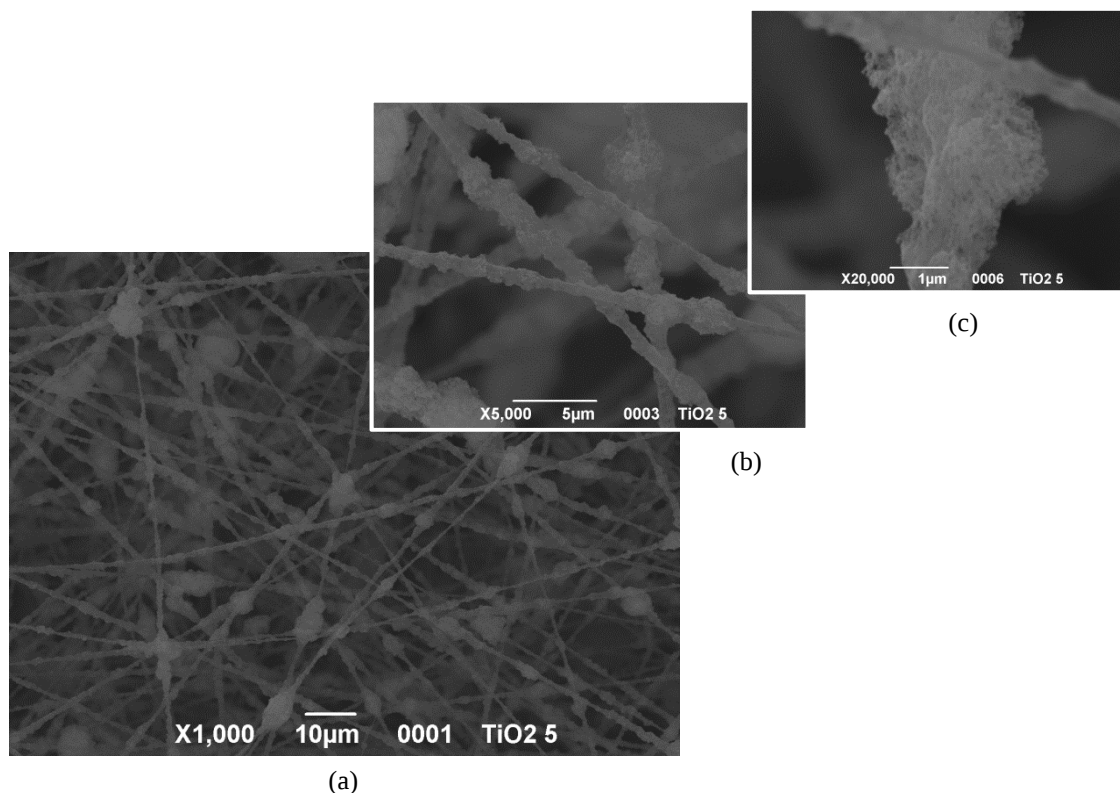


Figura 4.12 Immagine al SEM della membrana nanocomposita PAN-TiO₂. Ingrandimento: 1000x (a); 5000x (b); 20000x (c).

Le immagini al SEM di una membrana nanocomposita ottenuta per elettrofilatura di una miscela di grafene e TiO_2 in PAN (§4.4.2) sono riportate in Figura 4.13. A differenza delle membrane appena sopra descritte, questa tipologia di membrana presenta delle fibre con densità di distribuzione ridotta e con diametro minore. In alto a sinistra dell'ingrandimento di Figura 4.13b si può notare la presenza di particelle di grafene nella loro tipica struttura 'in fogli'; è inoltre visibile l'elevata porosità della fibra. Anche in questo caso il biossido di titanio tende a formare degli agglomerati fra l'intreccio delle fibre.

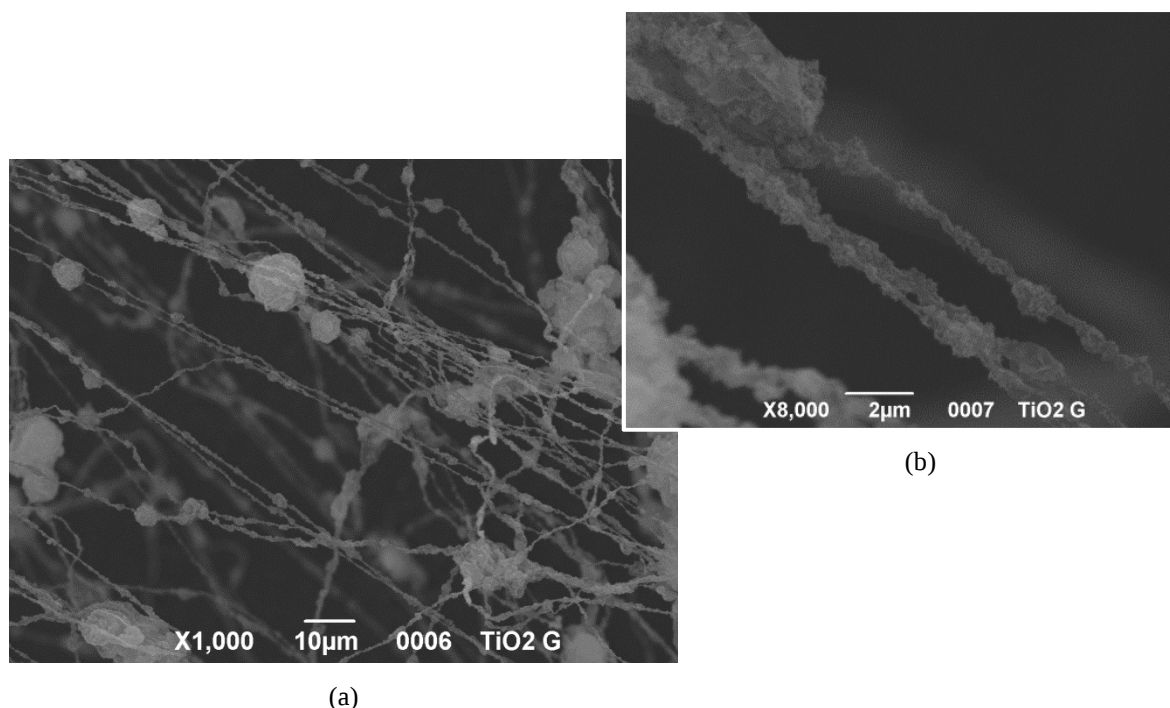


Figura 4.13 Immagine al SEM della membrana nanocomposita PAN-Grafene-TiO₂. Ingrandimento: 1000x (a); 8000x (b).

Rispetto alle membrane “layer by layer” (§4.3.1), nelle membrane nanocomposite risulta ben visibile la struttura e la morfologia delle fibre; questo è implicabile alla tecnica stessa di preparazione in cui il biossido di titanio non è depositato sopra il supporto in PAN, ma è inglobato direttamente nella soluzione di polimero. Le nanoparticelle di TiO₂ non tendono quindi ad agglomerarsi in strutture di forma sferica sopra la superficie della membrana (Figura 4.6), ma si distribuiscono uniformemente all’interno e sulla superficie della fibra, che risulta così molto porosa.

In Figura 4.14 sono riportati i termogrammi relativi alle due tipologie di membrane nanocomposite analizzate in questo paragrafo.

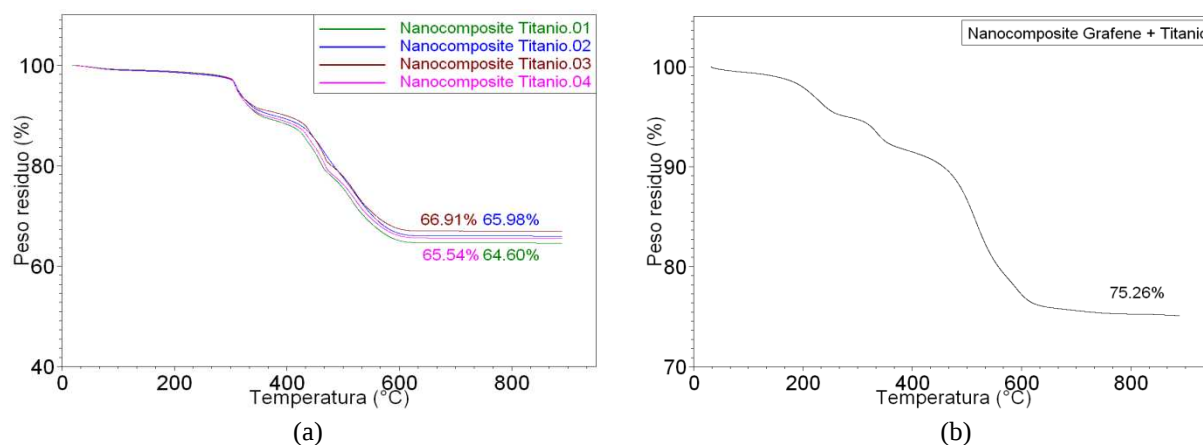


Figura 4.14 Termogrammi relativi alle due tipologie di membrane nanocomposite: TiO₂ in PAN (a), Grafene e TiO₂ in PAN (b).

Dalla Figura 4.14a si può notare che le curve termogravimetriche vanno a sovrapporsi quasi perfettamente, il che permette di affermare che il biossido si distribuisce in modo uniforme in tutta la membrana (buona dispersione del catalizzatore nella soluzione di partenza). Per quanto riguarda le membrane TiO_2 -grafene-PAN (Figura 4.14b) la curva termogravimetrica è una sola, poiché la membrana è stata analizzata in un unico campione.

Dai pesi residui percentuali sono stati calcolati il peso del catalizzatore presente su ciascuna membrana e il peso specifico di catalizzatore presente per unità di superficie.

Tabella 4.7 *Peso del catalizzatore su ogni membrana e peso specifico per unità di superficie.*

Tipologia membrana	Peso catalizzatore [mg]	Peso specifico [g/cm^2]
TiO_2 in PAN (a)	89.48	0.00130
Grafene + TiO_2 in PAN (b)	10.87	0.00016

Come si può vedere dai risultati riportati in Tabella 4.7, la quantità di catalizzatore sulle membrane nanocomposite realizzate con l'aggiunta del grafene è di molto inferiore rispetto a quella che si riesce ad ottenere in quelle contenenti solamente il biossido di titanio, di questo si terrà poi conto nell'elaborazione dei dati ottenuti dalle prove sperimentali condotta nel capitolo seguente.

Capitolo 5

Degradazione fotocatalitica di etil-acetato e metanolo

Si riportano in questo capitolo le prove sperimentali effettuate allo scopo di valutare la degradazione dell'acetato di etile e del metanolo. Dapprima vengono descritti l'impianto utilizzato e le metodologie per quantificare l'abbattimento dell'inquinante, in seguito vengono illustrati i dati ottenuti relativi alle diverse tipologie di membrane testate.

