

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**

**MEMBRANE NANOSTRUTTURATE PER RILEVAZIONE E
DEGRADAZIONE DI COMPOSTI DANNOSI**

Relatore: Prof.ssa Alessandra Lorenzetti

Correlatore: Ing. Martina Roso

Laureando: ALBERTO NARDIN

ANNO ACCADEMICO 2017 – 2018

Riassunto

In questo lavoro di tesi si sono realizzate, caratterizzate e testate diverse membrane polimeriche nanostrutturate per due scopi diversi: il primo, quello maggiormente trattato, riguarda il processo di degradazione fotocatalitica della formaldeide; il secondo è invece relativo al processo di *sensing* di un esplosivo, rappresentato in questo caso dal DNT.

Il processo di degradazione fotocatalitica prevede l'impiego di sei tipologie di membrana differenti per tipo di catalizzatore (biossido di titanio di diversa dimensione e cristallinità), tipo di co-catalizzatore (grafene funzionalizzato e grafene ossido) e struttura (fibre costituite da catalizzatore o catalizzatore depositato sulla superficie di un supporto nanofibroso). Le membrane sono state testate in un apposito sistema di reazione impiegando una sorgente ultravioletta e valutandone l'effetto della degradazione foto-ossidativa della formaldeide. Le membrane prodotte sono state caratterizzate mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) e a trasmissione (TEM), e tramite analisi termogravimetrica (TGA). I test di attività fotocatalitica si sono svolti in discontinuo in fase acquosa. Al termine dei test i risultati sono stati raccolti e elaborati per effettuare un confronto tra le performance fornite dalle diverse strutture.

Dai risultati si è osservato che le strutture più performanti sono rappresentate da quelle in cui si ha la deposizione del catalizzatore su un supporto; entrambi i co-catalizzatori testati sono risultati efficaci anche se il grafene funzionalizzato ha permesso di ottenere maggiori incrementi di performance; anche il biossido di titanio in forma amorfa è risultato fotocataliticamente attivo. Per quel che riguarda le prove di *sensing* eseguite sul DNT, si sono realizzate delle membrane nanostrutturate contenenti il MEH-PPV, polimero fluorescente che perde in intensità di emissione a contatto con il DNT. Le tipologie di membrana testate sono due, una realizzata tramite *electrospraying* e una tramite *electrospinning* coassiale.

Dai risultati dei test, svolti flussando dell'aria contenente tracce di DNT contro il campione di MEH-PPV, irradiato da una radiazione UV, si è osservata una misura del calo dell'intensità di emissione del campione. Pertanto, entrambe le tipologie di membrana si sono mostrate efficaci nel *sensing* del composto.

Indice

INTRODUZIONE	1
CAPITOLO 1 - Materiali tossici industriali e fotocatalisi.....	3
1.1 Materiali tossici industriali: potenziali armi terroristiche.....	3
1.1.1 Introduzione e normative.....	3
1.1.2 Caratteristiche e Classificazione dei TIM	4
1.2 Formaldeide	6
1.3 Tecniche per la rimozione della Formaldeide	8
1.3.1 Processi di ossidazione avanzata (AOP)	8
1.3.2 Biodegradazione attraverso reattori di digestione aerobica e anaerobica.....	9
1.3.3 Fotocatalisi eterogenea	10
1.4 Principi base della fotocatalisi eterogenea.....	10
1.4.1 Ossidazione fotocatalitica.....	11
1.4.2 Degradazione fotocatalitica su TiO ₂	14
1.5 Fotocatalisi della formaldeide su TiO ₂	17
CAPITOLO 2 - Nanofibre ed elettrofilatura	19
2.1 Generalità sull'electrospinning	19
2.2 Processo	21
2.2.1 Aspetti fondamentali	21
2.2.2 Condizioni e parametri di processo	23
2.2.2.1 Condizioni di processo.....	23
2.2.2.2 Parametri della soluzione	27
2.3 Modelli teorici	29
2.3.1 Formazione del getto	29
2.3.2 Assottigliamento del getto.....	29
2.3.3 Solidificazione del getto.....	30
2.4 Applicazioni.....	30
2.5 Elettrofilatura coassiale	31
2.6 Electrospaying	33
CAPITOLO 3 - Materiali e metodi.....	37
3.1 Materiali.....	37

3.1.1 Polimeri	37
3.1.2 Solventi.....	38
3.1.3 Catalizzatori	39
3.1.4 Agenti disperdenti	40
3.1.5 Reagenti di derivatizzazione	40
3.1.6 Miscela per i test di degradazione fotocatalitica e per i test di sensing.....	41
3.2 Strumenti	41
3.2.1 Sonicatore.....	41
3.2.2 Apparecchiatura per electrospinning e electrospraying.....	43
3.2.3 Microscopio elettronico a scansione (SEM).....	44
3.2.4 Microscopio elettronico per trasmissione (TEM).....	46
3.2.5 Analisi termogravimetrica (TGA).....	49
3.2.6 Gascromatografo con spettrometro di massa (GC-MS)	50
3.2.6.1 Gascromatografia.....	51
3.2.6.2 Spettrometria di massa.....	53
3.2.7 Derivatizzazione.....	55
3.2.7.1 Reagente di Derivatizzazione.....	56
3.2.7.2 Obiettivi del processo.....	56
3.2.7.3 Tipi di reazione	57
3.2.8 Diffrazione dei raggi X (XRD)	60
3.2.9 Spettroscopia Raman.....	60
CAPITOLO 4 - Preparazione e caratterizzazione delle membrane.....	65
4.1 Membrane per fotocatalisi	65
4.1.1 Membrana in PAN.....	66
4.1.2 Membrana in PAN-TiO ₂ P25 “in massa”	66
4.1.3 Membrana in PAN-TiO ₂ P5 “in massa”	67
4.1.4 Membrana in PAN-TiO ₂ P25-GO “in massa”	68
4.1.5 Membrana in PAN-TiO ₂ P25-G _{funz} “in massa”	69
4.1.6 Membrana PAN-TiO ₂ P25 spray.....	70
4.1.7 Membrana PAN-TiO ₂ P5 spray.....	71
4.1.8 Membrana PAN-TiO ₂ P25 coassiale	72
4.2 Caratterizzazione dei nanocompositi.....	73
4.2.1 Analisi XRD.....	74
4.2.2 Spettroscopia Raman.....	75
4.3 Caratterizzazione delle membrane per l’abbattimento fotocatalitico della formaldeide.....	76

4.3.1 PAN.....	76
4.3.2 PAN-TiO ₂ P25 “in massa”	77
4.3.3 PAN-TiO ₂ P5 “in massa”	79
4.3.4 PAN-TiO ₂ P25-GO “in massa”	81
4.3.5 PAN-TiO ₂ P25-G _{funz} “in massa”.....	84
4.3.6 PAN-TiO ₂ P25 spray	86
4.3.7 PAN-TiO ₂ P5 spray	88
4.3.8 PAN-TiO ₂ P25 coassiale	89
4.4 Membrane per sensing del DNT.....	91
4.4.1 PVP - MEH-PPV “in massa”	92
4.4.2 PVP - MEH-PPV coassiale	93
4.4.3 PAN - MEH-PPV spray	93
4.5 Caratterizzazione delle membrane per il sensing del DNT	94
4.5.1 PVP – MEH-PPV “in massa”.....	94
4.5.2 PVP – MEH-PPV coassiale.....	96
4.5.3 PAN – MEH-PPV spray.....	97
CAPITOLO 5 - Degradazione fotocatalitica della formaldeide e sensing del DNT.....	101
5.1 Introduzione ai test di attività fotocatalitica	101
5.1.1 Set-up del processo.....	101
5.1.2 Processo di derivatizzazione	104
5.1.3 Analisi al GC-MS	106
5.1.4 Elaborazione dei dati sperimentali	109
5.1.4.1 Determinazione della conversione della formaldeide	110
5.1.4.2 Normalizzazione dei risultati per grammo di catalizzatore	111
5.2 Test di degradazione fotocatalitica con lampada UV	111
5.2.1 Risultati dei test preliminari	112
5.2.2 Risultati della membrana PAN-TiO ₂ P25 “in massa”	113
5.2.3 Risultati della membrana PAN-TiO ₂ P25-GO “in massa”	113
5.2.4 Risultati della membrana PAN-TiO ₂ P25-G _{funz} “in massa”.....	114
5.2.5 Risultati della membrana PAN-TiO ₂ P5 “in massa”	115
5.2.6 Risultati della membrana PAN-TiO ₂ P25 spray	116
5.2.7 Risultati della membrana PAN-TiO ₂ P5 spray	117
5.3 Confronto dei risultati ottenuti	118
5.4 Test di sensing del DNT	123

5.4.1 Set-up di processo e svolgimento del test.....	123
5.4.2 Risultati ottenuti dalle membrane elettrofilate di MEH-PPV.....	125
CONCLUSIONI	129
NOMENCLATURA.....	131
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	133

Introduzione

Il terrorismo è una minaccia costante che negli ultimi decenni ha causato morte e distruzione in ogni parte del mondo. La variabilità e l'imprevedibilità che caratterizzano queste azioni criminali le rendono difficili da prevenire e contrastare.

Tra i possibili mezzi impiegati dai terroristi nei loro attacchi, storicamente le armi chimiche e più in generale i composti tossici costituiscono un'alternativa frequente. Per questo motivo i materiali tossici industriali, i cosiddetti TIM (Toxic Industrial Materials), sono stati argomento di discussione in molti Paesi nel corso degli ultimi anni. Si tratta di specie chimiche di uso comune nell'industria chimica caratterizzate da un'elevata tossicità; questa peculiarità, unita alla loro ampia disponibilità e facile reperibilità, li rende un facile target per i terroristi, che ne prediligono l'uso rispetto alle armi chimiche, più costose e difficili da procurare.

Tutto ciò ha spinto quindi i governi di molti Paesi a introdurre normative restrittive sul commercio di questi materiali e sulla sicurezza nelle industrie chimiche, che essendo sede di materiali tossici in grandi quantitativi, costituiscono obiettivi sensibili di eventuali azioni terroristiche e necessitano perciò di adeguati sistemi di abbattimento per sostanze di questo tipo. Tra i TIM più pericolosi, cosiddetti "ad alto rischio", è presente la formaldeide, composto chimico sospetto cancerogeno caratterizzato da un'elevata tossicità, di cui si fa ampio uso in vari settori dell'industria chimica (resine sintetiche, isolanti, vernici, tessuti). Le tecniche di degradazione nel caso di questo composto sono molteplici sia in fase gas che in ambiente acquoso, ma tra queste desta particolare attenzione la fotocatalisi eterogenea, applicabile a entrambe le fasi e molto efficace dal punto di vista dell'abbattimento di varie specie chimiche. L'impiego di questa tecnica, unito a uno studio approfondito nel settore delle nanotecnologie, consente di ottenere delle nanostrutture in grado di fornire elevate prestazioni dal punto di vista della degradazione di composti chimici.

Le dimensioni delle strutture così realizzate, dell'ordine dei nanometri, consentono l'ottenimento di un'elevata superficie specifica, a fronte della quale si assiste a un miglioramento delle performance specifiche.

Partendo dunque dal problema dei TIM come potenziale arma terroristica, con la formaldeide presa come esempio, e dall'esigenza di trovare soluzioni efficaci per il loro abbattimento a livello industriale, in questo lavoro di tesi si svilupperà l'idea di produrre e testare diversi sistemi catalitici a base di biossido di titanio e grafene, supportati da membrane polimeriche nanostrutturate realizzate tramite tecniche elettroidrodinamiche (EHD) quali l'*electrospinning*. Riguardo al problema dei composti chimici dannosi legati in qualche modo al fenomeno del terrorismo, si effettuerà inoltre uno studio preliminare sul *sensing* di composti esplosivi: in particolare, sempre grazie all'impiego di tecniche di elettrofilatura, si vogliono realizzare delle

membrane nanostrutturate contenenti un polimero fluorescente, il MEH-PPV (Poli[2-metossi-5-(2-etilesilossil)-1,4-fenilenvinilene]), in grado di individuare la presenza di DNT (2,4-Dinitrotoluene), impiegato come simulante di esplosivi.

Il presente lavoro di tesi è costituito da cinque capitoli.

- Nel capitolo 1 viene presentato il problema dei materiali tossici industriali come potenziali armi a scopo terroristico, focalizzandosi in particolare sull'esempio della formaldeide. Si descrive poi la fotocatalisi eterogenea, tecnica di abbattimento utilizzata in questo lavoro per la sua degradazione;
- Nel capitolo 2 si descrivono i processi utilizzati per la produzione delle membrane, evidenziando i parametri che, a seconda dei casi, regolano il processo.
- Il Capitolo 3 illustra i materiali impiegati per produrre le membrane e le tecniche impiegate per effettuare le analisi necessarie.
- Il capitolo 4 comprende una descrizione della fase di preparazione e caratterizzazione delle membrane.
- Il capitolo 5 è dedicato alle modalità di svolgimento degli esperimenti di foto-degradazione e di *sensing* e ai relativi risultati raccolti e in seguito elaborati.

Capitolo 1

Materiali tossici industriali e fotocatalisi

In questo primo capitolo verrà effettuata una panoramica sui TIM (Materiali Tossici Industriali) e il loro potenziale uso terroristico come armi di distruzione di massa. Tra questi ci si focalizzerà sulla formaldeide, di cui verranno descritte le tecniche più diffuse per effettuarne l'abbattimento; di tutti i vari tipi di abbattimento, si tratterà in particolare la fotocatalisi eterogenea.

1.1 Materiali tossici industriali: potenziali armi terroristiche

Nel paragrafo seguente si affronterà il tema dei materiali tossici industriali, che costituisce un tema molto attuale e in qualche modo correlato al problema del terrorismo. Una parte introduttiva descrive alcune normative introdotte negli Stati Uniti a partire dagli anni '2000, periodo in cui il terrorismo sfociava nell'attacco alle Torri Gemelle del 2001; a seguire si parla nello specifico dei TIM, illustrandone la classificazione in base al rischio e presentando qualche esempio di utilizzo a scopo terroristico.

1.1.1 Introduzione e normative

Nell'attacco terroristico alle Torri Gemelle, negli Stati Uniti, dell'11 Settembre 2001, hanno perso la vita più di 2500 persone. Nel disastro di Bhopal, in India, del 3 Dicembre 1984, un rilascio accidentale da un impianto chimico di metil isocianato ha causato 3,800 morti e più di 11,000 feriti: questi ultimi dati sono solo un esempio di come i TIM (materiali tossici industriali), vista la loro ampia disponibilità e la loro facile reperibilità, sono molto più facili da utilizzare dai terroristi rispetto alle armi chimiche e biologiche (CBW) per causare stragi di massa. Per questo motivo i TIM costituiscono una minaccia concreta e da anni sono argomento di discussione soprattutto negli Stati Uniti, di particolare interesse per il Dipartimento della Sicurezza Interna degli Stati Uniti.

Il metil isocianato è solo uno dei tanti composti elencati nella *TIMs Hazard Index List* (Lista degli Indici di Rischio dei Materiali Tossici Industriali): la lista è stata creata nel 1998 dall'*International Task Force-25* (ITF-25) della NATO con l'obiettivo di determinare le specie chimiche industriali (i TIM appunto) potenzialmente pericolose per le forze dell'*Intelligence* di Canada, Regno Unito e Stati Uniti (CANUKUS) durante le operazioni militari.

Per creare la lista, L'ITF-25 ha determinato i criteri di rischio e esaminato i dati di tossicità delle varie sostanze. Sono inclusi nella lista circa un centinaio di specie chimiche aventi

molteplici applicazioni in ambito domestico e industriale (fabbriche di carta, strutture per la gestione dei rifiuti, laboratori di ricerca, industrie nel settore delle plastiche).

Nei primi anni '2000, il governo americano ha iniziato e introdotto normative sempre più restrittive per le industrie chimiche, con l'obiettivo di proteggere la popolazione da eventuali attacchi terroristici. Una di queste è il *Chemical Security Act* (2001), che ha dato modo di stabilire quali fossero le specie chimiche "di maggiore priorità", cioè in grado di costituire una seria minaccia in caso di rilascio accidentale; ha inoltre imposto alle industrie chimiche di ridurre al minimo la vulnerabilità in caso di attacco terroristico, aumentando le misure di sicurezza negli impianti e cercando di utilizzare il meno possibile sostanze tossiche all'interno dei processi di produzione (Bennet, 2003)

Tuttavia, per l'opposizione messa in atto dalle industrie stesse a una legislatura sicuramente svantaggiosa nei loro confronti, il *Chemical Security Act* non è stato approvato prima di due anni dopo, nel 2003.

1.1.2 Caratteristiche e Classificazione dei TIM

L'indice di rischio introdotto dalla *TIM's Hazard Index List* (1998) classifica i materiali industriali tossici in base alla loro produzione, alle condizioni di trasporto e stoccaggio, alla tossicità e alla pressione di vapore. Per cui i materiali considerati "ad alto rischio" sono quelli prodotti, trasportati e stoccati in gran quantità; inoltre possiedono un alto livello di tossicità e un'elevata volatilità.

Specie chimiche "mediamente rischiose" sono caratterizzate da qualche proprietà che conferisce rischio elevato e qualche proprietà tipica di un rischio basso; un esempio di questa categoria può essere una sostanza prodotta in grandi quantità e molto tossica, ma altobollente. Infine le specie che non costituiscono una minaccia in condizioni standard e non possono quindi essere usate a scopo terroristico sono dette "a basso rischio". Nella tabella 1.1 si vede qualche esempio di sostanza rientrante nelle tre categorie di rischio.

Tabella 1.1 Qualche TIM presente nella Hazard Index List.

Alto rischio	Medio rischio	Basso rischio
Ammoniaca	Acetone cianidrina	Tricloruro di arsenico
Cloro	Solfuro di carbonile	Bromo
Fluoro	Cloroacetone	Trifluoruro di cloro
Formaldeide	Dibromuro di etilene	Cloruro di cianogeno
Bromuro di idrogeno	Metil bromuro	Dimetil solfato
Cianuro di idrogeno	Metil isocianato	Cloroformiato di metile
Acido nitrico	Ossicloruro di Fosforo	Ferro pentacarbonile
Fosgene	Cloruro di solforile	Isopropil isocianato
Anidride solforosa	Trifluoroacetil cloruro	Ossido nitrico

I TIM, chiamati anche TIC (sostanze chimiche tossiche industriali), differiscono dalle armi chimiche (Chemical Warfare Agents, CWAs) in quanto quest'ultime hanno lo scopo di colpire il maggior numero di individui possibile non appena rilasciata contro il nemico in guerra. Per far ciò, i CWA devono essere abbastanza tossici da causare una risposta istantanea quando vengono inalati o entrano in contatto con la pelle. Durante la Prima Guerra Mondiale ad esempio sono stati impiegati cloro, fosgene, cianuro di idrogeno e cloruro di cianogeno come CWA. Nella Seconda Guerra Mondiale invece, i Nazisti hanno ucciso milioni di persone nelle camere a gas utilizzando gas cianuro.

Al contrario, l'obiettivo dei terroristi è agire e far del male a prescindere dal tempo necessario a generare un'esposizione che causi dei sintomi. Inoltre i TIM sono ottenibili più facilmente delle armi chimiche, e perciò storicamente costituiscono le armi più usate dai terroristi. I materiali tossici industriali sono in realtà indicati per uso industriale, a differenza delle armi chimiche; i terroristi però, il cui obiettivo non è di colpire nell'immediato ma di spaventare e far soffrire i civili per un certo periodo di tempo, li impiegano come arma.

A conferma del largo impiego di TIM rispetto alle armi chimiche da parte dei terroristi, si ha che nella maggior parte degli attacchi terroristici dal 1960 al 2001 si sono utilizzati materiali tossici industriali per agire (Bennet, 2003).

I modi di agire dei terroristi possono essere molteplici: per esempio schiantando un aereo contro un impianto chimico provocando un rilascio di gas tossici nell'area circostante; una bomba può danneggiare strutture come serbatoi di stoccaggio o veicoli di trasporto contenenti sostanze chimiche dannose; un terrorista stesso può entrare all'interno di un impianto chimico e provocare un rilascio di sostanze tossiche.

Se inoltre gli impianti colpiti sono vicini ad aree urbane, le conseguenze per le persone e l'ambiente possono essere catastrofiche.

Per ridurre al minimo la probabilità che questi episodi avvengano è necessario perciò assicurare un elevato livello di sicurezza all'interno di un impianto chimico, impiegando dispositivi e norme di sicurezza in grado di ridurre le conseguenze di eventuali rilasci. Tuttavia il metodo più efficace per garantire la sicurezza in un impianto è costituito o dalla sostituzione dei materiali tossici industriali impiegati con altri materiali meno dannosi, o più spesso dall'abbattimento di queste sostanze tossiche.

È importante perciò utilizzare le tecniche adatte per degradare le sostanze tossiche presenti in un impianto chimico così da eliminare ogni tipo di rischio, da quelli direttamente legati alla pericolosità della sostanza a quelli indiretti legati a un'eventuale attacco terroristico.

Nel presente lavoro di tesi lo scopo principale è l'abbattimento della formaldeide, un materiale tossico industriale tra quelli considerati "a rischio elevato" essendo una sostanza tossica (oltre che sospetta cancerogena) e volatile, prodotta, stoccata e trasportata in grandi quantità.

Un altro obiettivo sarà quello di effettuare test di rilevazione del DNT, un composto molto tossico e cancerogeno usato per la produzione di esplosivi e quindi di particolare interesse nell'ambito di composti dannosi.

1.2 Formaldeide

La formaldeide, la cui struttura è riportata in figura 1.1, appartiene ai TIM (materiali tossici industriali) e fra questi si trova nella categoria dei composti "ad alto rischio"; la sua formula bruta è CH_2O . Possiede una temperatura di ebollizione pari a $-19.2\text{ }^\circ\text{C}$ ($P = 1\text{ atm}$) e un peso molecolare di 30.03 g/mol .

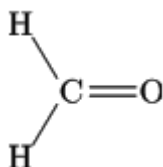


Figura 1.1. Formula di struttura della formaldeide.

A temperatura ambiente e 1 atm si presenta come un gas incolore con un caratteristico odore pungente e soffocante, che ha un'azione irritante su occhi e vie respiratorie.

Il suo utilizzo versatile e universale la rende un prodotto estremamente diffuso, sia in ambienti lavorativi che domestici. Viene infatti utilizzata nei più disparati settori: produzione di resine sintetiche, isolanti, colle, vernici, carte, tessuti, esplosivi, lubrificanti.

Essendo un composto molto solubile in acqua, provoca facilmente irritazione alle mucose con cui viene a contatto; quindi sono interessati naso, gola e vie respiratorie. Anche gli occhi ne sono immediatamente colpiti con arrossamenti, congiuntivite e tumefazione delle palpebre. Inoltre nel caso di elevate concentrazioni può portare rapidamente al decesso. È inoltre un composto sospetto cancerogeno.

Può quindi essere trovata sia sotto forma di gas in ambienti lavorativi e domestici, sia in ambiente liquido, in particolare nelle acque superficiali a causa del rilascio proveniente da produzione, utilizzo e smaltimento di prodotti a base di formaldeide.

In soluzione acquosa, in concentrazione superiore al 25% in peso, la formaldeide è classificata tossica con frasi di rischio R23/24/25 (tossica per inalazione, contatto con la pelle e per ingestione), R34 (provoca ustioni), R40 (possibilità di effetti irreversibili), R43 (può provocare sensibilizzazione per contatto con la pelle: un contatto con la pelle ripetuto e prolungato, può determinare dermatiti e allergie).

L'Organizzazione Mondiale della Sanità ha fissato un limite di qualità dell'aria per la formaldeide di 0,1 ppm negli ambienti di vita.

In Italia con la Circolare del Ministero della Sanità n° 57 del 22/6/1983 si è posta già da tempo la problematica legata al sospetto potere cancerogeno di questa sostanza, sia per quel che

riguarda gli ambienti di lavoro che per l'esposizione indoor. In questa direzione il D.M. 22/9/97 (norme per gli arredi di ufficio) definisce come determinare il rilascio di formaldeide dai mobili (UNI EN 717-2) ed il limite per questo rilascio (3,5 mg/m²h).

Per emissioni convogliate con flusso superiore a 0,1 kg/h il limite di concentrazione di formaldeide nei fumi è di 20 mg/ Nm³, come indicato nel D.M. n°51 del 12/07/90.

In tabella 1.6 sono riportati i valori limite dei principali parametri di tossicità e sicurezza per la formaldeide. A tal proposito si ricorda che

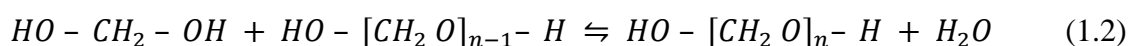
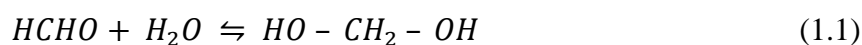
- TLV-STEL (*Threshold Limit Value Short-Term Exposure Limit*) indica il valore massimo consentito per esposizioni brevi (non oltre 15 minuti) e occasionali (non oltre 4 esposizioni nell'arco della giornata), intervallate da almeno un'ora di distanza l'una dall'altra;
- LC₅₀ (concentrazione letale media) corrisponde alla 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;
- IDLH (*Immediately Dangerous to Life and Health*), è definito come la massima concentrazione di sostanza tossica a cui può essere esposta per 30 minuti una persona in buona salute, senza subire effetti irreversibili sulla propria salute o senza che gli effetti dell'esposizione non impediscano la fuga.

Tabella 1.2 Parametri tossicologici per l'esposizione a formaldeide.

Parametro	Valore [ppm]
TLV-STEL	2
LC ₅₀ (inal. uomo)	325 (30 min)
IDLH	20

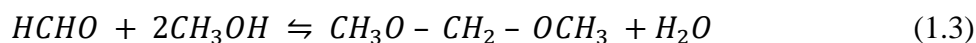
(fattore di conversione 1 ppm = 1.23 mg/m³)

Comercialmente la formaldeide si trova in soluzione acquosa e prende il nome di formalina. Essendo una molecola polare, in presenza d'acqua ha una forte tendenza a idratarsi, come illustrato nelle equazioni (1.1) e (1.2) (G. Maurer, 1986), portando alla formazione di polioossimetilene (paraformaldeide): un composto insolubile che precipita a basse temperature, soprattutto durante il trasporto e lo stoccaggio per lunghi periodi.



La prima reazione porta alla formazione del glicole metilenico, mentre con la seconda si ha la formazione del polimero.

Per inibire la polimerizzazione, le soluzioni commerciali sono stabilizzate con una certa quantità di metanolo; questo però reagisce con la formaldeide, come indicato nelle equazioni (1.3) e (1.4) (G. Maurer, 1986), portando alla formazione di dimetossimetano ed hemiformal:



La fase liquida è interessata da altre reazioni oltre da quelle sopracitate, però all'interno di un determinato range di temperature, compreso fra la temperatura ambiente e 400 K, queste sono trascurabili. In conclusione, si ha a che fare con un complesso equilibrio reattivo.

1.3 Tecniche per la rimozione della Formaldeide

I diversi metodi utilizzati per la rimozione della formaldeide vengono descritti in seguito. Si trattano in particolare le tecniche impiegate in fase acquosa (processi di ossidazione avanzata e trattamenti biologici), dal momento che le prove sperimentali in questo lavoro di tesi vengono effettuate in ambiente acquoso. Sono molteplici anche i metodi utilizzati in fase gas, tipicamente per l'abbattimento di composti organici volatili (VOC); tra i più diffusi l'incenerimento, l'adsorbimento, la condensazione e la biofiltrazione.

Tra tutti i metodi presentati emerge la *fotocatalisi eterogenea*, tecnica utilizzata sia in fase gassosa che in fase liquida e che verrà esaminata dettagliatamente nel paragrafo successivo, data la sua notevole importanza per il lavoro svolto in questa tesi.

1.3.1 Processi di ossidazione avanzata (AOP)

I processi di ossidazione avanzata (AOP) utilizzano i radicali idrossile e solfato come agenti ossidanti principali e sono stati proposti per la prima volta negli anni '80 per il trattamento di acqua potabile. Più tardi si sono iniziati a impiegare questi processi anche per il trattamento di acque di scarico di altro tipo, poiché gli ossidanti sono forti abbastanza da rimuovere anche i composti organici più complicati. Essendo i radicali idrossile ($OH\cdot$) e solfato ($SO_4^{\cdot-}$) degli ossidanti molto forti, sono in grado di degradare sufficientemente gli inquinanti delle acque di scarico, e di trasformarli in componenti meno tossici.

Il radicale idrossile è l'agente ossidante più reattivo nel trattamento delle acque, ha un comportamento poco selettivo e reagisce con numerose specie con costanti di reazione dell'ordine di $10^8 - 10^{10} M^{-1}s^{-1}$. I radicali $OH\cdot$ di solito attaccano gli inquinanti organici in quattro modi diversi: addizione radicalica, estrazione di idrogeno, trasferimento di elettroni e combinazione radicalica. La loro reazione con composti organici produce radicali $R\cdot-OH$, che

in presenza di O_2 possono venire trasformati in radicali organo-perossidici ($ROO\cdot$). Tutti i radicali continuano a reagire accompagnati dalla formazione di specie più reattive come il perossido di idrogeno (H_2O_2) e il radicale super ossido ($O_2^{\cdot-}$), fino ad arrivare a una degradazione chimica e una mineralizzazione dei composti organici presenti. A causa del breve tempo di vita, i radicali idrossilici vengono prodotti solo in situ al momento dell'applicazione attraverso metodi differenti, tra i quali la combinazione di agenti ossidanti (come H_2O_2 e O_3), una fonte di irradiazione (UV o ultrasuoni) e degli specifici catalizzatori (come ad esempio il Fe^{2+}) (Yang, 2015). Il processo Fenton in particolare, in cui gli ioni Fe^{2+} del ferro attivano il perossido di idrogeno e producono radicali idrossilici, risulta essere molto utilizzato tra gli AOP in ambito di degradazione della formaldeide (Kajitvichyanukul *et al.*, 2006)

Il processo di foto-ossidazione catalitica attraverso l'azione combinata di raggi UV e biossido di titanio fa parte degli AOP e verrà spiegato in seguito nel dettaglio essendo il metodo impiegato in questo progetto di tesi.

1.3.2 Biodegradazione attraverso reattori di digestione aerobica e anaerobica

I trattamenti biologici delle acque di scarico (in reattori di digestione anaerobica o aerobica) sfruttano l'abilità di alcuni microorganismi di assimilare materia organica e nutrienti dissolti in acqua per la loro crescita, rimuovendo così componenti solubili in acqua. Al termine dell'operazione, la biomassa prodotta dal surnatante viene separata per decantazione. È necessaria la presenza di azoto e fosforo nelle acque da trattare per garantire la crescita dell'organismo, assieme alla materia organica.

È uno dei trattamenti usati più comunemente per le acque di scarico industriali e urbane, vista la sua semplicità e il basso costo operativo richiesto. Gli unici requisiti sono che il contaminante sia degradabile e non sia nocivo per i microorganismi impiegati.

Il processo può avvenire sia in presenza di ossigeno (processo aerobico) che in assenza di ossigeno (processo anaerobico), poiché i microorganismi sono in grado di assimilare materia organica a prescindere dalla presenza di ossigeno. Entrambi i tipi di processo hanno vantaggi e svantaggi da valutare a seconda dell'inquinante da trattare.

Nel caso del processo aerobico, vi sono due tipologie principali di reattore di digestione: il reattore "a fanghi attivi", in cui la biomassa cresce liberamente o in sospensione all'interno del bioreattore, producendo dei fiocchi; il reattore "a biomassa adesa", in cui la biomassa cresce aderendo a un supporto naturale o artificiale formando uno strato o un film.

I criteri su cui ci si basa per scegliere un reattore aerobico rispetto a uno anaerobico riguardano principalmente la concentrazione di materia organica da rimuovere, la necessità o meno di rimuovere l'azoto, la disponibilità di spazio, i costi di investimento e operativi. Il reattore aerobico richiede solitamente più spazio, comporta costi di investimento minori e costi operativi maggiori (condorchem.com).

1.3.3 Fotocatalisi eterogenea

La fotocatalisi eterogenea è una tecnica impiegata in numerose applicazioni, tra cui processi di depurazione e abbattimento di sistemi costituiti da mezzi gassosi o liquidi inquinati. Essa fa parte della categoria dei processi di ossidazione avanzata (*Advanced Oxidation Processes*), come accennato in precedenza. Una caratteristica fondamentale dei processi di ossidazione avanzata è la trasformazione e la distruzione dell'inquinante. La fotocatalisi sembra quindi essere un interessante strumento da sfruttare per la degradazione di composti come la formaldeide. Questo tipo di applicazione è stato largamente indagato: l'articolo di Wang *et al.* (2007) mostra una panoramica dei diversi lavori svolti a riguardo. Varie sono le sostanze sottoposte a fotocatalisi (benzene, formaldeide, acetone, acetaldeide, xileni, etc.) in differenti condizioni di umidità, concentrazione iniziale di inquinante, presenza di altre sostanze nella corrente inquinata. Nella maggior parte dei sistemi la fotocatalisi è condotta in presenza di radiazioni UV, dato che i catalizzatori più impiegati assorbono in quell'intervallo di lunghezze d'onda. Tuttavia recenti indagini hanno dimostrato che è possibile spostare la banda di assorbimento nel campo del visibile, attraverso l'uso di catalizzatori con ioni metallici o ossidi metallici (catalizzatori dopati), i quali si attivano con la luce solare. Questo rappresenterebbe una grande semplificazione del processo di fotocatalisi e un'ampia estensione delle sue applicazioni reali. Lo studio di Anpo e Takeuchi (2003) amplia queste considerazioni. Resta però da valutare l'impatto ambientale e gli effetti sulla salute umana di catalizzatori a base metallica, nonché la difficoltà di realizzazione dei suddetti sistemi catalitici.

1.4 Principi base della fotocatalisi eterogenea

La fotocatalisi eterogenea è così chiamata perché il catalizzatore impiegato si trova in una fase diversa da quella dei reagenti e del mezzo di reazione, e per attivarsi ha bisogno di una radiazione elettromagnetica. Si riporta in Figura 1.2 uno schema rappresentativo del processo, così come avviene su una particella di semiconduttore esposta a radiazione luminosa. Il catalizzatore è costituito da un semiconduttore (*SC*); questo è caratterizzato da una struttura elettronica a bande di energia, in cui la banda più alta occupata è detta banda di valenza (*VB*) e la banda più bassa non occupata è detta banda di conduzione (*CB*). Esse sono separate tra loro da una banda cosiddetta proibita (*band gap*), regione non accessibile dagli elettroni. In presenza di una fonte luminosa avviene l'emissione di 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 riceve l'energia sufficiente per essere promosso alla banda di conduzione, determinando una lacuna h^+ nella banda di valenza.

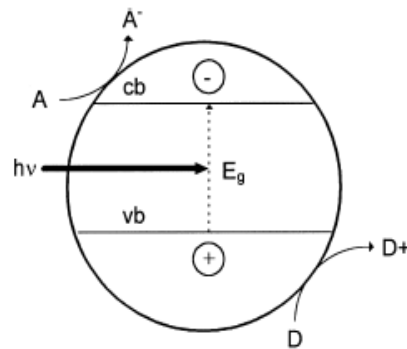


Figura 1.1 Rappresentazione schematica della fotocatalisi eterogenea su una particella di semiconduttore esposta alla luce. *A* è la specie accettore adsorbita; *D* è la specie donatore adsorbita; *cb* e *vb* sono rispettivamente le bande di conduzione e di valenza; $h\nu$ è l'energia proveniente dalla radiazione luminosa; E_g è l'energia che consente agli elettroni di essere promossi alla banda di conduzione.

A questo punto possono verificarsi due condizioni: l'elettrone promosso alla banda di conduzione (e_{cb}^-) e la lacuna formatasi nella banda di valenza (h_{vb}^+) si ricombinano rapidamente sulla superficie o nel bulk della particella, con conseguente dissipazione di calore e ripristino della situazione di partenza; diversamente, sia l'elettrone che la lacuna bloccati nei nuovi strati reagiscono con le specie (donatori e accettori) adsorbite o vicine alla superficie della particella. In quest'ultimo caso hanno luogo reazioni di ossidoriduzione anodiche e catodiche. Il livello di energia più basso della banda di conduzione rappresenta il potenziale di riduzione dei fotoelettroni; il livello di energia più elevato della banda di valenza corrisponde invece alla capacità di ossidazione delle lacune. Il sistema è dunque in grado di promuovere reazioni di riduzione e di ossidazione. Definito il potenziale di banda piatta (V_{fb}) come l'energia dei portatori di carica (elettroni e lacune), le particelle adsorbite possono subire riduzione dagli elettroni della banda di conduzione, se caratterizzate da un potenziale di ossidoriduzione più positivo del valore di potenziale di banda piatta della banda di conduzione; altrimenti le molecole adsorbite possono essere ossidate dalle lacune della banda di valenza se presentano un potenziale di ossidoriduzione più negativo del potenziale di banda piatta di valenza (*M.I. Litter*, 1999). Il primo passo dunque della fotocatalisi eterogenea è l'adsorbimento delle specie reagenti sulla superficie del catalizzatore semiconduttore, dopodiché possono aver luogo le reazioni.

1.4.1 Ossidazione fotocatalitica

L'applicazione per la quale la fotocatalisi è largamente impiegata è l'ossidazione fotocatalitica di inquinanti sotto radiazioni UV. Il meccanismo, come già visto, prevede la migrazione di elettroni verso la banda di conduzione e la formazione di lacune nella banda di valenza, qualora il semiconduttore assorba una radiazione elettromagnetica con energia superiore a quella del

band gap. Le lacune mediano l'ossidazione dei composti organici grazie alla formazione di radicali idrossilici, gli elettroni consentono reazioni di ossidoriduzione con la formazione di radicali superossidi. In figura 1.3 è riportata uno schema del suddetto processo. E' importante che il foto-catalizzatore si attivi attraverso un efficiente assorbimento di energia ($h\nu > E_g$), e riesca ad adsorbire contemporaneamente due reagenti, in seguito ridotti e ossidati. Attualmente il biossido di titanio (TiO_2) è il catalizzatore più comunemente adoperato, dotato infatti di una buona attività catalitica, semplicità di sintesi e basso costo. Altri semiconduttori utilizzati nell'ossidazione fotocatalitica sono ZnO, ZnS, CdS, Fe_2O_3 e SnO_2 .