5.1 Introduzione ai test di attività foto-catalitica

Le membrane prodotte, come descritto nel Capitolo 4, sono state testate in un apposito reattore, progettato in lavori precedenti per questo tipo di prove di abbattimento di inquinanti organici volatili. Sono state utilizzate membrane in poliacrilonitrile con catalizzatori a base di titanati, biossido di titanio, e biossido di titanio e grafene, variando le modalità di inserimento di quest'ultimi sulle e nelle membrane. In questa tesi si è posta attenzione sulla degradazione foto-ossidativa dell'etil-acetato. Infatti tutte le membrane sono state testate con l'utilizzo dell'acetato di etile, mentre le prove relative alla foto-ossidazione del metanolo sono state condotte solamente sulle nuove tipologie di membrane (con sistema catalitico a base di titanati e nanocomposite) al fine di poter eseguire un confronto sulle performance catalitiche ottenute rispetto ai test sperimentali riportati nei lavori di tesi precedenti (Polesel, 2013). Per semplicità di trattazione, di seguito si farà riferimento esclusivamente all'acetato di etile, tenendo conto che le considerazioni fatte valgono anche in caso di utilizzo del metanolo. Tutte le prove effettuate sono state condotte in discontinuo, in modo da poter meglio misurare l'efficienza di ciascuna tipologia di membrana foto-catalitica.

5.1.1 Schema di impianto e reattore

Lo schema di impianto, 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 quale viene mantenuto alla temperatura di circa 0 °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 etil-acetato troppo elevata. Passando attraverso il contenitore il flusso d'aria si arricchisce di inquinante e viene poi fatto circolare all'interno del reattore dove sono collocate le membrane e la lampada UV. Con il sistema concepito in questo modo la frazione di etil-acetato 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.

La quantità di etil-acetato in aria dipende dalla tensione di vapore del suo liquido puro, dal coefficiente di diffusione in aria e dalla distanza tra il livello del liquido ed il punto in cui passa il flusso gassoso.

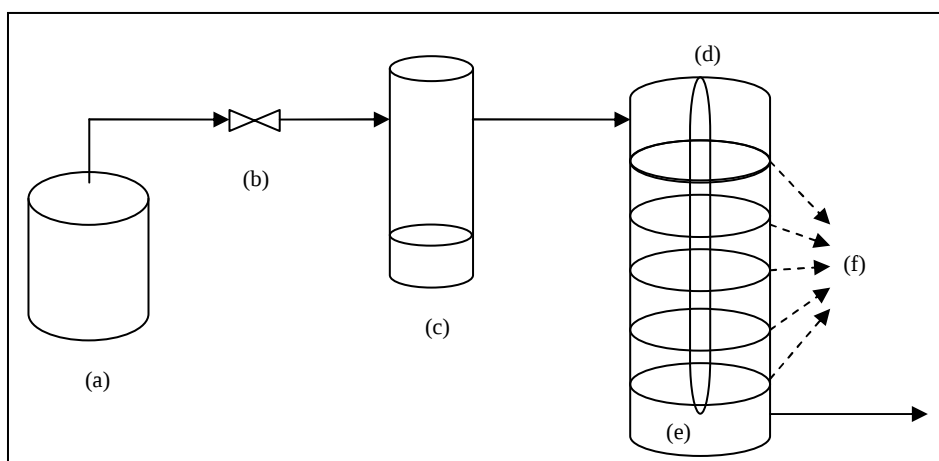


Figura 5.1 Schema di impianto: (a) aria tecnica di bombola; (b) flussimetro digitale; (c) serbatoio VOC; (d) reattore; (e) lampada UV; (f) membrane foto-catalitiche.

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 cm^3 . Si può notare in figura che il reattore è costituito da due parti completamente separabili l'una dall'altra e tenute unite grazie ad un morsetto.

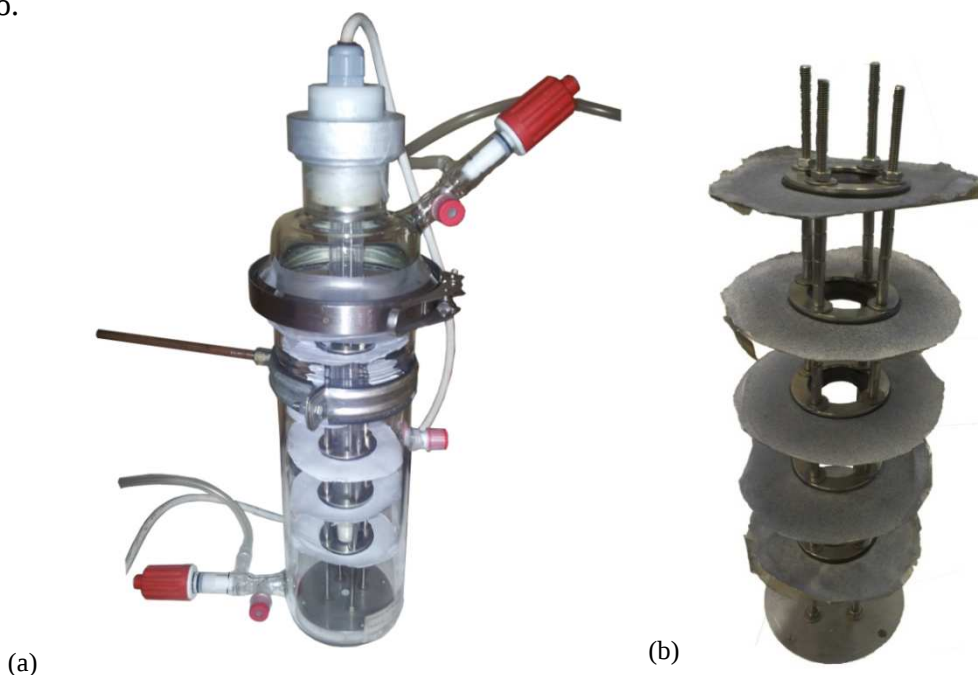


Figura 5.2 (a) Reattore utilizzato per i test e (b) particolare del castelletto con le membrane

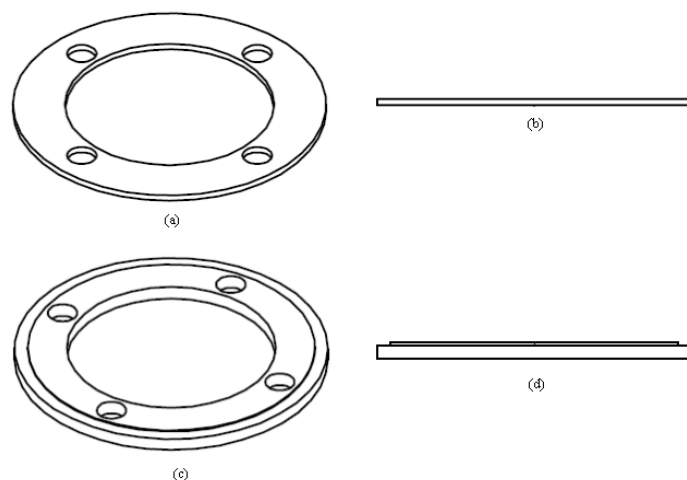


Figura 5.3 Prospetto (a) dall'alto e (b) laterale della ghiera usata per il fissaggio delle membrane; prospetto (c) dall'alto e (d) laterale della ghiera usata come supporto. Quest'ultima è costituita da uno scanso, visualizzabile nel prospetto laterale, sui sono state disposte le membrane.

Nella parte inferiore viene inserito il castelletto (Figura 5.2b) su cui sono fissate le membrane, grazie all'utilizzo di appositi dischi accoppiati opportunamente, separati da una guarnizione e prodotti a tale 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 0.4 cm. L'utilizzo del castelletto e dei dischi permette di scegliere il numero delle membrane da inserire, inoltre la distanza fra l'una e l'altra può essere variata a piacere. Alla parte superiore del reattore viene agganciata, con l'uso di una ghiera, la lampada UV necessaria per l'attivazione del catalizzatore. Questa configurazione permette di inserire la lampada in modo coassiale al reattore e in posizione centrale, rendendo minima la distanza fra il catalizzatore e la sorgente della radiazione luminosa. L'aria contaminata di acetato di etile viene introdotta dalla sommità del reattore, per poi fuoriuscire alla base dello stesso, attraversando tutte le membrane; vengono così limitati fenomeni di ristagno dei gas, e si evita la formazione di cammini preferenziali. Una guarnizione interposta tra le due parti del reattore garantisce la tenuta dei gas. Sia la zona di ingresso che quella di uscita sono fornite di un punto per effettuare i prelievi. Un terzo punto di prelievo è situato al centro del reattore (fra la terza e la quarta membrana) il quale risulta utile nella fase di reazione in discontinuo. Infine in ingresso ed in uscita sono presenti due rubinetti, utili per chiudere ermeticamente il reattore. Si sottolinea come sia necessario cominciare i test sperimentali tenendo le valvole di ingresso e uscita aperte, per procedere innanzitutto con una fase di condizionamento, atta a garantire condizioni omogenee all'interno del reattore. La lampada utilizzata è una UV-StyloE16 prodotta dalla Light Progress. La lampada ha una potenza 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 il reattore è stato rivestito esternamente con fogli di alluminio.

5.1.2 Analisi al GC

I prelievi effettuati al reattore vengono analizzati tramite l'impiego di un gascromatografo. Lo strumento è programmato in modo da seguire un profilo di temperatura che si distingue in base all'inquinante di cui si vuole determinare la concentrazione. Per l'etil-acetato si esegue un'isoterma a 70 °C per 6 minuti dopo di che si raggiungono i 250 °C con un incremento di 20 °C/min e si mantiene tale temperatura per 5 minuti (Figura 5.4a). Invece per il metanolo si esegue un'isoterma a 40 °C per 8 minuti, si raggiungono poi i 220 °C con un incremento di 20 °C/min e si mantiene tale temperatura per 2 minuti (Figura 5.4b).

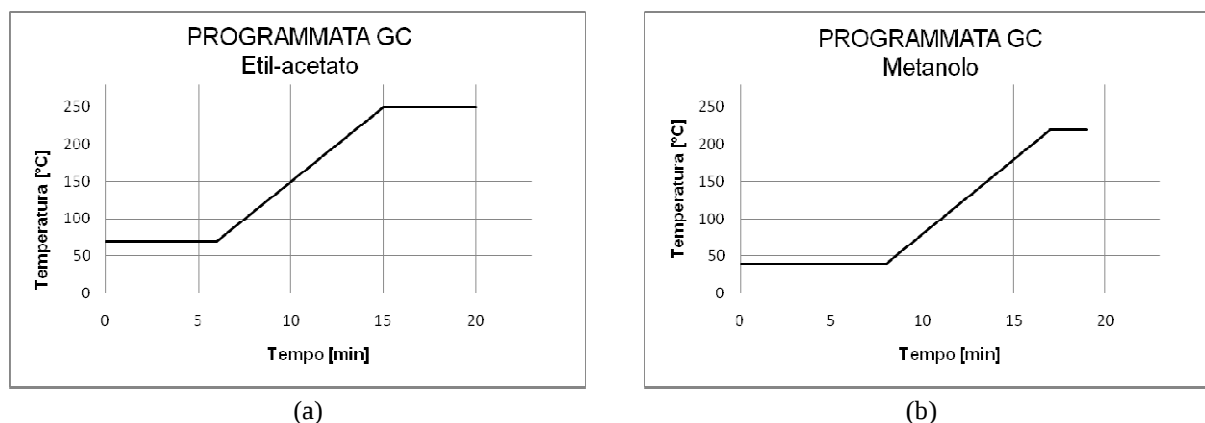


Figura 5.4 Profili di temperatura del gascromatografo: Etil-acetato (a) e Metanolo (b).