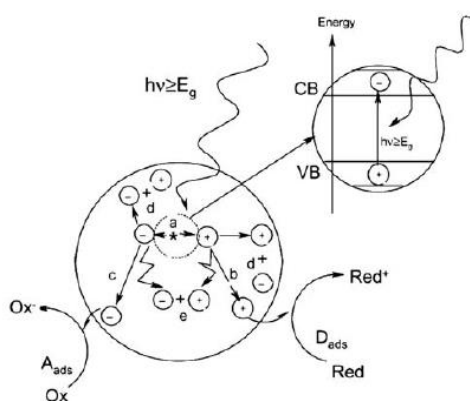


Figura 1.3 Rappresentazione schematica del processo di ossidazione fotocatalitica su di una particella di semiconduttore. (a) generazione della coppia elettrone- lacuna; (b) ossidazione della specie che dona gli elettroni (D); (c) riduzione della specie capace di accettare elettroni (A); (d) e (e) ricombinazione delle coppie elettroni – lacune sulla superficie e nel bulk della particella, rispettivamente (Carp et al, 2004).

In Figura 1.4 sono riassunte le soglie di band gap per i catalizzatori più utilizzati. Noto questo valore, rappresentativo dell'energia che è necessario superare per creare le coppie lacune-elettroni e far avvenire le reazioni di ossidoriduzione, si può facilmente risalire all'opportuna lunghezza l'onda della radiazione luminosa che attivi il sistema catalitico:

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{E} \quad , \quad (1.5)$$

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

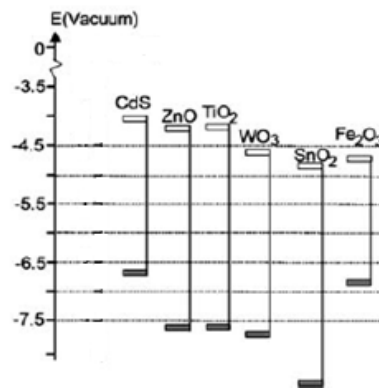


Figura 1.4 Posizioni delle bande di energia per i catalizzatori più comunemente utilizzati nei processi di ossidazione fotocatalitica. Sono riportati il livello più basso della banda di conduzione e il livello più alto della banda di valenza (Carp et al., 2004).

Il biossido di titanio presenta un valore di band gap pari a 3,2 eV, a cui corrisponde una lunghezza d'onda di 388 nm, valore che rientra nell'intervallo di radiazioni UV. Il band gap è il valore minimo di energia somministrabile, la lunghezza d'onda è il valore massimo che la radiazione luminosa può avere (Wang et al., 2007).

Un altro aspetto rilevante dei processi fotocatalitici riguarda la cinetica. Generalmente per analizzare le reazioni di degradazione fotocatalitica, si fa riferimento al modello di Langmuir-Hinshelwood:

$$r = \frac{dC_{\tau}}{d\tau} = \frac{k \cdot K \cdot C_{\tau}}{1 + K \cdot C_{\tau}} \quad , \quad (1.6)$$

in cui r è la velocità di reazione, C_{τ} è la concentrazione di inquinante, τ è il tempo di illuminazione, k è la costante cinetica, K è la costante di equilibrio di adsorbimento. Questo modello, specifico per la catalisi eterogenea, ingloba sia il fenomeno di adsorbimento fisico della specie sulla superficie del catalizzatore tramite la costante K , sia il fenomeno chimico delle reazioni di ossidoriduzione attraverso la costante k .

1.4.2 Degradazione fotocatalitica su TiO₂

Viene mostrato nello specifico il meccanismo di ossidazione fotocatalitica che avviene sulle particelle di biossido di titanio. In Figura 1.5 è riportata schematicamente la struttura del catalizzatore a bande di energia, mettendo in risalto la migrazione dell'elettrone verso la banda di conduzione e la conseguente formazione della lacuna nella banda di valenza.

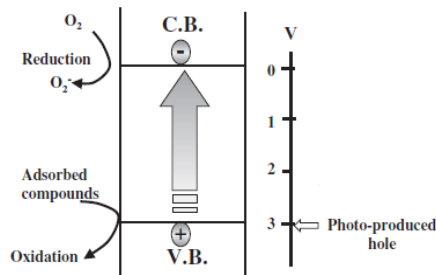
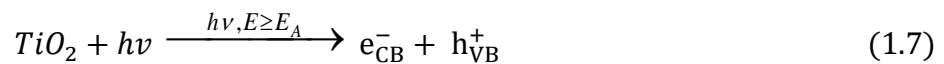


Figura 1.5 Rappresentazione schematica della struttura a bande di energia nel biossido di titanio (Hashimoto et al., 2005).

Successivamente a questo fenomeno avviene la riduzione dell'ossigeno e del composto adsorbito sulla superficie catalitica.

Il meccanismo di degradazione su biossido di titanio è molto complesso; si riportano in seguito le reazioni proposte (R. Vinu, Giridhar Madras, 2010), nelle quali Ti^{IV} indica la superficie con funzionalità di coordinazione quattro tipica del TiO₂:

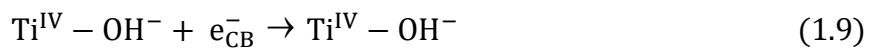
Generazione dei trasportatori di carica:



Intrappolamento dei trasportatori di carica:



Intrappolamento in superficie:

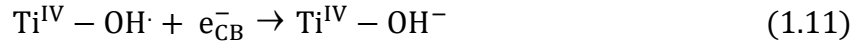


Intrappolamento in profondità:



Ricombinazione lacuna-elettrone:

Elettrone libero con lacuna intrappolata:



Lacuna libera con elettrone intrappolato:

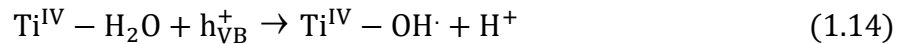


Lacuna libera con elettrone libero:

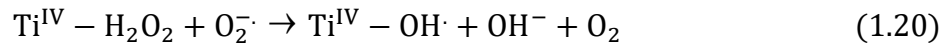
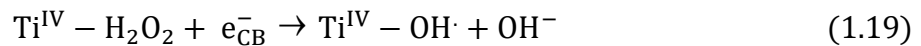
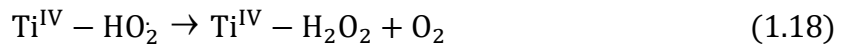
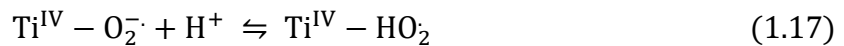
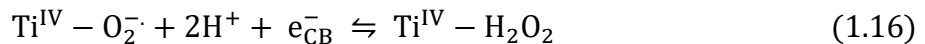


Generazione dei radicali idrossilici nel mezzo acquoso:

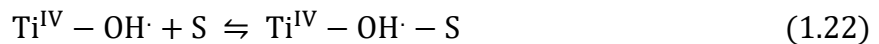
Reazioni che coinvolgono la lacuna:



Reazioni che coinvolgono l'elettrone:



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

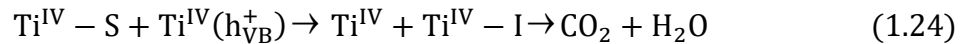


Adsorbimento-Desorbimento dell'ossidante (per esempio uno ione metallico):

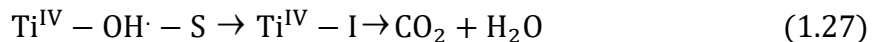
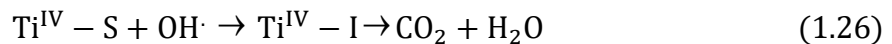
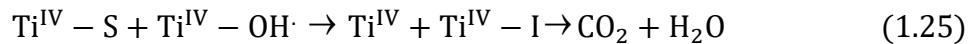


Foto-ossidazione del riducente:

Attacco diretto della lacuna:



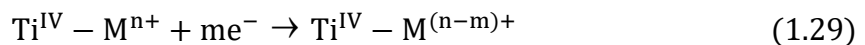
Attacco del radicale idrossile:



Adsorbimento-Desorbimento dell'intermedio organico:



Foto-riduzione dello ione metallico:



La reazione (1.8) descrive l'intrappolamento della lacuna da parte dei gruppi idrossilici presenti sulla superficie del biossido di titanio; le reazioni (1.9) e (1.10) rappresentano rispettivamente l'intrappolamento degli elettroni reversibile sulla superficie del catalizzatore, e irreversibile nelle profondità della banda di conduzione. Le reazioni (1.11), (1.12) e (1.13) rappresentano le modalità di ricombinazione lacuna-elettrone che avvengono sulla superficie del TiO_2 o nel mezzo di reazione, grazie alla delocalizzazione degli elettroni e delle lacune. Le ricombinazioni influiscono negativamente sull'efficienza del processo fotocatalitico perché risultano competitive con gli step di trasferimento superficiale di carica. Questo determina un'efficienza reale del processo sempre inferiore rispetto a quella teorica. La reazione (1.114) spiega la generazione dei radicali idrossilici da parte dell'acqua adsorbita sulla superficie del catalizzatore che reagisce con le lacune. Le reazioni (1.15)-(1.20) mostrano la formazione delle specie superossido (O_2^-), idroperossido (HO_2) e idrossilica ($\text{OH}\cdot$) grazie al percorso dell'elettrone. Queste reazioni diventano trascurabili se il processo avviene in un mezzo non acquoso, divenendo più importante la reazione (1.8). Una volta prodotte le specie attive, i reagenti sono adsorbiti sulla superficie del foto-catalizzatore (reazioni (1.21)-(1.23)); successivamente avviene l'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 superiore al potere riducente degli elettroni nella banda di conduzione. Il composto organico si degrada infine attraverso degli intermedi (I) producendo anidride carbonica e acqua. La reazione (1.28) evidenzia il desorbimento dei prodotti con conseguente liberazione di siti attivi del catalizzatore. Se inoltre nel sistema sono presenti ioni metallici, questi vengono ridotti alla loro forma ossidata stabile dagli elettroni della banda di conduzione (1.29).

In generale si può semplificare l'intero processo con la seguente reazione, in cui gli ossidanti sono ridotti e i riducenti sono ossidati grazie all'azione della radiazione UV sul catalizzatore:



In Figura 1.6 è rappresentato graficamente il meccanismo di reazioni sopra riportato che descrive l'ossidazione dei composti organici su biossido di titanio.

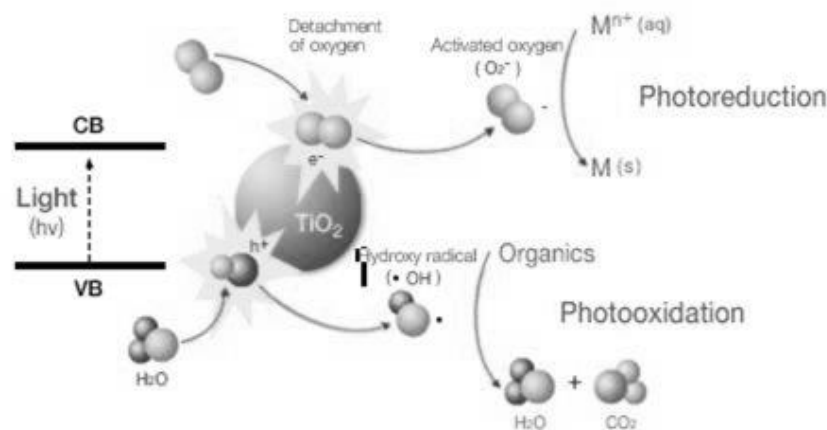


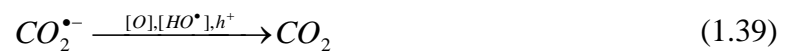
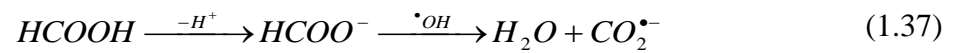
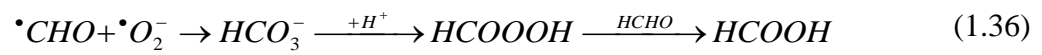
Figura 1.6 Meccanismo complessivo dell'ossidazione fotocatalitica di composti organici in presenza di radiazione UV.

1.5 Fotocatalisi della formaldeide su TiO₂

L'inquinante considerato in questo lavoro è la formaldeide, si riporta perciò il meccanismo dell'ossidazione fotocatalitica di questa su biossido di titanio.

A seguito della formazione della coppia elettrone-lacuna e, successivamente, dei radicali idrossilici, si ha la fase di ossidazione della formaldeide. Nelle equazioni (1.31) - (1.39) (Jianjun Yang *et al.*, 2000) viene riportato un meccanismo teorico della fotodegradazione della formaldeide.





Anche se la CO_2 è il prodotto dell'ossidazione completa, l'intermedio di reazione (in questo caso l'acido formico) che viene generato può rimanere sulla superficie del catalizzatore; tuttavia, con una illuminazione prolungata, questo viene ossidato a CO_2

Capitolo 2

Nanofibre ed elettrofilatura

L'*electrospinning* è un processo mediante il quale, utilizzando un getto di soluzione polimerica caricato elettrostaticamente, possono essere prodotte nanofibre polimeriche aventi diametri minori di 100 nm e lunghezze fino a qualche chilometro.

Questo processo è stato riconosciuto come una tecnica efficiente per la fabbricazione di fibre molto sottili.

Negli ultimi anni, diversi polimeri sono stati “filati” con successo in fibre ultrafine a partire da soluzioni, ma anche in forma fusa.

E' stato possibile sviluppare sul piano pratico potenziali applicazioni basate su tali fibre, specialmente sul loro utilizzo come rinforzanti nello sviluppo di materiali nanocompositi.

La maggioranza degli studi condotti sull'*electrospinning* è stata dedicata ad una profonda comprensione degli aspetti fondamentali del processo al fine di ottenere padronanza sulla morfologia, sulla struttura e sulla funzionalità superficiale delle nanofibre, nonché sulle strategie per la determinazione delle condizioni ottimali per la filatura di diversi polimeri.

In questo capitolo viene presentata una rassegna completa sulla ricerca e sugli sviluppi relativi alle nanofibre polimeriche ottenute via *electrospinning*, compresi l'elaborazione, la descrizione delle proprietà e della struttura del prodotto finale, le sue applicazioni e le simulazioni di processo. Vengono inoltre descritte due varianti del processo di elettrofilatura standard impiegate in questo lavoro di tesi, rappresentate dall'*electrospinning* coassiale e dall'*electrospraying*.

2.1 Generalità sull'*electrospinning*

Diversamente dalle tecniche di filatura tradizionali (*wet spinning*, *dry spinning*, *melt spinning* e *gel spinning*), che permettono la produzione di fibre con diametri di dimensioni micrometriche, lo *spinning* elettrostatico, detto anche “*electrospinning*”, è un processo in grado di generare fibre polimeriche i cui diametri sono dell'ordine di alcuni nanometri.

Si tratta di un processo nuovo ed efficiente che, mediante un campo elettrico con un alto valore del potenziale, produce fibre a partire da un flusso di soluzione polimerica liberato da un ago tubolare.

Le nanofibre sono fibre solide ultra sottili caratterizzate da diametri molto piccoli e vasta area superficiale per unità di massa. Possono essere caratterizzate da forme tridimensionali

complesse ed è possibile produrre fibre di materiali compositi in scala nanometrica a partire da una miscela polimerica.

Queste fibre presentano un vasto campionario di proprietà come resistenza, peso, porosità e proprietà della superficie, che variano a seconda del polimero di partenza.

Questa nuova tecnica di filatura fornisce inoltre la capacità di unire diversi tipi di polimeri, fibre e particelle per produrre supporti ultrasottili. Possono inoltre essere aggiunte alla soluzione polimerica piccole particelle insolubili che vengono successivamente incapsulate nelle nanofibre asciutte.

Sebbene il processo dell'*electrospinning* sia conosciuto da almeno 70 anni e il primo brevetto, depositato negli Stati Uniti dall'americano Formhals, risale al 1934 (*US Patent*, 1-975-504), le fibre polimeriche prodotte mediante questa tecnica sono diventate un argomento di grande interesse solamente negli ultimi anni.

Il metodo della "filatura elettrostatica" è applicabile ad un'ampia gamma di polimeri, da quelli utilizzati nello *spinning* convenzionale (poliolefine, poliammidi, poliesteri, aramidi, acrilici e biopolimeri come proteine, DNA, polipeptidi, ...), fino ai polimeri conduttori e fotonici.

L'alta area specifica superficiale e le piccole dimensioni dei pori presenti sulla superficie fanno delle nanofibre dei candidati interessanti per un ampio ventaglio di applicazioni. Ad esempio, un aspetto importante del loro utilizzo è il fatto che queste possono dissipare o conservare le cariche elettrostatiche a seconda delle proprietà elettriche del polimero. Le cariche possono anche essere influenzate dal campo elettrico e la polarità delle fibre è affetta da quella del potenziale applicato.

Nel processo dell'*elettrospinning*, una soluzione polimerica mantenuta all'estremità di un tubo capillare grazie all'effetto della tensione superficiale è soggetta ad un campo elettrostatico che induce una carica sulla superficie del liquido. Le repulsioni delle cariche causano una forza opposta alla tensione superficiale e, man mano che l'intensità del campo elettrostatico viene incrementata, la superficie emisferica della soluzione alla punta del tubicino subisce un allungamento fino ad assumere una forma conica, denominata appunto *cono di Taylor*.

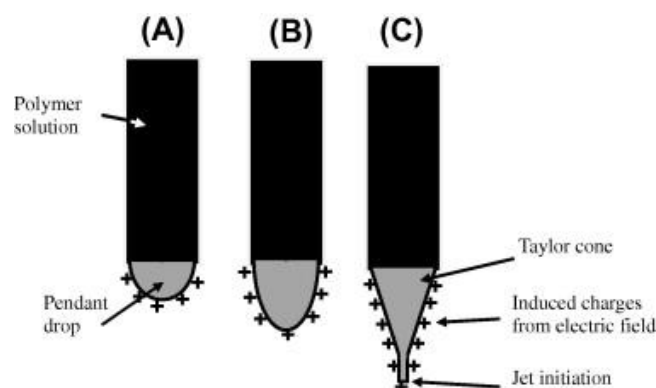


Figura 2.1 Formazione del cono di Taylor.

Non appena il campo elettrico raggiunge un valore critico al quale il valore della forza elettrica repulsiva supera in modulo quello della tensione superficiale, un getto di soluzione carica viene espulso dalla punta del cono di Taylor. Dato che il getto possiede una certa carica, la sua traiettoria viene controllata dal campo elettrostatico.

Durante il tragitto che va dalla punta del cono al collettore su cui si raccolgono le fibre, il solvente evapora lasciando una fibra polimerica carica che aderisce in modo casuale al collettore metallico. In questo modo le fibre continue formano una sorta di “tappeto di materiale”.

Mentre il getto viaggia attraverso l’aria, il suo diametro diminuisce a causa dell’effetto simultaneo dell’allungamento del getto e dell’evaporazione del solvente.

La descrizione del processo appena effettuata suggerisce che i parametri influenti sono le proprietà della soluzione (tra le quali la viscosità, la conduttività, la tensione superficiale) i parametri di processo (tra cui la pressione idrostatica all’interno dell’ago, il potenziale elettrico alla punta, la distanza tra la punta dell’ago e lo schermo collettore) e i parametri ambientali (quali la temperatura, l’umidità, velocità dell’aria all’interno della stanza in cui si lavora).

Variando uno o più di questi parametri, è possibile filare fibre a partire da polimeri solubili in acqua, biopolimeri e polimeri liquidi cristallini. Tali fibre avranno diametri sorprendentemente piccoli e di conseguenza un alto rapporto area superficiale/volume e lunghezza/diametro.

Quando i diametri delle fibre polimeriche vengono ridotti da micrometri a nanometri, si vengono ad avere numerosi vantaggi quali rapporto area/volume molto grande (per una nanofibra, questo rapporto può essere grande quanto 1000 volte quello di una microfibr), flessibilità nelle funzionalità superficiali e prestazioni meccaniche superiori (per esempio rigidità e resistenza alla trazione) rispetto a qualunque altra forma conosciuta del materiale.

Queste proprietà eccezionali fanno delle nanofibre polimeriche dei candidati ottimali per molte importanti applicazioni.

In alternativa all’*electrospinning*, è possibile utilizzare un processo simile a quello della filatura a secco, che è in grado di produrre fibre molto lunghe. Tuttavia, soltanto un materiale viscoelastico in grado di subire forti deformazioni rimanendo abbastanza coeso per sostenere le tensioni sviluppate durante la trazione può essere ridotto in nanofibre tramite questo processo (conosciuto come “*drawing*”).

2.2 Processo

Nel paragrafo seguente verranno analizzati il set-up tipico del processo di *electrospinning*, i parametri che lo governano e le possibili strutture dal quale si possono generare.

2.2.1 Aspetti fondamentali

La fig. 2.1 mostra un diagramma schematico del processo di produzione di nanofibre polimeriche mediante la tecnica dell’*electrospinning*.

Sono necessari fondamentalmente tre strumenti per eseguire il processo: un generatore di alta tensione, un tubo capillare fornito di pipetta o ago di piccolo diametro e un collettore di metallo. Durante il processo, ai fini di far fuoriuscire un getto elettricamente carico di soluzione polimerica o di fuso dalla pipetta, ci si serve di un valore molto alto del potenziale elettrostatico. Prima di raggiungere il collettore, il getto di soluzione si solidifica per evaporazione del solvente ed è raccolto sul collettore formando una rete interconnessa di piccole fibre. Uno degli elettrodi è posizionato sull'ago da cui esce la soluzione polimerica, l'altro è fissato al collettore che, nella maggior parte dei casi, risulta collegato semplicemente a terra (vedi fig. 2.2)

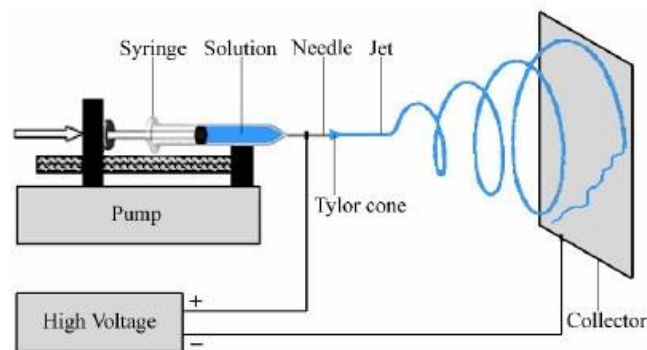


Fig. 2.2 Diagramma schematico illustrante il processo di produzione di nanofibre mediante *electrospinning*.

Il campo elettrico è applicato all'estremità del tubo capillare contenente la soluzione liquida mantenuta in equilibrio dalla relativa tensione superficiale. Ciò induce una carica sulla superficie del fluido. La repulsione reciproca tra le cariche e la contrazione delle cariche superficiali all'elettrodo provocano una forza direttamente opposta alla tensione superficiale. Man mano che l'intensità del campo elettrico aumenta, la superficie emisferica del liquido alla punta del tubo capillare si allunga fino a formare una figura conica conosciuta come il cono di Taylor.

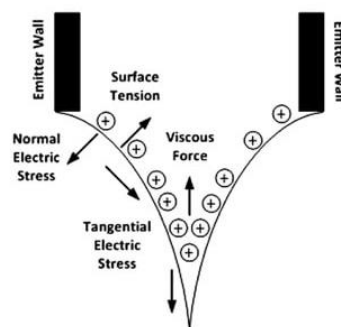


Figura 2.3 Forze agenti sul cono di Taylor.

Aumentando ulteriormente il potenziale, si raggiunge un valore critico al quale la forza elettrostatica repulsiva supera la tensione superficiale ed il getto carico del fluido diventa instabile, venendo così espulso dalla punta del cono di Taylor.

Il getto uscente di soluzione polimerica subisce quindi un processo di elongazione, che causa l'assottigliamento e l'allungamento della soluzione polimerica. Nel frattempo avviene l'evaporazione del solvente, al termine della quale non resta che la fibra polimerica secca.

In letteratura è stato riscontrato che più di cinquanta polimeri differenti sono stati filati con successo in fibre ultra fini con diametri che variano da valori pari a 3 nm fino ad oltre 1 micron. La prima fase del processo riguarda quindi la dissoluzione del polimero in un apposito solvente. Sia la dissoluzione che il processo stesso di produzione delle fibre sono essenzialmente condotti a temperatura ambiente e a pressione atmosferica. Tuttavia, alcune soluzioni possono essere tossiche o nocive a causa del solvente o del polimero, per cui in questo caso è consigliabile condurre il processo all'interno di camere dotate di un sistema di ventilazione.

Anche i polimeri fusi ad alte temperature possono essere ridotti in nanofibre mediante elettrofilatura (*melt electrospinning*). In questo caso, invece che in soluzione, il polimero fuso è introdotto allo stato puro nel tubo capillare. Tuttavia, a differenza del caso in cui si dispone del polimero in soluzione, le condizioni di processo favorevoli sono quelle di vuoto, in modo da favorire la solidificazione del polimero.

2.2.2 Condizioni e parametri di processo

La tecnica dell'elettrofilatura è di per sé semplice, è però molto complesso il sistema di variabili e fattori che vi prendono parte. Si categorizzano i parametri e le condizioni di maggior influenza sul processo di elettrofilatura in:

- *condizioni di processo*: differenza di potenziale applicata, la portata, il tipo di collettore, il diametro dell'ago, la distanza tra la punta dell'ago e il collettore e le caratteristiche ambientali;
- *parametri della soluzione*: il peso molecolare del polimero e la viscosità, la natura del solvente, la tensione superficiale e la conducibilità della soluzione, sono i parametri più determinanti per la riuscita del processo e per la produzione di fibre con le caratteristiche desiderate.

2.2.2.1 Condizioni di processo

- **Differenza di potenziale (DDP)**. La differenza di potenziale applicata 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 quindi la formazione del getto. A seconda della portata, sarà necessario impostare un

voltaggio più o meno elevato per garantire la stabilità del cono di Taylor. Per effetto delle forze repulsive presenti nel getto e del campo elettrico generato dalla differenza di potenziale tra l'ago e il collettore, la soluzione viene stirata. Il voltaggio applicato e il campo elettrico che ne consegue incidono in modo diretto sullo stiramento e sull'accelerazione del getto, hanno quindi un impatto rilevante sul diametro delle fibre. In generale, voltaggi più elevati determinano un campo elettrico più forte e forze coulombiane più importanti: aumenta quindi lo stiramento del getto, con conseguente diminuzione dei diametri delle fibre e aumento della velocità di evaporazione del solvente. Voltaggi troppo elevati sono causa di un'accelerazione del getto tale da ridurre drasticamente il tempo di transito del getto verso il collettore, le fibre quindi non dispongono di molto tempo per lo stretching e l'elongazione: ne risultano fibre con diametri più elevati, inoltre ciò incide sulla morfologia delle fibre anche relativamente alla formazione di perline a causa della scarsità di tempo lasciata al solvente per evaporare.

- **Portata.** La portata determina il quantitativo di soluzione disponibile per l'*electrospinning* nell'unità di tempo. Voltaggio e portata sono strettamente correlati: a seconda del voltaggio applicato è necessario impostare un determinato valore di portata, se si vuole mantenere costante e stabile il cono di Taylor. All'aumentare della portata si ha che il diametro delle fibre aumenta, dal momento che maggiore è il volume di soluzione da filare nell'unità di tempo. Questo però non è sempre vero, infatti se la portata è uguale alla velocità con cui la soluzione è 'tirata' dal getto (determinata dalla forza del campo elettrico e quindi dalla ddp), all'aumentare della portata aumenta il numero di cariche. In questo caso, lo stiramento del getto è maggiore e le fibre prodotte hanno diametri minori, in contrasto con quanto detto precedentemente. Se si lavora con portate maggiori, a causa del maggiore volume di soluzione da trattare, il tempo necessario perché il solvente evapori del tutto è più alto. Se la velocità con cui il getto si sposta verso il collettore è molto elevata, e quindi il tempo impiegato per raggiungere il collettore è molto piccolo, il solvente non ha il tempo sufficiente per evaporare. Le fibre 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 importante trovare il giusto setup al fine di bilanciare la corretta portata con la corretta differenza di potenziale applicata.

- **Tipologie di collettore.** Il collettore come visto in precedenza può essere di diverse tipologie e varia secondo il tipo di risultato che si vuole ottenere, esso viene messo a terra per garantire che la differenza di potenziale tra l'ago e il collettore stesso sia stabile e costante. Se venisse scelto un materiale non conduttore, le cariche presenti sulla superficie del getto tenderebbero ad accumularsi molto velocemente sul collettore, con conseguente crollo della differenza di potenziale e quindi del numero di fibre depositate. Inoltre, a causa delle cariche accumulate sul collettore, si creano delle forze di repulsione che ostacolano la deposizione di nuove fibre: il risultato è un *mat* di fibre molto rado rispetto a quello che si ottiene nel collettore messo a terra, dove le cariche trasportate dal getto vengono dissipate non appena toccano il collettore. Anche nel caso di un collettore conduttore si può verificare ciò che succede nel caso di un collettore non conduttore: quando lo strato di nanofibre depositato diventa consistente, si ha lo stesso fenomeno di accumulo di cariche e l'insorgere di forze repulsive che impediscono il depositarsi di nuove fibre. Esiste la possibilità di scegliere tra collettori statici e in movimento. I collettori rotanti permettono di ottenere fibre maggiormente allineate, nel caso del collettore cilindrico, o uniformemente distribuite, nel caso della piastra rotante.

- **Diametro dell'ago.** Aghi con diametro interno più piccolo 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 differenza di potenziale applicata). 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, specialmente per soluzioni ad alta concentrazione di polimero (molto viscosi).

- **Distanza tra la punta dell'ago e il collettore.** Variando la distanza tra l'ago e il collettore cambiano sia il tempo che il getto impiega per raggiungere il collettore, sia la forza del campo elettrico. Quando si riduce la distanza tra l'ago e il collettore, il getto avrà uno spazio minore da percorrere prima di raggiungere il collettore, inoltre, il campo elettrico aumenterà e quindi sarà maggiore l'accelerazione del getto. Di conseguenza il solvente non avrà il tempo sufficiente per evaporare e quindi si formeranno fusioni delle

fibre al collettore e difettosità, come precedentemente descritto. Campo elettrico e distanza vanno settati in modo ottimale poiché la distanza può incidere sulla morfologia delle fibre ottenute. Se per esempio la distanza è troppo bassa, la forza del campo elettrico aumenta a tal punto da incrementare notevolmente l'instabilità del getto: si favorisce in questo modo la formazione di goccioline lungo le fibre. Aumentando la distanza, il getto ha più tempo per essere stirato e si ottengono quindi fibre di diametro inferiore. Tuttavia, se la distanza supera un certo valore, dipendente dalla differenza di potenziale impostata, il campo elettrico non è sufficientemente forte e lo stretching delle fibre è minore. Per distanze eccessive non si ha alcuna deposizione di fibre. Fissato il campo elettrico, bisogna quindi trovare la distanza ottimale che permette di massimizzare lo stiramento delle fibre e l'evaporazione del solvente.

- **Caratteristiche ambientali.** L'effetto dell'ambiente esterno sul processo dell'*electrospinning* viene riassunto come segue. Qualsiasi interazione tra l'ambiente circostante e la soluzione polimerica può avere effetti sulla morfologia della fibre ottenute. I principali parametri ambientali considerati ed indagati sono: *umidità relativa, temperatura e pressione.*

Umidità relativa. Se l'umidità ambientale è elevata, sulle fibre si possono formare dei pori, le cui dimensioni dipendono dal grado di umidità. Questo accade perché il getto a causa dell'evaporazione del solvente si raffredda e al contatto con la sua superficie il vapore acqueo presente nell'aria può condensare. I pori sono dovuti all'evaporazione dell'acqua e del solvente. L'umidità incide anche sulla velocità di evaporazione del solvente. Quando l'umidità è molto bassa il solvente evapora in fretta. L'evaporazione del solvente può essere maggiore della velocità con cui la soluzione polimerica fuoriesce dall'ago: in tal caso l'ago si ottura nel giro di pochi secondi bloccando il processo.

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.

Pressione. In generale la riduzione di 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 e modificando l'effettiva portata impostata dalla pompa volumetrica. 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.

2.2.2.2 Parametri della soluzione

- **Peso molecolare e viscosità.** La viscosità di una soluzione polimerica è strettamente correlata al peso molecolare del polimero da disciogliere. In particolare, maggiore è il peso molecolare del polimero, maggiore sarà la viscosità della soluzione; inoltre maggiore è la concentrazione di polimero in soluzione, maggiore sarà la viscosità della stessa. Una delle condizioni necessarie per la formazione della nanofibra è che la soluzione abbia una viscosità sufficientemente elevata: solo così infatti si evita la formazione di gocce ed il passaggio a un processo di *electrospraying*. 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, e perché questi si possano formare è necessario che il polimero abbia una lunghezza di catena minima. Il numero di *entanglements* è strettamente correlato alla lunghezza delle catene polimeriche, che è tanto più elevata quanto maggiore è il peso molecolare del polimero in soluzione. L'impiego di un polimero ad alto peso molecolare non è l'unico modo per ottenere una soluzione sufficientemente viscosa. Un altro parametro che può giocare a favore della viscosità è infatti la concentrazione del polimero in soluzione come detto sopra.
- **Tensione superficiale.** Affinchè il processo di *electrospinning* possa iniziare, è necessario che la soluzione caricata per effetto del campo elettrico sia in grado di vincere la sua stessa 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 saranno 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 tra di loro 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.

- **Conducibilità elettrica della soluzione/solvente.** Come detto precedentemente, l'elettrofilatura prevede lo stiramento della soluzione per effetto della repulsione delle cariche sulla sua superficie. Di conseguenza, a una più alta conducibilità corrisponde un maggior numero di cariche nel getto: l'effetto di stretching sarà quindi più rilevante e si avrà una riduzione del diametro delle fibre. Per aumentare la conducibilità è sufficiente aggiungere alla soluzione un ridotto quantitativo di sale. Il sale deve essere scelto tenendo presente che la mobilità degli ioni dipende dalla loro dimensione (ioni più piccoli hanno una mobilità maggiore): introdurre in soluzione ioni più piccoli significa quindi poter contare su una maggiore mobilità degli stessi e ottenere un maggiore stiramento del getto. Se si supera un certo valore di conducibilità tuttavia, la presenza molto elevata di cariche causa l'instabilità del getto. Si può in generale dire che la conducibilità favorisca 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 dal sistema polimero–solvente impiegato.

- **Natura del solvente.** La natura del solvente e in particolare la costante dielettrica incidono direttamente sulla morfologia delle fibre. L'impiego di solventi con elevata costante dielettrica 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, poiché aumenta il percorso del getto dall'ago al collettore, e il getto viene quindi stirato maggiormente. Si vuole precisare, però, che la scelta del solvente non va fatta esclusivamente sulla base della sua costante dielettrica: soprattutto,

non bisogna penalizzare le interazioni che si possono creare con il polimero, con conseguenze negative sulla solubilità. È quindi importante scegliere il solvente privilegiando la solubilità del polimero.

2.3 Modelli teorici

Il processo dell'*electrospinning* è collegato alla dinamica dei fluidi. Al fine di controllare le proprietà, la geometria e la produzione massiva delle nanofibre, è necessario comprendere quantitativamente come il processo dell'*electrospinning* sia in grado di trasformare la soluzione fluida uscente da un tubo capillare di diametro millimetrico in fibre solide con diametri di quattro o cinque ordini di grandezza più piccoli.

Quando le forze elettrostatiche superano la tensione superficiale della soluzione, il fluido elettrificato forma un getto uscente dall'ago e diretto verso uno schermo collettore collegato a terra.

Si può suddividere il processo in tre stadi:

- formazione ed estensione del getto lungo una linea retta;
- aumento dell'instabilità ed ulteriore allungamento del getto, che può essere accompagnato da ramificazioni o rottura del getto stesso;
- evaporazione del solvente e solidificazione del getto.

2.3.1 Formazione del getto

E' stato riscontrato che getti sottili di vari liquidi possono essere condotti attraverso tubicini cavi o aghi mediante forze elettrostatiche.

Man mano che il potenziale del tubo conduttore aumenta, la goccia di fluido presente alla sua estremità assume una forma conica e successivamente vengono espulsi i primi getti di soluzione polimerica.

La formazione di filamenti sottili a partire da gocce viscosi sotto l'influenza di un campo elettrico è dovuta all'instabilità superficiale del liquido indotta dalle forze elettrostatiche. L'equilibrio tra la soluzione viscosa ed il campo elettrico si ha quando il cono presenta un angolo semi verticale di 49.3 gradi. Questo cono è conosciuto sotto il nome di *cono di Taylor*. Durante l'emissione del getto, il flusso di soluzione è prevalentemente elongazionale.

2.3.2 Assottigliamento del getto

Allo stadio attuale della ricerca, i meccanismi di assottigliamento del getto non sono ancora stati compresi completamente, ma è chiaro che l'instabilità del fluido si presenta durante questa fase.

Esaminando il processo da un punto di vista convenzionale, quando il getto elettrificato accelera e si assottiglia lungo la traiettoria, la repulsione radiale della carica provoca la rottura del getto

principale in diversi sotto-getti nel cosiddetto processo di *splaying*. Le dimensioni finali delle fibre sembrano essere determinate prevalentemente dal numero dei getti sussidiari formati. Studi recenti, tuttavia, hanno dimostrato che il ruolo chiave nella riduzione del diametro del getto da un ordine di grandezza micrometrico ad uno nanometrico è rappresentato da un'instabilità non assialsimmetrica che causa il piegamento e l'allungamento del getto a frequenze molto alte.

E' stato anche osservato sperimentalmente che il fenomeno del cosiddetto *cono inverso*, nel quale il getto primario viene suddiviso in più getti secondari, è provocato da una situazione di instabilità.

Se esaminato a risoluzioni maggiori e con un tempo di esposizione minore rispetto a quello di una fotocamera elettronica, si può vedere che il cono inverso non deve la sua formazione alla suddivisione del getto, ma è invece una conseguenza di piccole fluttuazioni laterali lungo l'asse centrale di quest'ultimo.

Tuttavia, dato che il getto di fluido guidato dalle forze elettrostatiche è instabile lungo la sua traiettoria verso lo schermo collettore, sono possibili ramificazioni laterali dal flusso primario.

2.3.3 Solidificazione del getto

Durante il passaggio del getto verso il collettore si ha l'evaporazione del solvente, perciò sul collettore si depositano soltanto delle nanofibre polimeriche (con eventuali residui di solvente). Idealmente, il getto che arriva al collettore è privo di solvente, al fine di evitare che le nanofibre polimeriche appena formate si sciolgano nuovamente nel solvente residuo formando così delle difettosità. La velocità di evaporazione del solvente dipende da diversi fattori tra qui il più importante è sicuramente la sua tensione di vapore e quindi la temperatura a cui si svolge il processo. Questa fase è incisiva sull'ottenimento dei diametri finali delle fibre, infatti è noto che il diametro delle nanofibre ottenute dipenda anche dal tempo impiegato dal solvente per evaporare.

2.4 Applicazioni

Specialmente negli ultimi anni, le nanofibre sono state oggetto di studio per le loro molteplici applicazioni in diversi campi.

La maggioranza dei brevetti concerne applicazioni nel campo della filtrazione e in quello delle protesi mediche. Altri impieghi comprendono l'ingegneria tessutale, i materiali compositi resistenti alla delaminazione e gli apparecchi a cristalli liquidi.

In fig.2.4 sono schematizzate le tipologie di applicazione per le nanofibre.

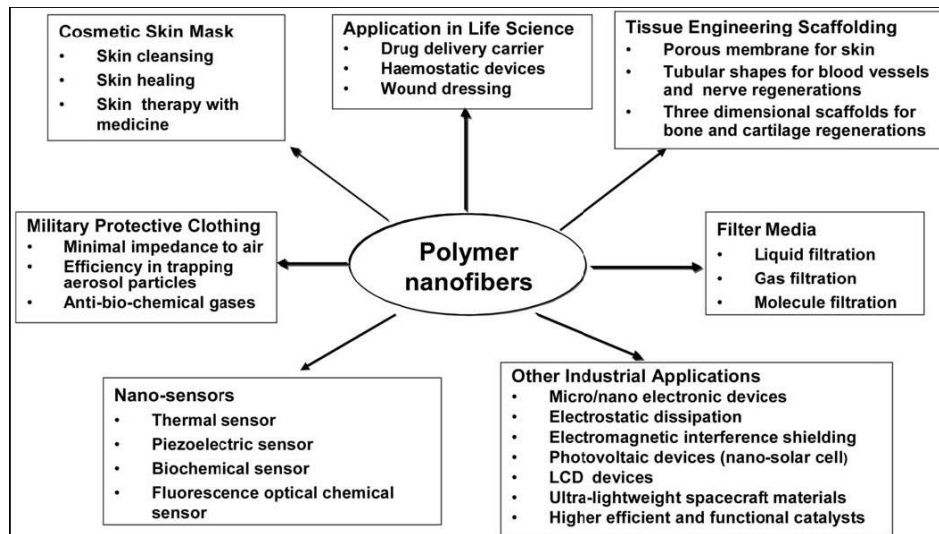


Figura 2.4 Applicazioni potenziali di nanofibre polimeriche ottenute mediante *electrospinning*.

È necessario sottolineare che alcune di queste applicazioni non è ancora stata industrializzata ed è ferma a una fase di ricerca e sviluppo in laboratorio.

2.5 Elettrofilatura coassiale

L'elettrofilatura (o *electrospinning*) coassiale è la tecnica più utilizzata e versatile per produrre le cosiddette "core-shell nanofibers", ossia fibre coassiali formate da due materiali differenti, uno costituente la fibra interna (*core*) e uno che la ricopre costituendone un vero e proprio guscio (*shell*).

Questa tecnica viene utilizzata principalmente per elettrofilare materiali che, presi singolarmente, sarebbero difficilmente processabili. Il materiale scelto come supporto (solitamente un polimero) ha quindi la funzione di facilitare lo svolgimento del processo e di impartire alcune delle sue proprietà al materiale principale, che allo stesso tempo mantiene inalterate le proprie caratteristiche intrinseche.

Solitamente, in un processo di questo tipo, due differenti soluzioni polimeriche fluiscono all'interno di un ago coassiale e vengono trattate allo scopo di formare delle strutture coassiali, in modo che la fibra polimerica interna risulti completamente circondata e coperta dalla fibra esterna. In alcuni casi, come nel presente lavoro di tesi, non si hanno a disposizione due soluzioni polimeriche, ma una soluzione polimerica e una dispersione di particelle: in questo modo si può caricare la parte polimerica con ad esempio delle nanocariche, o utilizzare il polimero come sostegno per ottenere strutture fibrose contenenti nanocomposti.

Il *setup* del processo coassiale (figura 2.5) è praticamente analogo a quello del processo di elettrofilatura classico; la differenza principale riguarda la filiera: essa è formata da una coppia di tubi capillari molto fini, il più fino dei quali è inserito all'interno di quello con sezione

maggiore in modo concentrico. I due tubi sono collegati a due siringhe parallele distinte che pompano le due soluzioni all'ago coassiale, il quale è dotato dunque di due ingressi. All'interno della filiera fluiscono entrambe le soluzioni e sulla punta dello strumento si ha la produzione di un getto dentro l'altro. Il fluido esterno trascina quello interno nella formazione del *cono di Taylor* alla base del getto (Figura 2.6).

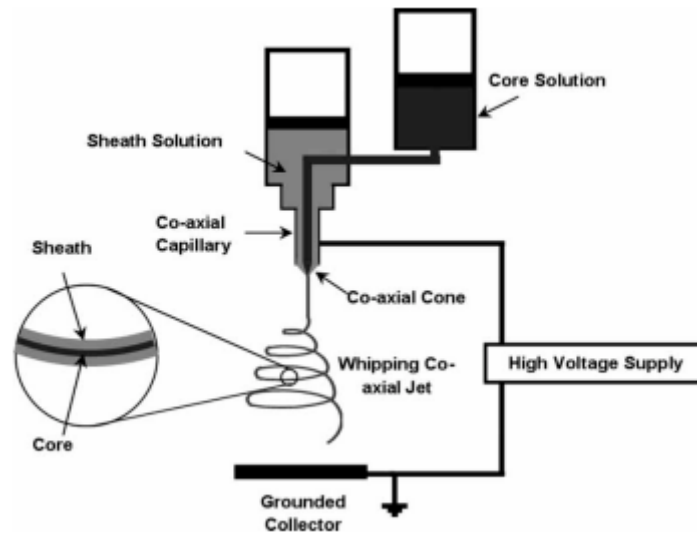


Figura 2.5 setup di un processo di elettrofilatura coassiale.



Figura 2.6 formazione del cono di Taylor nel processo di electrospinning coassiale.

Come già detto, il processo in sé è analogo a quello dell'elettrofilatura classica, con un singolo getto. L'ago coassiale e il collettore sono collegati a un generatore ad alta tensione, che genera un campo elettrico e forma il getto composto dalle due soluzioni. Si crea così un accumulo di cariche sulla superficie del fluido esterno e, a causa della repulsione tra queste cariche, il menisco di liquido di soluzione esterna che si forma sulla punta dell'ago si allunga e il getto assume una geometria conica (*cono di Taylor*); una volta raggiunto un valore di soglia aumentando la tensione applicata, si ha la formazione di un getto fine che si estende dal vertice del cono; gli sforzi a cui è sottoposta la soluzione esterna causano la deformazione e l'allungamento anche della soluzione interna per "trascinamento viscoso" e "attrito di contatto", così da formare un getto coassiale che si estende dalla punta del *cono di Taylor* (Figura 2.7)

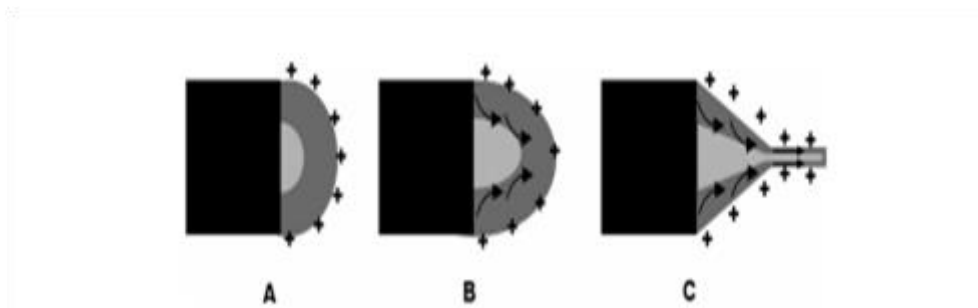


Figura 2.7 fasi di formazione del getto nel processo di *electrospinning* coassiale.

Come per il normale processo di *electrospinning*, a un certo punto il getto è soggetto a deviazioni casuali e segue una traiettoria a spirale muovendosi avanti e indietro: i due solventi evaporano completamente e si formano così le nanofibre coassiali.

I parametri e le condizioni che governano il processo sono le stesse descritte al paragrafo § 2.2.2 per quanto riguarda il processo di *electrospinning* classico; in questo caso si deve tener conto però della presenza di due diverse soluzioni spesso molto diverse tra loro dal punto di vista della composizione e delle proprietà fisiche e reologiche; parametri come la viscosità, la tensione superficiale e la conducibilità della soluzione sono da valutare tenendo conto anche dell'interazione presente tra le due soluzioni differenti. Questi sono i fattori che giocano un ruolo fondamentale nella formazione delle fibre e influenzano la loro struttura e la loro morfologia.

Per quanto concerne i campi di applicazione di questa tipologia di processo, essi riguardano soprattutto i settori di *drug delivery*, ingegneria tessutale, catalisi, nanosensori e industria farmaceutica.

2.6 Electrospaying

Il processo di *electrospaying* è per certi versi molto simile all'*electrospinning* poiché anch'esso si basa sull'utilizzo di un potenziale applicato al fine di generare un getto

elettricamente carico. La differenza sostanziale consiste nel fatto che, mentre nell'*electrospinning* il getto viene stirato generando sottili fibre sul collettore, nell'*electrospraying* si ha l'atomizzazione del getto liquido creato della soluzione/sospensione trattata. Tale processo consente di ottenere delle gocce estremamente piccole, anche dell'ordine dei nanometri. La loro dimensione dipende direttamente dalla differenza di potenziale applicata e quindi dalle forze che si generano durante lo 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 (o da un filo, come nel caso delle macchine *needle-less*) nel momento in cui la repulsione tra le cariche sovrasta la tensione superficiale. L'evaporazione del solvente comporta poi la riduzione delle dimensioni delle gocce e la loro ulteriore frammentazione. Tali fasi sono illustrate nella figura riportata di seguito (figura 2.8). La transizione da *e-spraying* ad *e-spinning*, 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. Ancora, la transizione da un processo all'altro dipende dal valore del peso molecolare del polimero impiegato. Infatti un polimero ad alto peso molecolare è in grado di formare nanofibre, in quanto le catene polimeriche sono sufficientemente lunghe da potersi agganciare attraverso la formazione entanglements e formare appunto delle fibre; nel caso contrario un liquido o una soluzione polimerica costituiti da molecole a ridotto peso molecolare non potranno formare delle fibre continue ma formeranno invece degli spot o gocce. È importante denotare che si può ottenere la deposizione di gocce anche attraverso l'uso di un liquido costituito da molecole a basso peso molecolare "tagliandolo" attraverso l'uso di un solvente, il quale evaporando lungo il tragitto ago-collettore frammenterà il getto andando così a generare la deposizione di spot o gocce.

L'attrezzatura richiesta dal processo di *e-spraying* è praticamente la stessa dell'*e-spinning*. L'apparato strumentale è infatti composto da: una siringa (contenente una soluzione polimerica a basso peso molecolare, o una 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-gocce. Tuttavia esistono svariate configurazioni di processo in letteratura, tra cui risultano particolarmente interessanti le due configurazioni mostrate in Figura 2.9, che si differenziano l'una dall'altra a seconda dell'impiego o meno di un elettrodo aggiuntivo. L'elettrodo aggiuntivo è una soluzione impiegata per ottenere uno spray più ampio, uniforme e meno instabile. A ridosso dell'anello

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

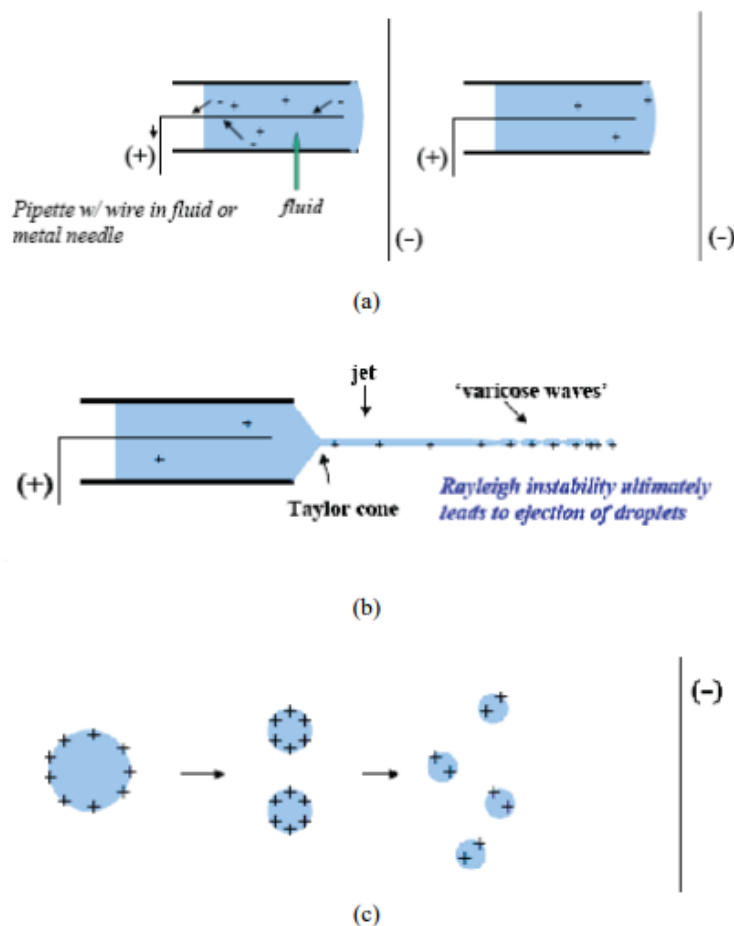


Figura 2.8 Fasi del processo di electrospaying. (a) induzione della carica elettrica, (b) formazione del getto liquido, (c) frammentazione delle gocce.

Per quanto riguarda i parametri che governano il processo di *electrospaying* si rimanda al paragrafo § 2.2.2: essi sono infatti gli stessi dell'*electrospinning*, con la differenza che, ad esempio, i parametri che nell'*electrospinning* causano un maggior stretching sulle fibre, in

questo caso produrranno una maggior frammentazione e un'uniformità di distribuzione migliore delle particelle.

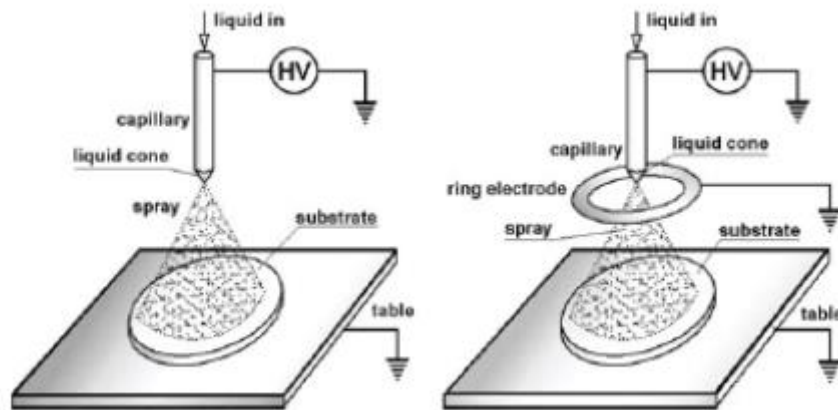


Figura 2.9 Due configurazioni differenti del processo di *electrospraying*: senza elettrodo aggiuntivo (a sinistra) e con elettrodo aggiuntivo (a destra).

Per ciò che riguarda i campi di applicazione dell'*electrospraying*, si ha principalmente la produzione di materiali destinati alla nanotecnologia. In questo lavoro di tesi il processo di *electrospraying* verrà utilizzato come metodo di deposizione sia di particelle di un catalizzatore inorganico per la fotocatalisi della formaldeide, che di nano-gocce di una soluzione polimerica a basso peso molecolare per formare una struttura in grado di rilevare la presenza di un esplosivo.

Capitolo 3

Materiali e metodi

In questo capitolo vengono riportati i materiali e gli strumenti utilizzati per la realizzazione sia delle membrane fotocatalitiche nanostrutturate, che delle membrane per il *sensing* di esplosivi; si descrivono inoltre i metodi di caratterizzazione e di analisi impiegati durante il lavoro di tesi.

3.1 Materiali

I principali materiali utilizzati nella fase sperimentale sono i polimeri usati nelle membrane (sia per la fotocatalisi della formaldeide che per il *sensing* di esplosivi), il grafene funzionalizzato, il grafene ossido, il catalizzatore ed i solventi per disciogliere il polimero e disperdere i nanocompositi appena citati, oltre ai solventi e ai composti utilizzati durante la reazione di derivatizzazione della formaldeide (vedi paragrafo § 5.1.2). Questi ultimi composti sono stati scelti in base alle valutazioni effettuate in tesi precedenti (Folli, 2012 e Querini, 2013).

3.1.1 Polimeri

La realizzazione delle membrane fotocatalitiche consiste nell'elettrofilatura di un sistema multicomponente, composto da polimero e catalizzatore insieme. Il polimero funge da supporto per il catalizzatore ma anche da collante, sfruttando interamente la morfologia della fibra per garantire una maggiore superficie di contatto tra sistema catalitico e inquinante. A tal fine, in questo lavoro di tesi, si è utilizzato il poliacrilonitrile. Il PAN risulta essere un polimero adatto a questo tipo di applicazioni in quanto possiede spiccate proprietà meccaniche che lo rendono molto maneggevole, e una elevata resistenza alla radiazione UV. Studi di tesi precedenti (Pozzan, 2013) hanno dimostrato che attualmente il PAN risulta essere la scelta migliore. La formula di struttura del PAN è riportata in Figura 3.1.

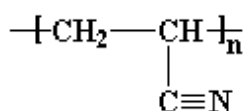


Figura 3.1 Formula di struttura del poliacrilonitrile.

Riguardo invece alle membrane realizzate per il *sensing* di esplosivi, il processo di *electrospinning* impiegato comprende l'utilizzo del polimero responsabile della rilevazione dell'esplosivo, costituito dal MEH-PPV (Poli[2-metossi-5-(2-etilesilossil)-1,4-fenilenvinilene]). Il MEH-PPV, fornito in questo caso da Sigma-Aldrich, è un polimero coniugato fluorescente a basso peso molecolare (peso molecolare medio pari a 40000-70000) di colore rosso-arancio. Viene impiegato maggiormente nella realizzazione di diodi polimerici a emissione di luce e come polimero conduttivo in celle solari e nanotubi di carbonio OLED (*organic light emitting diodes*); è inoltre in grado di rilevare la presenza di DNT (2,4-Dinitrotoluene) in aria, come testimoniato dal presente lavoro di tesi, poichè la sua elevata intensità di emissione sotto raggi UV diminuisce sensibilmente a contatto con composti come il DNT.

Proprio per il basso peso molecolare, il MEH-PPV non è in grado di sviluppare fibre durante il processo di *electrospinning*; a questo proposito viene impiegato il PVP (fornito da Sigma Aldrich, avente peso molecolare medio pari a 1,300,000), che analogamente al PAN è un polimero facilmente processabile e caratterizzato da buone proprietà meccaniche e ottima solubilità in molti solventi organici. Esso infatti viene spesso impiegato come supporto per polimeri e altri materiali non elettrofilabili, come il caso del MEH-PPV (Chuangchote *et al.*, 2009 e Zhou *et al.*, 2010).

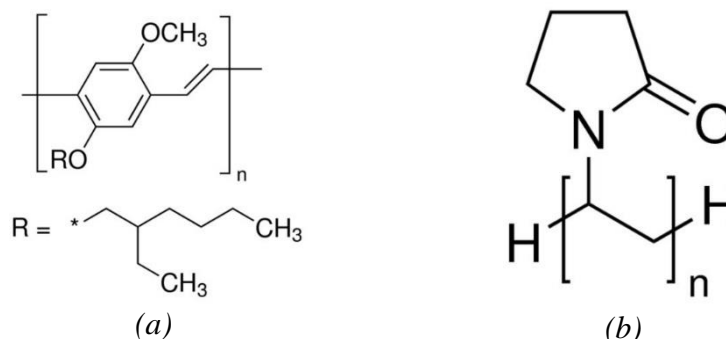


Figura 3.2 Formula di struttura del MEH-PPV (a) e del PVP (b).

3.1.2 Solventi

Per la preparazione di gran parte delle soluzioni da elettrofilare è stata utilizzata la N,N-dimetilformammide (DMF), che consente l'ottenimento di una sospensione in grado di distribuirsi omogeneamente sul collettore; inoltre grazie a questo solvente si riescono a produrre fibre di dimensioni ridotte. Per ottenere buone sospensioni di biossido di titanio da processare tramite *electrospraying* sono stati invece usati metanolo e etanolo.

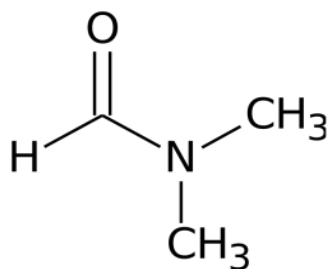


Figura 3.3 Formula di struttura della N-N-dimetilformammide.

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 da Sigma-Aldrich. Le sue principali caratteristiche 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 (Sigma-Aldrich) presenta un peso molecolare di 46.07 g/mol e una temperatura di ebollizione di 78.4 °C mentre il metanolo è caratterizzato da un peso molecolare pari a 32.04 g/mol e una temperatura di ebollizione uguale a 64.7 °C.

Per quanto riguarda le soluzioni per la preparazione delle membrane in MEH-PPV, si sono utilizzati tre solventi alogenati: il cloroformio (Sigma-Aldrich, PM = 119.38, T_{eb} = 61 °C), il clorobenzene (Sigma-Aldrich, PM = 112.56, T_{eb} = 131 °C) e il dicloroetano (Labscan, PM = 98.96, T_{eb} = 83.5 °C).

Infine durante la procedura di derivatizzazione della formaldeide, in cui si trasforma la formaldeide in un composto rilevabile al GC-MS, si utilizza esano (Sigma-Aldrich, PM = 86.18, T_{eb} = 69 °C) per effettuare le estrazioni liquido-liquido da cui si ottiene il prodotto finale da iniettare al gascromatografo (par. § 5.1.2)

3.1.3 Catalizzatori

Sono stati impiegati principalmente due catalizzatori per la degradazione fotocatalitica della formaldeide: il biossido di titanio P25 e il biossido di titanio P5. Nello specifico, il primo è l'AEROXIDE® TiO₂ P25 della Evonik–Degussa, che si presenta sotto forma di polvere bianca

composta da nanoparticelle di dimensione media di 21 nm. Esso è 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 $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$. Il biossido di titanio P5 viene invece sintetizzato in laboratorio sotto forma di nanocristalli attraverso un processo sol-gel condotto a bassa temperatura e senza l'utilizzo di tensioattivi (Antonello *et al*, 2010). Le particelle ottenute dalla sintesi possiedono una struttura perlopiù amorfa e un diametro medio pari a 5 nm.

Per migliorare l'attività foto catalitica del TiO_2 P25 sono stati utilizzati altri due composti: il grafene e l'ossido di grafene. Il primo proviene dall'azienda Avanzare e si presenta come una polverina nera; esso è costituito da 1-2 strati di atomi di carbonio (nella forma ibrida sp^2) e in alcune applicazioni può sostituire i nanotubi di carbonio data la sua conducibilità. Il grafene utilizzato nel presente lavoro di tesi è stato sottoposto in precedenza a un trattamento di funzionalizzazione mediante un reattore al plasma: questo consente di aggiungere diverse specie ioniche alla superficie del grafene, in modo tale da migliorare le interazioni tra il grafene stesso e le matrici polimeriche in cui esso viene disperso.

Il grafene ossido invece è stato acquistato da Sigma-Aldrich e si presenta sotto forma di scaglie color grafite.

3.1.4 Agenti disperdenti

Per assicurare un'adeguata attività fotocatalitica è importante che le particelle di catalizzatore si disperdano in modo omogeneo sulla membrana e abbiano a disposizione la maggior superficie disponibile. Durante la fase di produzione della membrana costituita da PAN e TiO_2 P25 depositato attraverso *electrospraying*, si è aggiunto un opportuno agente disperdente alla sospensione di titanio in etanolo in modo da ridurre i fenomeni d'aggregazione delle particelle e facilitare quindi il processo di elettrofilatura. L'agente disperdente utilizzato è il Dynasytan® 4144, fornito dalla Evonik–Degussa. Si tratta di un silano (3-Metacrilossipropiltrimetossisilano), la cui formula di struttura è riportata in Figura 3.4 e avente la seguente formula bruta: $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si}$. Il suddetto silano ha viscosità pari a 2 mPa·s e una densità di 1.04 g/l (a 20 °C).

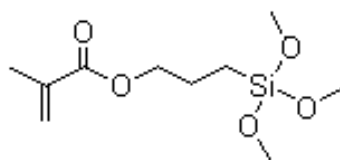


Figura 3.4 Formula di struttura del Dynasytan® 4144.

3.1.5 Reagenti di derivatizzazione

Per effettuare il processo di derivatizzazione della formaldeide, viene utilizzato uno specifico reagente che trasforma la formaldeide nel corrispettivo ossima, facilmente individuabile al gascromatografo. Il reagente in questione è il PFBHA-HCl (Pentafluorobenzilidrossilammina

idrociorurata, Alfa Aesar, PM = 249.57 g/mol), utilizzato solitamente per reazioni di derivatizzazione di aldeidi e chetoni, in cui un idrogeno attivo viene sostituito da un gruppo benzile.

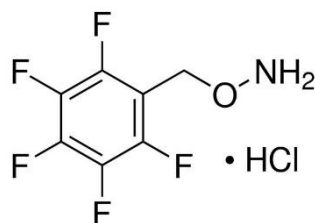


Figura 3.5 Formula di struttura del PFBHA-HCl.

Durante la reazione di derivatizzazione, è necessario “bloccare” l’ossima della formaldeide prodotto, in modo da evitare possibili problemi dati da un’eventuale reversibilità della reazione o dalla formazione di prodotti secondari. A questo scopo si utilizza un apposito agente riducente, il sodio cianoboridruro (NaBH_3CN , prodotto dalla Sigma-Aldrich, PM = 62.84 g/mol), che agisce solitamente sui doppi legami di aldeidi e chetoni, riducendoli e fissandoli in modo da evitare che si degradino a causa di altre reazioni.

Vi è infine l’impiego di H_2SO_4 (Sigma Aldrich, 95% w/w, PM = 98.08 g/mol) al momento dell’estrazione del prodotto finale di derivatizzazione. Il lavaggio con acido permette infatti di eliminare eventuali tracce di reagente non reagito dal prodotto ottenuto.

3.1.6 Miscela per i test di degradazione fotocatalitica e per i test di sensing

La soluzione liquida impiegata per i test di foto-ossidazione è costituita da formaldeide e acqua distillata milliQ. La formaldeide si ottiene da una soluzione di formalina (Scharlau, 37% in acqua, 5-15% di metanolo a fungere da stabilizzante, PM = 30.03) ed è presente in quantità dell’ordine dei ppm all’interno della soluzione acquosa.

La miscela gassosa impiegata nei test di *sensing* è invece costituita da aria compressa contenente tracce di DNT (2,4-Dinitrotoluene, PM = 182.134 g/mol), presente sotto forma di granelli molto fini all’interno di un tubo in cui viene flussata l’aria.

3.2 Strumenti

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

3.2.1 Sonicatore

Il sonicatore è uno strumento che sfrutta gli ultrasuoni, ossia le onde sonore di frequenza superiore ai 19 kHz, per diversi obiettivi. Ad esempio vengono impiegati per pulire oggetti quali lenti o gioielli, per preparare i campioni ad 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 del biossido di titanio, del grafene e del grafene ossido, al fine di evitare la formazione di agglomerati di particelle (*clusters*). 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, e risultano meno adatti per l'utilizzo in applicazioni di dispersione a causa della bassa e non uniforme potenza. I sonicatori a punta invece sono più versatili, e costituiscono la scelta migliore per applicazioni che richiedono alte densità di energia ultrasonica. Il sonicatore adoperato è un *ultrasonic probe* ed è costituito da tre componenti principali: un generatore di corrente, un *converter* e una sonda o puntale (*probe*). Il generatore di corrente amplifica i 50/60 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 sotto forma 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. Il sonicatore usato è un VC505[®], mostrato in Figura 3.6, fornito dalla Sonics Vibra-Cell, dalla potenza di 500 W e 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.



Figura 3.6 VC505[®] prodotto dalla Sonics Vibra-Cell.

3.2.2 Apparecchiatura per *electrospinning* e *electrospraying*

Per quanto riguarda la realizzazione delle membrane tramite *electrospinning* o *electrospraying*, si è lavorato con due diversi sistemi, descritti brevemente in seguito.

Nel primo sistema, i principali componenti che costituiscono l'impianto per il processo di *electrospinning* e di *electrospraying* sono:

- Un generatore di alta tensione;
- Una pompa volumetrica;
- Una siringa in plastica nella quale è contenuta la soluzione polimerica o il liquido per lo *spraying*;
- Un collettore metallico rotante collegato ad un motore che lo mette in rotazione su cui viene posto come supporto un foglio di alluminio, una retina metallica o una membrana già elettrofilata (nel caso dello *spraying*);
- Un termo-idrometro HD 2301 della Delta Ohm per monitorare in continuo la temperatura e umidità della cella contenente l'apparecchiatura;
- La cella di lavoro costituita da una camera in policarbonato (PC) al fine di evitare perturbazioni esterne e quindi di ottenere le condizioni desiderate di temperatura e umidità.

Nel caso dell'*electrospinning* coassiale, si sono usate due pompe volumetriche (una per soluzione), due siringhe in plastica per contenere entrambe le soluzioni interna ed esterna, un ago coassiale a due strati in metallo, due tubi in silicone per collegare le siringhe alla struttura coassiale.

Si precisa che per ottenere le condizioni ambientali desiderate si è agito in due modi distinti a seconda che si volesse ridurre o aumentare l'umidità. In particolare per ridurre l'umidità della cella si è proceduto mediante l'insufflazione di aria compressa deumidificata; nel caso contrario

è stato posizionato un agitatore magnetico con piastra riscaldante all'interno della cella posizionando su di esso una vasca in vetro contenente dell'acqua ed un ancoretta magnetica. In tal modo è stato possibile condizionare l'ambiente a piacimento con grande precisione.

Il secondo sistema è un NANON-01A Electrospinning System for R & D costituito dalla strumentazione sopra riportata ma con sistema di e-spinning verticale, caratterizzato da un collettore rettangolare fisso e da una siringa montata su un porta siringa da cui parte un tubicino alla estremità del quale è collegato l'ago, quest'ultimo è alloggiato in una slitta messa in movimento attraverso un motore che la fa scorrere su delle apposite guide, in modo da ottenere una deposizione su tutta l'estensione del collettore. Si riporta una figura rappresentante la macchina.



Figura 3.7 NANON-01A Electrospinning System.

3.2.3 Microscopio elettronico a scansione (SEM)

Nelle analisi morfologiche l'utilizzo della microscopia risulta un sistema semplice e veloce per avere informazioni sulla superficie e sulla struttura di base del materiale. Il potere risolutivo d , ossia la distanza minima fra due punti distinguibili, viene definito come funzione di λ (lunghezza d'onda della radiazione con cui svolgo le analisi) e $n \sin \alpha$ apertura numerica dalla relazione:

$$d = 0.61 \frac{\lambda}{n \sin \alpha} . \quad (3.1)$$

Dato che il valore dell'apertura numerica, legato essenzialmente al tipo di lente e al mezzo in cui si propaga la radiazione, varia generalmente fra 0.95 – 1.40, per aumentare il potere risolutivo bisogna variare la lunghezza d'onda della radiazione con cui si fa l'analisi. Da tale osservazione nasce il *microscopio elettronico a scansione (S.E.M.)*. La scoperta della natura ondulatoria degli elettroni e la formulazione della relazione di De Broglie, mettono in relazione λ con la velocità di una particella v , con la sua massa m e con la costante di Planck h :

$$\lambda = \frac{h}{mv}. \quad (3.2)$$

Inoltre, tenendo conto che vale il principio di conservazione dell'energia per un elettrone sottoposto a una differenza di potenziale V secondo la relazione:

$$Ve = \frac{1}{2}mv^2, \quad (3.3)$$

è possibile valutare la lunghezza d'onda di un fascio di elettroni accelerato per mezzo di una d.d.p. e verificare che la λ così ottenuta garantisce un potere risolutivo nettamente più alto rispetto ad un normale microscopio ottico:

$$\lambda = \frac{h}{m\sqrt{2Ve/m}} \cong \frac{12.3}{\sqrt{m}}. \quad (3.4)$$

Infatti, con una d.d.p. di 100kV si ottengono valori di lunghezza d'onda pari a 0.04 Å, un potere risolutivo di 5 Å e una profondità di campo di 5 µm. Valori tipici del potere risolutivo di un microscopio ottico sono invece mai superiori a 2000 Å.

Il principio di funzionamento è comunque completamente diverso rispetto ai tradizionali microscopi ottici: il SEM, infatti, sfrutta l'interazione del fascio di elettroni con il materiale che genera, oltre a elettroni trasmessi, anche diverse forme di energia rappresentate come esempio in figura 3.8:

- Emissione elettronica (elettroni secondari, retrodiffusi, Auger),
- Emissione fotonica (infrarossa e visibile),
- Emissione di raggi X.

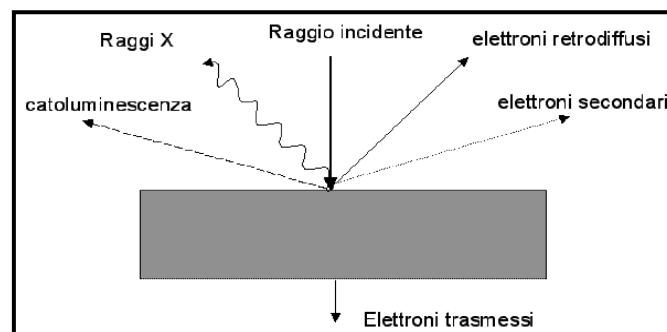


Figura 3.8 Interazione fra raggio incidente e campione.

Ciascuna di queste forme di energia è in grado di fornire indicazioni sulla natura e sulla morfologia del materiale, ma la fonte più comunemente sfruttata è l'emissione di elettroni secondari.

Un fascio di elettroni delle dimensioni di circa 100 \AA colpisce la superficie del provino secondo un reticolo di tipo televisivo, cioè spennellando secondo linee parallele. Gli elettroni secondari a bassa energia che risultano emessi, vengono raccolti da un rivelatore e trasformati in segnale elettrico, successivamente amplificato e presentato su uno schermo, in sincronismo con il movimento del pennello elettronico sul provino. Si crea così un'immagine che riproduce fedelmente la superficie del pezzo in esame e, grazie alla grande profondità di campo, garantisce un'eccezionale sensazione di tridimensionalità. Si offre in figura 3.9 una rappresentazione della struttura del SEM.

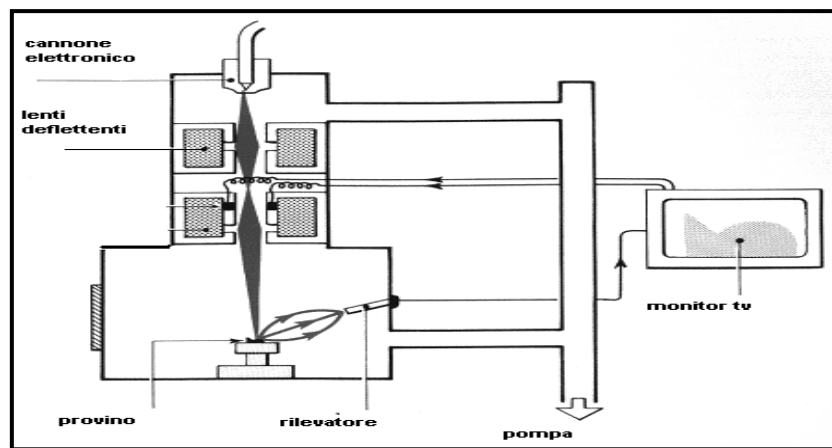


Figura 3.9 Rappresentazione della struttura di un SEM.

3.2.4 Microscopio elettronico per trasmissione (TEM)

Mentre il SEM è finalizzato principalmente allo studio delle superfici, il TEM fornisce, invece, informazioni sulla struttura massiva del campione.

Nella figura 3.10 è illustrato lo schema di funzionamento del microscopio elettronico per trasmissione.