Il sistema di iniezione (§ 3.3.4) è costituito da un loop da 500 μ l 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.

Per un'analisi di tipo quantitativo si è reso necessario realizzare delle rette di taratura per gli inquinanti utilizzati, in modo tale da riuscire a determinarne sia la concentrazione iniziale sia la diminuzione in termine di numero di moli reagite. In Figura 5.5a si illustra la retta di taratura ricavata per l'acetato di etile mentre in Figura 5.5b si riporta quella relativa al metanolo. Le rette sono state costruite misurando l'area dei picchi, relativi all'inquinante di riferimento, ottenuti dall'iniezione di sei campioni gassosi (due per ogni temperatura) in equilibrio con il liquido puro conservati a tre temperature diverse: 0 °C, -20 °C e -40 °C per l'etil-acetato e 0 °C, -27 °C e -40 °C per il metanolo. Conoscendo la temperatura è infatti possibile risalire alla concentrazione di inquinante all'equilibrio in fase vapore corrispondente e associare a quest'ultima il valore dell'area del picco ricavato dall'analisi al GC.

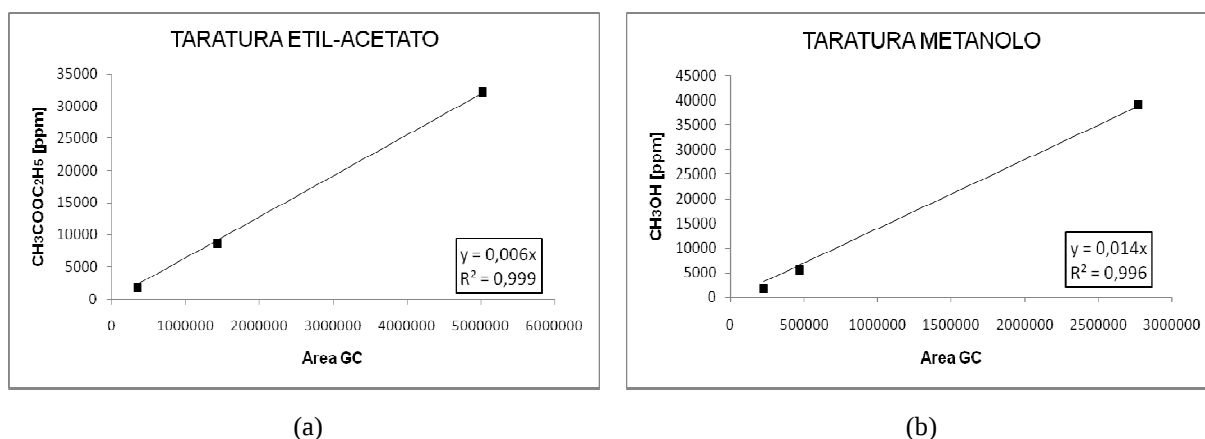


Figura 5.5 Rette di taratura del GC per la determinazione delle concentrazioni di etil-acetato (a) e metanolo (b).

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

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

Dopo aver ricavato quindi la retta di taratura tramite *fitting* dei dati sperimentali sarà possibile risalire ad una composizione incognita di etil-acetato semplicemente misurando l'area del picco.

5.1.3 Elaborazione dei dati sperimentali

Come preannunciato le prove sono state svolte in discontinuo e, prima di procedere con l'accensione della lampada UV per la fase di reazione, si è reso necessario procedere con un condizionamento preliminare del reattore, al fine di uniformare la concentrazione di inquinante al suo interno. Nello specifico si è fatta fluire aria inquinata con il reattore aperto in ingresso e uscita ad una portata di 50 cm³/min per almeno un paio d'ore, di modo che la concentrazione di etil-acetato all'interno del reattore fosse statisticamente omogenea, come riportato in lavori di tesi precedenti (Folli, 2012). Nelle prove in cui è stato utilizzato il metanolo la portata di condizionamento utilizzata è, invece, di 150 cm³/min. Dopo aver effettuato almeno un paio di prelievi sia in ingresso che in uscita, per garantire effettivamente un'omogenea e costante concentrazione, i rubinetti vengono chiusi, il flusso d'aria spento e

viene accesa la lampada UV. Al momento dell'accensione viene effettuato un prelievo dal centro, definito come prelievo al "tempo zero", in modo da identificare la concentrazione iniziale di inquinante, al fine di poter calcolare la sua conversione nel corso dello svolgersi della prova. Sono stati eseguiti prelievi per un tempo totale di 4 ore (240 min) così da riuscire a costruire un profilo della conversione di acetato di etile e metanolo.

Si riporta ora la procedura utilizzata 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 acetato di etile

La prima cosa da fare nella raccolta dei dati sperimentali è il calcolo della frazione molare di partenza dell'acetato di etile, subito dopo la chiusura dei rubinetti, nell'istante in cui la lampada UV viene accesa.

Tale concentrazione, definita come "concentrazione al tempo zero", viene estrapolata dalla retta di taratura precedentemente calcolata (§ 5.1.2):

$$y_{EtAc,0} = 0.6 \cdot 10^{-8} * A_{EtAc,0} , \quad (5.3)$$

dove $y_{EtAc,0}$ è la frazione molare iniziale presente nel reattore, mentre $A_{EtAc,0}$ è l'area del picco corrispondente al primo prelievo ($t=0$ s) ricavata al GC. Attraverso la medesima procedura vengono calcolate le frazioni molari di inquinante per tutti i successivi istanti di tempo.

5.1.3.2 Determinazione della conversione dell'acetato di etile

Una volta determinate le frazioni molari ad ogni istante di tempo con il metodo descritto nel paragrafo precedente (§ 5.1.3.1) è possibile procedere con il calcolo della conversione dell'etil-acetato al fine di valutare quanto ne sia stato degradato. La conversione è definita come:

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

dove $y_{EtAc,i}$ è la frazione molare di etil-acetato 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 Formiato di metile

Nel caso dell'abbattimento del metanolo, si pone attenzione anche all'andamento di un prodotto secondario delle reazioni di foto-ossidazione, il formiato di metile. Per la sua taratura, resa difficoltosa dalla sua elevata volatilità, vengono eseguiti dei campionamenti da miscele liquide metilformiato-metanolo a composizione nota. Grazie all'utilizzo del

gascromatografo vengono messe in relazione le aree che lo strumento restituisce per il formiato di metile con quelle rappresentanti la quantità di metanolo. Si realizza così una retta di taratura, visibile in Figura 5.6, che associa ad ogni rapporto tra le aree (area metanolo/ area metilformiato) il corrispondente rapporto tra le moli (moli metanolo/ moli metilformiato). A questo scopo vengono testate tre diverse soluzioni dove metanolo e formiato di metile sono in rapporto rispettivamente 10/90, 25/75 e 50/50. In questo modo nel momento in cui viene determinato il numero di moli di metanolo presenti nel reattore, si può ottenere immediatamente anche la quantità di formiato di metile.

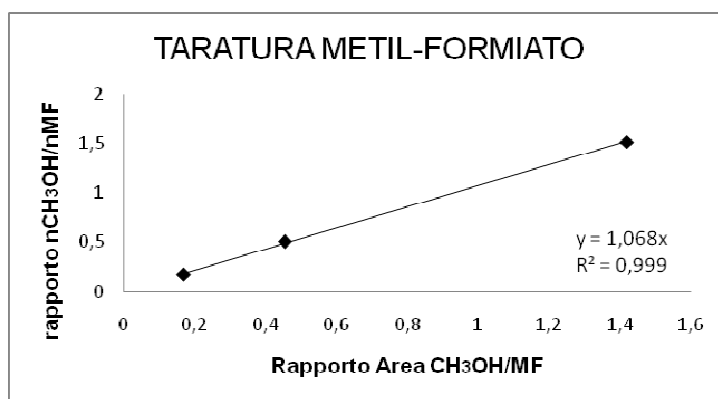


Figura 5.6 Retta che mette in relazione il rapporto tra le aree di metanolo e formiato di metile, restituite dal gascromatografo, con il rapporto tra le rispettive moli corrispondenti utilizzata per la taratura del formiato di metile.

5.1.3.4 Normalizzazione dei risultati per grammo di catalizzatore

Per un confronto coerente dei risultati raccolti dalle prove con le diverse membrane, è opportuno normalizzare i dati ottenuti in base ai grammi di catalizzatore presenti in ciascuna tipologia di membrana.

Per prima cosa vanno determinate le moli di etil-acetato 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 coinvolte 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:

—

dove V è il volume del reattore (2780 cm^3), R la costante universale dei gas ($8.314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$) 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 ($50 \text{ }^\circ\text{C}$).

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

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

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

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

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

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

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 sistema catalitico produca una qualche degradazione dell'inquinante. Questi test fungono da “bianco” e sono: test senza lampada UV e con membrane, test con lampada UV e senza membrane. Si considerano “bianco” anche le prove eseguite con le membrane sulla cui superficie viene disperso solamente il biossido di titanio, per avere dei valori di confronto rispetto poi alle membrane realizzate con l'aggiunta del grafene. I 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

In questo paragrafo vengono presentati i risultati dei test di foto-ossidazione catalitica effettuati con le diverse tipologie di membrane realizzate. Per ogni tipo di test viene riportato l'andamento della conversione al variare del tempo. Le membrane sono state testate nel reattore per quattro giorni consecutivi. Di seguito vengono presentati, per ciascuna tipologia di membrana, i risultati ottenuti una volta raggiunte le condizioni di regime da parte del catalizzatore, ovvero le prestazioni massime. Si ricorda che i test vengono effettuati nell'arco di 4 ore, al termine delle quali vengono aperte le valvole di ingresso e uscita per far uscire l'etil-acetato (o metanolo) residuo. Il giorno seguente, prima della riaccensione della lampada, si procede ad una fase di condizionamento del reattore. Queste operazioni vengono svolte ogni giorno in cui sono stati effettuati i test di foto-ossidazione. Occorre sottolineare che dall'analisi dei cromatogrammi relativi alle prove effettuate con l'acetato di etile non sono stati individuati picchi significativi relativi alla presenza di sottoprodotti di ossidazione; per questo motivo si ritiene che l'acetato di etile venga direttamente ossidato a CO_2 e H_2O . Nelle

prove relative al metanolo risulta invece significativo il picco relativo al formiato di metile, prodotto secondario di reazione.