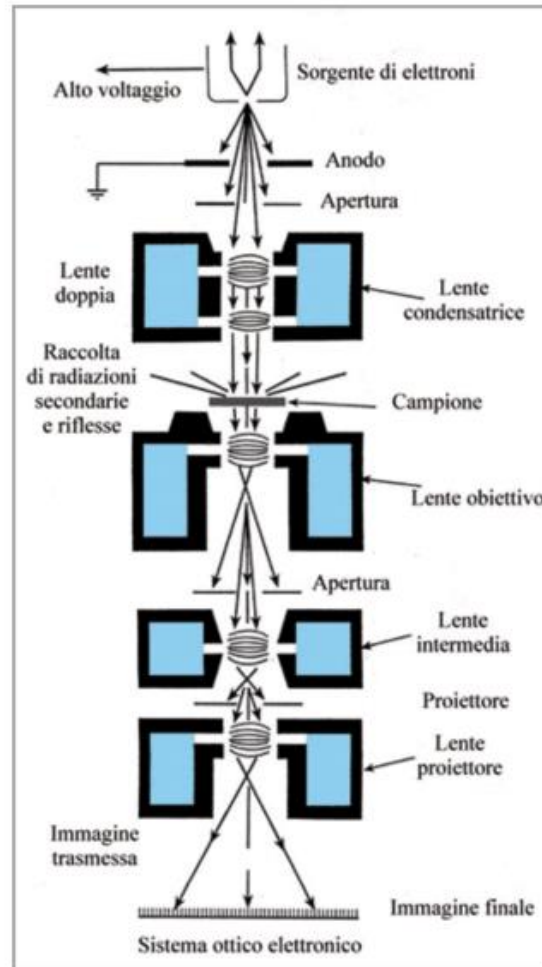


Figura 3.10 Schema semplificato del TEM.

L'apparecchio è costituito da un tubo verticale in cui viene fatto un vuoto dell'ordine di 10^{-4} - 10^{-5} torr per permettere il moto degli elettroni. Nella parte superiore è posto un filamento di tungsteno che riscaldato emette elettroni; questi vengono accelerati dall'anodo forato, al potenziale voluto. L'emissione deve essere molto intensa, poiché l'apertura del sistema è piccola e quindi è necessario un flusso elevato per poter avere immagini luminose sullo schermo. L'angolo di emissione degli elettroni deve essere piccolo per evitare aberrazioni.

Le lenti sono costituite da elettromagneti che hanno la funzionalità di focalizzare il fascio elettronico. Come conseguenza connessa con il campo magnetico vi è il fatto che il fascio di elettroni, oltre a divergere, ruota anche intorno all'asse verticale, ma questo non disturba l'osservazione. Uno schermo fluorescente è messo nella parte inferiore e permette l'osservazione visiva dell'immagine attraverso alcune finestre poste sul tubo del microscopio. In tale microscopio sono presenti aberrazioni analoghe a quello ottico; in particolare quella cromatica dovuta alla diversa velocità degli elettroni emessi dalla sorgente.

Lo spessore del campione deve essere sufficientemente sottile in modo da consentire che alcuni degli elettroni incidenti siano in grado di attraversarlo; durante tale attraversamento molti

elettroni sono assorbiti ed altri, in corrispondenza a disuniformità di arrangiamento atomico del cristallo, sono deviati irregolarmente

L'immagine che compare sullo schermo fluorescente è la rappresentazione del flusso di elettroni che colpisce lo schermo punto per punto. La luminosità è funzione del flusso ed è da correlare ovviamente alla trasparenza del campione in osservazione nel punto corrispondente. Quindi, ad esempio, l'immagine di una dislocazione o della presenza, come nel caso dei materiali nanocompositi, di particelle di diversa densità disperse nella matrice del campione, appare come una linea più scura, nell'esame in trasparenza di un campione sottile, perché gli elettroni interferiscono con la dislocazione, o con la relativa particella e sono deviati.

In riferimento alla figura 3.11, viene riportata la modalità con cui si forma l'immagine.

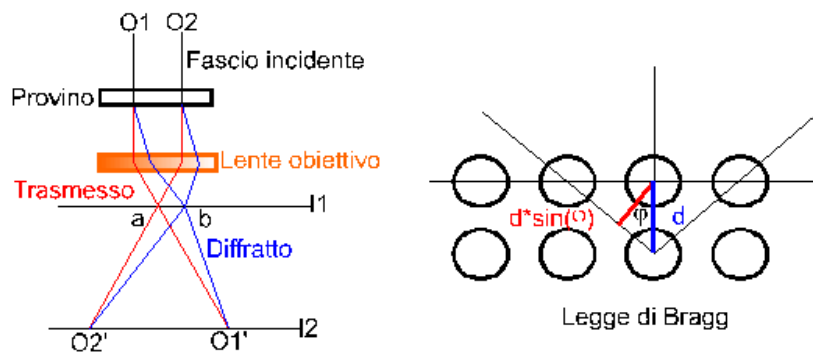


Figura 3.11 Rappresentazione schematica della formazione dell'immagine.

Quando il fascio incide sul campione, una parte degli elettroni del medesimo viene diffratta, deviando dalla direzione del fascio trasmesso, mentre la restante passa attraverso il provino indisturbata; sia il fascio trasmesso che quello diffratto passano attraverso una lente obiettivo che ha il compito di focalizzarli sul piano I_1 : gli elettroni diffratti si incrociano nel punto b sul piano I_1 , e vanno a formare l'immagine più oltre sul piano I_2 ; gli elettroni *trasmessi* si incrociano in a sul piano I_1 e formeranno l'immagine più oltre sul piano I_2 . Quindi sullo schermo, posto a I_2 , il fascio degli elettroni diffratti si sovrappone esattamente al fascio di quelli trasmessi, contribuendo, con diverso contrasto, all'immagine.

Il discorso fatto assume l'ipotesi semplificativa che esista un unico piano che diffrange gli elettroni: allora esiste un unico punto b di diffrazione; è abbastanza ovvio che in realtà i piani che diffrangono gli elettroni sono invece molti, e quindi non si otterrà un unico punto di diffrazione, ma una matrice di "spot" di diffrazione, con al centro il punto a , lo spot del fascio trasmesso. A seconda delle esigenze e a seconda dell'area del fascio che si decide (maneggiando un diaframma) di far passare, è possibile ottenere una serie di spot di diffrazione o una serie di circonferenze concentriche di diffrazione.

Il TEM è realizzato in modo tale che sia possibile non solo mettere a fuoco l'immagine ingrandita su I_2 , ma anche gli spot di diffrazione su I_1 .

3.2.5 Analisi termogravimetrica (TGA)

Le prove termogravimetriche possono essere realizzate in due modi: termogravimetria isoterma e termogravimetria in scansione. Il primo metodo consiste nel registrare la variazione in peso come funzione del tempo mantenendo costante la temperatura. Questa prova permette di verificare la stabilità termica del campione, la velocità di decomposizione, l'effetto di differenti gas sulla decomposizione stessa e le possibili reazioni di assorbimento o deassorbimento. Per il secondo metodo si registra, invece, la variazione di peso di un campione in funzione della temperatura che varia linearmente una volta fissata la velocità di riscaldamento. Si ottiene, in questo modo, un *termogramma* o *curva di decomposizione termica* che fornisce l'andamento del peso del campione all'aumentare della temperatura. Le apparecchiature più moderne permettono di essere utilizzate in un ampio campo di velocità di riscaldamento così da consentire, per esempio, di essiccare il campione prima di effettuare la prova.

Dai risultati di una termogravimetria in scansione è facile ottenere l'informazione differenziale riferita alla funzione di perdita in peso con la temperatura o il tempo. Uno dei principali vantaggi rispetto alle prove isoterme, è la possibilità di caratterizzare il comportamento del campione su un ampio campo di temperature e velocità di riscaldamento. In generale, le temperature impiegate possono variare dai 25 ai 1000°C e le velocità da 1 a 500°C/min.

Lo strumento impiegato nell'analisi è una termobilancia, di cui si riporta lo schema nella figura 3.12.

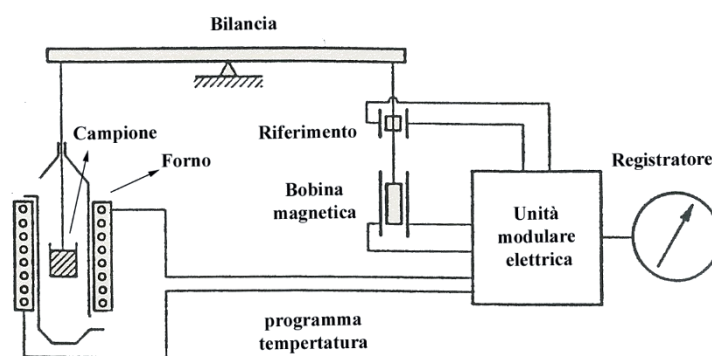


Figura 3.12 Rappresentazione schematica di un apparato per TGA.

Esso è costituito da una bilancia di precisione posta all'interno di una fornace ad atmosfera controllata; l'atmosfera può essere inerte (ad esempio azoto) o ossidante (ad esempio aria). Il campione viene posto sul piatto della bilancia (figura 3.13). Questo è situato su un braccio semovente che in fase di carica porta il campione in asse con la fornace, dove il piatto viene agganciato. Il programma termico viene caricato da un PC che registra in tempo reale i dati provenienti dalla bilancia, con possibilità di visualizzarli in divenire. Il portacampione si trova all'interno della fornace, che viene raffreddata in continuo sul lato esterno ed è percorsa

internamente da un flusso di gas che permette di condizionare l'atmosfera intorno al campione e di allontanare i prodotti della degradazione.



Figura 3.13 Particolare dello strumento per la TGA.

Il cambiamento di peso misurato dalla bilancia viene compensato dall'unità modulare elettrica in cui è situata una bobina magnetica, percorsa da corrente, che genera una forza repulsiva in modo da riportare la scala della bilancia sullo zero. Il cambiamento di corrente necessario a questo scopo risulta essere proporzionale al cambiamento di peso del campione: il registratore fornisce quindi direttamente l'andamento del peso in funzione della temperatura o del tempo. La leggibilità dello strumento è pari ad $1\mu\text{g}$, mentre la portata del gas di flussaggio può variare da 0 a 400 ml/min.

Dall'andamento del peso residuo del campione sottoposto a riscaldamento, si possono ricavare numerose informazioni sul polimero in esame, quali il contenuto di sostanze volatili, la temperatura a cui inizia a decomporsi, il contenuto di residuo inorganico, una conoscenza di massima della stabilità termica del materiale in analisi, l'efficacia dei ritardanti di fiamma, ecc. Nella figura 3.14 viene riportato lo strumento utilizzato durante l'attività di tesi.



Figura 3.14 TGA Q6000.

3.2.6 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, a

basso peso molecolare, e accomunate da una temperatura di ebollizione sempre inferiore ai 300°C. I principali vantaggi che si ottengono utilizzando lo spettrometro di massa come rivelatore dopo la separazione cromatografica dei componenti, consistono in una sensibilità maggiore rispetto ai detector comunemente usati dai GC e nella possibilità di identificare la sostanza esaminata. Le due tecniche accoppiate possiedono quindi una capacità analitica notevolmente superiore rispetto alle singole metodologie adoperate separatamente. Il GC sfrutta le differenti proprietà delle varie specie chimiche presenti in una miscela gassosa per la loro separazione.

Nel caso in cui le specie chimiche presenti nella miscela non siano facilmente separabili, o addirittura non siano rilevabili dal gascromatografo, è necessario rendere il composto chimico d'interesse in qualche modo adatto all'analisi con lo strumento; a questo scopo un metodo molto diffuso e impiegato anche in questo lavoro di tesi è la cosiddetta procedura di derivatizzazione, secondo la quale l'analita d'interesse viene trasformato in un composto di natura chimica simile, ma adatto all'analisi al GC e quindi più facilmente rilevabile e analizzabile.

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 GC/MS l'unione di due tecniche analitiche distinte, queste possono essere trattate separatamente.

3.2.6.1 Gascromatografia

La gascromatografia è una tecnica che permette di effettuare una separazione analitica dei componenti. Attraverso questa tecnica è possibile esaminare campioni gassosi, liquidi o solidi. La grande limitazione della cromatografia in fase gassosa è rappresentata dal fatto che il campione deve essere volatile in un intervallo di temperatura compreso tra l'ambiente e i 300 °C, ovvero 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, in funzione dell'affinità dei vari composti con la fase mobile costituita da un gas inerte. Ciascuno elemento infatti si distribuirà fra le due fasi a seconda delle proprie caratteristiche chimico-fisiche. Indicando con C_m e C_s le concentrazioni rispettivamente nella fase mobile e nella fase stazionaria, è possibile valutare il rapporto tra le due concentrazioni, 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. Dal valore di K deriva il tempo di ritenzione, ovvero il tempo necessario alla sostanza per percorrere l'intera fase stazionaria. Un'elevata concentrazione nella fase stazionaria rispetto alla fase mobile, indica una maggiore affinità per la prima; l'eluente (fase mobile) incontrerà una certa difficoltà nel trascinare con sé alcune sostanze, mentre altre più affini ad esso, verranno più facilmente dislocate dalle posizioni che occupano e trasportate verso la fine della colonna, separandosi sempre più dalle sostanze trattenute. Tra la fase

stazionaria e la fase mobile si creano delle interazioni (fisiche o chimiche), le quali consentono di mantenere alcune sostanze per un tempo maggiore in colonna, presentando così un tempo di ritenzione più alto. Gli elementi principali che costituiscono un gascromatografo sono:

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

La camera di iniezione assicura l'istantanea vaporizzazione del campione. Essa 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 del presente 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, 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 il passaggio di una quantità di campione più precisa e riproducibile. Nella Figura 3.15 si osservano le due posizioni della valvola di *loop*: in (a) il gas di trasporto (indicato con *eluent*) entra ed esce senza passare nel *loop*, il quale si trova in posizione di carico (viene caricato il campione da analizzare); in (b) il *loop* si trova in posizione di analisi e il campione caricato viene trascinato dal gas di trasporto nel GC. Il *loop* utilizzato nelle prove condotte in questo lavoro è da 500 μl .

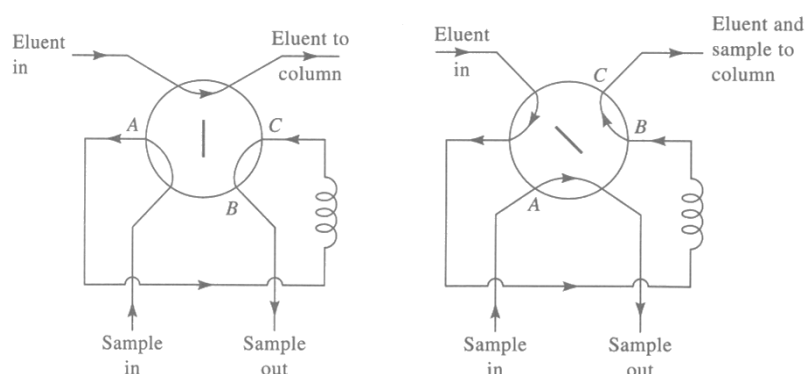


Figura 3.15 Valvola di *loop*: (a) il *loop* è in posizione di carico, il gas carrier non passa dal *loop* (*loop* escluso) e il campione può essere caricato; (b) il *loop* è in posizione di analisi, il gas carrier passa attraverso il *loop* e trascina con sé il campione da analizzare.

La colonna è costituita da una fase stazionaria e da una mobile. La fase stazionaria è generalmente costituita da un liquido non volatile supportato su una polvere che riempie la colonna (*colonna impaccata*), oppure distribuito come un film sottile e spesso qualche micron sulla parete interna della 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. 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. In base al principio fisico utilizzato per rilevare le sostanze, i detector si distinguono in rivelatori a conducibilità termica (TCD), a ionizzazione di fiamma (FID) ed a cattura di elettroni (ECD). Il rivelatore di tipo FID è un tipo di rivelatore universale ma distruttivo: il gas di trasporto in uscita dalla colonna è mescolato ad idrogeno e ossigeno e viene poi combusto. Nella fiamma, quando una sostanza viene eluita, si producono ioni che si raccolgono sulla superficie del detector producendo una corrente elettrica, la quale, una volta 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.

3.2.6.2 Spettrometria di massa

La spettrometria di massa è una tecnica analitica adatta per identificare e quantificare i componenti del campione preso in esame, e per determinare la struttura molecolare (sia essa organica, inorganica o biologica). Il principio su cui essa 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 sostanza poiché direttamente correlato alla propria struttura chimica ed alle condizioni di ionizzazione a cui essa è stata sottoposta. In tal modo, tramite apposite librerie, è possibile individuare la specie chimica o le specie chimiche presenti nel campione. Lo spettrometro di massa è composto essenzialmente da tre parti (Figura 3.16):

- una sorgente per la ionizzazione;
- un analizzatore per la separazione degli ioni (quadrupolo);

- un rivelatore.

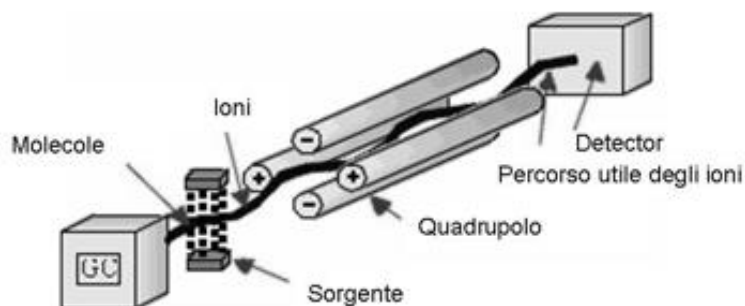


Figura 3.16 Struttura dello spettrometro di massa.

Per quanto riguarda la fase di iniezione, la quantità di campione da inserire per l'analisi è di pochi microgrammi. In queste condizioni 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. In ogni caso, nella sorgente gli ioni vengono formati bombardando il gas in uscita dal GC con un fascio di elettroni ad alta energia (circa 70 eV). L'energia fornita dal raggio di elettroni e l'instabilità degli ioni molecolari producono generalmente anche una rottura della molecola in frammenti più piccoli, anch'essi carichi positivamente o negativamente. Benché vengano prodotti contemporaneamente ioni positivi e 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 sono 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. Quest'ultimo è generalmente costituito da dinodi, ossia da moltiplicatori elettronici in grado di amplificare la debolissima corrente degli ioni che hanno superato l'analizzatore. I segnali ottenuti sono poi trasmessi ad un calcolatore capace, grazie all'ausilio di un software, di rappresentare con un istogramma le relative quantità di ioni in funzione delle masse. Le misure sono riportate come rapporto rispetto al picco base (picco più marcato osservato nello spettro), poiché tale normalizzazione permette di avere spettri in

funzione soltanto 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 caratteristico del composto 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 SIM (*Selected Ion Monitoring*), in cui la scansione interessa non l'intero intervallo di masse, ma soltanto alcuni frammenti tipici dell'analita da determinare. Il principale vantaggio di questo tipo di acquisizione è che 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 è confrontato con il valore di 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 un'apposita curva di taratura ottenuta con miscele standard a differente concentrazione.

3.2.7 Derivatizzazione

Le reazioni di derivatizzazione hanno lo scopo di modificare un analita per consentirne o migliorarne la rilevabilità in tecniche strumentali analitiche quali la gascromatografia; per quanto riguarda quest'ultima, il processo di derivatizzazione consiste nel modificare la funzionalità di un analita per consentirne la separazione a livello cromatografico. L'analita così modificato costituisce il prodotto della reazione, il cosiddetto "derivatizzato": esso possiede caratteristiche strutturali simili, ma non uguali, al composto chimico di partenza.

Il processo agisce in particolare sulla volatilità del composto in esame, parametro fondamentale nelle analisi in gascromatografia, aumentandone o diminuendone il valore a seconda delle caratteristiche chimiche dell'analita e del reagente di derivatizzazione ("derivatizzante").

Oltre a far variare la volatilità, la derivatizzazione consente di ridurre l'adsorbimento dell'analita nel sistema GC e migliorarne la rilevabilità, la separazione e la simmetria dei picchi.

In generale quindi, la derivatizzazione permette di migliorare i seguenti aspetti in ambito gascromatografico:

- *Adeguatezza*. Essa corrisponde alle caratteristiche del composto che lo rendono sensibile alla tecnica analitica usata; in GC, ad esempio, il composto da analizzare deve possedere una certa volatilità rispetto alle condizioni in cui viene effettuata l'analisi, mentre in LC (Cromatografia Liquida) il composto di interesse deve essere solubile nella fase mobile. Quindi la procedura di derivatizzazione modifica la struttura chimica dei composti in modo da poterli analizzare con la tecnica desiderata.
- *Efficienza*. È l'abilità del composto di interesse a produrre una buona risoluzione e una buona simmetria dei picchi per una facile identificazione durante l'analisi GC. La derivatizzazione riduce le interazioni tra composti differenti e tra i composti e la colonna stessa, impedendo una riduzione dell'efficienza di separazione.
- *Rilevabilità*. È il segnale in uscita generato dall'interazione tra l'analita e il detector. L'aumento della quantità di analita influenza l'intervallo in cui questo viene rilevato nel gascromatografo. In merito a ciò, il processo di derivatizzazione include l'aggiunta all'analita di composti, atomi o gruppi funzionali che interagiscono fortemente con il detector, migliorando il segnale di identificazione.

3.2.7.1 Reagente di Derivatizzazione

Il reagente di derivatizzazione è la sostanza usata per modificare chimicamente un composto e renderlo adatto alle analisi GC o LC. Per essere definito tale, deve soddisfare determinati parametri:

- fornire una Resa di almeno il 95 % rispetto al prodotto di derivatizzazione;
- non causare alcuna variazione nella struttura dei composti derivatizzati durante il processo;
- non contribuire a una diminuzione della conversione del composto da derivatizzare;
- produrre un derivatizzato che non interagisca con la colonna GC;
- fornire un prodotto stabile nel tempo.

3.2.7.2 Obiettivi del processo

In base a quanto detto in precedenza, gli obiettivi principali della procedura di derivatizzazione sono i seguenti.

- Migliorare la risoluzione e ridurre le code nei picchi dei componenti polari contenenti gruppi -OH, -COOH, =NH, -NH₂, -SH e altri gruppi funzionali.
- Analisi di composti relativamente non volatili.
- Riduzione della volatilità di composti prima dell'analisi al GC
- Migliorare l'efficienza analitica e quindi aumentare la rilevabilità.
- Stabilizzare composti per analisi GC.

3.2.7.3 Tipi di reazione

I tipi di reazioni di derivatizzazione utilizzati in ambito gascromatografico sono principalmente tre: la sililazione, l'acilazione e l'alchilazione.

Sililazione

La sililazione è il metodo di derivatizzazione maggiormente impiegato grazie alla capacità di rendere volatili composti pesanti e altobollenti, altrimenti non analizzabili al GC.

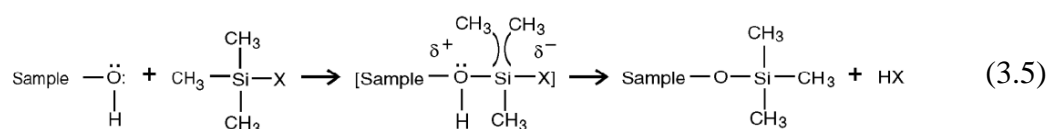
Il processo consiste nell'introduzione di un radicale silile (SiH_3) nella molecola, di solito in sostituzione a un idrogeno attivo: così facendo, la polarità della molecola e la forza del legame idrogeno vengono ridotte.

Composti poco volatili quali gli ossidrili e le ammine sono i target principali di questo tipo di derivatizzazione.

Poiché i derivatizzati ottenuti sono più stabili e volatili, i picchi ottenuti sono più stretti e simmetrici.

La reazione avviene in presenza di un radicale uscente adatto, ossia poco basico, capace di stabilizzare una carica negativa nello stato di transizione della reazione, sufficientemente inerte all'atomo di silicio per evitare una riformazione del silano iniziale. Il meccanismo include quindi la sostituzione di idrogeni attivi (in gruppi quali $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}$, $-\text{NH}_2$ e $-\text{SH}$) con un gruppo trimetilsilile.

La reazione è quindi una sostituzione nucleofila del secondo ordine ($\text{S}_{\text{N}}2$), in cui migliore è il gruppo uscente, migliore è la derivatizzazione. Come nelle tipiche reazioni $\text{S}_{\text{N}}2$, nello stadio intermedio della reazione si forma uno stato di transizione bimolecolare. In seguito si vede la reazione generale utilizzata per formare i derivatizzati trialchilsilili.



Un fattore da tenere in considerazione in questo tipo di derivatizzazione è l'umidità: i reagenti sililici sono sensibili all'umidità, perciò devono essere stoccati in contenitori sigillati e ambienti secchi; perciò anche i solventi devono essere il più possibile puri e privi di umidità, in modo da evitare picchi eccessivamente ampi. Il solvente più utilizzato è la piridina, che pur producendo potenzialmente delle code nei picchi, consente alla reazione di proseguire indisturbata eliminando i sottoprodotti acidi.

I gruppi funzionali maggiormente reattivi verso la sililazione sono, nell'ordine: alcoli, fenoli, carbossili, ammine, ammidi e ossidrili.

I reagenti usati per questo tipo di derivatizzazione comprendono l'Esametildisilazano (HDMS), Trimetilclorosilano (TMCS), Trimetilsilimidazolo (TMSI), Bistrimetilsilacetammide (BSA),

Bistrimetilsililtrifluoroacetammide (BSTFA), N-metiltrimetilsililtrifluoroacetammide (MSTFA), Trimetilsilildietilammina (TMS-DEA), N-metil-N-t-butildimetilsililtrifluoroacetammide (MTBSTFA) e derivatizzanti del tipo Alo-metilsilile.

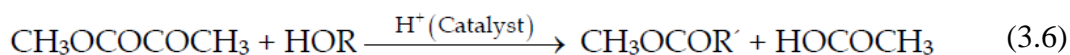
Questi reagenti reagiscono con alcoli e acidi per dare rispettivamente trimetilsilil esteri e trimetilsilil eteri rispettivamente. Sono compatibili con la maggior parte dei sistemi di rilevazione e sono influenzati dal solvente di reazione e dall'eventuale presenza di un catalizzatore.

Acilazione

Il processo di acilazione consiste nell'introduzione di un gruppo acilico in un composto organico. Nel caso dell'acido carbossilico, la reazione include l'introduzione di un gruppo acilico e la perdita di un gruppo idrossilico; perciò composti contenenti idrogeni attivi quali –OH, –SH e –NH vengono rispettivamente trasformati in esteri, tioesteri e ammidi.

La reazione di acilazione può produrre derivatizzati volatili da composti altamente polari e aumenta la stabilità di composti termicamente instabili inserendo nella molecole gruppi con funzione protettiva.

Rendendo sensibili all'analisi GC composti altamente polari, questo tipo di reazione si presenta come una alternativa complementare alla sililazione. L'equazione (3.6) mostra un esempio di acilazione.



Oltre a rendere volatili componenti altobollenti contenenti molti gruppi polari e ad aumentare la stabilità termica proteggendo gruppi instabili, l'acilazione rende possibili separazioni cromatografiche di composti altrimenti insensibili all'analisi, e produce composti rilevabili anche se presenti in piccole quantità (ad esempio tramite un detector a cattura di elettroni (ECD)).

D'altro canto, i derivatizzati da acilazione risultano difficili da preparare specialmente per l'interferenza di alcuni sottoprodotti di reazione che necessitano di essere separati prima dell'analisi GC. In genere i reagenti usati per l'acilazione sono sensibili all'umidità, pericolosi e odorosi.

I derivatizzanti più comuni dei processi di acilazione sono i Fluoroacilimidazoli, Anidridi fluorurate, N-Metil-bis(trifluoroacetammide) (MBTFA), Pentafluorobenzoilcloruro (PFBCl) e Pentafluoropropanolo (PFPOH). Sono adatti principalmente per composti altamente polari e multifunzionali quali carboidrati e amminoacidi e, introducendo nel composto d'interesse gruppi "cattura-elettroni", ne aumentano la rilevabilità.

I tre tipi principali di reagenti sono dunque anidridi acide, derivati di acili o alogenuri acilici: questi ultimi, essendo molto reattivi sono adatti in situazioni in cui l'ingombro sterico è un

fattore, mentre le anidridi acide, per lo più fluorurate, migliorano la rilevabilità al GC. Come accennato in precedenza, vista la natura acida delle anidridi, è necessario rimuovere eccessi e sottoprodotti prima dell'analisi gascromatografica per evitare il deterioramento della colonna: il processo di derivatizzazione viene effettuato in solventi come la piridina e il tetraidrofurano, capaci di trattenere i sottoprodotti acidi.

Alchilazione

L'alchilazione è un processo di esterificazione che consiste nella sostituzione di atomi di idrogeno reattivi con gruppi alifatici o alifatico-aromatici (come ad esempio il gruppo *benzil-*). L'equazione (3.7) rappresenta un generico processo di esterificazione.



Il principale utilizzo di questa reazione in ambito cromatografico è la conversione di acidi organici in esteri, specialmente metil-esteri, che producono cromatogrammi migliori di un normale acido organico.

L'alchilazione viene usata per ottenere eteri, tioeteri e tioesteri, N-alchilammine, ammidi e sulfonammidi.

In generale i prodotti ottenuti risultano essere meno polari dei composti di partenza poiché un idrogeno attivo viene sostituito da un gruppo alchilico.

L'alchile formatosi mostra grande stabilità e può essere conservato per lunghi periodi senza intaccarne l'integrità. Un catalizzatore, molto spesso un acido inorganico quale l'acido cloridrico, viene impiegato per migliorare lo svolgimento della reazione.

I tipici reagenti utilizzati sono i Dialchilacetali, Diazoalcali, Pentafluorobenzilbromuro (PFBBr), Benzilbromuro, Pentafluorobenzilidrossilammina idroclorurata (PFBHA), Trifluoruro di bromo (BF_3) e Tetrabutilammonio idrossido (TBH). Essi possono essere utilizzati da soli per formare esteri, eteri o chetoni o venire combinati con reagenti di acilazione e sililazione.

Le condizioni di reazione possono variare da estremamente acide a estremamente basiche, quindi spesso risultano essere severe e i reagenti spesso tossici.

I reagenti elencati vengono usati perlopiù per derivatizzare acidi e i loro esteri metilici (o butilici). In particolare, per composti carbonilici e aldeidi quali la formaldeide, il PFBHA viene utilizzato come reagente di derivatizzazione.

Pentafluorobenzilidrossilammina idroclorurata (PFBHA-HCl)

Il PFBHA è un reagente di alchilazione utilizzato per derivatizzare composti quali fenoli, tioli, acidi carbossilici, carbonili e aldeidi: per quanto riguarda i primi tre gruppi di composti, viene preferito il Pentafluorobenzil bromuro per effettuare il processo di esterificazione, perciò il PFBHA viene utilizzato soprattutto per derivatizzare composti carbonilici e aldeidi.

L'equazione (3.8) mostra la reazione chimica generica di derivatizzazione in cui il PFBHA viene impiegato per la conversione di carbonili nei loro pentafluorobenzil-ossimi.



Nei composti carbonilici asimmetrici e stericamente impediti vengono spesso formati entrambi gli isomeri (E) e (Z) degli ossimi, anche se in rari casi la separazione dei due non è visibile cromatograficamente. Non è questo il caso della formaldeide, essendo un composto simmetrico. Nel caso in cui un composto sia costituito da più gruppi carbonile e questi vengano derivatizzati (vedi ad esempio il gliossale e il metilgliossale), allora è possibile la formazione di più di due isomeri (Orata F., 2012).

3.2.8 Diffrazione dei raggi X (XRD)

Il principio fondamentale per la comprensione della diffrazione dei raggi X si basa sulla continua interazione tra materia e radiazione elettromagnetica. In funzione del meccanismo con cui la radiazione interagisce con la materia, si sviluppano due importanti fenomeni: l'assorbimento in cui parte dell'energia della radiazione viene assimilata dal sistema, comportando un aumento di temperatura o una transizione ad uno stato eccitato; la diffusione (*scattering*) dove la radiazione incidente viene diffusa dalla materia, e le onde elettromagnetiche ad essa associate variano direzione di propagazione. In particolare la diffrazione dei raggi X sfrutta il processo di *scattering* elastico coerente, ovvero si serve della somma coerente di tutte le onde elettromagnetiche diffuse dagli atomi presenti lungo una stessa famiglia di piani reticolari. Dunque per manifestarsi, essa richiede un ordine strutturale a lungo raggio (fase cristallina). A seconda della natura del campione esiste la diffrazione su cristallo singolo (*SC-XRD, single crystal X ray diffraction*) e la diffrazione di polveri (*XR-PD, X ray powder diffraction*), essendo entrambi i metodi non distruttivi. Il risultato di questa analisi viene raccolto in un grafico detto spettro di diffrazione, in cui l'asse delle ascisse indica l'angolo di diffrazione e l'asse delle ordinate individua l'intensità dei picchi misurati. In questo lavoro di tesi è stata impiegata la XR-PD, tecnica piuttosto rapida che consente il riconoscimento e la quantificazione delle diverse componenti presenti in un solido. È stato impiegato un diffrattometro Philips PANalytical X'Pert PRO con un range di angolo da 3° ad 80° con passo di campionamento di 0.02°.

3.2.9 Spettroscopia Raman

La spettroscopia è il principale metodo sperimentale di determinazione delle frequenze di vibrazione di una molecola. Essa si basa sull'interazione fra la molecola e la radiazione, che può portare a vari effetti fra i quali l'assorbimento o la diffusione da parte della molecola bersaglio della radiazione stessa. Nel primo caso si ottiene uno spettro di assorbimento

infrarosso, nel secondo uno spettro di diffusione Raman, descritto per la prima volta dal fisico indiano C. V. Raman nel 1922.

Nella spettroscopia Raman in particolare la radiazione emessa da un fascio laser interagisce con i moti roto-vibrazionali delle molecole con la conseguente riemissione di luce a lunghezze d'onda diverse da quella incidente. Lo spettro che si ottiene, detto spettro Raman, fornisce così una sorta di impronta digitale della molecola in esame, permettendone l'identificazione.

Quando una radiazione monocromatica colpisce una sostanza, si hanno i seguenti effetti (Figura 3.17):

1. la maggior parte della radiazione passa attraverso il campione;
2. un piccola parte della radiazione diffonde elasticamente in tutte le direzioni senza perdita di energia, cioè alla stessa frequenza della radiazione incidente (*diffusione elastica o Rayleigh*), e la molecola torna al livello iniziale. Tale diffusione si ritiene sia provocata da urti elastici fra quanti e molecole;
3. una parte ancora più piccola viene invece diffusa anelasticamente cedendo (*diffusione Raman Stokes*) o acquisendo (*diffusione Raman anti-Stokes*) energia nell'interazione con la molecola, vibrando così a frequenze che differiscono per quanti energetici vibrazionali. In questi due casi la molecola ritorna ad un livello energetico superiore o inferiore a quello iniziale.

L'effetto Raman quindi trae la propria origine da assorbimento e riemissione legati ad eccitazione o rilassamenti vibrazionali.

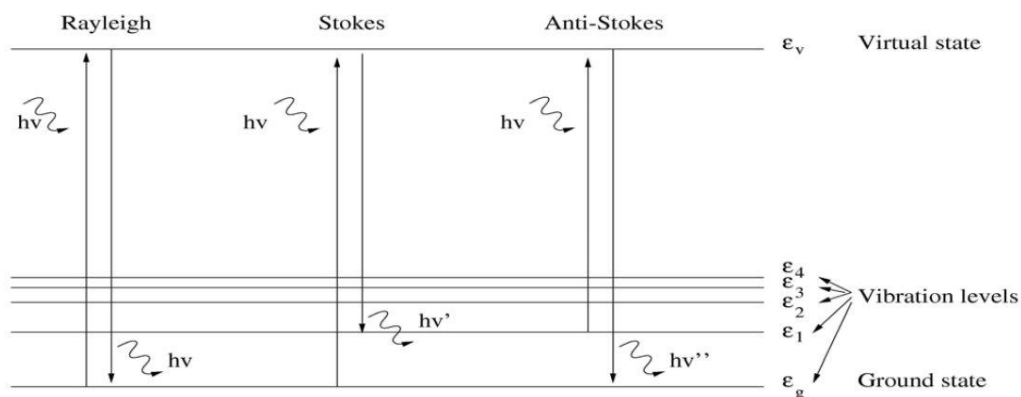


Figura 3.17 Diagramma dei livelli energetici di quanti vibrazionali fra le varie componenti dello spettro Raman.

L'intensità della radiazione diffusa (inferiore all'intensità della radiazione incidente) dipende dunque sia dal contributo dato dalla diffusione elastica che dalla diffusione anelastica e queste, a loro volta, dipendono dalla struttura chimica delle molecole responsabili della diffusione. La componente della radiazione diffusa nella stessa direzione d'origine senza cambiamenti di frequenza è chiamata radiazione Rayleigh.

Un tipico spettro della luce diffusa è generalmente dato da intensità contro variazione in frequenza ($\Delta\nu$) dalla radiazione eccitatrice; $\Delta\nu$ è definito come la differenza tra la radiazione diffusa emessa dal campione e quella emessa dalla sorgente, un parametro perciò indipendente dalla lunghezza d'onda del laser. Per spettro Raman, infatti, si intende generalmente la parte dello spettro contenente le linee Stokes. Esse, come già accennato, corrispondono a frequenze che differiscono per quanti energetici vibrazionali (diffusione anelastica, o effetto Raman). Tali differenze corrispondono alla separazione di due livelli vibrazionali e sono le frequenze caratteristiche di emissione delle molecole urtate dalla luce incidente: l'insieme di queste differenze genera lo spettro Raman del composto.

Le righe Raman sono quindi il risultato della dispersione anelastica della radiazione incidente da parte del campione: le righe spostate a frequenze inferiori sono prodotte da molecole che cedono energia ai fotoni passando dallo stato fondamentale al primo eccitato (righe Stokes), quelle a frequenze superiori da molecole in uno stato vibrazionale eccitato che assorbono energia dai fotoni (righe anti-Stokes). Le righe Stokes sono più intense delle anti-Stokes e sono quelle utilizzate ai fini analitici. La riga con la stessa frequenza della sorgente, derivante dalla diffusione Rayleigh della radiazione incidente, è la componente di gran lunga più intensa dello spettro Raman e deve essere allontanata.

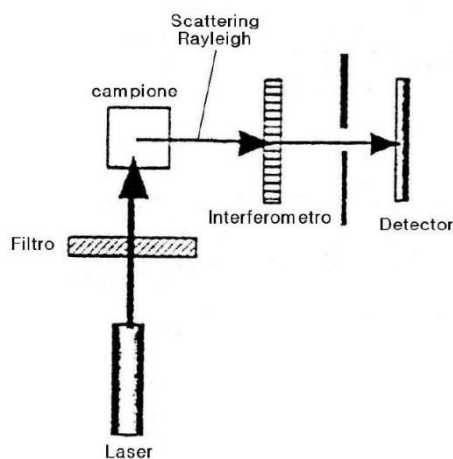


Figura 3.18 Schema di Spettrometro Raman.

Un sistema per spettroscopia Raman (Figura 3.18) è sinteticamente composto da una sorgente laser, un sistema di campionamento per inviare il fascio laser sul campione e raccogliere il segnale Raman, un sistema per separare il segnale Raman dalla componente di luce diffusa in modo quasi elastico (il cosiddetto *scattering* Rayleigh), un interferometro e un sistema di rivelazione che, fino a non molto tempo fa, era un tradizionale fotomoltiplicatore (oggi sostituito da moderni rivelatori CCD).

La scelta della sorgente di eccitazione condiziona la gran parte delle altre caratteristiche strumentali. Nella maggior parte dei campioni reali i deboli segnali Raman sono oscurati dalla fluorescenza di fondo. In genere la fluorescenza diminuisce se la frequenza d'onda passa dal visibile alla regione del vicino IR (NIR), cioè se diminuisce l'energia della sorgente di eccitazione. Questo fa sì che, come sorgenti di eccitazione, si scelgano comunemente il laser o i diodi laser (che emettono nel rosso lontano e nel NIR, riducendo la fluorescenza di fondo). Benché la fluorescenza diminuisca con l'aumentare della lunghezza d'onda, anche l'intensità del segnale Raman diminuisce nello stesso verso. Poiché l'intensità del segnale Raman è proporzionale alla quarta potenza della frequenza della luce diffusa, la lunghezza d'onda più lunga utilizzabile è in pratica 1064 nm. La situazione ideale prevede di scegliere la minore lunghezza d'onda laser che prevenga il fenomeno della fluorescenza senza introdurre altri problemi, come surriscaldamento del campione o la fotodegradazione.

I vantaggi principali di questa tecnica d'analisi sono la velocità di acquisizione e la possibilità di operare direttamente sul campione senza una precedente preparazione e senza provocare danni.

Lo strumento utilizzato per la spettroscopia Raman è un DXR™ Raman Microscope della Thermo Scientific™

Capitolo 4

Preparazione e caratterizzazione delle membrane

Nel capitolo seguente verranno presentate le varie tipologie di membrana prodotte, i metodi e i parametri scelti per la loro realizzazione, i vari catalizzatori impiegati e i test di caratterizzazione effettuati sui nanocompositi e le membrane considerate.

Tre sono le tecniche utilizzate per la produzione delle membrane: l'*electrospinning* classico, l'*electrospinning* coassiale e l'*electrospraying*; da queste, o dalla loro combinazione, si sono ottenute le strutture poi impiegate per i test di attività fotocatalitica e di *sensing* (vedi capitolo 5). In base alla tecnica utilizzata si ottengono nanostrutture differenti in cui un polimero con buone proprietà meccaniche e facilmente elettrofilabile (quali il PAN o il PVP) funge da sostegno per il catalizzatore (TiO_2) o il polimero (MEH-PPV) responsabili, rispettivamente, dell'attività fotocatalitica e delle proprietà di *sensing* della membrana.

4.1 Membrane per fotocatalisi

Le membrane impiegate sono caratterizzate dalla presenza di un catalizzatore, il biossido di titanio (TiO_2), utilizzato comunemente in applicazioni quali la degradazione di inquinanti grazie alle sue ottime proprietà fotocatalitiche.

Per studiare l'attività fotocatalitica delle membrane vengono presi in considerazione vari aspetti potenzialmente influenti:

- La disposizione delle particelle di TiO_2 all'interno delle membrane, studiata grazie all'utilizzo di tecniche di elettrofilatura differenti;
- La dimensione delle particelle, grazie all'utilizzo di due diversi tipi di TiO_2 caratterizzati da particelle con diametro medio differente;
- L'azione combinata del biossido di titanio con altri composti che agiscono da co-catalizzatori, grazie all'aggiunta di grafene ossido (GO) e grafene funzionalizzato.

Sulla base di queste considerazioni si sono realizzate sette diverse tipologie di membrana, differenti tra loro per morfologia, tipo e quantità di catalizzatore e modalità di preparazione. Esse sono però accomunate dalla presenza dello stesso polimero, il poliacrilonitrile (PAN), a fungere da sostegno e allo stesso tempo da collante per il catalizzatore in esse presente: le buone proprietà meccaniche e la resistenza alla radiazione UV lo rendono perfetto per questo tipo di applicazione.

Di seguito vengono quindi descritte le varie membrane realizzate, a partire dalla preparazione della soluzione da processare fino all'ottenimento della struttura finita.

4.1.1 Membrana in PAN

La membrana in questione è costituita solamente da fibre di PAN e viene utilizzata come riferimento per i test di fotocatalisi, costituendo il cosiddetto “bianco”.

Il polimero viene innanzitutto fatto sciogliere in dimetilformammide (DMF) in modo da ottenere una soluzione al 5% w/w, poi mantenuta in agitazione per 15 ore prima di essere pronta per il processo di *electrospinning*.

In tabella 4.1 si vedono i parametri impiegati per l'elettrofilatura.

Tabella 4.1 Parametri e condizioni del processo di *electrospinning* della membrana in PAN.

MATERIALE	CARATT. SOLUZIONE	PORTATA (mL/h)	ΔV (kV)	GAP (distanza ago-collettore) (cm)	UMIDITA' RELATIVA (%)	DIAMETRO AGO (mm)	TEMPO DI DEPOSIZIONE (min)
PAN	PAN 5% w/w in DMF	2.0	15÷18	15÷25	40÷50	0.4	60

Il processo non richiede quindi condizioni o parametri particolari. Il diametro molto ridotto dell'ago consente di ottenere fibre con diametro molto basso compreso tra 200 e 400 nm. L'umidità relativa può variare tra il 40 e il 50% a seconda della distanza tra ago e collettore: a distanze minori si preferisce un ambiente a umidità relativa inferiore, in modo da ridurre la presenza di difetti data dall'eventuale mancata evaporazione del solvente.

Il collettore, per ciascuna delle membrane realizzate, è costituito da un foglio di alluminio fissato ad una piastra metallica.

4.1.2 Membrana in PAN-TiO₂ P25 “in massa”

Il biossido di titanio, presente sotto forma di polvere, è caratterizzato da una bassa densità, richiedendo quindi un volume elevato anche per masse modeste. Perciò ottenere una sospensione uniforme, in cui il catalizzatore sia finemente disperso, risulta essere un'operazione difficoltosa.

La preparazione prevede l'aggiunta del biossido di titanio P25 direttamente alla soluzione di PAN al 5% w/w in DMF, seguita da una miscelazione di 15 ore. La presenza del polimero in soluzione è il fattore determinante per ottenere una dispersione soddisfacente della titania: esso infatti consente di abbassare la tensione superficiale del sistema, rendendo possibile una buona sospensione delle particelle di TiO₂.

Il catalizzatore viene aggiunto alla soluzione di PAN in rapporto 70:30 rispetto al polimero stesso: un rapporto così elevato assicura una buona superficie di contatto tra catalizzatore e inquinante, essendo le fibre costituite per la maggior parte da titania.

La soluzione così ottenuta viene processata attraverso la macchina per elettrofilatura *NANON 01 A*; i parametri utilizzati per il processo sono riassunti in tabella 4.2.

Tabella 4.2 Parametri e condizioni del processo di *electrospinning* della membrana in PAN-TiO₂ P25 “in massa”.

MATERIALE	CARATT. SOLUZIONE	PORTATA (mL/h)	ΔV (kV)	GAP (distanza ago-collettore) (cm)	UMIDITA' RELATIVA (%)	DIAMETRO AGO (mm)	TEMPO DI DEPOSIZIONE (min)
PAN/TiO ₂ P25	- Rapp.ponderale TiO ₂ /PAN pari a 70:30 - PAN 5% w/w in DMF	0.8÷1.2	14÷16	15	~ 30	0.7	60÷90

Un foglio di alluminio viene utilizzato come collettore per la deposizione delle nanofibre. Il tempo di deposizione è quello necessario a ottenere una membrana omogenea e di spessore dell'ordine di 10² micron, ideale per staccare la membrana dal collettore stesso e utilizzarla poi nei test di fotocatalisi e *sensing*. Come mostra la tabella, i parametri utilizzati rispecchiano i valori standard di un processo di *electrospinning*. Il livello di umidità relativa viene mantenuto a un valore relativamente basso grazie all'iniezione di aria secca nella camera di elettrofilatura, in modo da ridurre la presenza di difetti nelle fibre dovuti alla mancata evaporazione del solvente e alla tendenza ad agglomerarsi delle particelle di TiO₂.

4.1.3 Membrana in PAN-TiO₂ P5 “in massa”

Come nel caso precedente, la titania viene aggiunta alla soluzione di PAN 5% w/w in DMF, soluzione che viene poi mantenuta in agitazione per 15 ore prima di essere sottoposta al processo di elettrofilatura. In questo caso il biossido di titanio è caratterizzato da un diametro medio delle particelle di circa 5 nm, a differenza del TiO₂ P25 caratterizzato da un diametro di circa 25nm.

Il catalizzatore viene aggiunto alla soluzione in rapporto ponderale 50:50 rispetto al PAN: il rapporto 70:30 utilizzato in precedenza non consente in questo caso un'elettrofilatura ottimale, perciò è stata necessaria una maggiore quantità di polimero (rispetto al catalizzatore) per formare delle fibre e rendere il processo realizzabile.

La tabella sottostante riassume i parametri utilizzati per il processo di *electrospinning*.

Tabella 4.3 Parametri e condizioni del processo di electrospinning della membrana in PAN-TiO₂ P5.

MATERIALE	CARATT. SOLUZIONE	PORTATA (mL/h)	ΔV (kV)	GAP (distanza ago-collettore) (cm)	UMIDITA' RELATIVA (%)	DIAMETRO AGO (mm)	TEMPO DI DEPOSIZIONE (min)
PAN/TiO ₂ P5	- Rapp.ponderale TiO ₂ /PAN pari a 50:50 - PAN 5% w/w in DMF	0.8÷1.2	14÷16	15	~ 30	0.7	60÷90

Si vede come i parametri e le condizioni di processo siano analoghe al caso della membrana PAN/TiO₂ (P25). Il diametro dell'ago, pari a 0.7 mm, maggiore rispetto a quello usato per elettrofilare il PAN puro, consente di prevenirne l'otturazione nel caso di presenza di agglomerati di particelle di TiO₂.

4.1.4 Membrana in PAN-TiO₂ P25-GO "in massa"

Come il biossido di titanio, il grafene ossido (GO) è presente sotto forma di polvere ed è caratterizzato da una bassa densità, perciò ottenere una sospensione uniforme e in cui le particelle siano disperse finemente risulta essere un'operazione tutt'altro che banale.

La preparazione della soluzione prevede in questo caso vari passaggi. Innanzitutto si prepara una sospensione di 0.1 g di GO in 50 ml di DMF e la si sottopone a una prima fase di sonicazione per 30 minuti (*amplitude* 40%): così facendo si consente una migliore dispersione delle particelle, sciogliendo gli eventuali aggregati formati. La scelta del volume di solvente (50 ml) in cui disperdere il GO è dettata dal fatto che il sonicatore a sonda (VC505 della *Sonics Vibra-Cell*), per funzionare in maniera efficace, necessita di lavorare con volumi di almeno 50 ml.

Successivamente si è aggiunto al preparato 1 g di biossido di titanio in modo da ottenere un rapporto ponderale tra i due pari a 1:10: il motivo di tale rapporto è dato dal fatto che risulta essere il valore ottimale per ottenere buoni risultati dal punto di vista catalitico, come riportato in altri lavori di tesi (Lauria, 2016). La miscela così ottenuta è sottoposta ad una seconda fase di sonicazione, questa volta della durata di 90 minuti, così da sciogliere eventuali aggregati di titanio e grafene ossido e disperdere al meglio entrambi i catalizzatori.

Al termine della sonicazione, la sospensione è stata mantenuta in agitazione per una notte prima di essere immersa in un bagno d'olio diatermico a 150 °C per 2 ore, in modo da far evaporare gran parte del solvente.

A questo punto, alla dispersione di GO e TiO₂ viene aggiunto il PAN in modo da ottenere un rapporto ponderale tra catalizzatori e polimero pari a 70:30. Infine, se necessario, si aggiunge una quantità adeguata di DMF in modo da ottenere una soluzione al 5% di PAN e si mantiene

in agitazione la soluzione così ottenuta per un'altra notte. La soluzione finale è stata poi sottoposta al processo di elettrofilatura, le cui condizioni sono elencate nella tabella sottostante.

Tabella 4.4 Parametri e condizioni del processo di *electrospinning* della membrana in PAN-TiO₂ P25-GO.

MATERIALE	CARATT. SOLUZIONE	PORTATA (mL/h)	ΔV (kV)	GAP (distanza ago-collettore) (cm)	UMIDITA' RELATIVA (%)	DIAMETRO AGO (mm)	TEMPO DI DEPOSIZIONE (min)
PAN/TiO ₂ /GO	- GO/TiO ₂ 1:10 w/w - TiO ₂ -GO/PAN 70:30 w/w - PAN 5% w/w in DMF	0.9-1.0	13÷15	15	~ 30	0.7	60÷90

Anche in questo caso, come si evince dalla tabella, le condizioni di elettrofilatura sono molto simili a quelle utilizzate per tutti processi di elettrofilatura cosiddetti “in massa”, in cui viene processata una soluzione di polimero contenente già al suo interno il catalizzatore.

4.1.5 Membrana in PAN-TiO₂ P25-G_{funz} “in massa”

La preparazione della soluzione è esattamente analoga a quella della membrana contenente grafene ossido. La differenza è rappresentata dal sistema catalitico, costituito in questo caso da TiO₂ P25 e grafene funzionalizzato, che va a sostituire il GO utilizzato precedentemente. Così facendo si cerca di ottenere una distribuzione più omogenea del grafene nelle fibre, grazie alla maggiore compatibilità chimica del grafene funzionalizzato con il polimero, in modo da avere una maggiore area superficiale a disposizione del biossido di titanio. Il grafene inoltre, essendo per natura molto conduttivo, dovrebbe incrementare la mobilità elettronica e con essa l'attività catalitica del TiO₂.

Come nel caso del grafene ossido dunque, il grafene funzionalizzato viene innanzitutto disperso in DMF e sonicato (30 minuti, amplitudine 40%), prima dell'aggiunta della titania e di un'ulteriore fase di sonicazione (3 ore). La sospensione così ottenuta si mantiene in agitazione per una notte, a cui segue la fase di evaporazione del solvente. L'aggiunta del PAN (5% w/w in DMF) e un'ulteriore fase di agitazione lunga una notte consentono di ottenere la soluzione finale elettrofilabile.

Le quantità (0.1 g di grafene funzionalizzato, 1 g di TiO₂ P25) e i rapporti ponderali grafene/TiO₂ e catalizzatore/PAN, pari rispettivamente a 1:10 e 70:30, sono i medesimi utilizzati nel caso del grafene ossido.

Anche le condizioni di *electrospinning*, rispetto al caso analogo descritto in precedenza, rimangono invariate.

Tabella 4.5 Parametri e condizioni del processo di *electrospinning* della membrana in PAN-TiO₂ P25-G_{funz}.

MATERIALE	CARATT. SOLUZIONE	PORTATA (mL/h)	ΔV (kV)	GAP (distanza ago-collettore) (cm)	UMIDITA' RELATIVA (%)	DIAMETRO AGO (mm)	TEMPO DI DEPOSIZIONE (min)
PAN/TiO ₂ /G _{funz}	- G _{funz} /TiO ₂ 1:10 w/w - TiO ₂ -G _{funz} /PAN 70:30 - PAN 5% w/w in DMF	0.9-1.1	13÷16	15	~ 30	0.7	60÷90

È facile notare come tutte le membrane elettrofilate “in massa” siano caratterizzate da condizioni operative tipiche di un processo standard di *electrospinning*; solo l’umidità relativa costituisce un parametro critico da controllare per ottenere una buona performance del processo.

4.1.6 Membrana PAN-TiO₂ P25 spray

Per sintetizzare la membrana si sfrutta in questo caso la combinazione delle tecniche di *electrospinning* e *electrospraying*. La prima di queste consente di ottenere la struttura di sostegno per il catalizzatore; quest’ultimo, in un secondo momento, viene depositato sul supporto tramite *electrospraying*, così da ricoprire completamente la superficie fibrosa della membrana. La procedura di preparazione risulta essere completamente diversa da quelle descritte precedentemente, in cui polimero e catalizzatore sono parte della stessa soluzione e vengono quindi processati contemporaneamente.

Per prima cosa si realizza quindi lo strato di supporto in polimero, costituito da PAN in soluzione al 5% w/w in DMF; la soluzione viene preparata e elettrofilata secondo le condizioni descritte al paragrafo § 4.1.1.

La preparazione della sospensione di TiO₂ per l’*electrospraying* richiede vari passaggi: per prima cosa si disperde il biossido di titanio P25 al 5% in peso in etanolo. Si procede con un primo step di sonicazione di 40 minuti (*amplitude* 40%), in cui si ha una fase di disaggregazione preliminare di eventuali agglomerati di particelle formati in precedenza. La sonicazione avviene in un bagno di ghiaccio e acqua, in modo da limitare l’evaporazione del solvente dovuta al surriscaldamento della sospensione per effetto delle onde ultrasoniche. In aggiunta, per tutta la durata del processo, si alternano ogni minuto una fase di sonicazione e una fase di riposo, durante la quale la sonda non è in funzione: ciò consente di sottoporre la soluzione a uno stress termico inferiore, riducendo ulteriormente il fenomeno di evaporazione dell’etanolo.

Al termine della prima fase di sonicazione si aggiunge un agente disperdente specifico per l’etanolo, in modo da ridurre al minimo la tensione superficiale e migliorare l’efficienza della dispersione del catalizzatore. Il disperdente scelto è il *Dynasylan 4144*, aggiunto all’1% w/w rispetto alla quantità di solvente. Segue una seconda fase di sonicazione della durata di 15

minuti (*amplitude* 40%) nelle stesse condizioni della precedente (bagno di ghiaccio e acqua, 59 secondi di attività alternati a 59 secondi di riposo). La sospensione così ottenuta viene sottoposta al processo di *electrospraying*, di cui in seguito sono indicate le condizioni e i parametri impiegati.

Tabella 4.6 Parametri e condizioni del processo di *electrospraying* della membrana in PAN-TiO₂ P25.

MATERIALE	CARATT. SOLUZIONE	PORTATA (mL/h)	ΔV (kV)	GAP (distanza ago-collettore) (cm)	UMIDITA' RELATIVA (%)	DIAMETRO AGO (mm)	TEMPO DI DEPOSIZIONE (min)
TiO ₂ P25 spray	- TiO ₂ 5% w/w in Eth - Dynasylan 4144 1% w/w rispetto al solvente (Eth)	2.0	16÷18	15	30÷40	0.7	50÷60

Il collettore è in questo caso costituito dalla membrana di PAN elettrofilata in precedenza. Si utilizza un valore di portata relativamente basso rispetto a un tipico processo di *spraying*, poiché l'aumento della portata comporta la presenza nella membrana finale di zone a differente concentrazione di TiO₂; il fenomeno è dovuto probabilmente a una leggera differenza di spessore in alcune zone della membrana di supporto: ciò comporta una diversa conducibilità elettrica nelle varie zone del collettore, causando differenze nella quantità di materiale depositato.

4.1.7 Membrana PAN-TiO₂ P5 spray

La membrana è analoga a quella descritta al paragrafo § 4.1.6, con l'unica differenza costituita dal tipo di catalizzatore: il biossido di titanio è in questo caso sotto forma di particelle più fini, con un diametro medio di circa 5 nm (rispetto ai 25 nm della titania usata prima).

La soluzione di PAN e il processo di elettrofilatura per realizzare la membrana di supporto sono analoghi a quelli descritti nel paragrafo precedente.

Nel caso del TiO₂ invece, subito dopo il processo di sintesi delle particelle (Antonello A. *et al*, 2010), queste vengono risospese in metanolo (utilizzato anche come solvente di sintesi), sonicate e mescolate per 3 ore, fino ad ottenere una dispersione omogenea di TiO₂ P5 al 5 % in peso in metanolo. La sospensione così ottenuta viene impiegata nel processo di *electrospraying* per formare lo strato di catalizzatore che copre la struttura di sostegno in PAN.

Tabella 4.7 Parametri e condizioni del processo di *electrospraying* della membrana in PAN-TiO₂ P5.

MATERIALE	CARATT. SOLUZIONE	PORTATA (mL/h)	ΔV (kV)	GAP (distanza ago-collettore) (cm)	UMIDITA' RELATIVA (%)	DIAMETRO AGO (mm)	TEMPO DI DEPOSIZIONE (min)
TiO ₂ P5 spray	- TiO ₂ 5% w/w in Meth	2.0	16÷18	15	30÷40	0.7	50÷60

La tabella mostra come le condizioni di processo scelte siano esattamente analoghe al caso dell'*electrospraying* di TiO₂ P25, in modo da poter effettuare poi un confronto attendibile tra i due prodotti finiti.

4.1.8 Membrana PAN-TiO₂ P25 coassiale

L'*electrospinning* coassiale consente di ottenere una membrana a fibre coassiali, formate da un parte centrale, il cosiddetto *core*, e un guscio esterno, lo *shell*. L'obiettivo in questo caso è quello di ottenere delle nanofibre con la parte interna in PAN, che va a svolgere sempre la funzione di supporto e collante per il catalizzatore, costituente invece la parte esterna della fibra. Così facendo si è in grado di massimizzare l'area superficiale del catalizzatore, che ricopre tutta la superficie della fibra, e si ottimizza la resa del processo, sfruttando tutto il catalizzatore utilizzato (nel caso dell'elettrofilatura "in massa", per ottenere fibre ben ricoperte dal catalizzatore si è costretti ad usare un largo eccesso di TiO₂).

La soluzione interna è costituita da PAN al 5% w/w in DMF e va a formare la struttura portante della fibra.

La soluzione esterna è costituita invece da una sospensione di TiO₂ P25 in DMF. La N,N-dimetilformammide non è uno dei tipici solventi (quali l'etanolo e il metanolo) in cui si disperde solitamente il biossido di titanio per poi effettuare un *electrospraying*; d'altro canto l'etanolo e il metanolo rappresentano dei non solventi per il PAN, e il loro utilizzo comporterebbe problemi durante il processo di *electrospinning* coassiale. Le soluzioni di polimero (nella parte interna) e di titania (nella parte esterna) scorrono in due canali diversi, e non vengono a contatto fino a quando non raggiungono l'estremità dell'ago coassiale: esse si incontrano proprio in questo punto dove il PAN, a contatto con l'etanolo (o il metanolo) in cui è dispersa la TiO₂, può col tempo precipitare e otturare l'ago, rendendo impossibile lo svolgimento del processo. È questa dunque la ragione principale della scelta della dimetilformammide come solvente per la dispersione di TiO₂.

La concentrazione di TiO₂ scelta è inizialmente del 5% in peso, ma vista la scarsa copertura delle fibre ottenuta si è scelto di arrivare sino a una concentrazione del 20% w/w. Così facendo

si favorisce però la formazione di aggregati di particelle (difficili da sciogliere anche con una lunga fase di sonicazione), provocando una minore omogeneità della dispersione.

Le soluzioni di polimero e titania così ottenute vengono quindi sottoposte al processo di elettrofilatura.

Tabella 4.8 Parametri e condizioni del processo di electrospinning coassiale della membrana in PAN-TiO₂ P25.

MATERIALE	CARATT. SOLUZIONE	PORTATA (mL/h)	ΔV (kV)	GAP (distanza ago-collettore) (cm)	UMIDITA' RELATIVA (%)	DIAMETRO AGO (mm)	TEMPO DI DEPOSIZIONE (min)
PAN-TiO ₂ P25 coax	- PAN 5% in DMF (core)	0.1-0.2 core	20±22	20	~30	0.82 int.	4 h
	- TiO ₂ 20% w/w in DMF (shell)	0.4-0.8 shell				1.83 est.	

I valori scelti per le portate sono diversi per la soluzione interna e per quella esterna. Si mantiene solitamente un rapporto 1:4 tra la portata interna e quella esterna per ottenere una buona coassialità nelle fibre prodotte; un aumento della portata interna (PAN) rispetto a quella esterna (TiO₂) riduce la presenza di catalizzatore attorno alle fibre ed è quindi svantaggioso.

La sospensione di titania, dispersa in DMF, crea problemi nello sviluppo del getto dall'estremità dell'ago a causa sia della difficile evaporazione del solvente (T_{eb} della DMF pari a 153 °C), che della presenza di eventuali agglomerati di particelle: questi fattori provocano gocciolamento e momentanee interruzioni del getto stesso. Le condizioni ottimali sono quindi costituite da bassi valori di portata e elevati valori di ΔV , in modo da impedire la formazione di gocce e ottenere un getto il più possibile omogeneo e continuo.

La distanza (20 cm) e l'umidità relativa (30%) impiegate contribuiscono a facilitare l'evaporazione del solvente e a formare un getto ottimale per la realizzazione della membrana. L'utilizzo di portate così basse costringe a impiegare tempi di deposizione elevati, attorno alle 4 ore, per depositare materiale sufficiente ad andare a costituire la membrana.

4.2 Caratterizzazione dei nanocompositi

La componente catalitica "attiva" nelle membrane per la fotocatalisi è costituita dal biossido di titanio, presente principalmente in due forme diverse: la TiO₂ P25 e la TiO₂ P5, caratterizzate da un diametro medio delle particelle rispettivamente di 25 nm e 5 nm.

Il grafene funzionalizzato e il grafene ossido, presenti in due delle sette tipologie di membrana realizzate per la fotocatalisi (vedi paragrafi § 4.1.4 e § 4.1.5), contribuiscono all'incremento dell'attività fotocatalitica della titania, ma non fungono direttamente da catalizzatore per la reazione di fotocatalisi.

In questo paragrafo si vanno quindi a paragonare i due diversi tipi di TiO_2 utilizzata, esaminandone gli spettri di diffrazione, attraverso un'analisi XRD, e gli spettri Raman, così da individuare le differenze dal punto di vista morfologico e spiegarne il comportamento catalitico.

4.2.1 Analisi XRD

Le analisi XRD sono state effettuate nel Laboratorio di Materiali nanostrutturati del Prof. Martucci presso il dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università degli Studi di Padova. Si sono eseguite due analisi, una sul TiO_2 P25 e una sul TiO_2 P5. In figura 4.1 è rappresentato il grafico contenente gli spettri di diffrazione dei due differenti nanocompositi.

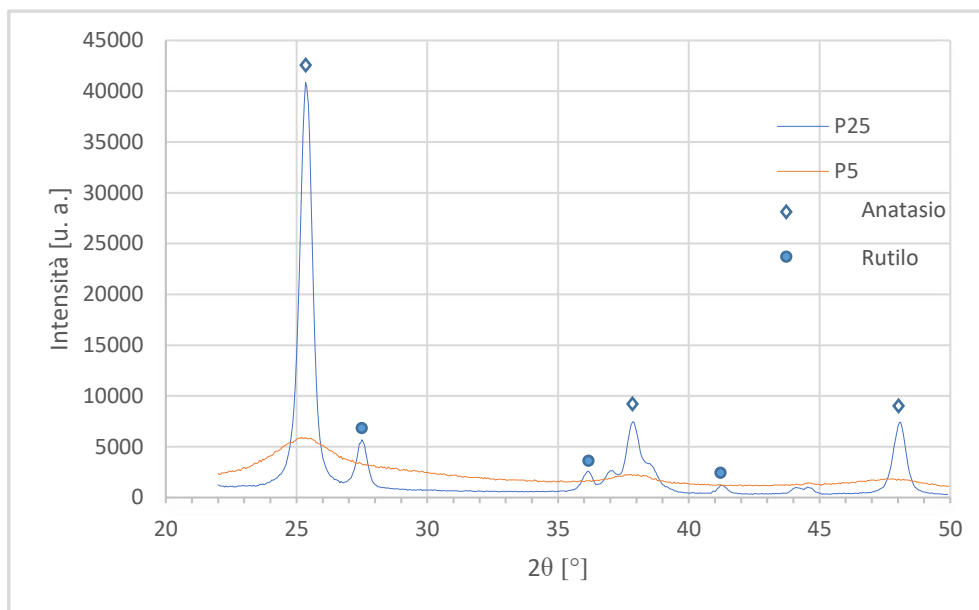


Figura 4.1 Spettri di diffrazione del biossido di titanio P25 (linea blu) e P5 (linea arancione).

Per quanto riguarda il biossido di titanio P25, i picchi presenti nello spettro si suddividono tra le due forme cristalline che lo compongono, ossia l'anatasio e il rutile. I picchi agli angoli 2θ di valore 25.3, 37.8 e 48.0° sono associati ai piani cristallini dell'anatasio; i picchi agli angoli di valore 27.4, 36.1 e 41.2 ° sono invece associati al rutile. Si nota un'elevata presenza di anatasio (80% anatasio e 20% rutile nel caso del TiO_2 prodotto dalla Evonik e utilizzato in questo caso), che è la fase maggiormente attiva dal punto di vista fotocatalitico e quindi responsabile in gran parte dell'attività fotocatalitica del TiO_2 P25.

Se si considera lo spettro relativo al TiO_2 P5, sintetizzato secondo il processo descritto in (Antonello, 2010), si nota l'assenza di picchi veri e propri relativi a anatasio e rutile, confermando perciò la natura amorfa del nanocomposito in questione. Il biossido di titanio amorfo è stato per anni considerato inattivo fotocataliticamente, ma recenti studi ne testimoniano invece una certa attività da questo punto di vista. Ad esempio Krylova G. et al, nel 2015, hanno testato con successo l'attività fotocatalitica del TiO_2 amorfo sulla reazione di

foto-ossidazione del blu di metilene, dopo aver parzialmente cristallizzato il nanocomposito esponendolo alla radiazione di una lampada UV per circa un'ora.

Anche in questo lavoro di tesi, come si vedrà in seguito dai risultati ottenuti, si andrà a valutare l'effetto della titania amorfa sulla degradazione della formaldeide.

4.2.2 Spettroscopia Raman

Analogamente al caso delle analisi XRD, si effettua un'analisi su entrambe le tipologie di biossido di titanio (P25 e P5), analizzando le differenze tra i due spettri Raman ottenuti (Figura 4.2)

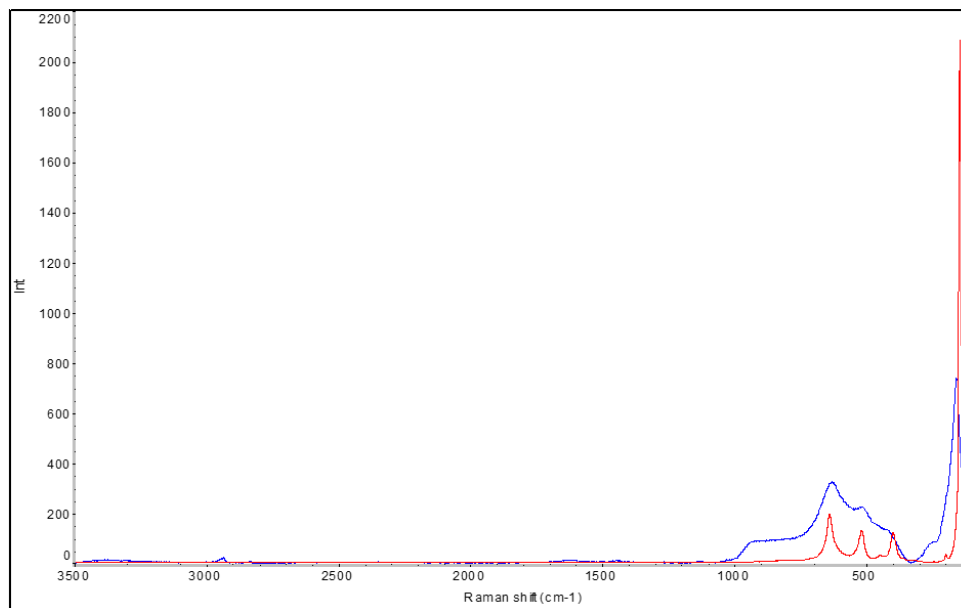


Figura 4.2 Spettri Raman del biossido di titanio P25 (linea rossa) e P5 (linea blu).

Lo spettro del TiO_2 P25 (linea rossa in figura 4.2) presenta i tipici picchi corrispettivi dell'anatasio a 634 cm^{-1} , 514 cm^{-1} , 394 cm^{-1} e 144 cm^{-1} (Hardcastle F.D., 2011), confermando la presenza prevalente dell'anatasio rispetto al rutile nel nanocomposto a disposizione (80% anatasio).

Lo spettro del TiO_2 P5 mostra invece i larghi picchi tipici della fase amorfa (numero d'onda pari a 612 cm^{-1} e 467 cm^{-1}) (Hardcastle F.D., 2011).

I due spettri ottenuti confermano dunque quanto evidenziato dalle analisi XRD, con il TiO_2 P25 completamente cristallino e il TiO_2 P5 prevalentemente amorfo.

4.3 Caratterizzazione delle membrane per l'abbattimento fotocatalitico della formaldeide

Per caratterizzare dal punto di vista morfologico tutte le tipologie di membrana realizzate, si sono effettuate per ognuna di esse delle analisi al SEM; in seguito, per evidenziare delle specifiche caratteristiche di alcune di esse, si sono eseguite anche delle analisi al TEM.

Si riportano inoltre i risultati delle analisi termogravimetriche per le membrane impiegate poi nei test di fotocatalisi della formaldeide, in modo da calcolare l'effettiva quantità di catalizzatore presente in ciascuna membrana. Le analisi sono state condotte in atmosfera ossidante e con la seguente programmata di temperatura: isoterma a 30°C per 15 minuti e rampa a 20°C/min fino a 900°C.

I valori del diametro medio delle fibre nelle varie membrane sono stati calcolati attraverso l'utilizzo del software *ImageJ*, effettuando le misure direttamente dalle immagini ottenute al SEM.

4.3.1 PAN

Le immagini SEM della membrana di PAN tal quale è riportata nella figura sotto.

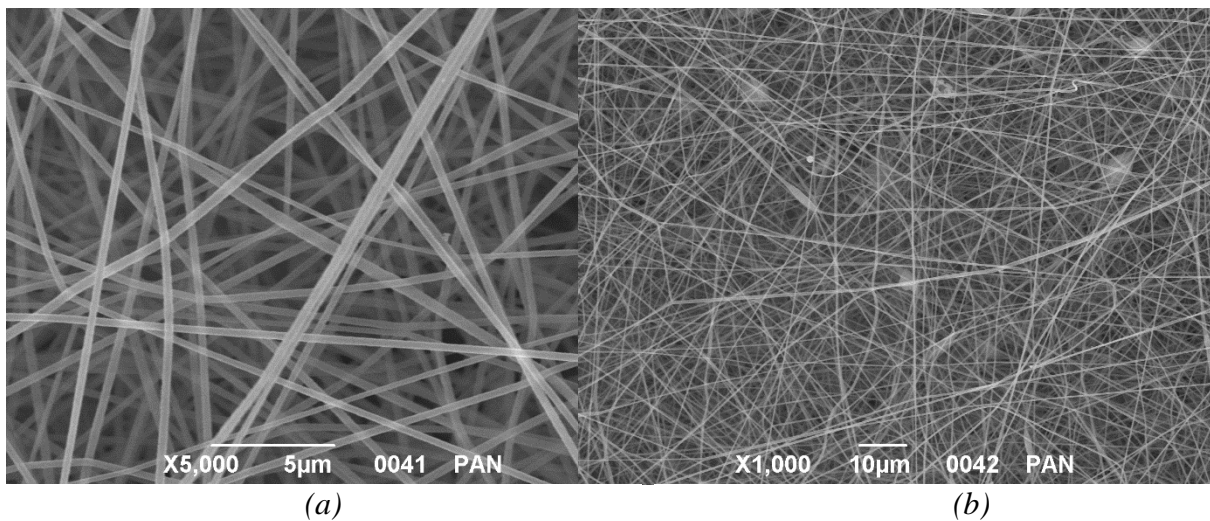


Figura 4.3 Analisi al SEM della membrana in PAN. (a) 5000 ingrandimenti. (b) 1000 ingrandimenti.

Le immagini mostrano come le fibre abbiano dimensioni molto regolari e la presenza di difetti sia minima, effetto di qualche raro residuo di solvente non evaporato a causa delle condizioni di umidità nella camera di *electrospinning*. Il diametro medio delle fibre si aggira attorno ai 300 nm e le fibre con diametro maggiore non superano i 400 nm. Le dimensioni ridotte del diametro rendono le fibre di PAN un supporto ad elevata area superficiale per il catalizzatore che verrà poi impiegato.

4.3.2 PAN-TiO₂ P25 “in massa”

La membrana in questione è stata caratterizzata al SEM e mediante TGA. È caratterizzata da un rapporto catalizzatore/polimero pari a 70:30 e il catalizzatore utilizzato è il biossido di titanio P25.