5.2.1 Risultati delle membrane "layer by layer" con $Sr_3Ti_2O_7$

Tali membrane si realizzano depositando il titanato $Sr_3Ti_2O_7$ sulle fibre in PAN (§ 4.1.2.3). Su questa tipologia di membrane è stato valutato l'abbattimento sia dell'acetato di etile che del metanolo. In Figura 5.7 e Figura 5.8 si riportano rispettivamente gli andamenti del residuo di etil-acetato e di metanolo in funzione del tempo.

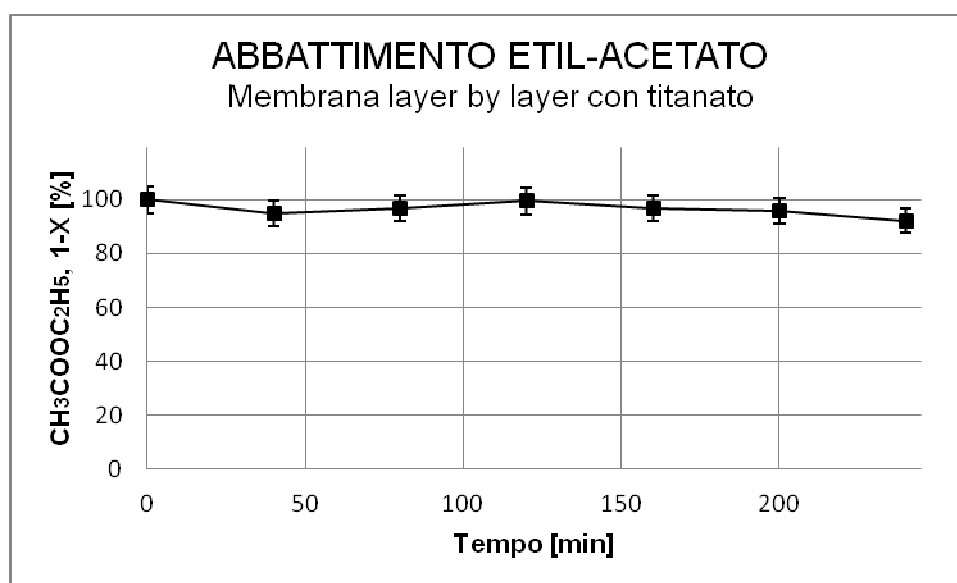


Figura 5.7 Andamento nel tempo della percentuale di etil-acetato residuo per la prova delle membrane "layer by layer" con $Sr_3Ti_2O_7$.

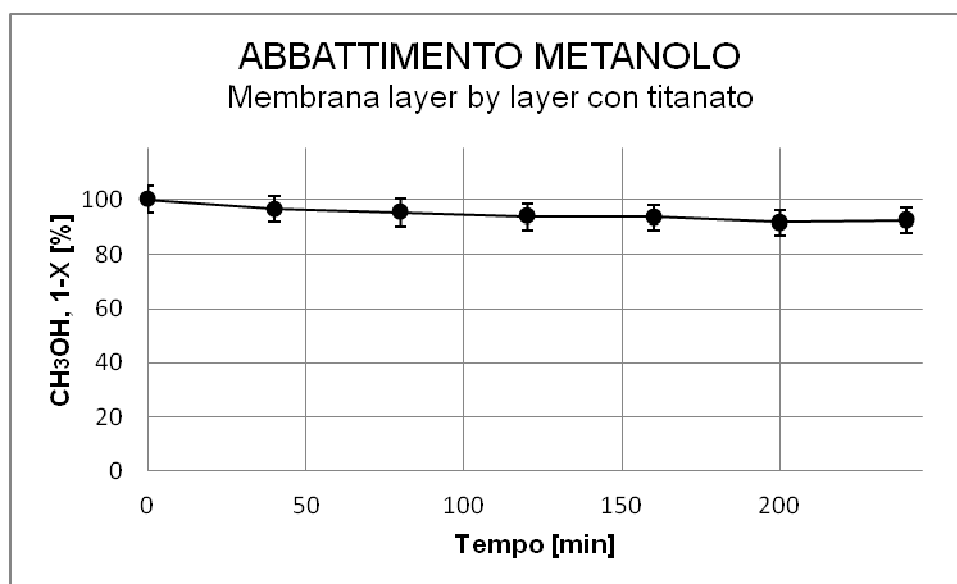


Figura 5.8 Andamento nel tempo della percentuale di metanolo residuo per la prova delle membrane "layer by layer" con $Sr_3Ti_2O_7$.

Partendo da una concentrazione iniziale di 3552 ppm e 4840 ppm rispettivamente per acetato di etile e metanolo, dopo 240 minuti di reazione, sia per l'etil-acetato che per il metanolo, il residuo è circa il 92% del totale iniziale.

In particolare, per cercar di ottenere conversioni di inquinante maggiore, le prove con l'etil-acetato sono state condotte sia in assenza che in presenza di vapor d'acqua; tuttavia non sono state riscontrate significative differenze negli andamenti nel tempo. Dati i risultati limitati ottenuti si può affermare che questo tipo di sistema catalitico non sia adatto alle applicazioni foto-ossidative studiate in questo lavoro di tesi.

5.2.2 Risultati delle membrane "layer by layer" con TiO_2

Vengono qui presentati i risultati ottenuti dai test fotocatalitici con le membrane in PAN su cui è stato depositato solo il TiO_2 (§ 4.1.2.1). Questa tipologia di membrane è stata testata utilizzando solamente l'etil-acetato, poichè l'abbattimento del metanolo su di esse è già stato valutato in lavori di tesi precedenti (Polesel, 2013).

Anche in questa prova, come in quella del paragrafo precedente, si è valutata una possibile influenza del vapor d'acqua sul grado di abbattimento dell'etil-acetato. Si è riscontrato che mentre in assenza di vapor d'acqua la conversione si mantiene pressoché nulla, facendo fluire, in fase di condizionamento del reattore, del vapor d'acqua insieme all'aria e l'inquinante si riesce ad ottenere una debole conversione, come si può vedere in Figura 5.9.

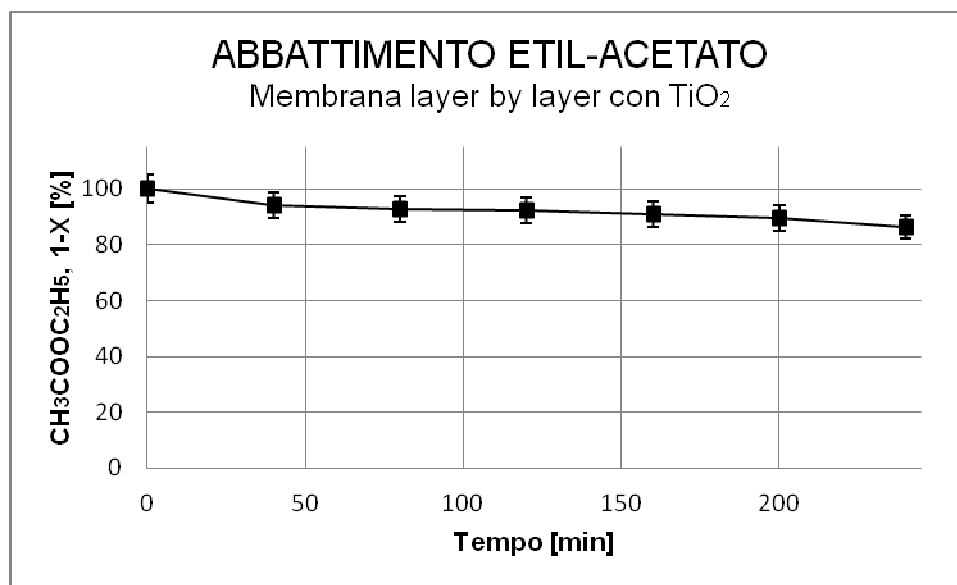


Figura 5.9 Andamento nel tempo della percentuale di etil-acetato residuo per la prova delle membrane "layer by layer" con TiO_2 .

Dopo 240 minuti di reazione la conversione arriva ad un valore di circa il 14%, partendo da una concentrazione iniziale di 5995 ppm.

5.2.3 Risultati delle membrane “layer by layer” con grafene e TiO_2

In questo paragrafo vengono mostrati i risultati ottenuti nella degradazione dell’etil-acetato con l’utilizzo di membrane con il biossido di titanio depositato sul grafene (§ 4.1.2.2). Le prove sono state condotte in due condizioni di reazione diverse: in assenza di vapor d’acqua e in presenza di vapor d’acqua, aggiunto al flusso inquinato in ingresso al reattore in fase di condizionamento.

Come si può vedere in Figura 5.10, in assenza di vapor d’acqua, la conversione si ferma ad un valore di circa il 24% dopo 240 minuti restando pressoché invariato in tutto il tempo della reazione a parte una diminuzione poco significativa nei primi 40 minuti. La concentrazione iniziale di acetato di etile relativa a questa prova è di 4573 ppm.

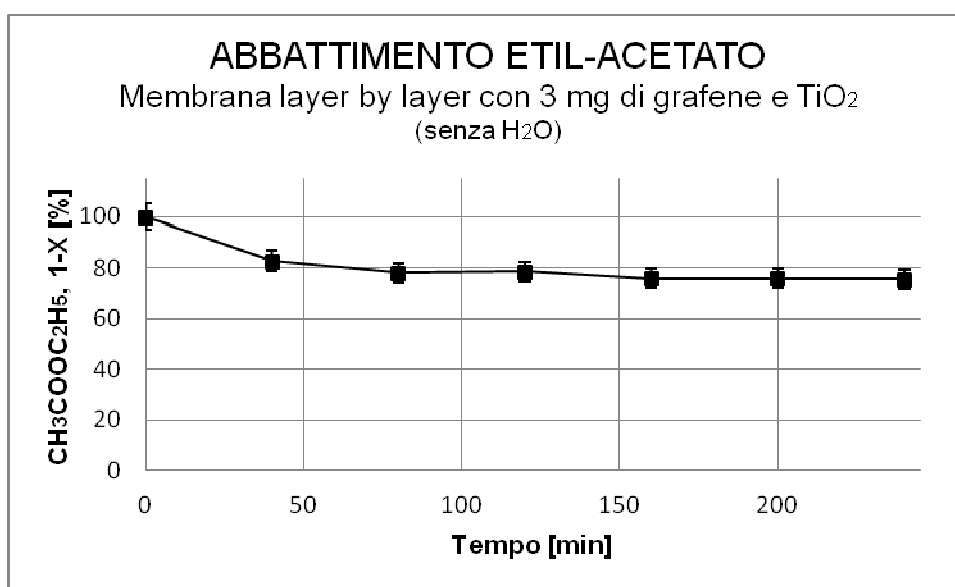


Figura 5.10 Andamento nel tempo della percentuale di etil-acetato residuo per la prova delle membrane “layer by layer” con grafene e TiO_2 ; in assenza di vapor d’acqua.

In presenza di vapor d’acqua, invece, l’andamento nel tempo della percentuale di acetato di etile residuo è quello riportato in Figura 5.11, dove la concentrazione iniziale dell’inquinante è di 5253. Dopo 240 minuti la conversione è del 52%, valore più che doppio rispetto a quello ottenuto dalla prova in assenza di vapor d’acqua.