Le analisi al SEM evidenziano un’ottima copertura e una buona omogeneità di distribuzione di catalizzatore in tutte le fibre.

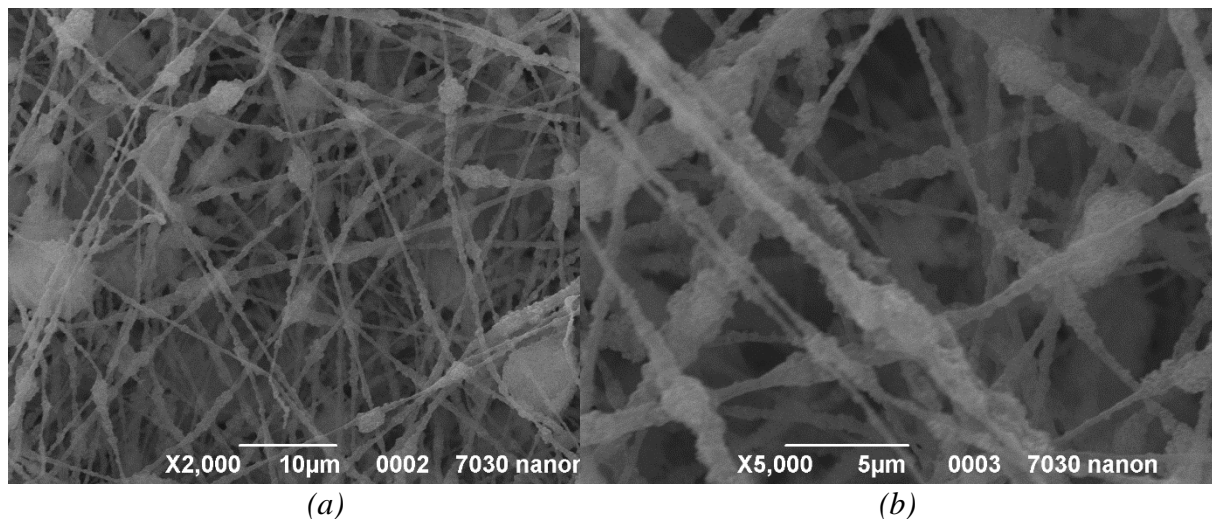


Figura 4.4 Analisi al SEM della membrana di PAN-TiO₂ P25 30:70. (a) 2000 ingrandimenti. (b) 5000 ingrandimenti.

Si nota in questo caso una discreta presenza di difetti nelle fibre (figura 4.4 (a)) nonostante le condizioni di bassa umidità all’interno della camera di *electrospinning* (~30%); la presenza di difetti è causata principalmente da due fattori: la presenza di agglomerati di TiO₂ non perfettamente dispersi nella soluzione elettrofilata, e la distanza ago-collettore (15÷20 cm), insufficiente a far evaporare completamente il solvente.

Il diametro medio delle fibre risulta essere pari a circa 600 nm, con la distribuzione dei diametri che varia tra 400 nm e 800 nm. Il diametro delle fibre risulta perciò maggiore di quello delle fibre di solo PAN, essendo in questo caso la fibra costituita principalmente e ricoperta da TiO₂. La membrana è stata sottoposta ad un’analisi termogravimetrica per calcolarne l’effettiva quantità di catalizzatore contenuta. L’analisi viene condotta dividendo la membrana in tre parti uguali e esaminando ciascuna di esse singolarmente, in modo da misurare sia la quantità di catalizzatore totale che l’omogeneità della sua distribuzione su tutta la membrana.

Conoscendo infatti il peso iniziale dei campioni di membrana e la percentuale di residuo inorganico (TiO₂) presente al termine dell’analisi, è possibile fare una stima della quantità di catalizzatore presente nell’intera membrana.

La figura 4.5 mostra come il catalizzatore sia distribuito omogeneamente sulla membrana, essendo i residui quasi identici nei tre pezzi in cui si è suddivisa la membrana.

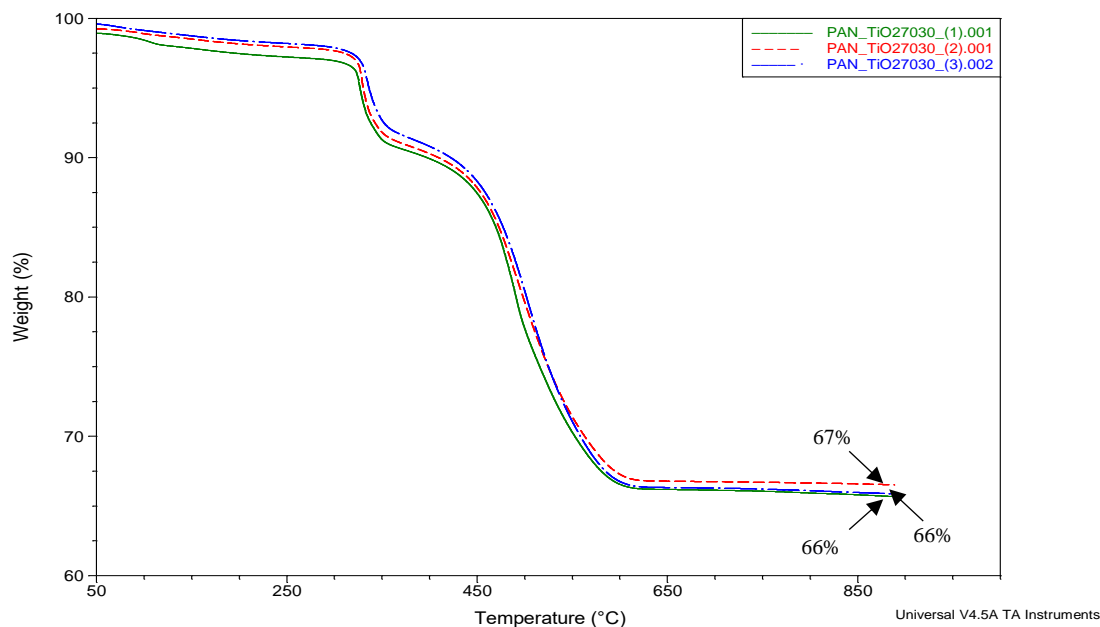


Figura 4.5 Termogravigramma relativo alla membrana di PAN-TiO₂ P25 con rapporto di composizione polimero/catalizzatore pari a 30/70.

La tabella 4.9 riassume i dati più importanti ricavati dai risultati dell'analisi termogravimetrica, che comprendono la massa di catalizzatore presente in una membrana e la quantità specifica di catalizzatore per unità di superficie della membrana, considerando che le membrane utilizzate sia per le TGA che per effettuare i test di fotocatalisi possiedono una superficie di circa 50 cm².

Tabella 4.9 Quantità di catalizzatore risultante dalla TGA della membrana PAN-TiO₂ P25 30:70.

TIPOLOGIA DI MEMBRANA	QUANTITÀ DI CATALIZZATORE [mg]	QUANTITÀ SPECIFICA DI CATALIZZATORE [mg/cm ²]
PAN-TiO ₂ P25 30/70	37,65	0.753

Si nota come la quantità di TiO₂ all'interno della membrana sia abbastanza elevata; si deve però considerare che la quantità di TiO₂ presente sulla superficie della fibra, che costituisce la parte maggiormente attivata dalla radiazione UV per la fotocatalisi, è sicuramente molto inferiore al valore totale.

4.3.3 PAN-TiO₂ P5 “in massa”

Il catalizzatore in questo caso è costituito da TiO₂ (P5), ossia particelle di titania con diametro medio pari a 5 nm. La membrana è caratterizzata da un rapporto polimero/catalizzatore pari a 50:50.

Sono state eseguite in questo caso analisi al SEM, al TEM e un'analisi termogravimetrica.

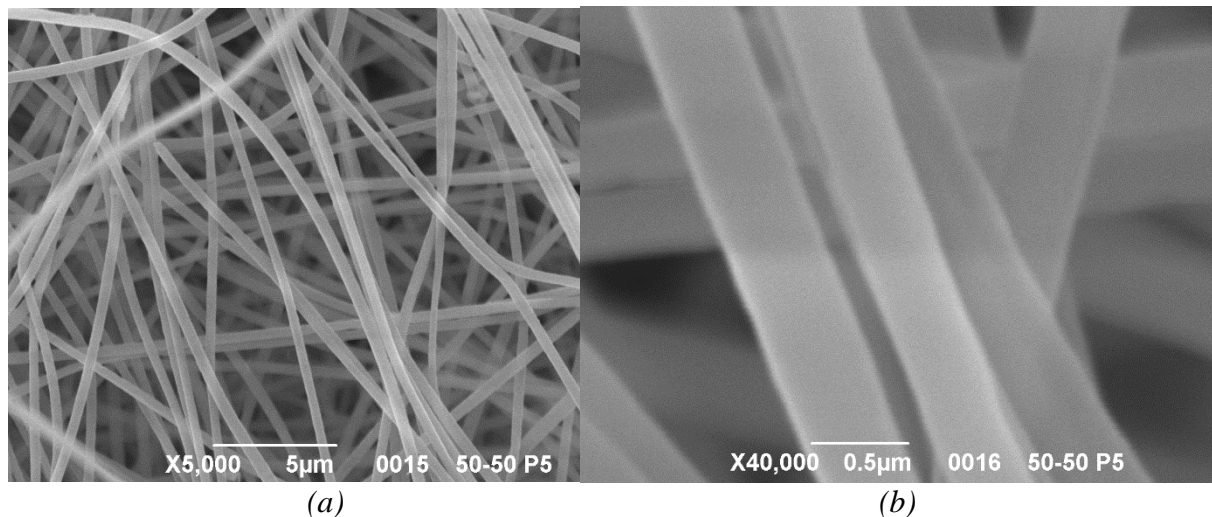


Figura 4.6 Analisi al SEM della membrana di PAN-TiO₂ P5 50:50. (a) 5000 ingrandimenti. (b) 40000 ingrandimenti.

Le immagini ottenute al SEM non consentono di vedere la titania presente sulle fibre a causa della ridotta dimensione delle particelle, troppo piccole per la risoluzione del SEM. Anche a 40000 ingrandimenti (figura 4.6(b)) è infatti impossibile vedere particelle o agglomerati di particelle sulla superficie delle fibre.

La struttura e le dimensioni delle fibre risultano essere molto regolari, quasi come nel caso della membrana di solo PAN. Il diametro medio delle fibre è infatti di poco inferiore a 400 nm, quindi poco superiore a quello delle fibre di solo PAN (circa 300 nm).

Per notare la presenza del catalizzatore nelle fibre è necessario osservare la sezione delle fibre attraverso un'analisi TEM.

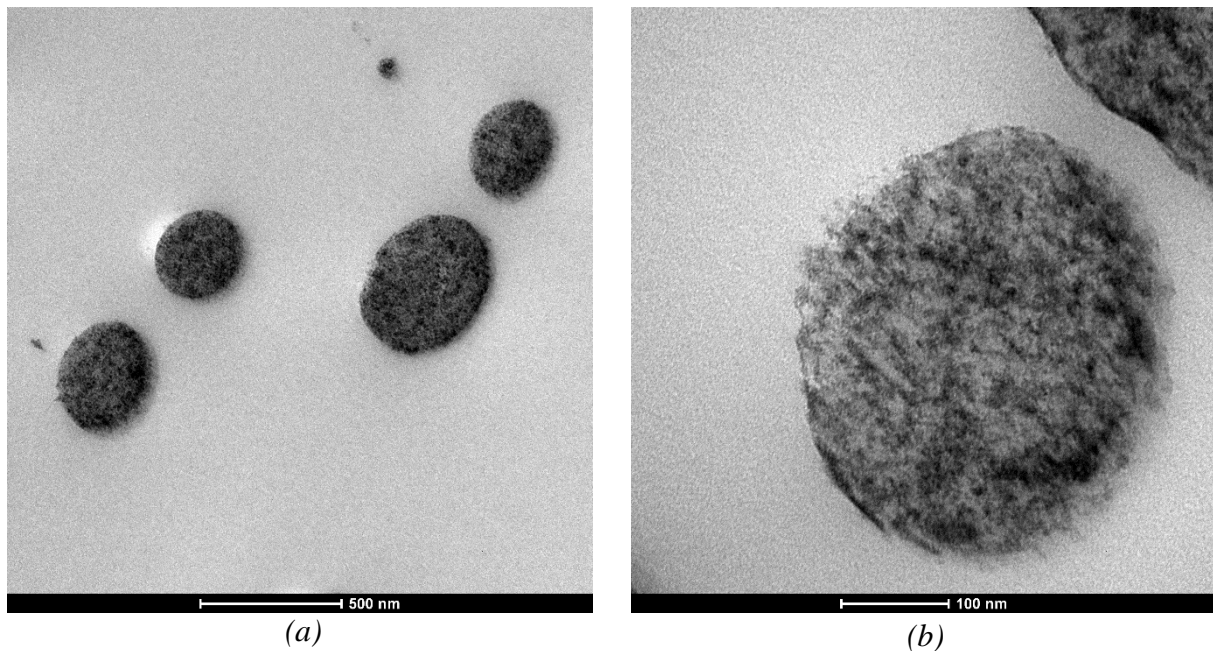


Figura 4.7 Analisi al TEM della membrana di PAN-TiO₂ P5 50:50. (a) Fibre in sezione. (b) Particolare di una fibra.

Le analisi al TEM confermano quindi la presenza di titania all'interno della fibra. Nel particolare della sezione di una singola fibra (figura 4.7(b)) si vede come il biossido di titanio (zone più scure in figura) sia ben distribuito lungo tutta la superficie di taglio della fibra, dimostrando la presenza del catalizzatore sia sulla superficie interna che esterna della fibra (in questo caso rappresentata dal bordo della fibra in sezione). La figura 4.7(a) evidenzia inoltre l'omogeneità delle fibre già individuata nelle immagini al SEM: le sezioni possiedono forma e dimensioni regolari e uniformi.

Viene inoltre riportato in figura 4.8 il risultato della TGA effettuato sulle membrane, in questo caso divisa in due parti per venir sottoposta all'analisi.

Il grafico evidenzia l'omogeneità della distribuzione del catalizzatore nella membrana, con i residui inorganici praticamente identici per i due pezzi si è suddivisa la membrana.

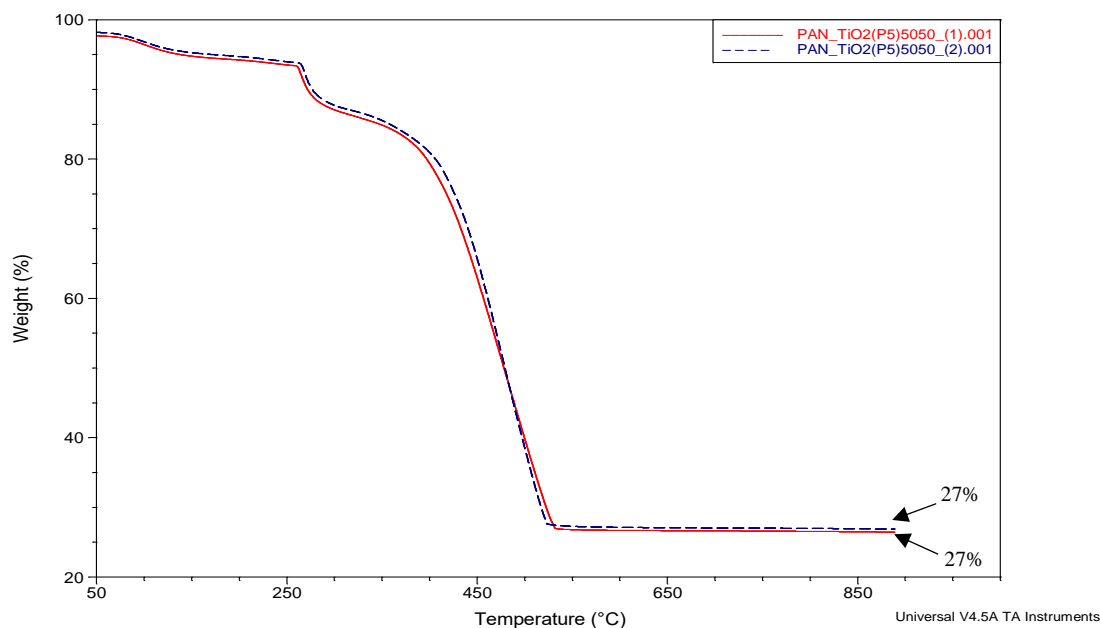


Figura 4.8 Termogravigramma relativo alla membrana di PAN-TiO₂ (P5) con rapporto di composizione polimero/catalizzatore pari a 50/50.

Infine si ricavano i dati relativi alle quantità di catalizzatore presente nella membrana, riassunti nella tabella 4.10.

Tabella 4.10 Quantità di catalizzatore risultante dalla TGA della membrana PAN-TiO₂ P5 50:50.

TIPOLOGIA DI MEMBRANA	QUANTITÀ DI CATALIZZATORE [mg]	QUANTITÀ SPECIFICA DI CATALIZZATORE [mg/cm ²]
PAN-TiO ₂ P5 50/50	10.02	0.200

4.3.4 PAN-TiO₂ P25-GO “in massa”

La membrana, elettrofilata direttamente da un'unica soluzione contenente polimero e catalizzatore (elettrofilatura “in massa”) è caratterizzata in questo caso dalla presenza del grafene ossido (GO), che assieme alla titania costituisce il sistema catalitico. Il rapporto ponderale polimero/catalizzatore è pari a 30:70, mentre il grafene è presente in rapporto ponderale 1:10 rispetto al biossido di titanio.

In seguito vengono presentati i risultati delle analisi effettuate al SEM e al TEM e delle analisi termogravimetriche.

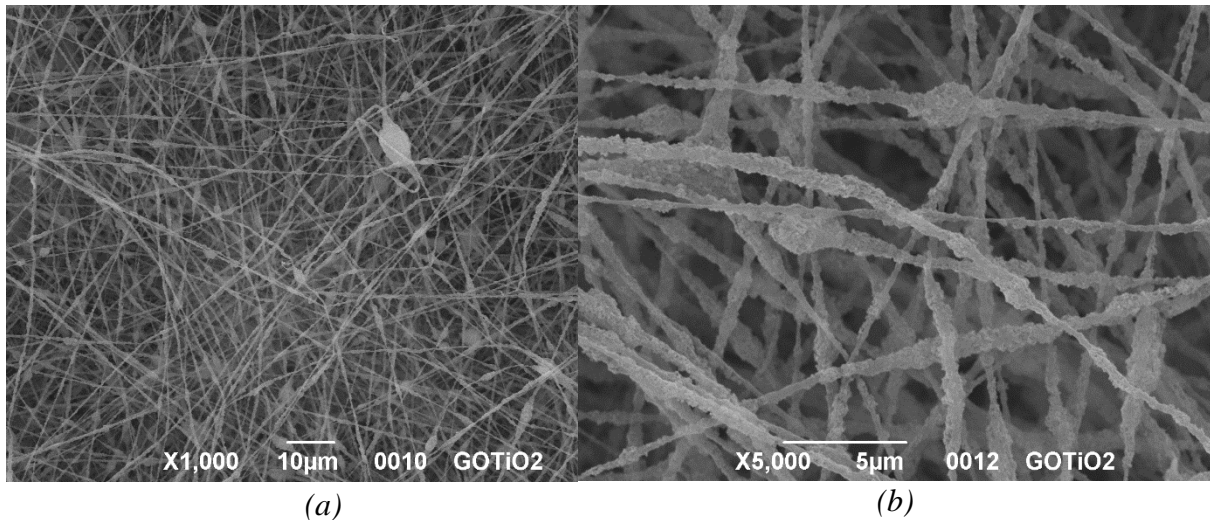


Figura 4.9 Analisi al SEM della membrana di PAN-TiO₂ P25-GO 30:70. (a) 1000 ingrandimenti. (b) 5000 ingrandimenti.

Le immagini al SEM evidenziano la presenza di qualche difetto nelle fibre, che nel complesso risultano comunque deposte in maniera omogenea. Il particolare in figura 4.9(b) mostra inoltre l'omogeneità della copertura delle fibre.

Il valore del diametro delle fibre varia da un minimo di 400 nm e un massimo di 700 nm circa, mostrandosi in linea con i valori ottenuti per le altre membrane.

Per notare la presenza e la disposizione effettiva di grafene ossido e titania all'interno delle fibre, è necessario analizzare i risultati ottenuti al TEM.

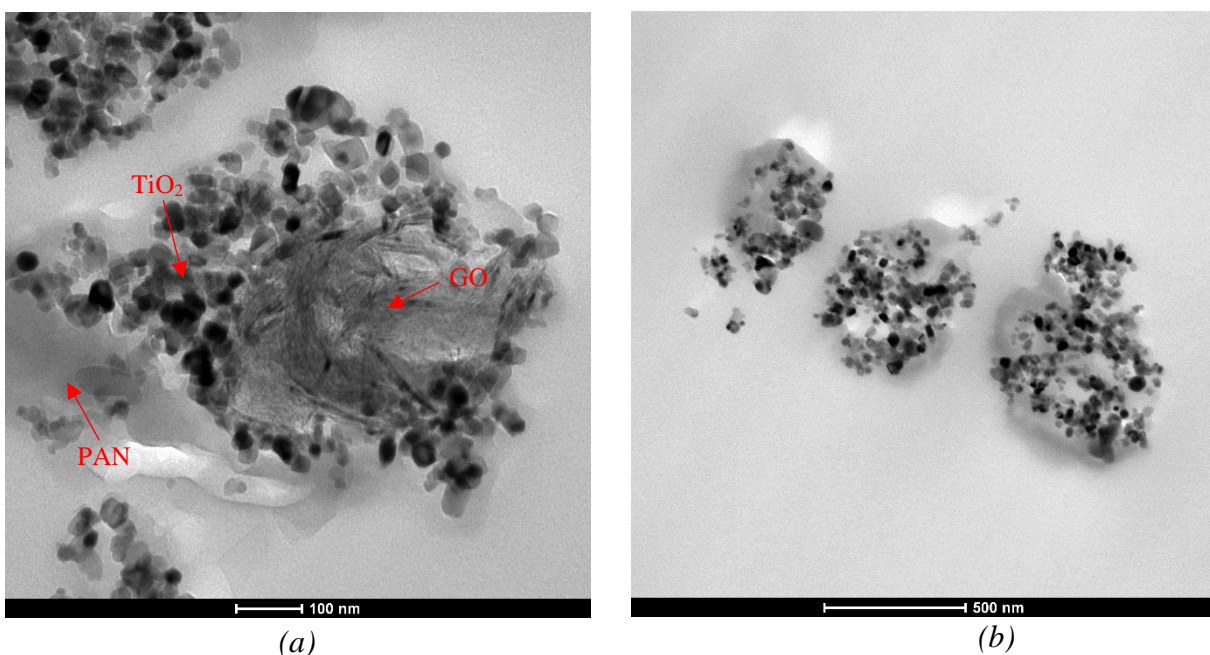


Figura 4.10 Analisi al TEM della membrana di PAN-TiO₂ P25-GO 30:70. (a) Particolare di una fibra. (b) Fibre in sezione.

La figura 4.10(a) mostra il particolare di una fibra in sezione in cui sono ben visibili le tre fasi presenti: la fase scura e granulosa corrisponde alla titania, i foglietti di un colore grigio più chiaro presenti nella parte centrale corrispondono al grafene ossido, mentre la fase omogenea presente sulla parte sinistra della sezione corrisponde al PAN.

Non tutte le fibre però possiedono questo aspetto: infatti, la figura 4.10(b) mostra alcune delle fibre in cui non sembra presente del GO, evidenziando una distribuzione non omogenea del composto all'interno delle fibre.

L'analisi termogravimetrica infine consente di quantificare la titania presente in una singola membrana di superficie pari a 50 cm². Per effettuare l'analisi, la membrana viene in questo caso suddivisa in quattro pezzi analizzati separatamente.

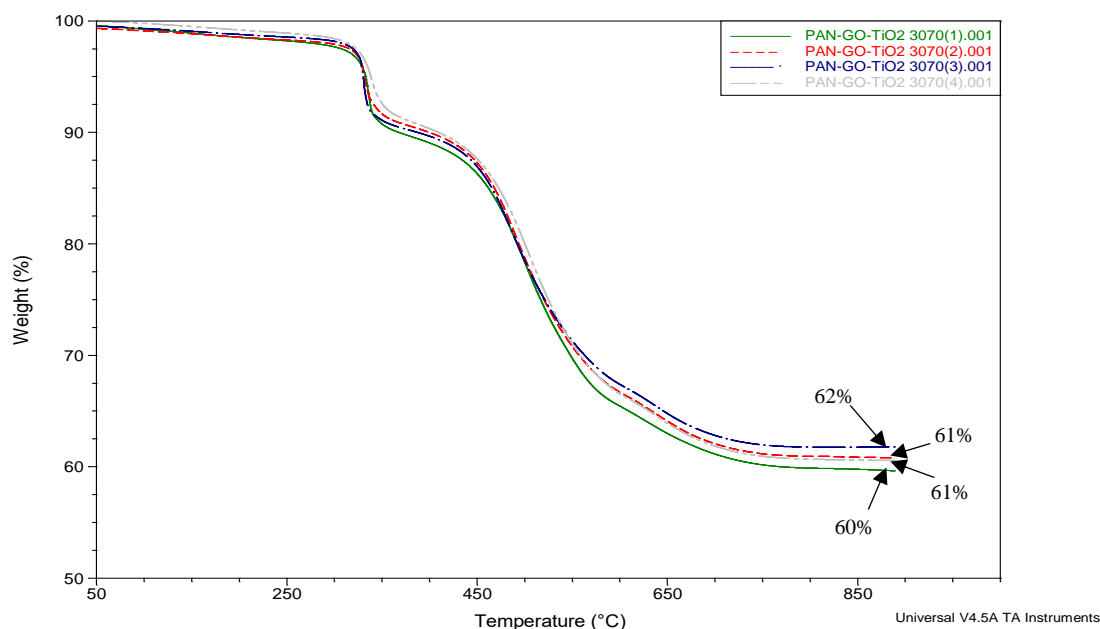


Figura 4.11 Termogravigramma relativo alla membrana di PAN-TiO₂ P25-GO con rapporto di composizione polimero/catalizzatore pari a 30:70 (GO/TiO₂ pari a 1:10 w/w).

Il residuo, pari a circa il 60%, rispecchia la quantità di titania aggiunta durante la preparazione della soluzione di *electrospinning*. La tabella sottostante mostra le quantità effettive di titania a disposizione nella membrana, tenendo conto anche in questo caso che buona parte di essa si trova all'interno delle fibre e non viene quindi sufficientemente attivata per le reazioni di fotocatalisi.

Tabella 4.11 *Quantità di catalizzatore risultante dalla TGA della membrana PAN-TiO₂ P25-GO 30:70.*

TIPOLOGIA DI MEMBRANA	QUANTITÀ DI CATALIZZATORE [mg]	QUANTITÀ SPECIFICA DI CATALIZZATORE [mg/cm ²]
PAN-TiO ₂ P25-GO 30/70	23.8	0.476

4.3.5 PAN-TiO₂ P25-G_{funz} “in massa”

In questo caso viene impiegato il grafene funzionalizzato (in sostituzione al grafene ossido del caso analogo descritto al paragrafo § 4.3.4) per cercare di aumentare l'attività catalitica del biossido di titanio. Con questi campioni si è anche voluto verificare se la funzionalizzazione è efficace nel favorire una sua omogenea distribuzione nelle fibre. I rapporti ponderali grafene/TiO₂ e polimero/catalizzatore sono pari rispettivamente a 1:10 e 30:70. In figura 4.12 sono visibili i risultati delle analisi effettuate al microscopio elettronico a scansione.

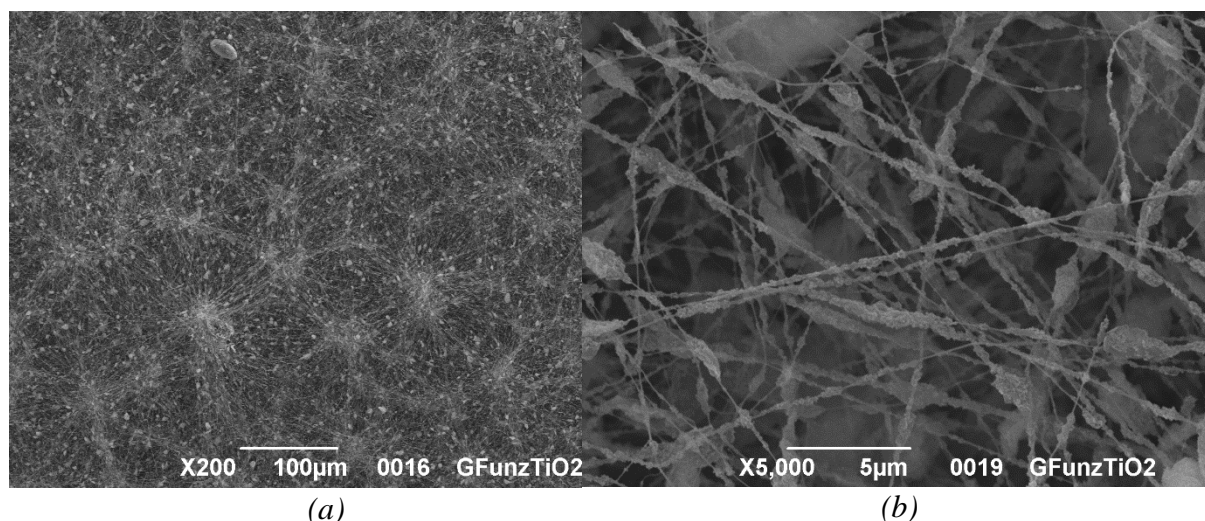


Figura 4.12 *Analisi al SEM della membrana di PAN-TiO₂ P25-G_{funz} 30:70. (a) 1000 ingrandimenti. (b) 5000 ingrandimenti*

Si nota la presenza di molti agglomerati di biossido di titanio, corrispondenti alle numerose particelle di colore chiaro ben visibili in figura 4.12(a). La stessa figura mostra inoltre la presenza di centri di forma sferica ad alta concentrazione di fibre da cui le fibre stesse si diramano in maniera radiale. Questa conformazione è dovuta ad una evaporazione prematura del solvente, e quindi alla formazione della fibra prima del raggiungimento del collettore: ciò comporta la formazione di particelle pseudo-sferiche sulla superficie del collettore, che attraggono il getto e fungono da veri e propri centri di diramazione per le fibre depositate successivamente.

Quanto detto giustifica perciò l'orientazione non uniforme delle fibre. La figura 4.12(b) mostra inoltre una copertura delle fibre meno omogenea rispetto alle altre membrane elettrofilate "in massa" (paragrafi § 4.3.2 e § 4.3.4).

La distribuzione dei diametri delle fibre è molto variabile, passando da un valore minimo di poco più di 200 nm a un valore massimo di più di 600 nm, proprio a causa della distribuzione disomogenea del catalizzatore lungo le fibre.

I risultati delle analisi al TEM e delle analisi termogravimetriche evidenziano anche altri aspetti della membrana in questione.

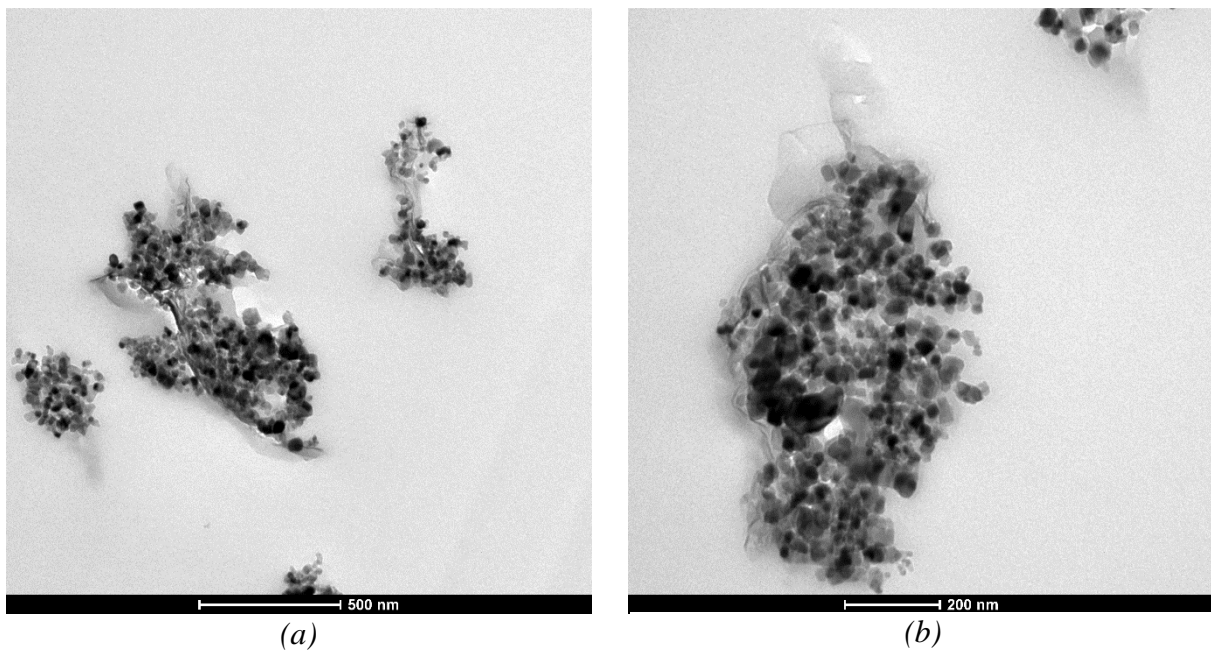


Figura 4.13 Analisi al TEM della membrana di PAN-TiO₂ P25-G_{funz} 30:70. (a) Fibre in sezione. (b) Particolare di una fibra.

Il TEM mostra infatti una distribuzione omogenea del grafene all'interno delle fibre. In particolare sembra occupare un'ampia superficie nella fibra, andando a disporsi maggiormente sulla parte esterna rispetto al grafene ossido visto in precedenza (paragrafo §4.3.4). Così facendo l'area superficiale a disposizione del biossido di titania aumenta e, essendo i due nanocompositi a contatto, ci si attende che il TiO₂ possa sfruttare le proprietà conduttive del grafene per essere maggiormente attivo dal punto di vista catalitico.

Le analisi termogravimetriche confermano la presenza di un elevato residuo di titania all'interno della membrana, in linea con l'impiego di un forte eccesso di catalizzatore nella soluzione di processo in tutti i casi di *electrospinning* "in massa".

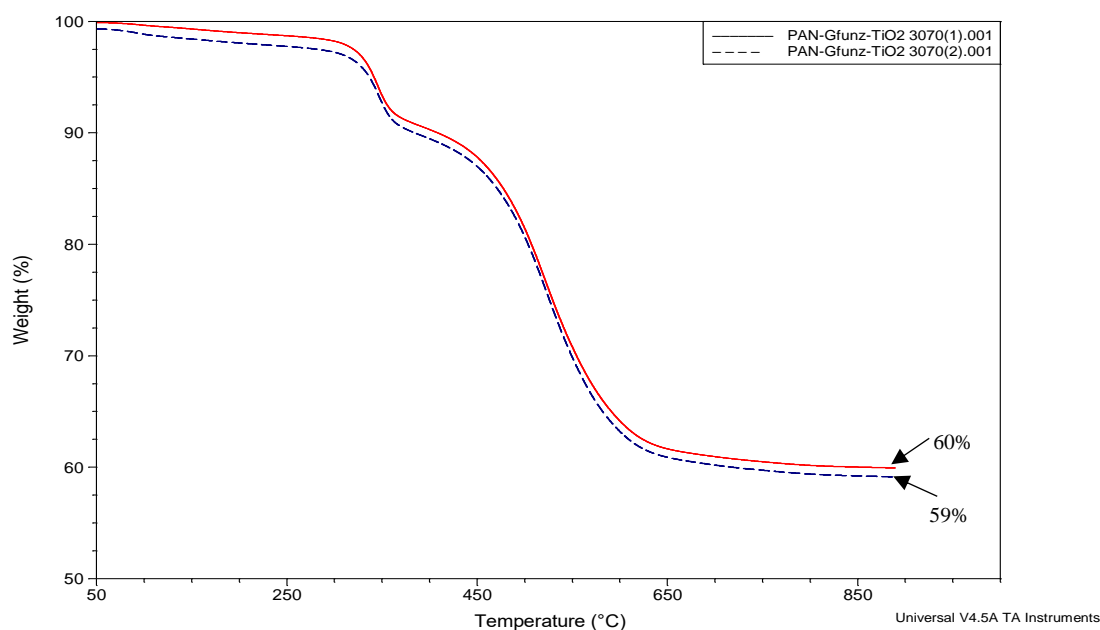


Figura 4.14 Termogravigramma relativo alla membrana di PAN-TiO₂P25-G_{funz} con rapporto di composizione polimero/catalizzatore pari a 30:70 (G_{funz}/TiO_2 pari a 1:10 w/w).

Dal residuo ricavato dalla TGA si calcola la massa di catalizzatore all'interno della membrana (tabella 4.12).

Tabella 4.12 Quantità di catalizzatore risultante dalla TGA della membrana PAN-TiO₂ P25-GO 30:70.

TIPOLOGIA DI MEMBRANA	QUANTITÀ DI CATALIZZATORE [mg]	QUANTITÀ SPECIFICA DI CATALIZZATORE [mg/cm ²]
PAN-TiO ₂ P25-G _{funz} 30:70	11.76	0.235

4.3.6 PAN-TiO₂ P25 spray

Per caratterizzare la membrana in questo caso si sfrutta soltanto il SEM, visto che la fase polimerica e quella catalitica sono due fasi distinte, con quest'ultima dispersa sopra la membrana di supporto in PAN.