Si nota inoltre come la curva presenti un particolare andamento a più “step”. Ad un calo iniziale della concentrazione di inquinante segue un periodo “di plateau”, in cui la concentrazione si mantiene pressoché costante; dopo questo periodo la concentrazione di etil-acetato riprende a calare con andamento simile a quello iniziale.

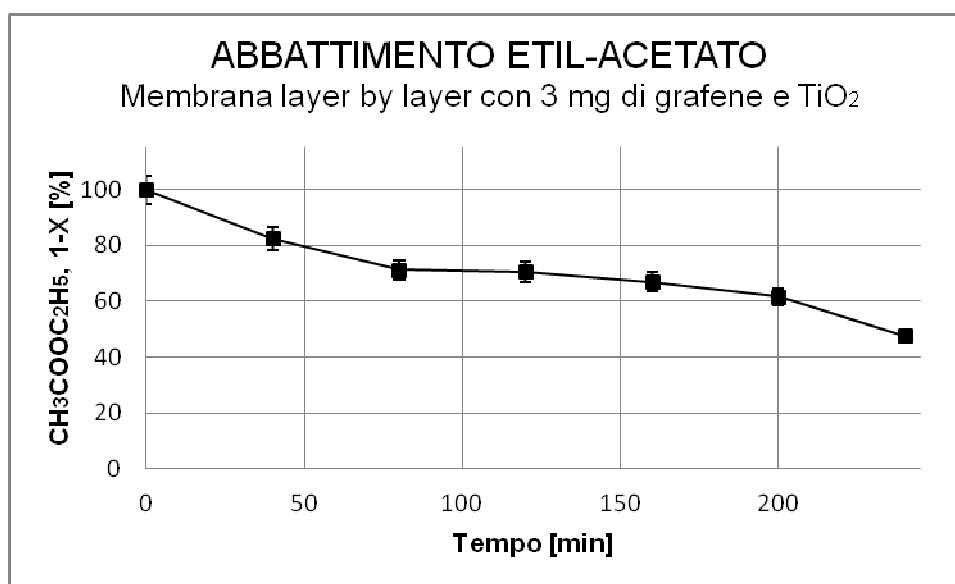


Figura 5.11 Andamento nel tempo della percentuale di etil-acetato residuo per la prova delle membrane “layer by layer” con grafene e TiO_2 ; in presenza di vapor d’acqua.

A fronte di queste osservazioni, per meglio caratterizzare l’andamento della curva di abbattimento, si è deciso di protrarre la prova per un tempo superiore ai 240 minuti. In Figura 5.12 si riporta l’andamento della percentuale di etil-acetato residuo in 740 minuti di reazione.

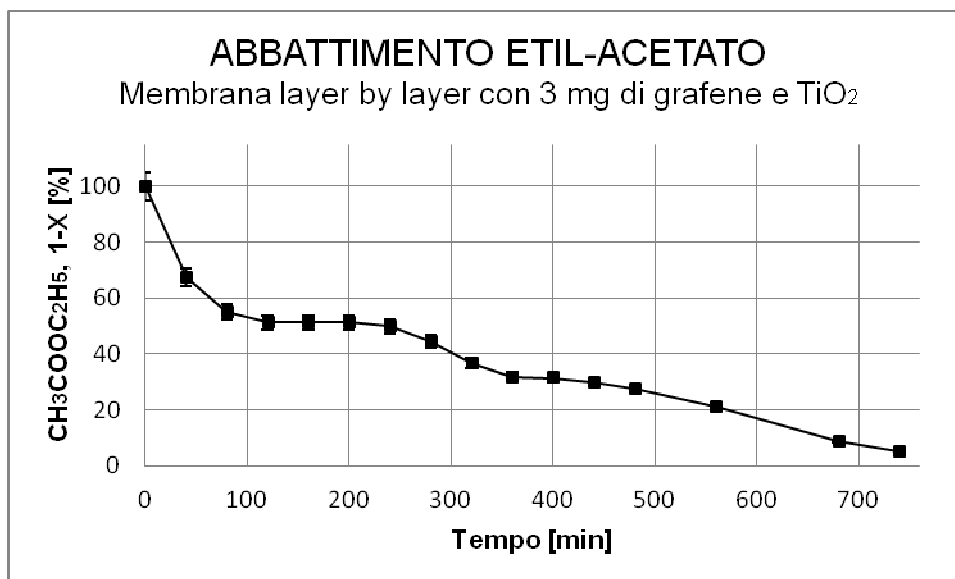


Figura 5.12 Andamento nel tempo della percentuale di etil-acetato residuo per la prova delle membrane “layer by layer” con grafene e TiO_2 ; in presenza di vapor d’acqua e con tempo di campionamento pari a 740 minuti.

Si nota che dopo 740 minuti la conversione dell’etil-acetato risulta circa completa e che tale conversione finale viene raggiunta con un andamento “a doppio step” nel quale a periodi di calo di concentrazione si alternano due periodi in cui non si ha abbattimento e la concentrazione si mantiene costante (*plateau*). Per la spiegazione a tale fenomeno e per le

teorie sull'effetto che il vapor d'acqua ha sull'attività foto-catalitica delle membrane nella degradazione dell'acetato di etile si rimanda al paragrafo § 5.5.

A parità di condizioni operative (quantità di catalizzatore, presenza di vapor d'acqua e tempo di campionamento), la conversione ottenuta con questa tipologia di membrane è quasi 4 volte rispetto a quella ottenuta con le membrane senza grafene (§ 5.2.2). Si deduce che la presenza del grafene migliora l'attività fotocatalitica del biossido di titanio in modo significativo.

5.2.4 Risultati delle membrane nanocomposite con TiO_2

Le membrane utilizzate in queste prove sperimentali sono state realizzate elettrofilando una sospensione di PAN e biossido di titanio (§ 4.2.1). Questa tipologia è stata testata sia per la degradazione dell'etil-acetato che del metanolo. Inoltre, alla luce dei risultati ottenuti nei paragrafi precedenti, le prove in cui si è utilizzato l'acetato di etile sono state condotte sempre in presenza di vapor d'acqua in fase di condizionamento del reattore.

In Figura 5.13 e Figura 5.14 si riportano rispettivamente gli andamenti del residuo di etil-acetato e di metanolo in funzione del tempo. Dopo 240 minuti di reazione l'etil-acetato residuo è circa il 66% del totale iniziale, partendo da una concentrazione iniziale di 4943 ppm.

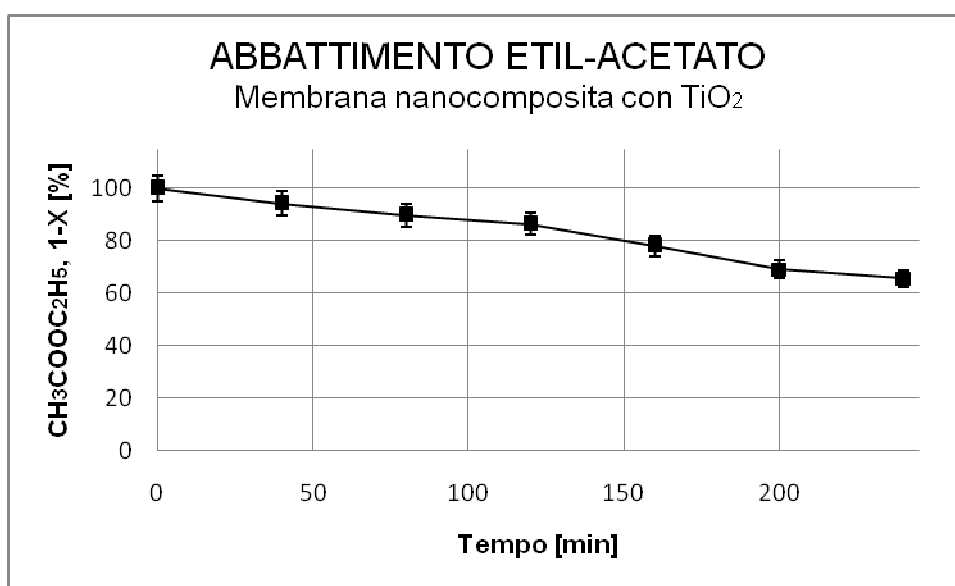


Figura 5.13 Andamento nel tempo della percentuale di etil-acetato residuo per la prova delle membrane nanocomposite con TiO_2 .

La quantità iniziale di metanolo è pari a 4329 ppm e il suo residuo è circa del 50%.

Si può affermare che il metanolo sia un composto più facilmente foto-ossidabile rispetto all'acetato di etile. Un simile comportamento può trovare spiegazione se si considera la complessità della struttura chimica dei composti stessi.

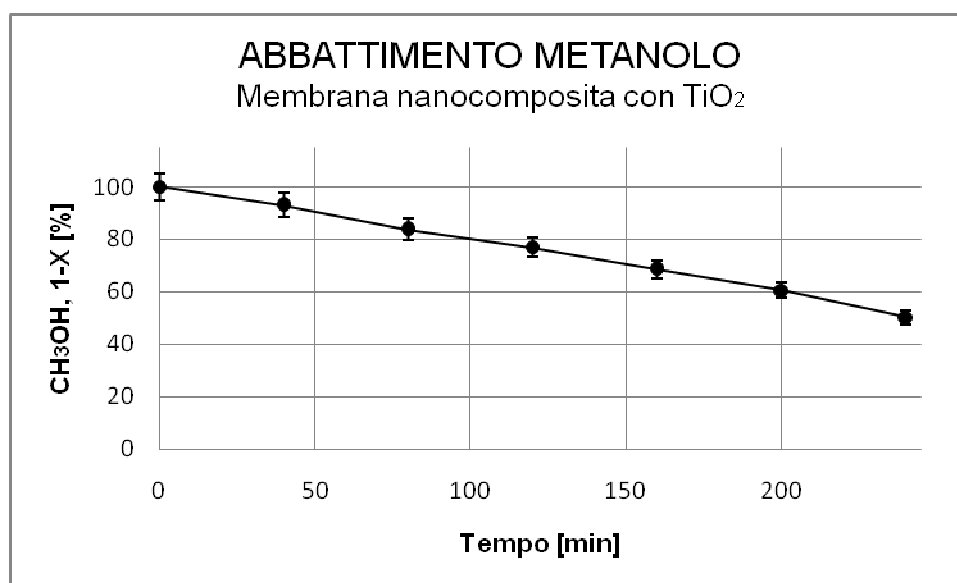


Figura 5.14 Andamento nel tempo della percentuale di metanolo residuo per la prova delle membrane nanocomposite con TiO_2 .

Nelle reazioni di foto-ossidazione del metanolo è stata rilevata la formazione di un composto secondario: il formiato di metile. L'andamento di tale composto è riportato, assieme all'abbattimento del metanolo, in Figura 5.15. La concentrazione del formiato di metile cresce con costanza durante le quattro ore di reazione e continua a crescere fino alla completa ossidazione del metanolo. Dopodiché anch'esso viene ossidato e finisce per essere ulteriormente degradato a CO_2 ed H_2O ; a reazione ultimata non si dovrebbero trovare tracce di questa sostanza. Per meglio sottolineare questo fenomeno è stata eseguita una prova con un tempo di campionamento di 600 minuti, tempo necessario alla scomparsa quasi completa del metil-formiato.

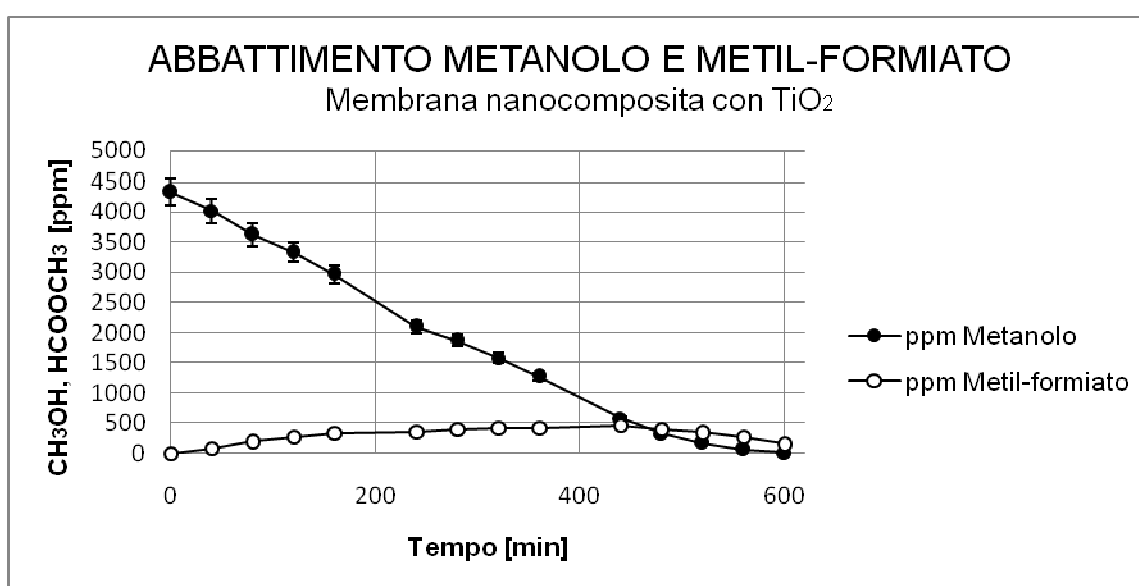


Figura 5.15 Andamento nel tempo della concentrazione di metanolo e formiato di metile per la prova con le membrane nanocomposite in PAN e TiO_2 ; tempo di campionamento di 600 minuti

5.2.5 Risultati delle membrane nanocomposite con grafene e TiO_2

Queste membrane sono state prodotte elettrofilando una sospensione di PAN, grafene e biossido di titanio (§ 4.2.2). Come le precedenti, anche queste membrane sono state testate utilizzando sia l'acetato di etile (condizionamento con vapor d'acqua) che il metanolo. Le concentrazioni iniziali rispettivamente per l'acetato di etile e il metanolo sono di 4036 ppm e 3766 ppm.

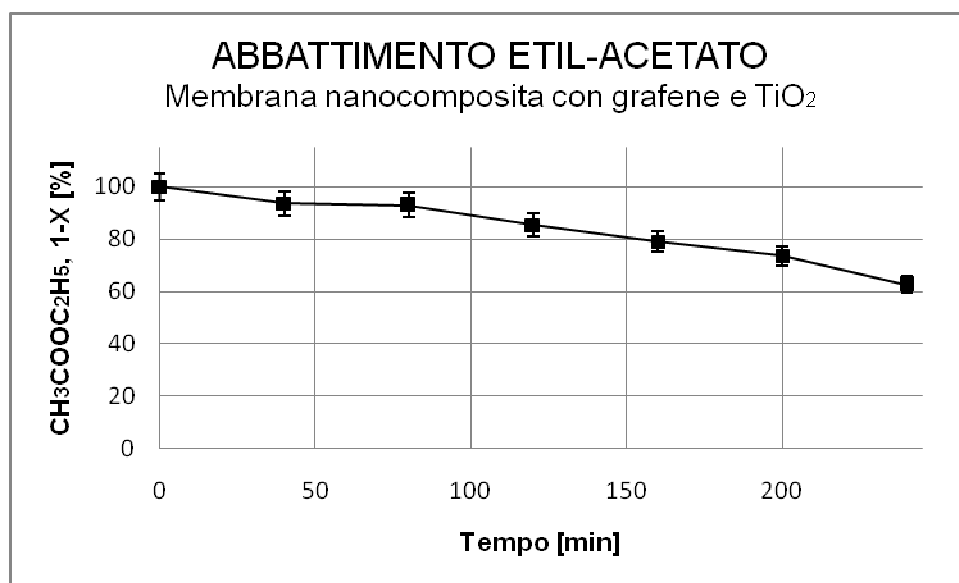


Figura 5.17 Andamento nel tempo della percentuale di etil-acetato residuo per la prova delle membrane nanocomposite con grafene e TiO_2 .

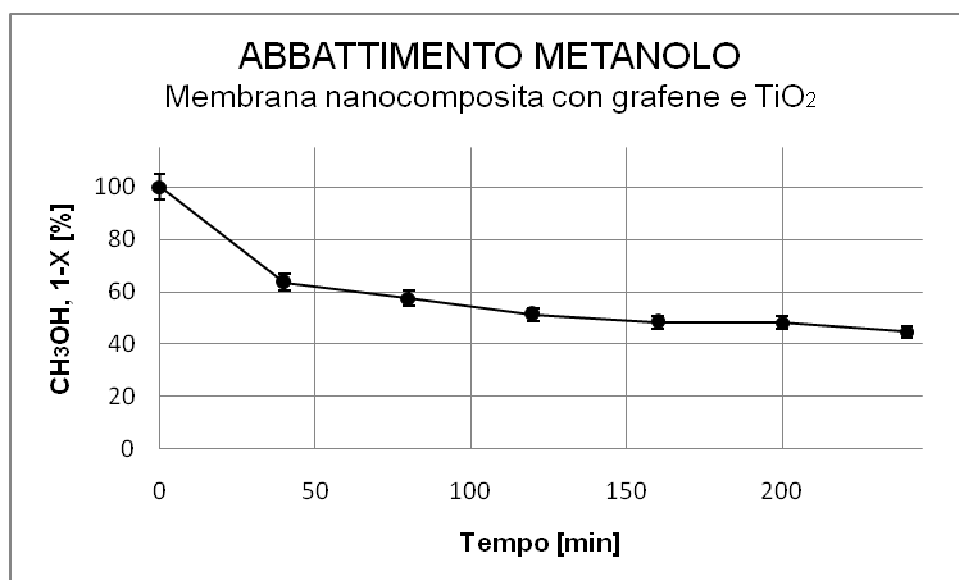


Figura 5.18 Andamento nel tempo della percentuale di metanolo residuo per la prova delle membrane nanocomposite con grafene e TiO_2 .

Dopo 240 minuti di reazione l'etil-acetato residuo è circa il 62% del totale iniziale, mentre il metanolo residuo è circa del 44%. In Figura 5.17 si può notare come l'andamento dell'acetato

di etile residuo sia analogo a quello rilevato nelle prove precedenti. Come si può vedere in Figura 5.18, la curva del metanolo dimostra un'attività catalitica più elevata nei primi istanti rispetto all'attività riscontrata nelle membrane nanocomposite senza l'aggiunta del grafene.

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 le moli reagite per grammo di catalizzatore, calcolate come riportato in precedenza (§ 5.1.3.4). Questo tipo di calcolo 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.

In Tabella 5.1 vengono a tal proposito riportate le quantità di catalizzatore TiO_2 presenti su ciascuna tipologia di membrana.

Tabella 5.1 *Peso specifico del biossido di titanio su ciascuna tipologia di membrana.*

Sistema catalitico	Struttura	Peso specifico TiO_2 [g/cm ²]
TiO_2	Layer by layer	0.00051
Grafene + TiO_2	Layer by layer	0.00049
TiO_2	Nanocomposita	0.00130
Grafene + TiO_2	Nanocomposita	0.00016

In questo confronto si prendono in considerazione solamente le membrane in cui è stato utilizzato come catalizzatore il TiO_2 e non vengono quindi considerate le membrane “*layer by layer*” su cui è stato depositato il titanato $\text{Si}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ e che, tuttavia, hanno fornito test sperimentali poco soddisfacenti. Il confronto tra le diverse tipologie di membrane viene fatto in base all'inquinante utilizzato nei test di degradazione: l'acetato di etile e il metanolo.

In Figura 5.19 vengono confrontati i risultati ottenuti nell'abbattimento dell'etil-acetato con i quattro tipi di membrana nel giorno in cui si sono ottenute le massime performance; si riporta l'andamento delle moli reagite di etil-acetato su grammo di biossido di titanio nel corso del tempo.

E' possibile affermare che le membrane contenenti il grafene presentano una migliore attività catalitica; tra queste, quelle con struttura nanocomposita riescono a degradare il maggior numero di moli di inquinante per grammo di catalizzatore, risultando enormemente più performanti rispetto alle altre tipologie, pur contenendo la minor quantità di catalizzatore.

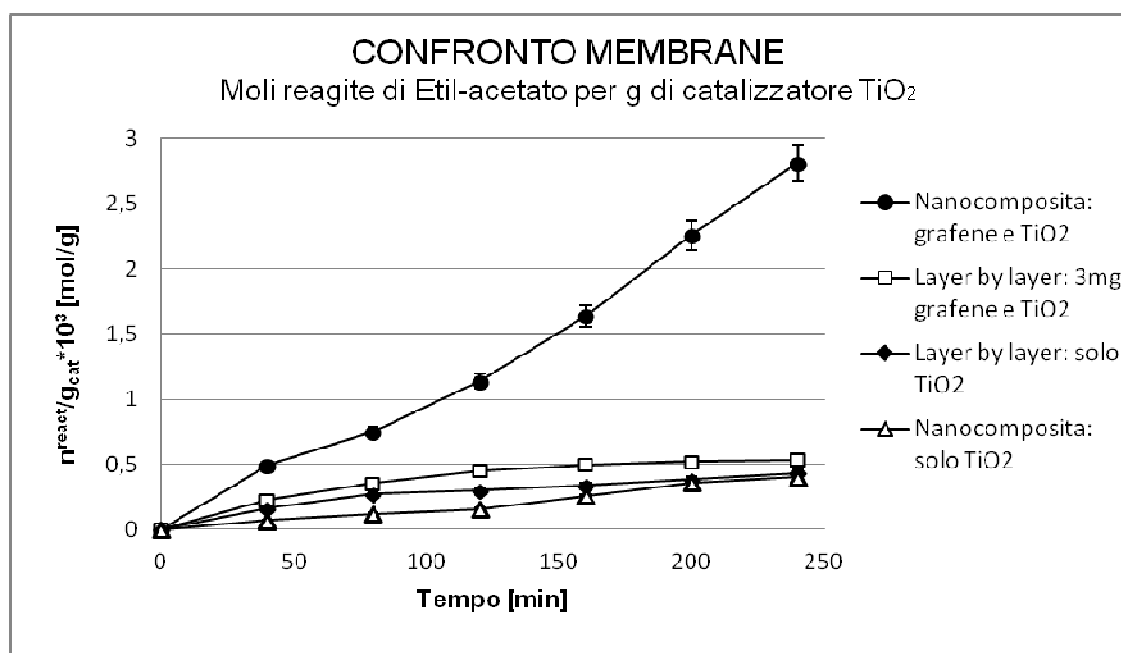


Figura 5.19 Confronto delle moli reagite di acetato di etile per grammo di catalizzatore TiO_2 per le quattro tipologie di membrana.