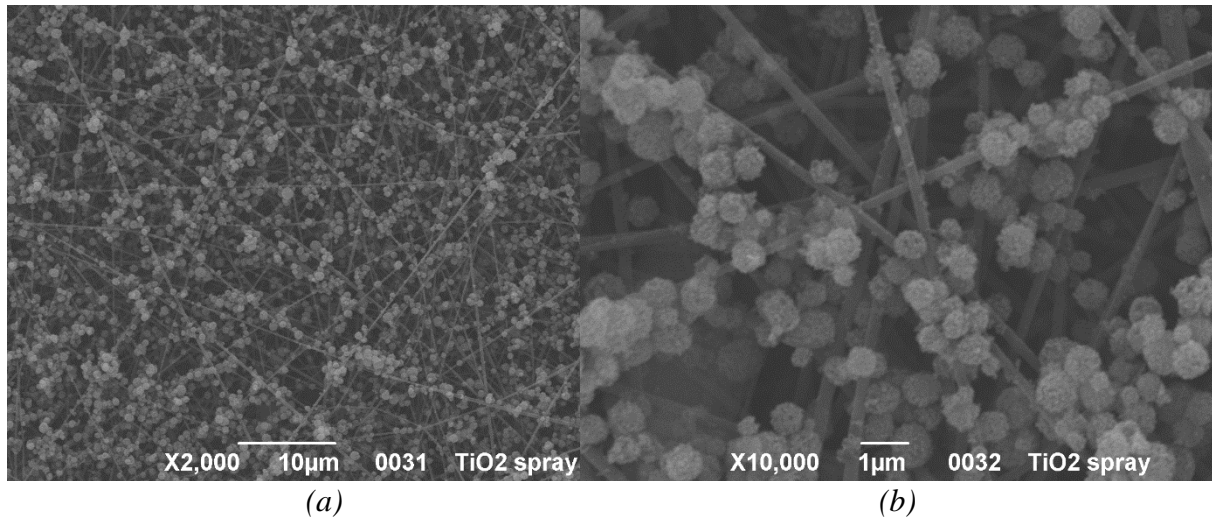


Figura 4.15 Analisi al SEM della membrana di PAN-TiO₂ P25 spray. (a) 2000 ingrandimenti. (b) 10000 ingrandimenti.

Le immagini mostrano una distribuzione delle particelle di TiO₂ molto omogenea su tutta la superficie della membrana polimerica; inoltre le particelle si dispongono in agglomerati di dimensioni sferiche molto regolari, con un diametro medio di 600 nm.

Le fibre costituenti la membrana sottostante rispecchiano le caratteristiche della membrana di PAN descritta nel paragrafo § 4.3.1: sono praticamente prive di difetti, hanno forma e dimensione costante lungo tutta la superficie del collettore e possiedono un diametro medio di circa 250 nm.

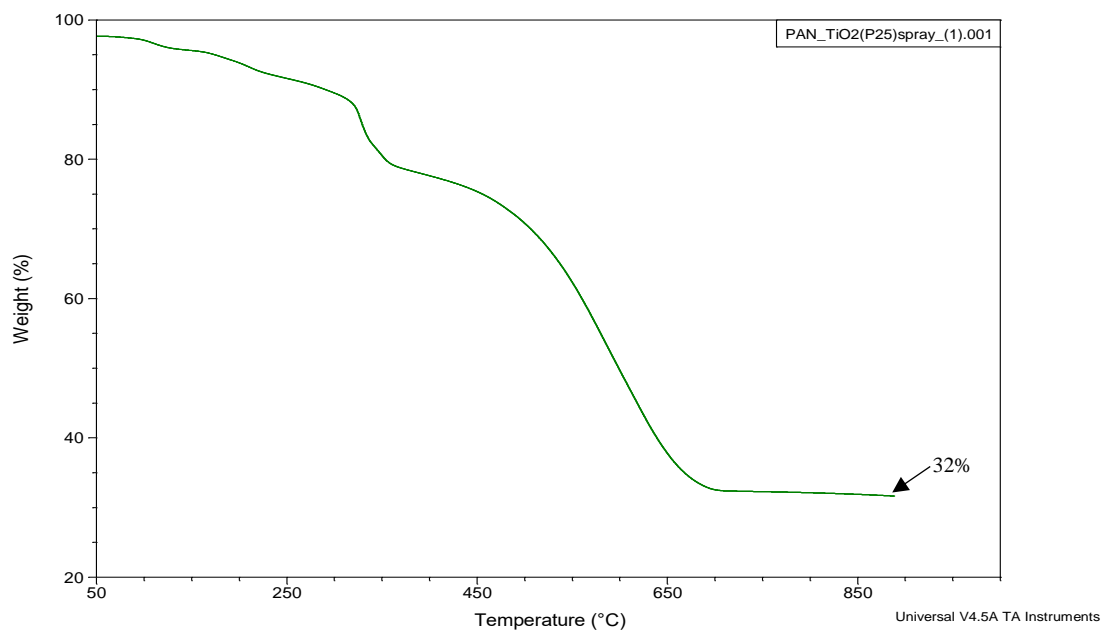


Figura 4.16 Termogravigramma relativo alla membrana di PAN-TiO₂ P25 spray.

La TGA mostra un residuo catalitico molto inferiore rispetto alle membrane elettrofilate “in massa”. Infatti in questo caso non si usa un eccesso di catalizzatore in soluzione, bensì si effettua uno spray di titania su una membrana di PAN puro, che risulta essere in questo caso il componente prevalente dal punto di vista quantitativo. La tabella 4.13 mostra effettivamente la quantità di catalizzatore presente nella membrana considerata.

Tabella 4.13 *Quantità di catalizzatore risultante dalla TGA della membrana PAN-TiO₂ P25 spray.*

TIPOLOGIA DI MEMBRANA	QUANTITÀ DI CATALIZZATORE [mg]	QUANTITÀ SPECIFICA DI CATALIZZATORE [mg/cm ²]
PAN-TiO ₂ P25 spray	7.29	0.146

4.3.7 PAN-TiO₂ P5 spray

La membrana è analoga a quella descritta nel paragrafo precedente dal punto di vista della tecnica utilizzata, ma contiene il TiO₂ P5 come catalizzatore, ossia particelle di titania aventi diametro inferiore (~5 nm). Le analisi ottenute al microscopio elettronico a scansione hanno fornito i seguenti risultati:

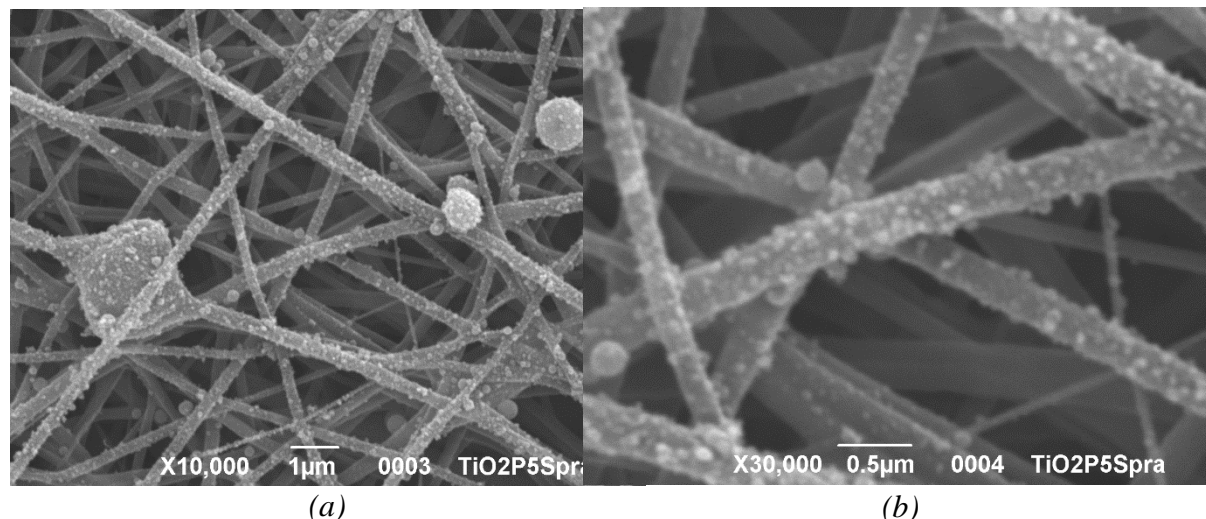


Figura 4.17 *Analisi al SEM della membrana di PAN-TiO₂ (P5) spray. (a) 10000 ingrandimenti. (b) 30000 ingrandimenti.*

Gli agglomerati di particelle hanno dunque dimensioni sensibilmente inferiori rispetto al caso con il TiO₂ P25. Questo costituisce un vantaggio poiché si sfrutta un'area superficiale più elevata.

Si intravedono delle fibre fuse tra loro, dovute a qualche residuo non evaporato di solvente che si è depositato sulla membrana. In generale le fibre comunque possiedono l'aspetto regolare e omogeneo tipico del PAN e anche in questo caso il diametro medio non supera i 300 nm.

L'analisi termogravimetrica e la tabella sottostante indicano il residuo e la quantità di catalizzatore presente nella membrana.

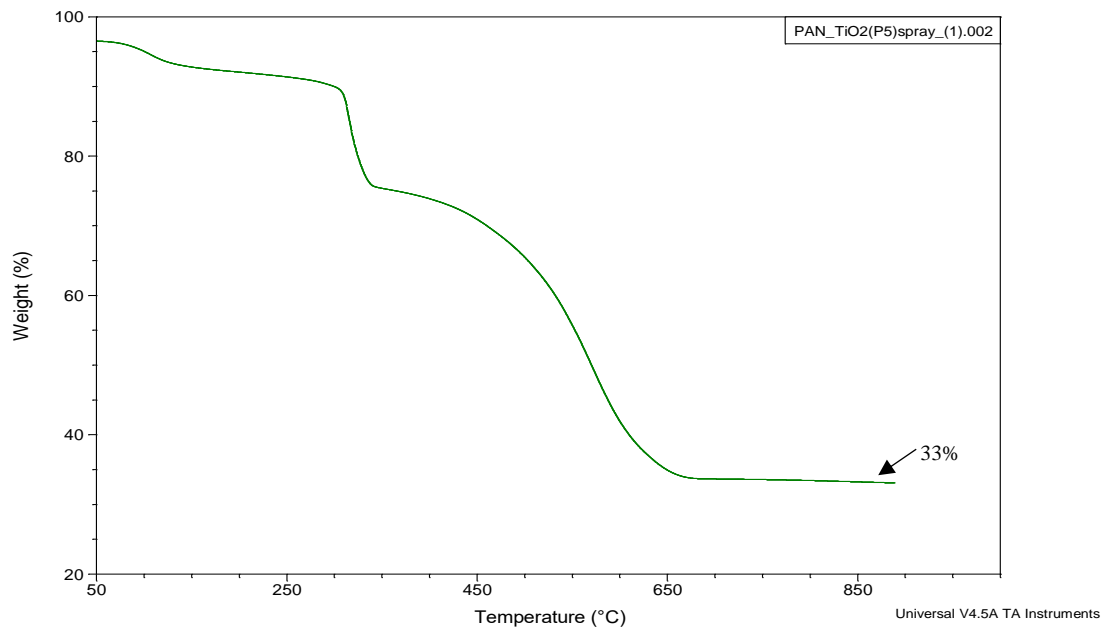


Figura 4.18 Termogravigramma relativo alla membrana di PAN-TiO₂ P5 spray.

Tabella 4.14 Quantità di catalizzatore risultante dalla TGA della membrana PAN-TiO₂ P5 spray.

TIPOLOGIA DI MEMBRANA	QUANTITÀ DI CATALIZZATORE [mg]	QUANTITÀ SPECIFICA DI CATALIZZATORE [mg/cm ²]
PAN-TiO ₂ P5 spray	7.33	0.147

Il residuo e la quantità di catalizzatore nelle membrana contenente il TiO₂ P5 sono praticamente analoghi, a parità di tecnica e condizioni di processo, a quelli della membrana di TiO₂ P25.

4.3.8 PAN-TiO₂ P25 coassiale

L'ottenimento di una membrana a fibre coassiali è risultato essere difficoltoso per varie ragioni: il set-up non ottimale, con la non perfetta coassialità dei due aghi, e la difficoltà nell'ottenere una dispersione omogenea di PAN in DMF sono sicuramente i più rilevanti tra i problemi riscontrati. A questo si aggiunge la lunga durata necessaria ad eseguire il processo di elettrofilatura, a causa delle basse portate da mantenere.

Le analisi al SEM e al TEM hanno dimostrato che la coassialità viene raggiunta in minima parte, e per questo motivo si è deciso di non includere la membrana tra quelle da testare nella degradazione fotocatalitica della formaldeide.

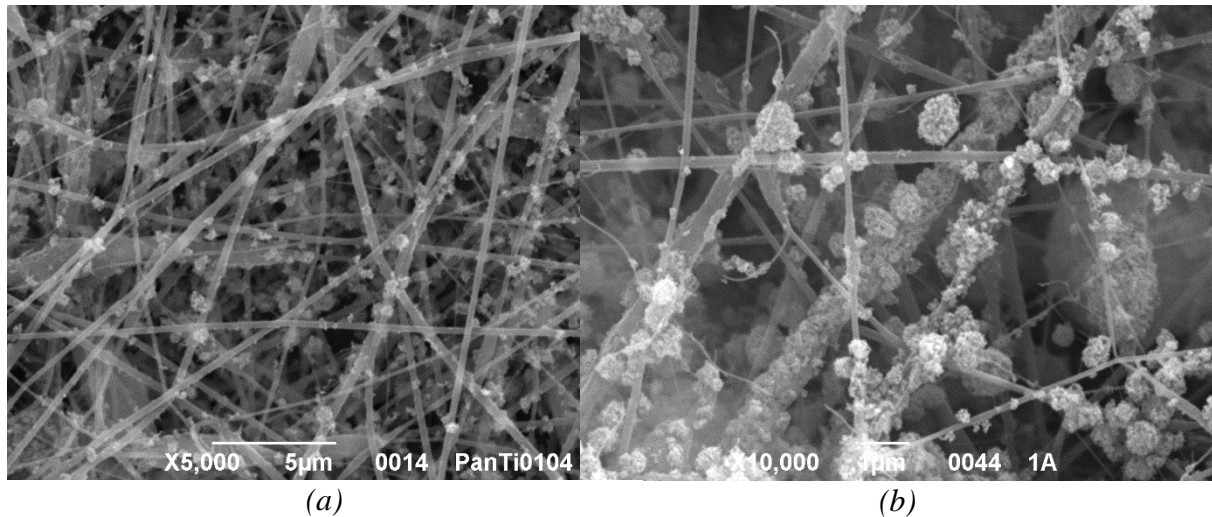


Figura 4.19 Analisi al SEM della membrana di PAN-TiO₂ P25 coassiale. (a) 5000 ingrandimenti, TiO₂ 5% w/w in DMF. (b) 10000 ingrandimenti, TiO₂ 20% w/w in DMF.

Inizialmente si è effettuato il processo utilizzando come soluzione esterna una sospensione di titania al 5% in peso in DMF (figura 4.19(a)), ottenendo però scarsi risultati in termini di copertura delle fibre. Si è in seguito aumentata la concentrazione ponderale della dispersione di titania fino al 20% w/w, cercando di ottenere una copertura migliore delle fibre: il risultato anche in questo caso non è dei migliori, poiché l'alta concentrazione di titania comporta la presenza di numerosi agglomerati di particelle di dimensioni notevoli, talvolta tanto grandi da otturare momentaneamente l'ago e impedire l'uscita del getto. D'altro canto si ottiene una copertura migliore rispetto a quella ottenuta con la sospensione al 5% w/w, anche se i casi in cui le fibre risultano completamente ricoperte sono rari (particolare in figura 4.19(b)).

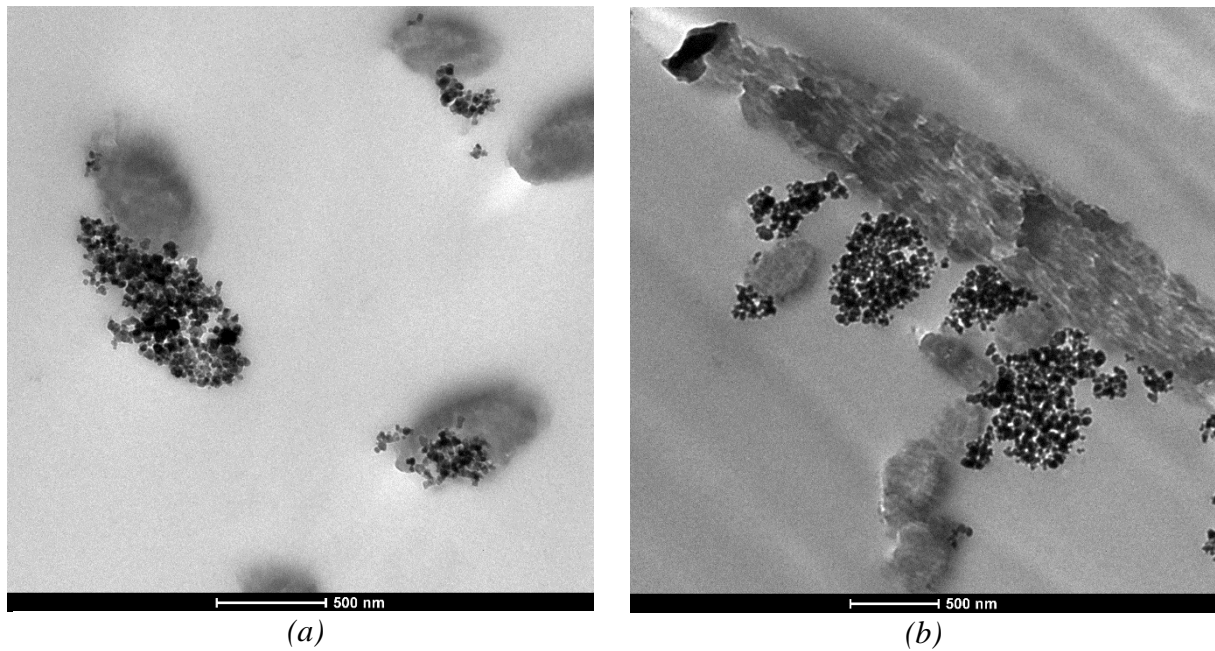


Figura 4.20 Analisi al TEM della membrana di PAN-TiO₂ P25 coassiale. (a) Fibre in sezione. (b) Fibre in sezione.

Le immagini ottenute al microscopio elettronico a trasmissione confermano quanto già visto al SEM. È evidente che TiO₂ e PAN sono due fasi distinte, ma è altrettanto evidente il fatto che la titania, pur essendo a contatto con il polimero, non sia presente in tutte le fibre e non sia disposta in modo coassiale intorno al PAN.

Per questo motivo quindi, non costituendo alcun tipo di vantaggio rispetto alle membrane viste in precedenza, si è preferito escludere la membrana coassiale dalle prove di fotocatalisi della formaldeide.

4.4 Membrane per sensing del DNT

Le membrane descritte in questo paragrafo sono impiegate per i test di *sensing* di un esplosivo (il dinitrotoluene, DNT) che verranno descritti nel capitolo 5. La componente comune dei diversi tipi di membrana realizzati è la presenza di un polimero fotoluminescente, il poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene (MEH-PPV), in grado di rilevare la presenza del DNT.

Il MEH-PPV è un polimero non elettrofilabile in maniera standard, poiché il basso peso molecolare comporta una bassa viscosità nella soluzione di processo, impedendo la formazione di fibre durante l'*electrospinning*. L'unico processo attuabile con soluzioni di solo MEH-PPV è l'*electrospraying*, che prevede comunque l'utilizzo di solventi tossici quali il cloroformio, il clorobenzene o il dicloroetano (Chuangchote *et al*, 2009 e Zhou *et al*, 2010) e quindi l'impiego di condizioni non ottimali.

Si provvede quindi a utilizzare un secondo polimero che funga da supporto e consenta di realizzare delle membrane in cui il MEH-PPV sia presente in quantità sufficiente per rilevare la sostanza esplosiva.

Il polimero scelto per questa funzione è il PVP, già utilizzato per questo scopo (Chuangchote *et al.*, 2009 e Zhou *et al.*, 2010) e adatto per le sue caratteristiche chimiche e fisiche: esso è infatti un polimero di facile processabilità dal punto di vista dell'*electrospinning*; inoltre è solubile in solventi alogenati quali il clorobenzene e il cloroformio, tra i più indicati per preparare soluzioni di MEH-PPV. Proprio per la sua solubilità in solventi alogenati, in questo tipo di applicazioni il PVP viene preferito a polimeri come ad esempio il PAN, che invece presenta una solubilità molto limitata in questo tipo di solventi.

Le tipologie di membrana realizzate sono tre e differiscono tra loro per la tecnica di elettrofilatura impiegata.

4.4.1 PVP - MEH-PPV "in massa"

La tecnica utilizzata in questo caso è l'*electrospinning* classico, cosiddetto "in massa", in cui il MEH-PPV è presente nella stessa soluzione del polimero di supporto impiegato, ossia il PVP. Il solvente della soluzione da elettrofilare è costituito da dicloroetano (DCE) e clorobenzene (CB) in rapporto ponderale 50:50, a cui si aggiunge metanolo al 15% w/w per sciogliere completamente il PVP e formare così una soluzione omogenea (Chuangchote *et al.*, 2009).

Si scioglie dunque il PVP al 3% w/w nel solvente preparato in precedenza, mantenendolo in agitazione per 2 ore fino ad ottenere una miscela omogenea.

A questo punto si aggiunge alla soluzione il MEH-PPV allo 0.001% w/w e si mantiene il sistema in agitazione per altre due ore, in modo da ottenere una soluzione omogenea di un intenso colore arancione.

La soluzione è così pronta per essere elettrofilata.

Tabella 4.15 Parametri e condizioni del processo di *electrospinning* della membrana in PVP - MEH-PPV "in massa".

MATERIALE	CARATT. SOLUZIONE	PORTATA (mL/h)	ΔV (kV)	GAP	UMIDITA' RELATIVA (%)	DIAMETRO AGO (mm)	TEMPO DI DEPOSIZIONE (min)
				(distanza ago-collettore) (cm)			
PVP - MEH-PPV "in massa"	- PVP 3% w/w - MEH-PPV 0.001% w/w - Solvente: CB/DCE/Meth risp. 42.5/42.5/15 w/w	1	15-17	15-20	~50	0.4	2 h

Le condizioni di *electrospinning* non sono particolarmente critiche: l'umidità percentuale non costituisce un fattore determinante, i valori di portata e differenza di potenziale sono quelli tipicamente applicati ad un processo standard.

L'unica criticità risiede nell'utilizzo di solventi ad alta tossicità, che risultano però essere l'unica valida alternativa per disciogliere un polimero come l'MEH-PPV.

4.4.2 PVP - MEH-PPV coassiale

La membrana a fibre coassiali ha lo scopo di massimizzare l'area superficiale a disposizione del MEH-PPV, creando una struttura in cui le fibre risultano completamente ricoperte dal polimero e quindi attive nel processo di *sensing*. Il *core* della fibra sarà quindi costituito dal polimero di supporto, rappresentato anche in questo caso dal PVP. Lo *shell* è invece costituito dal MEH-PPV, che va così a formare lo strato esterno della fibra.

Il PVP viene sciolto in questo caso al 3% in peso in clorobenzene e metanolo (in rapporto 10:1) e mantenuto in agitazione per due ore prima di poter essere sottoposto al processo di *electrospinning*. Anche in questo caso il compito del metanolo è quello di consentire al PVP di sciogliersi completamente in soluzione.

Il MEH-PPV viene invece sciolto all'1% w/w in una soluzione di clorobenzene e mantenuto in agitazione per 4 ore prima di essere pronto all'utilizzo.

Le due soluzioni così preparate vengono quindi elettrofilate impiegando le seguenti condizioni:

Tabella 4.16 Parametri e condizioni del processo di *electrospinning* della membrana in PVP - MEH-PPV coassiale.

MATERIALE	CARATT. SOLUZIONE	PORTATA (mL/h)	ΔV (kV)	GAP	UMIDITA' RELATIVA (%)	DIAMETRO AGO (mm)	TEMPO DI DEPOSIZIONE (min)
				(distanza ago-collettore) (cm)			
PVP - MEH-PPV coax	PVP 3% in CB (<i>core</i>)	1.5-2.0 <i>core</i>	18-20	16÷18	30-40	0.82 int.	2 h
	MEH-PPV 1% in CB (<i>shell</i>)	3.0-4.0 <i>shell</i>				1.83 est.	

I valori elevati delle portate sono dovuti al fatto che portate inferiori non consentono lo sviluppo di un getto costante, anche a valori di voltaggio elevati (attorno ai 20-22 kV). Proprio per questo però le fibre contengono una maggiore quantità di difetti e porosità date da una parziale mancata evaporazione del solvente.

La deposizione delle fibre è avvenuta su due collettori differenti: un foglio di alluminio prima e una rete metallica poi, in modo da poter confrontare eventuali differenze nei test di *sensing*.

4.4.3 PAN - MEH-PPV spray

La membrana viene realizzata attraverso un processo di *electrospraying* di MEH-PPV su un supporto polimerico, in questo caso costituito dal PAN. Il PAN viene preferito al PVP poiché si dimostra un supporto più adatto e resistente al processo di *spraying* in questione. Essendo infatti il PVP solubile in clorobenzene, che è il solvente utilizzato nella soluzione di MEH-PPV per l'*electrospraying*, questo rischia di essere in parte sciolto da eventuali residui di solvente

non evaporato durante il processo. Il PAN invece, grazie alla sua scarsa solubilità in solventi come il clorobenzene, non presenta alcun tipo di problema da questo punto di vista.

La soluzione per realizzare il supporto è perciò costituita da PAN al 5% w/w in DMF, la stessa soluzione utilizzata anche per realizzare le membrane per i test fotocatalitici (vedi paragrafo § 4.1.1)

La soluzione impiegata nello spray è costituita da MEH-PPV presente all'1% w/w in clorobenzene (vedi paragrafo § 4.4.2).

Una volta elettrofilata la membrana di supporto in PAN, si procede ad eseguire il processo di spray, i cui parametri sono visibili in tabella 4.17.

Tabella 4.17 Parametri e condizioni del processo di *electrospraying* della membrana in PAN - MEH-PPV.

MATERIALE	CARATT. SOLUZIONE	PORTATA (mL/h)	ΔV (kV)	GAP (distanza ago-collettore) (cm)	UMIDITA' RELATIVA (%)	DIAMETRO AGO (mm)	TEMPO DI DEPOSIZIONE (min)
MEH-PPV spray (supporto in PAN)	-MEH-PPV 1% w/w in CB - PAN 5% w/w in DMF	2.0	15÷18	15	30÷40	0.7	50÷60

I parametri non presentano condizioni di particolare criticità, se non la presenza di un solvente altamente tossico.

4.5 Caratterizzazione delle membrane per il sensing del DNT

Le tre tipologie di membrane realizzate per i test di *sensing* del DNT (PVP – MEH-PPV “in massa”, PVP – MEH-PPV a fibre coassiali, PAN – MEH-PPV spray) sono state caratterizzate al SEM per esaminarne la morfologia delle fibre e individuarne le differenze principali.

Oltre alle immagini al SEM si riporta anche una fotografia della membrana ottenuta al termine del processo, in modo da evidenziare le differenze dal punto di vista cromatico in base alla concentrazione e alla disposizione del MEH-PPV all'interno delle diverse matrici.

4.5.1 PVP – MEH-PPV “in massa”

La membrana in questione si ottiene a partire da un'unica soluzione contenente sia il polimero di sostegno (PVP) che il MEH-PPV. L'analisi al SEM evidenzia la presenza di fibre di dimensione costante, distribuite omogeneamente e praticamente prive di difetti.

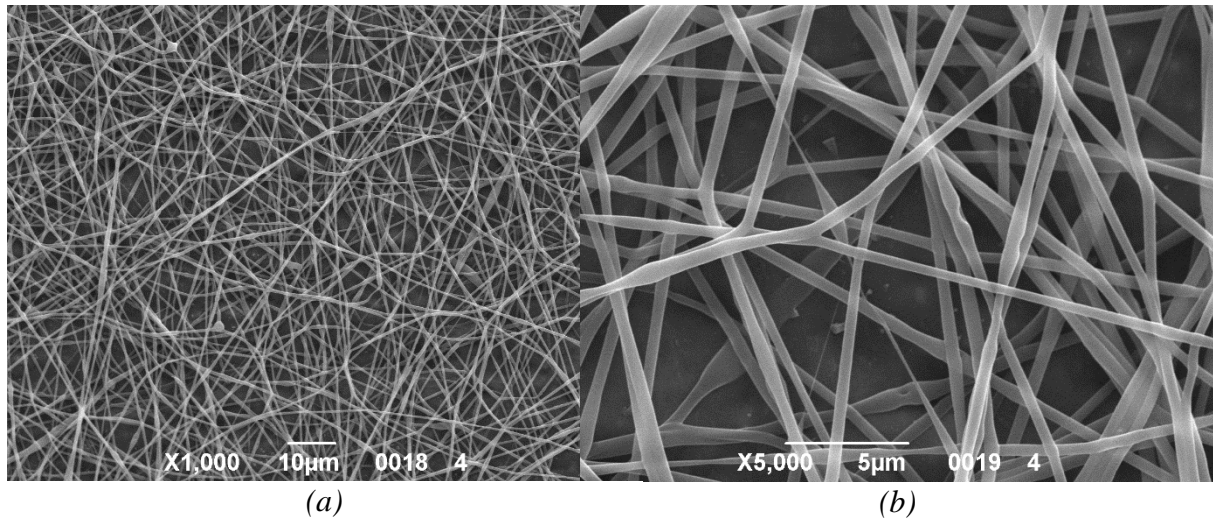


Figura 4.21 Analisi al SEM della membrana di PVP – MEH-PPV “in massa. (a) 1000 ingrandimenti. (b) 5000 ingrandimenti.

Si nota la presenza di qualche raro punto di fusione tra le fibre, dovuto all’evaporazione non completa del solvente in alcune zone, ma la membrana risulta essere nel complesso di ottima fattura.

Il diametro medio delle fibre è di circa 450 nm e consente perciò di avere fibre sufficientemente fini da offrire un’elevata area superficiale.

La membrana finale ottenuta al termine del processo di *electrospinning* è mostrata in figura 4.22.



Figura 4.22 Fotografia della membrana in PVP – MEH-PPV elettrofilata “in massa” su un foglio di alluminio.

L’omogeneità del colore rosato su tutta la membrana evidenzia la distribuzione del MEH-PPV su tutte le fibre. Proprio il colore chiaro però, lontano dall’arancione acceso tipico del MEH-

PPV puro, dimostra come questa soluzione non sia la migliore per effettuare poi i test di *sensing* sul DNT. Per effettuare i test è necessaria infatti una certa intensità di emissione sotto irradiazione UV, che in questo caso non può essere garantita per la conformazione delle fibre ottenuta: con questa tecnica infatti parte del MEH-PPV si trova all'interno della fibra e non viene perciò sfruttato. Sono quindi richieste concentrazioni di polimero troppo elevate per ottenere degli ottimi risultati con questa tecnica di *electrospinning*, perciò si esclude la membrana in questione dai test di *sensing* eseguiti successivamente.

4.5.2 PVP – MEH-PPV coassiale

L'obiettivo è in questo caso l'ottenimento di un'ottima copertura di polimero fotoluminescente sulle fibre di sostegno in PVP, utilizzando soluzioni comunque a concentrazione limitata di MEH-PPV.

Si ottengono delle fibre coassiali dove all'interno è presente il PVP e all'esterno il MEH-PPV: in questo modo si sfrutta al meglio il polimero fotoluminescente, che ha a disposizione l'area superficiale data dalle fibre di sostegno per disporsi esternamente ad esse e risultare completamente attivo nei test di *sensing*.

Il processo di *electrospinning*, come visto nel paragrafo § 4.4.2, non avviene nelle migliori condizioni, viste le elevate portate che si è costretti a mantenere per ottenere un getto sufficientemente regolare.

Questo ha influito sicuramente sulla morfologia delle fibre, come testimoniano le immagini ottenute al SEM.

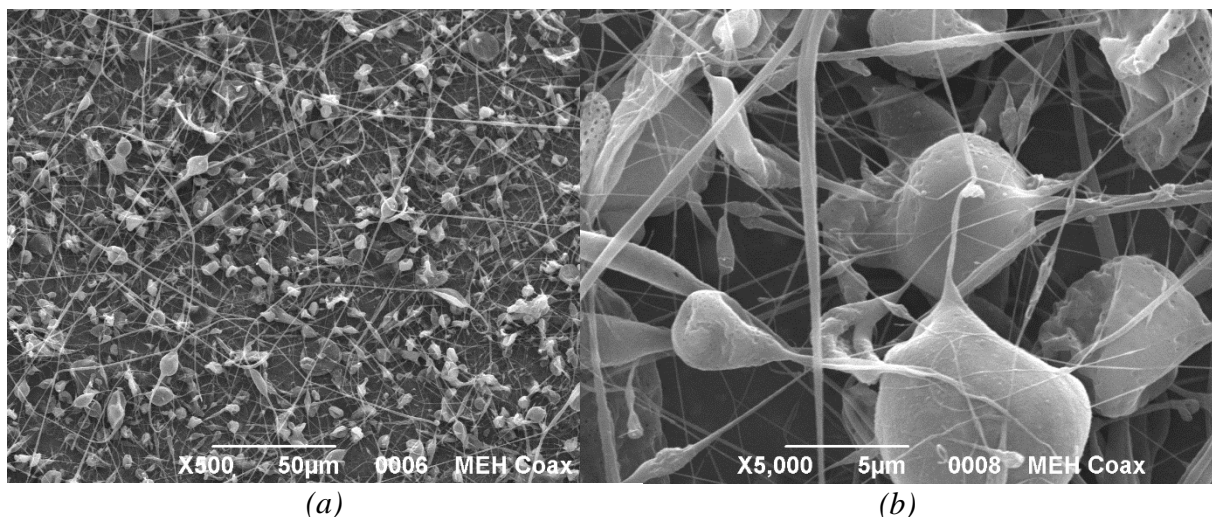


Figura 4.23 Analisi al SEM della membrana di PVP – MEH-PPV coassiale. (a) 500 ingrandimenti. (b) 5000 ingrandimenti.

La numerose particelle e agglomerati presenti sulla superficie della membrana sono il risultato di due fenomeni: il primo, e il meno rilevante, corrisponde all' evaporazione incompleta del solvente, che può causare difetti e rigonfiamenti nelle fibre; il secondo, più importante e

predominante, è dovuto alla natura del MEH-PPV e alle sue caratteristiche fisiche. Essendo il MEH-PPV un polimero a basso peso molecolare, la soluzione di processo risulta essere troppo poco viscosa e quindi incapace di formare delle strutture fibrose. Il polimero viene depositato perciò sotto forma di grosse particelle porose di forma pseudo-sferica, che si collocano lungo la fibra di PVP come fossero delle perle su di una collana.

Pur non ottenendo una buona struttura fibrosa, la configurazione coassiale fornisce comunque risultati soddisfacenti, come mostrato in figura 4.24.



Figura 4.24 Fotografia della membrana in PVP – MEH-PPV a fibre coassiali elettrofilata su una retina metallica.

L'immagine evidenzia la brillantezza di colore della membrana, ottenuta grazie alla conformazione coassiale delle fibre. Il MEH-PPV, costituente lo *shell* delle fibre, è in questo caso completamente esposto e quindi attivo nel processo di *sensing* del DNT.

Le fibre della membrana in figura 4.24 sono depositate su una retina metallica, ma lo stesso processo viene effettuato anche utilizzando un foglio di alluminio come collettore, in modo da verificare la presenza di eventuali differenze nei risultati ottenuti dalle misure di *sensing*.

4.5.3 PAN – MEH-PPV spray

In questo caso il MEH-PPV viene depositato tramite *electrospraying* su una membrana di supporto in PAN elettrofilata in precedenza. Il polimero fotoluminescente si trova dunque depositato sulla superficie esterna delle fibre di poliacrilonitrile: ricoprendo tutto il supporto, il MEH-PPV viene quindi sfruttato interamente (poiché tutte le particelle sono esposte verso l'esterno), senza perdere materiale all'interno delle fibre come nel caso dell'*electrospinning* "in massa".

È facile analizzare la morfologia della membrana grazie alle analisi effettuate al SEM.

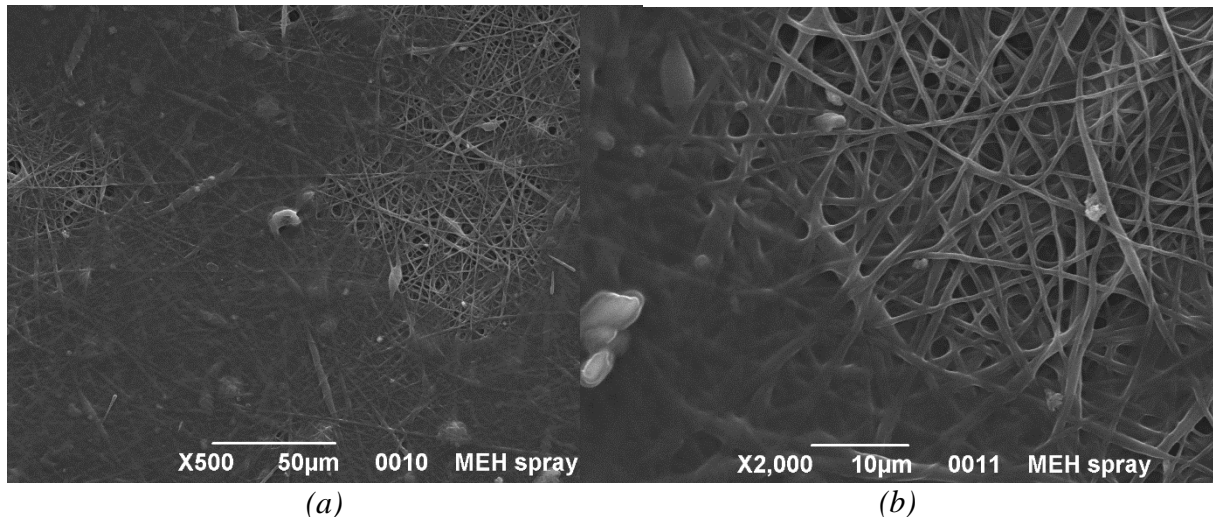


Figura 4.25 Analisi al SEM della membrana di PVP – MEH-PPV spray. (a) 500 ingrandimenti. (b) 2000 ingrandimenti.