Viene riportato in Figura 5.20 il grafico relativo al numero di moli reagite di metanolo rispetto ai grammi di biossido di titanio presenti. Vengono confrontati i risultati ottenuti con le membrane nanocomposite realizzate in questo lavoro di tesi con i risultati ottenuti con le membrane “layer by layer” ottenuti in lavori di tesi precedenti (Polesel, 2013).

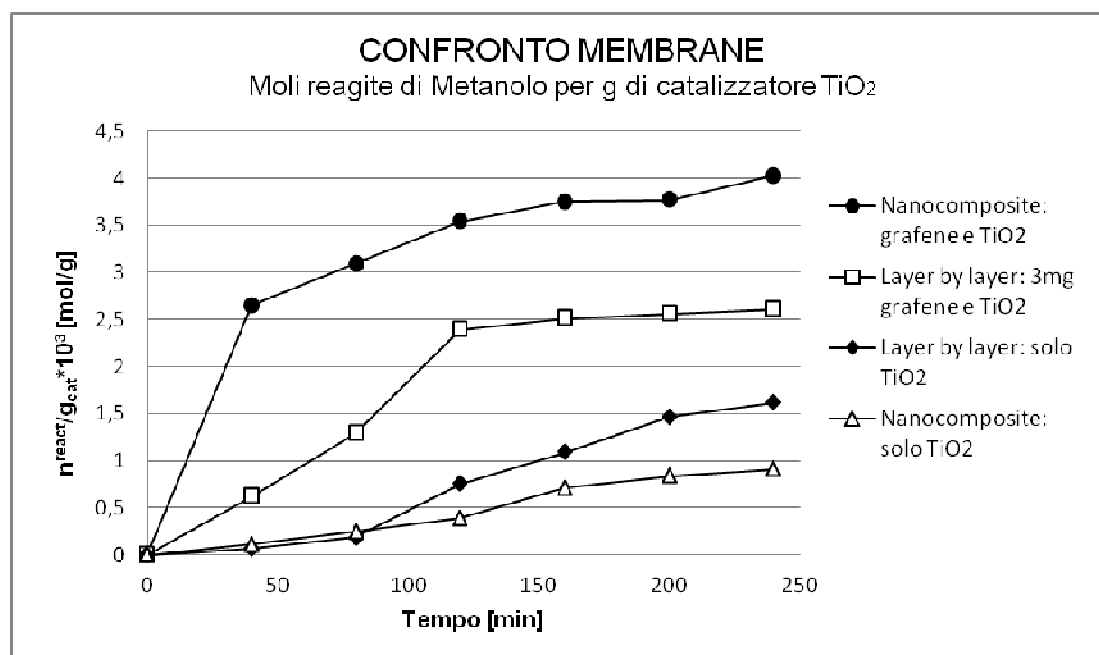


Figura 5.20 Confronto delle moli reagite di metanolo per grammo di catalizzatore TiO_2 per le quattro tipologie di membrana.

Si ottengono risultati analoghi a quelli ottenuti con l'etil-acetato: anche nel caso del metanolo le membrane contenenti il grafene presentano una migliore attività catalitica e tra queste quelle con struttura nanocomposita riescono a raggiungere le migliori prestazioni d'abbattimento. A parità di concentrazioni iniziali di inquinante, di tipologia di membrana e tempo di campionamento, è possibile inoltre affermare che il metanolo sia un composto più facilmente foto-ossidabile rispetto all'acetato di etile; le membrane riescono a degradare infatti un maggior numero di moli di metanolo per grammo di catalizzatore.

Dai confronti riportati si deduce quindi che la più efficiente tipologia di membrane prodotta risulta essere quella con struttura nanocomposita contenente grafene e TiO_2 . Tra tutte le membrane realizzate sono quelle contenenti la minor quantità di catalizzatore, ma è evidente che tali membrane presentino una soluzione catalitico-strutturale che meglio ne esalta le proprietà catalitiche. Questo fatto è imputabile alla presenza del grafene e alla morfologia stessa della membrana. Il grafene apporta dei miglioramenti nell'abbattimento dell'inquinante sia da un punto di vista "chimico" (§ 5.4) che da un punto di vista "fisico", favorendo una distribuzione migliore del catalizzatore sulle e all'interno delle fibre. Per quanto riguarda la morfologia della membrana è evidente che nel caso delle nanocomposite si riesce meglio a sfruttare l'intera superficie messa a disposizione dalle fibre, le quali, come evidenziato dall'analisi al SEM (§ 4.3.2), risultano ben visibili e caratterizzate da elevata porosità.

5.4 Effetto del grafene sull'attività catalitica del TiO_2

Dai test effettuati si è verificato che l'aggiunta di grafene al biossido di titanio porta ad un miglioramento dell'abbattimento dell'inquinante organico, sia esso l'acetato di etile che il metanolo.

Una possibile motivazione a questo fatto viene data nell'articolo di Liu et al. (2010) dove si sottolinea la grande mobilità degli elettroni nei "layers" 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 l'inquinante. 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 TiO_2 . Un'illustrazione del processo di trasferimento degli elettroni è riportata in Figura 5.21.

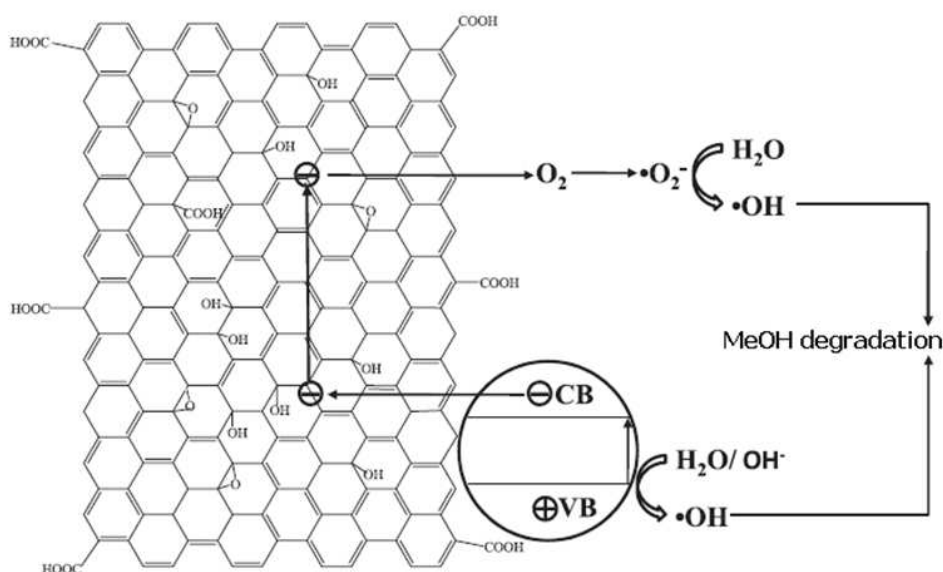


Figura 5.21 Rappresentazione schematica del trasferimento di carica che avviene sulla superficie dei fogli di grafene e che aumenta l'attività fotocatalitica del biossido di titanio.

Si può notare dalla figura che il trasferimento di elettroni sulla superficie dei fogli di grafene porta alla formazione dei radicali idrossilici, dall'elevato potere ossidante, ma anche 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), che portano all'ossidazione del composto organico.

5.5 Effetto del vapor d'acqua nella degradazione dell'etil-acetato

Dalle prove relative alla degradazione dell'acetato di etile si è visto come la reattività foto-ossidativa di questo composto fosse piuttosto bassa in assenza di vapor d'acqua. Alla luce di quanto riportato da M. Takeuchi et al. (2010), si è deciso di condurre le prove facendo fluire in fase di condizionamento del reattore anche del vapor d'acqua insieme all'aria e all'inquinante. Si ritiene infatti che la degradazione di alcuni inquinanti su biossido di titanio sia incentivata dalla presenza di vapor d'acqua. Tale soluzione ha quindi permesso di ottenere delle conversioni di etil-acetato di gran lunga maggiori rispetto a quelle ottenute in assenza di vapore acqueo. La spiegazione a tale fenomeno può essere data facendo riferimento agli stati di adsorbimento dell'inquinante organico sulla superficie del TiO_2 . Questi stati di adsorbimento sono fortemente dipendenti dal tipo di inquinante e dalle condizioni di idratazione della superficie del catalizzatore. Di conseguenza, l'ossidazione foto-catalitica dei composti organici è enormemente influenzata sia dalle interazioni che si vengono a creare tra inquinante e superficie del TiO_2 sia dalle condizioni in cui si trova quest'ultima, ed in particolare dalla quantità di gruppi ossidrilici $-\text{OH}$ e cationi Ti^{4+} presenti su di essa.

L'acetato di etile è un estere e in quanto tale presenta il gruppo carbonile, ovvero un gruppo polare in cui si forma una nube carica negativamente presso l'ossigeno ed una carica positivamente nella zona del carbonio. Il carbonio è quindi suscettibile ad attacchi nucleofili. Questa caratteristica chimica dell'acetato di etile fa sì che tale composto interagisca in maniera molto forte, tramite interazioni nucleofile, con i siti cationici Ti^{4+} della superficie del biossido di titanio. Si ricorda che i siti Ti^{4+} presenti sulla superficie del TiO_2 possono fungere da "siti di intrappolamento" per gli elettroni foto-formati, di conseguenza i composti organici che interagiscono con i siti Ti^{4+} non possono essere direttamente ossidati dalle lacune che invece vengono "intrappolate" dai gruppi ossidrilici di superficie (§ 1.4.2). Il gruppo carbonile difficilmente interagisce con le lacune foto-formate. L'aggiunta del vapor d'acqua fa sì che le specie organiche fortemente adsorbite sui siti Ti^{4+} possano essere indirettamente degradate dai radicali ossidrilici $\text{OH}\cdot$ formati dall'ossidazione delle molecole di acqua da parte delle lacune foto-formate.

Inoltre, poiché l' H_2O si adsorbe facilmente sia sui siti cationici che sui gruppi ossidrilici presenti sulla superficie del TiO_2 , un miglioramento nella foto-ossidazione dell'acetato di etile è imputabile anche al fatto che l'acqua riesca a renderne più debole l'adsorbimento sui siti cationici Ti^{4+} .

D'altra parte nella degradazione foto-ossidativa del metanolo non viene impiegato il vapor d'acqua, poiché quest'ultimo ne sopprime la reattività. Le molecole di metanolo e di acqua infatti adsorbono in modo competitivo sui gruppi ossidrilici della superficie del biossido di titanio e quindi le molecole d'acqua inibiscono un'efficiente interazione tra le molecole di metanolo e le lacune foto-formate intrappolate dai gruppi ossidrilici responsabili del processo di ossidazione.

L'andamento a "doppio step" (Figura 5.12) rilevato durante le prove di degradazione dell'etil-acetato è anch'esso legato alla presenza di vapor d'acqua durante le reazioni di foto-ossidazione. Ad un calo iniziale della concentrazione di inquinante segue un periodo "*di plateau*", in cui la concentrazione si mantiene pressoché costante; dopo questo periodo la concentrazione di etil-acetato riprende a calare con andamento simile a quello iniziale. Questo tipo di risposta potrebbe essere dovuto al fatto che durante la reazione di foto-ossidazione si ha generazione di una considerevole quantità di acqua, il cui eccesso non riesce ad essere prontamente utilizzato nella reazione e forma un accumulo sulla superficie del catalizzatore. Come riscontrato da A. Maudhuit et al. (2011), il vapore acqueo influenza significativamente le fasi di adsorbimento dell'inquinante organico durante la reazione poiché contribuisce alla formazione di un film d'acqua sulla superficie del catalizzatore. Questo film può consistere in uno e più *layer* di *clusters* di acqua che diminuiscono l'accessibilità dell'inquinante ai siti attivi. Si presuppone quindi che durante il periodo di "*plateau*" la reazione di fotocatalisi coesista con fenomeni di diffusione e assorbimento del substrato organico nel film d'acqua.

Una volta che l'inquinante è riuscito a diffondere nel liquido e raggiungere i siti attivi presenti sulla superficie del TiO_2 la reazione può ripartire.

Conclusioni

In questo lavoro di tesi sono state prodotte e testate cinque diverse tipologie di membrane nanostrutturate per la rimozione di composti organici volatili. In particolare sono state studiate le prestazioni delle membrane nell'ambito della degradazione fotocatalitica dell'acetato di etile e del metanolo. Obiettivo di questo lavoro è stato valutare l'efficienza di diversi sistemi catalitici variando le modalità di produzione delle membrane. In un primo momento il lavoro si è concentrato sulla produzione di membrane “*layer by layer*” attraverso la tecnica dell'*electrospinning*. Queste membrane sono costituite da più strati sovrapposti: un primo strato di nanofibre su cui si è depositato un secondo strato di nanoparticelle di catalizzatore. Facendo riferimento a studi precedenti e all'esperienza acquisita sono stati ricavati i parametri ottimali per ottenere delle membrane in fibre di poliacrilonitrile adeguate per le successive applicazioni. Ottenere fibre dal diametro molto ridotto (mediamente pari a 300 nm) è fondamentale per avere poi una ampia superficie disponibile per la deposizione dei catalizzatori mediante *electrospraying*. Sono stati utilizzati tre diversi sistemi catalitici, ovvero il titanato di stronzio ($\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$), il biossido di titanio (TiO_2), e il sistema TiO_2 -grafene.

In seguito sono state prodotte delle membrane di tipo nanocomposito, costituite da un singolo strato di nanofibre polimeriche in cui è stato direttamente inserito il catalizzatore. In questo caso la matrice polimerica aveva lo scopo di promuovere la formazione di fibre da una miscela contenente principalmente da nanoparticelle di catalizzatore. E' stato quindi possibile semplificare il processo di produzione ed ottenere delle membrane ad elevate porosità ed elevata permeabilità ai gas. Per la preparazione di questa tipologia di matrici sono stati utilizzati due differenti sistemi catalitici: solo biossido di titanio e biossido di titanio con grafene.

Le membrane così realizzate sono state caratterizzate con l'ausilio di micrografie al SEM e analisi TGA, rispettivamente per analizzarne la morfologia e verificare la qualità della distribuzione di catalizzatore.

È stata di seguito avviata la parte sperimentale di test fotocatalitici nel reattore con lampada UV. Ogni set di membrane è stato testato in discontinuo, per un periodo di 240 min, per quattro giorni consecutivi. Le concentrazioni di etil-acetato e metanolo sono state monitorate tramite una serie di campionamenti analizzati al gascromatografo, previa costruzione di rette di taratura adeguate. Le prove con l'etil-acetato sono state condotte dapprima in assenza di vapor d'acqua e successivamente, come suggerito da letteratura, con l'aggiunta di vapore d'acqua in fase di condizionamento del reattore.

Si è verificato che nelle prove di degradazione dell'acetato di etile il vapor d'acqua svolge un ruolo fondamentale in quanto permette di ottenere delle conversioni di gran lunga maggiori rispetto a quelle ottenute in assenza di vapore acqueo. L'aggiunta del vapor d'acqua fa sì che l'acetato di etile, il quale si adsorbe fortemente sui siti Ti^{4+} del biossido di titanio, possa essere indirettamente degradato dai radicali ossidrilici $OH\cdot$ formati dall'ossidazione delle molecole di acqua da parte delle lacune foto-formate.

I dati raccolti alla conclusione degli esperimenti sono stati poi elaborati e messi a confronto: dapprima sono state messe in evidenza le diverse prestazioni delle cinque tipologie di membrane, andando a valutare le conversioni di inquinante, ed in seguito ne sono state comparate le performance, facendo un calcolo delle moli reagite di inquinante per grammo di biossido di titanio. Infatti non sono state prese in considerazione nei confronti le membrane su cui è stato depositato il titanato $Sr_3Ti_2O_7$, le quali hanno fornito test sperimentali poco soddisfacenti, da cui è stato possibile affermare che questo tipo di sistema catalitico non sia adatto alle applicazioni foto-ossidative studiate in questo lavoro di tesi.

Per quanto riguarda le altre tipologie, sia nei test con l'acetato di etile che in quelli con il metanolo, le membrane contenenti il grafene presentano una migliore attività catalitica; tra queste, quelle con struttura nanocomposita riescono a degradare il maggior numero di moli di inquinante per grammo di catalizzatore, risultando enormemente più performanti rispetto alle altre tipologie, pur contenendo la minor quantità di catalizzatore. Il grafene apporta dei miglioramenti nell'abbattimento dell'inquinante sia da un punto di vista "chimico" (grande disponibilità di elettroni mobili sulla superficie dei fogli di grafene) che da un punto di vista "fisico", favorendo una distribuzione migliore del catalizzatore sulle e all'interno delle fibre. Per quanto riguarda la morfologia della membrana è evidente che nel caso delle nanocomposite si riesce meglio a sfruttare l'intera superficie messa a disposizione dalle fibre. Inoltre a parità di concentrazioni iniziali di inquinante, di tipologia di membrana e tempo di campionamento, è possibile affermare che il metanolo sia un composto più facilmente foto-ossidabile rispetto all'acetato di etile; le membrane riescono a degradare infatti un maggior numero di moli di metanolo per grammo di catalizzatore.

Nell'ottica di rendere le tecniche finora descritte riproducibili e adeguate all'utilizzo in ambienti civili, ulteriori sviluppi futuri in questo ambito potrebbero vertere sulla valutazione dell'attività catalitica delle membrane nanostrutturate in modalità continua e sfruttando la radiazione UV-visibile come foto-attivatore: questo poiché il grafene dovrebbe spostare il range di assorbimento del biossido di titanio nel visibile. Inoltre altri test potrebbero essere condotti al fine di ottimizzare l'ottenimento di membrane nanocomposite a base di PAN con grafene e biossido di titanio. Sarebbe anche utile condurre delle analisi per meglio comprendere il ruolo e l'effetto del vapore d'acqua nell'abbattimento dell'acetato di etile.

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.
- Barakat, N. A. M., Abadir, M. F., Sheikh, F. A., Kanjwal, M. A., Park, S. J., Kim, H. Y. (2010). Polymeric Nanofibers Containing Solid Nanoparticles Prepared by Electrospinning and Their Applications. *Chemical Engineering Journal*, **156**, 487-495.
- 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). TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese Journal of Applied Physics*, **44** (12), 8269-8285.
- Hayati, I., Bailey, A., Tadros, Th. F. (1987). Investigations into the Mechanism of Electrohydrodynamic Spraying of Liquids: I. Effect of the Electric Field and the Environment on Pendant Drops and Factors Affecting the Formation of Stable Jets and Atomization. *Journal of Colloid and Interface Science*, **117**, 205-221.
- Hayati, I., Bailey, A., Tadros, Th. F. (1987). Investigations into the Mechanism of Electrohydrodynamic Spraying of Liquids: II. Mechanism of Stable Jet Formation and Electrical Forces Acting on a Liquid Cone. *Journal of Colloid and Interface Science*, **117**, 222-230.
- Hohman, M. M., Shin, M., Rutledge, G. and Brenner, M.P. (2001a). Electrospinning and Electrically Forced Jets. I. Stability Theory. *Physics of Fluids*, **13**(8), 2201-2220.

- Hohman, M. M., Shin, M., Rutledge, G. and Brenner, M.P. (2001b). Electrospinning and Electrically Forced Jets. II. Applications. *Physics of Fluids*, **13**(8), 2221-2236.
- Jaeger, R., Bergshoeff, M. M., Martin I battle, C., Schoenherr, H., Vansco, G. J. (1998). Electrospinning of Ultra Thin Polymer Fibers. *Macromolecular Symposia*, **127**, 141-150.
- 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-TiO₂ 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 TiO₂ Nanorods on Large Graphene Oxide Sheets at a Two-Phase Interface and their Anti-Recombination in Photocatalytic Applications. *Advanced Functional Materials*, **20**, 4175-4181
- Maudhuit, A., Raillard, C., Héquet, V., Le Coq, L., Sablayrolles, J., Molins, L. (2011). Adsorption Phenomena in Photocatalytic Reactions: The Case of Toluene, Acetone and Heptane. *Chemical Engineering Journal*, **170**, 464-470.
- 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
- Polesel, I. (2013). Studio del Sistema Catalitico grafene-TiO₂ nella Degradazione Foto-ossidativa di Composti Organici Volatili. *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica*, DII, Università di Padova.
- Pozzan, N. (2013). Catalizzatori a Base TiO₂/grafene su Membrane Nanostrutturate per la Degradazione Foto-ossidativa 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.
- Takeuchi, M., Deguchi, J., Sakai, S., Anpo, M. (2010). Effect of H₂O Vapor Addition on the Photocatalytic Oxidation of Ethanol, Acetaldehyde and Acetic Acid in the Gas Phase on TiO₂ Semiconductor Powders. *Applied Catalysis B: Environmental*, **96**, 218-223.
- 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., Rorrer, G.L. (2008). *Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer*, 5th 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