Le zone scure nelle immagini indicano la presenza di uno strato di MEH-PPV sulle fibre di PAN, che si intravedono sotto il “velo” scuro che le copre (figura 4.25(b)). L’omogeneità dello strato di MEH-PPV è data dal fatto che le particelle di MEH-PPV non arrivano completamente prive di solvente alla superficie della membrana di supporto e si depositano prima che il solvente abbia il tempo di evaporare completamente. Questo comporta una fusione delle particelle depositate che, fondendo insieme, creano un vero e proprio strato di copertura continuo. Minore è la volatilità del solvente, più evidente risulta essere questo fenomeno.

La fotografia della membrana finita (figura 4.26) mostra il risultato ottenuto tramite *electrospraying*, e anche in questo caso il colore molto acceso della membrana evidenzia la presenza del polimero fluorescente prevalentemente sulla superficie esterna.



Figura 4.26 Fotografia della membrana in PVP – MEH-PPV realizzata tramite *electrospraying* su un foglio di alluminio.

Grazie alla disposizione ottimale del MEH-PPV, la membrana in questione, insieme a quella ottenuta con la configurazione coassiale, presenta l'alternativa ideale per i test di *sensing* del DNT. È infatti fondamentale, per un corretto svolgimento dei test, poter sfruttare tutto il polimero disponendolo interamente sulla superficie esterna della membrana, così da avere un'elevata intensità del segnale in emissione per determinare la presenza di DNT (vedi capitolo §5).

Capitolo 5

Degradazione fotocatalitica della formaldeide e *sensing* del DNT

In questo capitolo vengono inizialmente presentate le prove sperimentali effettuate per valutare la degradazione della formaldeide con le membrane contenenti il biossido di titanio, descritte nel capitolo precedente (paragrafi § 4.1 e § 4.3); successivamente si illustrano brevemente i test di *sensing* del DNT eseguiti all'interno del Laboratorio di Materiali nanostrutturati del Prof. Alessandro Martucci nel dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università degli Studi di Padova, utilizzando le membrane contenenti il MEH-PPV (vedi paragrafi § 4.4 e § 4.5).

Per entrambe le prove si introducono innanzitutto il set-up dell'esperimento e le varie fasi di cui esso si compone, si illustrano poi i metodi impiegati per quantificare l'inquinante (nel caso dei test sulla formaldeide) e infine si analizzano i diversi risultati ottenuti dai due test a seconda del tipo di membrana impiegata.

5.1 Introduzione ai test di attività fotocatalitica

Le membrane realizzate vengono testate in un sistema in fase liquida sotto l'azione di raggi UV per verificarne l'effetto sulla degradazione foto-ossidativa della formaldeide.

Le tipologie di membrana utilizzate seguono la linea di quelle usate in lavori di tesi precedenti (Pozzan, 2013 e Lauria, 2016) per degradare inquinanti organici volatili in fase gassosa, costituite principalmente da poliacrilonitrile come polimero di sostegno e con un sistema catalitico a base di biossido di titanio.

Il sistema di reazione è di tipo batch, in cui le prove vengono perciò condotte in discontinuo in modo da misurare al meglio l'efficienza di ciascuna membrana.

5.1.1 Set-up del processo

Il set-up impiegato per effettuare le prove sperimentali, raffigurato in Figura 5.1, è costituito principalmente da:

- la soluzione di processo, costituita da 70 ml di soluzione di acqua distillata milliQ contenente 90 ppm di formaldeide;

- una piastra Petri in vetro con diametro pari a 15 cm e altezza pari a 2 cm, contenente la soluzione di inquinante;
- un agitatore magnetico che consente di mantenere in agitazione la soluzione attraverso l'uso di un'ancoretta magnetica;
- una membrana a base di PAN e TiO₂, divisa in due pezzi di superficie pari a 25 cm² ciascuno, posizionata sul fondo della piastra Petri contenente il liquido di reazione;
- alcuni elementi metallici (in questo caso dei piccoli bulloni) a fungere da peso per fissare la membrana alla piastra e evitare che si muova durante la miscelazione della soluzione;
- una lampada UV-Stylo E16 prodotta dalla Light Progress, con potenza pari a 16 W e radiazione luminosa emessa di lunghezza d'onda pari a 254 nm (UV-C);
- sostegni di forma adatta che fungono da sostegno per la lampada UV e consentono di posizionarla all'altezza desiderata;



Figura 5.1 Fotografia del set-up utilizzato per svolgere i test fotocatalitici di degradazione della formaldeide.

La soluzione di processo viene preparata a partire da una soluzione di formalina al 37% w/w in acqua (Sigma-Aldrich), contenente anche metanolo al 15% in peso per stabilizzare la formaldeide in ambiente acquoso; al termine di vari stadi di diluizione effettuati attraverso l'utilizzo di matracci tarati, si arriva ad ottenere la soluzione finale di formalina con concentrazione pari a 90 ppm in H₂O distillata.

Un aspetto importante riguarda la conservazione e l'impiego della soluzione preparata: la soluzione di partenza di formalina deve sempre essere conservata in frigorifero a 4°C per evitare l'ossidazione della formaldeide ad acido formico, fenomeno più probabile a temperatura ambiente; per lo stesso motivo la soluzione di processo a concentrazione pari a 90 ppm deve essere preparata e utilizzata lo stesso giorno, poiché lo stoccaggio anche di sole 24 ore ed a una temperatura di 4 °C può comportare una parziale ossidazione della formaldeide e quindi una variazione nella concentrazione iniziale.

Giornalmente si prepara quindi la soluzione da sottoporre alla prova sperimentale, avente volume pari a 70 ml, grazie all'utilizzo di matracci tarati che consentono una misura volumetrica molto precisa.

Il volume iniziale di 70 ml è stato scelto per avere una degradazione efficiente utilizzando una membrana di circa 50 cm²; eseguendo i test con volumi di soluzione maggiori, si è notato che non vi era alcun effetto di degradazione sulla formaldeide: questo perché la quantità di catalizzatore contenuto in una singola membrana è troppo bassa per trattare volumi di reagente più elevati.

A contenere la soluzione una piastra Petri di ampio diametro (15 cm) e altezza di circa 2 cm: l'ampio diametro garantisce spazio a sufficienza per posizionare la membrana ben stesa e immersa completamente nel liquido, l'altezza limitata consente di lavorare a una distanza ravvicinata dalla lampada UV, sfruttando al massimo l'intensità di quest'ultima.

La membrana viene divisa in due parti in modo da posizionarla al meglio all'interno della piastra, lasciando spazio sufficiente al centro per la rotazione dell'ancoretta magnetica: così facendo la membrana non viene degradata nel tempo o spostata dall'azione dell'ancoretta, grazie anche ai bulloni utilizzati per fissarla al fondo del recipiente.

Il mescolamento della soluzione durante lo svolgimento del processo si è dimostrato essere un fattore molto importante: le prime prove infatti, effettuate con un'ancoretta magnetica di dimensioni inferiori (0.8 cm di lunghezza e 0.3 cm di diametro), non hanno dato buoni risultati dal punto di vista della degradazione, probabilmente per il basso grado di mescolamento fornito. Una volta aumentate le dimensioni dell'ancoretta (2.0cm x 0.6 cm) il mescolamento è risultato essere più efficiente e si sono iniziati a vedere ottimi risultati nel processo di degradazione.

La soluzione di reazione viene mantenuta in agitazione per circa 20-30 minuti prima di azionare la lampada UV e iniziare il processo di fotocatalisi, in modo da omogeneizzare la concentrazione di formaldeide all'interno della piastra.

La lampada utilizzata è, come già detto, la UV-Stylo E16 (Light Progress), caratterizzata da una lunghezza di 30 cm, una potenza di emissione di 16 W e una lunghezza d'onda propria della radiazione pari a 254 nm.

Dalle misure di irradianza effettuate sulla stessa lampada in lavori di tesi precedenti (Lauria, 2016) è emerso che i valori di massima intensità di radiazione si hanno nella parte centrale della

lampada, tra i 3 e i 21 cm della sua lunghezza. Le misure sono state effettuate su una sonda orientata frontalmente rispetto alla lampada e posta a una distanza di 1.5 cm da quest'ultima. Quindi anche nel caso in esame, in cui la soluzione di reazione all'interno della piastra è disposta frontalmente rispetto alla lampada, quest'ultima è stata posizionata in modo da sfruttare il tratto in cui l'irradianza è maggiore.

Una volta assicuratisi che la lampada sia al posto giusto, la si può accendere (al termine del tempo di miscelamento per omogeneizzare la concentrazione nella piastra) e dare così inizio al processo di fotocatalisi.

La durata del processo è pari a 4 ore, tempo necessario a rilevare una degradazione soddisfacente dell'inquinante. Durante lo svolgimento della reazione si effettuano quattro prelievi di 10 ml di soluzione con una pipetta volumetrica in vetro: uno al tempo zero (prima dell'accensione della lampada), uno dopo un'ora e uno dopo due ore dal momento di accensione della lampada, e infine l'ultimo al termine del processo.

I quattro estratti della soluzione di processo vengono sottoposti ad un processo di derivatizzazione prima di essere iniettati in un gascromatografo, in modo da far reagire la formaldeide presente al loro interno e trasformarla in un composto ben visibile e quantificabile dallo strumento di analisi.

5.1.2 Processo di derivatizzazione

Durante il processo, come accennato in precedenza, si eseguono quattro prelievi di soluzione a tempi diversi in modo da ottenere quattro campioni da analizzare per verificare l'effettiva degradazione della formaldeide. I campioni così ottenuti non vengono però iniettati direttamente nel gascromatografo-spettrometro di massa, ma necessitano di un passaggio intermedio.

La formaldeide è infatti un composto di natura altamente volatile ($T_{eb} = -20^{\circ}\text{C}$) e quindi difficilmente rilevabile da un gascromatografo. Un metodo valido per rendere la formaldeide un composto rilevabile e quantificabile in strumenti quali il GC-MS o il HPLC è costituito dalla procedura di derivatizzazione, che consiste nel trasformare il composto chimico d'interesse modificandone la funzionalità e rendendolo più o meno volatile, a seconda delle necessità.

Il prodotto ottenuto da questa reazione possiede quindi caratteristiche chimiche simili, ma non identiche, all'analita di partenza, ed è caratterizzato soprattutto da una migliore rilevabilità, separazione e simmetria dei picchi rispetto al composto di partenza.

Esistono varie tipologie di reazione di derivatizzazione (vedi nel dettaglio il paragrafo § 3.2.7): nel caso di aldeidi e carbonili la reazione impiegata è un'alchilazione, che corrisponde sostanzialmente a un processo di esterificazione in cui un atomo di idrogeno attivo viene sostituito con un gruppo alifatico o alifatico-aromatico.

Nel caso specifico della formaldeide, il reagente utilizzato per il processo di derivatizzazione è il PFBH-HCl (pentafluorobenzilidrossilammina idroclorurata), che in questo caso reagisce con

la formaldeide presente nei campioni estratti secondo la reazione (paragrafo § 3.2.7) per dare la corrispettiva ossima della formaldeide, rappresentata in figura 5.2.

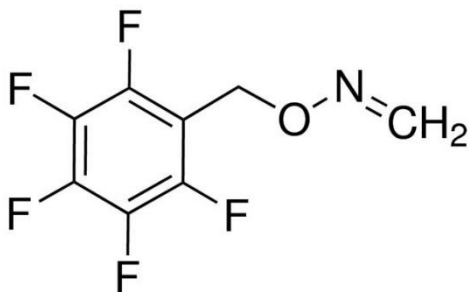


Figura 5.2 O-2,3,4,5,6-Pentafluorobenzil-ossima della formaldeide.

Il composto derivatizzato è dunque un composto meno volatile della formaldeide (Peso molecolare pari a 225.12 g/mol), facilmente rilevabile al GC-MS e in grado di dare picchi simmetrici e ben separati.

Il procedimento di derivatizzazione impiegato è basato sul metodo pubblicato dall'EPA (United States Environmental Protection Agency) riguardante la determinazione di composti carbonilici in acqua potabile (Munch J.W. *et al*, 1998).

In particolare, la procedura adottata in questo caso è la seguente:

- Si preleva un volume pari a 10 ml di soluzione di processo (ai tempi 0, 1 h, 2 h, 4 h) e lo si inietta in una provetta graduata in plastica da 30 ml.
- Si aggiunge 1 ml di soluzione acquosa contenente 7,5 mg di PFBHA-HCl e 6 mg di NaBH₃CN (sodio cianoboroidruro); quest'ultimo agisce solo sull'ossima della formaldeide formatosi durante la reazione, riducendolo e evitando che eventuali reazioni reversibili o secondarie modifichino la quantità di ossima ottenuta al termine della reazione di derivatizzazione.

Per evitare la formazione di altri sottoprodotti di reazione, è importante preparare giornalmente una soluzione fresca contenente il PFBHA.

- Dopo l'aggiunta del reagente e dell'agente riducente, si immergono i campioni in un bagno d'acqua a una temperatura costante di 35 ± 2 °C per 2 h, consentendo lo svolgimento della reazione.

Al termine della reazione, si rimuovono i campioni dal bagno e si lasciano raffreddare per una decina di minuti a temperatura ambiente.

- A questo punto si aggiungono 0.05 ml di H₂SO₄ concentrato (95%, Sigma Aldrich) per evitare in seguito l'estrazione di reagente in eccesso insieme al prodotto di interesse, che può causare poi interferenze al momento dell'analisi cromatografica.

- Si aggiungono poi 4 ml di esano (99%, Sigma Aldrich). L'esano, essendo un solvente apolare, consente di effettuare un'estrazione liquido-liquido: il prodotto di derivatizzazione, essendo un composto apolare, è solubile in esano, mentre il reagente di derivatizzazione (PFBHA), essendo

un'ammina e quindi un composto alquanto polare, è solubile in H₂O e possiede una solubilità molto limitata in solventi polari come l'esano. In questo modo si separa il reagente in eccesso presente nel campione dall'ossima della formaldeide.

- È necessario, dopo l'aggiunta dell'esano, agitare la miscela ottenuta per 3 minuti e successivamente lasciarla a riposo per 5 minuti, in modo da far separare le due fasi (esano-acqua).

- Utilizzando una pipetta Pasteur si estrae quindi l'esano, costituente lo strato superiore della miscela bifase e contenente ora il prodotto di derivatizzazione, per poi iniettarlo in un *vial* da 8 ml già contenente al suo interno 3ml di H₂SO₄ 0.2 N. Si mescola il tutto per 30 secondi e successivamente si tiene a riposo per 5 minuti per consentire nuovamente la separazione delle fasi.

Questo ulteriore lavaggio con acido è importante per ridurre ulteriormente l'eventuale reagente in eccesso o altre impurità presenti.

- Si estrae a questo punto lo strato di esano dal *vial* e lo si inietta in un secondo *vial* vuoto. Il campione così ottenuto è ora pronto per essere iniettato nel GC-MS.

I campioni possono essere conservati all'interno dei *vials* per due settimane in frigorifero a 4 °C, chiusi ermeticamente con degli appositi tappi.

Gli estratti contenenti l'ossima di formaldeide in esano, ottenuti al termine della procedura di derivatizzazione, vengono dunque iniettati nel gascromatografo-spettrometro di massa per rilevare e quantificare la quantità di formaldeide presente sotto forma di ossima.

5.1.3 Analisi al GC-MS

I campioni prelevati dal sistema di reazione, al termine della procedura di derivatizzazione, vengono analizzati tramite la gascromatografia-spettrometria di massa.

Innanzitutto si è impostata la programmata di temperatura a cui il forno del gascromatografo deve operare; le varie isoterme e rampe di temperature sono state impostate basandosi su lavori precedenti riguardanti l'analisi di composti carbonilici (Munch J.W. *et al*, 1998). La figura 5.3 mostra in particolare il profilo di temperatura impiegato all'interno dello strumento.

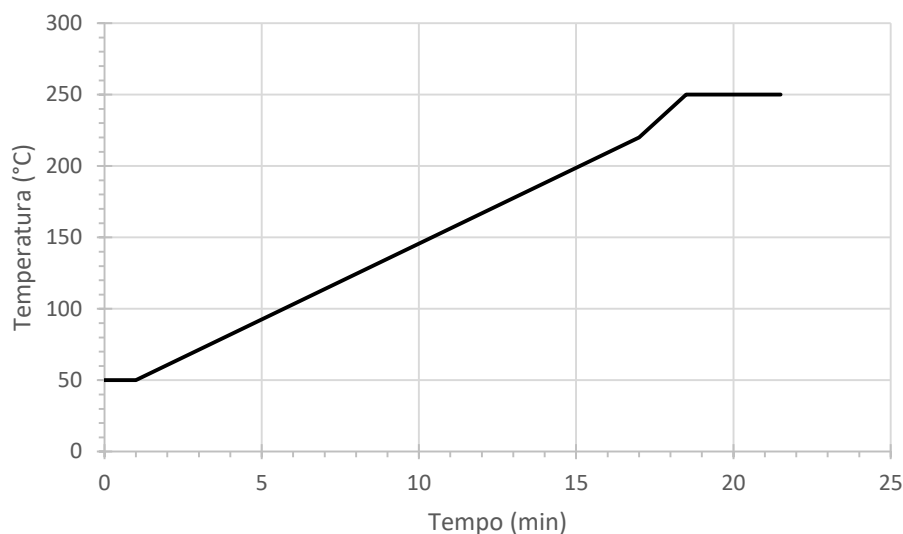


Figura 5.3 Profilo di temperatura nel tempo impostato per le analisi al GC-MS.

Si esegue quindi un'isoterma a 50 °C per 1 minuto per poi raggiungere i 220 °C con una rampa di 10°C/min, si sale subito a 250 °C con un incremento di 20 °C/min e infine si mantiene questa temperatura eseguendo un'isoterma per 3 minuti, in modo da far uscire dalla colonna del gascromatografo anche i composti meno volatili.

La colonna del gascromatografo viene fatta lavorare in condizioni di *splitless*, come in letteratura (Munch J.W. *et al*, 1998), poiché consente di avere in questo caso un'ottima separazione dei picchi e un'area sufficientemente grande da poter condurre un'analisi quantitativa su di essi.

Il volume iniettato nel gascromatografo per effettuare l'analisi è pari a 1 µL.

Solitamente per effettuare analisi quantitative ci si serve di uno standard interno, ossia di un composto particolare che genera un picco di intensità costante all'interno del cromatogramma, a prescindere dalla quantità di sostanza iniettata.

In questo caso però non è stato possibile trovare un composto adatto a questa funzione, poiché l'impiego dei raggi UV per effettuare i test fotocatalitici va a degradare in parte, oltre che l'inquinante di interesse, anche lo standard stesso. Per questo si è deciso di iniettare nello strumento lo stesso campione per 5 volte, facendo la media delle aree dei picchi ottenuti nelle diverse iniezioni.

Le analisi al GC-MS vengono condotte in modalità SIM, che consente di individuare e analizzare un singolo frammento in modo da amplificare l'intensità del segnale ottenuto. Le analisi condotte in modalità *Full Scan*, pur fornendo in questo caso dei segnali molto intensi e dei picchi di area elevata, non consentono di individuare le differenze tra il segnale dato dal PFBHA e il segnale dato dall'ossima della formaldeide. Infatti i frammenti che forniscono picchi ad intensità maggiore nei rispettivi spettri di massa di formald-ossima e PFBHA sono gli

stessi ($m/z = 161, 181, 195$) e hanno abbondanze simili. Attraverso un'analisi in modalità SIM è dunque possibile analizzare i singoli frammenti caratteristici sia del PFBHA ($m/z = 213$) che dell'ossima della formaldeide ($m/z = 225$), separando perciò l'eventuale presenza di reagente residuo dal prodotto di derivatizzazione.

La quantificazione della formaldeide viene quindi eseguita, per ciascun campione, eseguendo un'analisi in modalità SIM sul frammento caratteristico dell'ossima della formaldeide, avente m/z pari a 225, e misurando successivamente l'area del picco ottenuto.

Nell'immagine 5.4 si vede un esempio di cromatogramma ottenuto dalla sovrapposizione dei risultati forniti dall'analisi dei campioni corrispondenti a $t = 0$, $t = 1$ h, $t = 2$ h e $t = 4$ h del test di fotocatalisi effettuato sulla membrana PAN – TiO₂ (P25) realizzata tramite spray.

L'immagine evidenzia il tempo di eluizione della formaldeide (ossima), compreso tra 5.06 minuti e 5.09 minuti. È evidente anche la diminuzione dell'intensità del picco nel tempo, dovuta ad una degradazione efficace della formaldeide da parte della membrana.

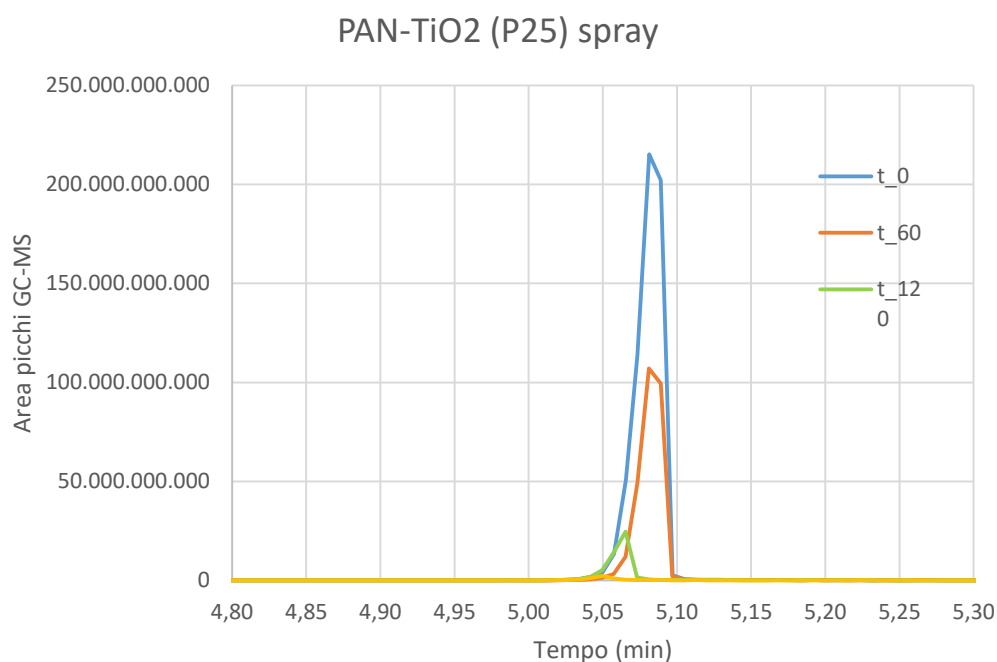


Figura 5.4 Particolare dei picchi corrispondenti all'ossima della formaldeide ($m/z = 225$), ottenuti dai cromatogrammi corrispondenti a $t = 0$, $t = 1$ h, $t = 2$ h, $t = 4$ h del test fotocatalitico sulla membrana PAN-TiO₂ P25 "spray".

Per effettuare una corretta analisi di tipo quantitativo è necessario realizzare una curva di taratura per la formaldeide, così da riuscire a determinare la sua concentrazione iniziale e la sua diminuzione nel tempo in termini di ppm reagiti. In figura 5.5 è visibile la retta di calibrazione ricavata per il GC-MS.

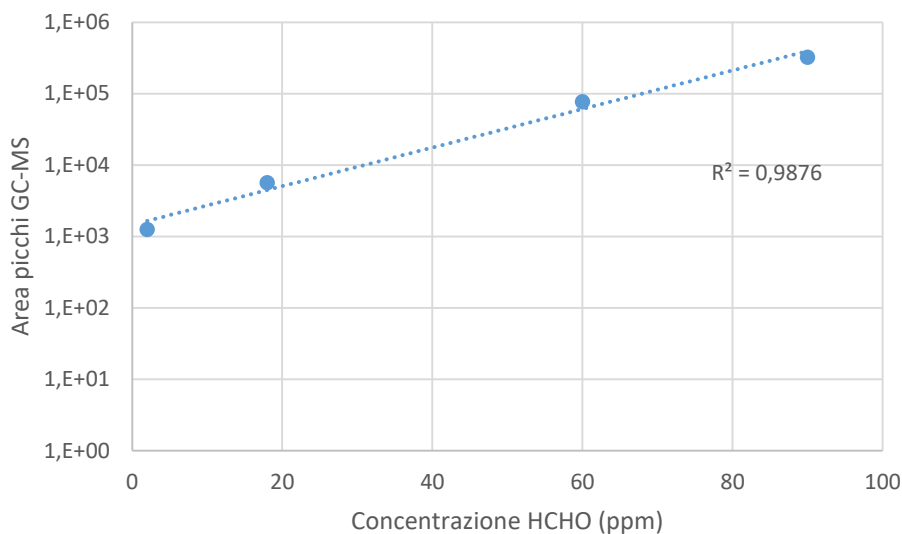


Figura 5.5 Retta di taratura del GC-MS per la formaldeide.

Per ottenere la curva di calibrazione finale, vengono innanzitutto preparate quattro soluzioni di formaldeide a concentrazione nota (2 ppm, 18ppm, 60 ppm e 90 ppm); si esegue poi per ciascuna di esse la procedura di derivatizzazione secondo il procedimento descritto nel paragrafo § 5.2; infine gli estratti ottenuti vengono iniettati nel GC-MS. Le misure delle aree dei picchi relativi all'ossima della formaldeide vengono messe in relazione con le corrispondenti concentrazioni di formaldeide delle soluzioni di partenza, ottenendo in questo modo dei dati sperimentali. Eseguendo il *fitting* dei dati così ricavati si ottiene la curva di calibrazione che, una volta nota l'area di un picco in esame, consente di risalire alla concentrazione di formaldeide incognita nell'istante di tempo considerato.

La figura 5.5 evidenzia un andamento di tipo semilogaritmico, con il logaritmo dell'area dei picchi messo in relazione alla concentrazione di formaldeide. Sebbene spesso si vedano relazioni di tipo lineare tra l'area del picco e la concentrazione del composto in esame, si ha che la maggior parte dei sistemi di dati in ambito cromatografico possono applicare ai dati di calibrazione funzioni diverse da quelle lineari, incluse funzioni di tipo esponenziale, logaritmico e polinomiale (Hinshaw J.V., 2002). In questo caso quindi, come si vede dal valore di R^2 mostrato nel grafico, il *fitting* dei dati risulta ottimale con una curva di taratura di tipo logaritmico.

5.1.4 Elaborazione dei dati sperimentali

Come detto in precedenza, le prove sperimentali vengono svolte in un sistema batch, con la soluzione iniziale preparata a una concentrazione pari a 90 ppm di formaldeide in acqua distillata. Per avere una concentrazione omogenea in tutto il reattore, costituito dalla piastra Petri contenente la soluzione, si mantiene in agitazione la miscela reagente per circa 30 minuti

prima di accendere la lampada UV e iniziare il processo. Proprio prima dell'accensione della lampada si procede a effettuare il primo prelievo, corrispondente al cosiddetto "tempo zero", che dovrebbe corrispondere a una concentrazione pari a 90 ppm per ogni prova effettuata. Essendo però una concentrazione di valore molto basso, e dovendo preparare una soluzione fresca per ciascuna delle prove effettuate, si sono ottenute concentrazioni iniziali variabili tra 85 ppm e 95 ppm. Per questo motivo il valore di concentrazione iniziale si è calcolato nei test di tutte le membrane, così da calcolare le conversioni di formaldeide in modo preciso durante tutte le prove realizzate.

Si sono eseguiti quattro prelievi in un tempo totale di 4 ore, in modo da costruire un profilo di conversione della formaldeide all'avanzare della reazione.

A seguire si riporta il metodo adoperato per ricavare i risultati esposti nei paragrafi successivi, valido per tutte le tipologie di membrana testate.

5.1.4.1 Determinazione della conversione della formaldeide

Per calcolare la conversione di formaldeide a un determinato istante di tempo i , si deve innanzitutto determinare la quantità di formaldeide residua presente a quello stesso istante di tempo.

Per fare ciò si sfrutta la retta di calibrazione trovata in precedenza (Figura 5.5), dalla quale si estrapola la concentrazione di formaldeide facendo uso dell'equazione della retta; nota infatti l'area del picco relativo a un prelievo fatto all'istante di tempo i , l'unica incognita rimane la concentrazione di formaldeide presente a quell'istante di tempo, individuata facilmente conoscendo il coefficiente angolare della retta.

Una volta a disposizione i dati riguardanti le quantità residue di formaldeide relative ai vari campionamenti eseguiti, si può calcolare facilmente la conversione all'istante di tempo i , in modo da valutare il livello di abbattimento dell'inquinante. La conversione è definita come:

$$X = \frac{N_{CH_2O,0} - N_{CH_2O,i}}{N_{CH_2O,0}} \quad , \quad (5.1)$$

in cui $N_{CH_2O,0}$ è la quantità di formaldeide presente inizialmente all'interno del reattore ("tempo zero"), mentre $N_{CH_2O,i}$ corrisponde all'ammontare di formaldeide presente al tempo i -esimo. Le quantità sono espresse in ppm (parti per milione).

Nei grafici che seguiranno, in cui vengono presentati i risultati, si riporta l'andamento $(1-X)$ nel tempo, per avere un'indicazione della quantità residua di formaldeide a un determinato istante di tempo.

5.1.4.2 Normalizzazione dei risultati per grammo di catalizzatore

Per confrontare in modo coerente i risultati ottenuti con le diverse tipologie di membrane, è opportuno normalizzare i dati sui grammi di catalizzatore presenti in ciascuna membrana utilizzata nelle prove.

Per far ciò si è considerata dunque la quantità di inquinante reagita all'istante di tempo i ($N_{reag,i}$):

$$N_{reag,i} = N_{CH_2O,0} - N_{CH_2O,i} \quad , \quad (5.2)$$

con le quantità sempre espresse in termini di ppm. A questo punto la quantità di formaldeide reagita per grammo di catalizzatore ($\tilde{N}_{reag,i}$) si ottiene semplicemente dividendo la (5.2) per le moli reagite:

$$\tilde{N}_{reag,i} = \frac{N_{reag,i}}{g_{cat}} \quad , \quad (5.3)$$

dove g_{cat} corrisponde ai grammi di catalizzatore presenti sulle varie membrane (paragrafo § 4.3).

5.2 Test di degradazione fotocatalitica con lampada UV

In questo paragrafo vengono riportati i risultati dei test di degradazione fotocatalitica della formaldeide effettuati con le varie tipologie di membrana realizzate e con l'impiego della lampada UV. Per ciascuno dei casi considerati viene rappresentato l'andamento della concentrazione di formaldeide in funzione del tempo di reazione.

La durata di ciascun test, come detto in precedenza, è di 4 ore, al termine delle quali la soluzione di processo residua viene scartata e sostituita nei test successivi.

I campioni di reagente prelevati ad ogni istante di tempo vengono derivatizzati e poi iniettati nel gascromatografo, in cui si analizza la quantità di ossima della formaldeide presente, tradotta nei grafici in quantità residua di formaldeide.

Si esamineranno innanzitutto i test effettuati come riferimento, cosiddetti di "bianco". Essi consistono sostanzialmente in prove sperimentali con la lampada UV in funzione, ma senza la presenza di catalizzatore.

Successivamente si analizzeranno singolarmente i risultati ottenuti con le membrane contenenti i vari sistemi catalitici adottati.

5.2.1 Risultati dei test preliminari

Sono due i test preliminari effettuati, presi come riferimento per i risultati raggiunti con le membrane vere e proprie: nel primo test il set-up di processo è costituito dalla sola soluzione di processo (70 ml di soluzione a una concentrazione di CH_2O pari a 90 ppm), priva di membrane, e con la lampada UV in funzione; il secondo test include invece l'impiego di una membrana di solo PAN all'interno della soluzione, sempre sotto l'azione della lampada UV. L'obiettivo dei due test è quello di indagare la presenza di altri fattori, oltre al sistema catalitico, che possano avere effetto sulla degradazione della formaldeide.

In entrambi i casi si sono eseguiti quattro prelievi a tempi di reazione differenti, si è applicata la procedura di derivatizzazione e si sono andati a vedere i risultati ottenuti al GC-MS. in Figura 5.6 si riporta l'andamento della concentrazione di formaldeide all'avanzare del tempo di reazione.

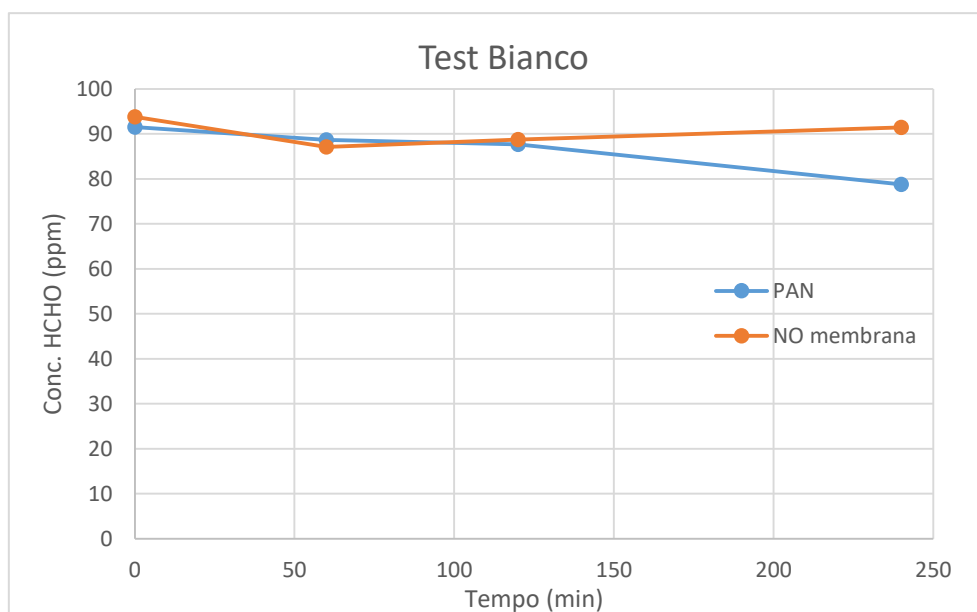


Figura 5.6 Andamento nel tempo della concentrazione di formaldeide per i test sul "bianco".

È evidente il fatto che la quantità di formaldeide in entrambi i casi resti pressochè costante fino al termine della reazione. È presente una leggera diminuzione della concentrazione, rilevata al termine della reazione (dopo 4 ore di accensione della lampada), nel caso del test con la membrana di PAN (linea blu nel grafico). Ciò è dovuto probabilmente a un parziale adsorbimento delle molecole di formaldeide sul substrato di PAN, anche se l'entità così bassa della diminuzione (si arriva a poco meno di 80 ppm di formaldeide, partendo da una concentrazione di circa 92 ppm) non consente di effettuare ipotesi certe sulle cause. Si ritiene in ogni caso che i due set-up studiati come riferimento non introducano fattori che influenzano significativamente la degradazione della formaldeide.

5.2.2 Risultati della membrana PAN-TiO₂ P25 “in massa”

In seguito si illustrano i risultati ottenuti dalla degradazione della formaldeide con l'impiego di membrane a base di biossido di titanio P25 elettrofilate “in massa”, nella stessa soluzione del polimero di supporto (PAN).

In figura 5.7 è riportata la curva della percentuale di formaldeide residua in funzione del tempo relativamente alla membrana considerata.

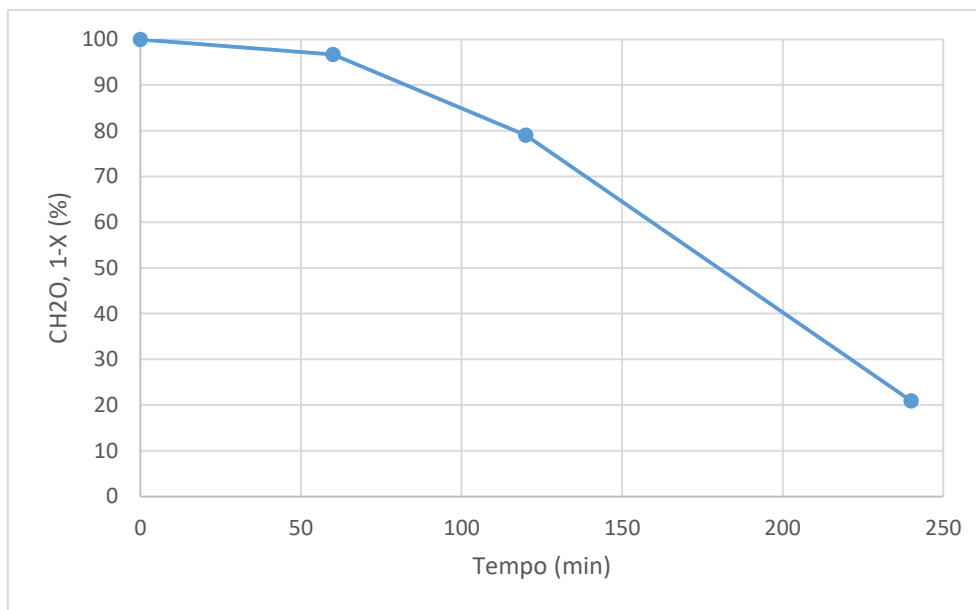


Figura 5.7 Andamento nel tempo della percentuale di formaldeide residua per la membrana PAN-TiO₂ P25 elettrofilata “in massa”.

La concentrazione iniziale è in questo caso corrispondente a 86 ppm. Si arriva al termine del processo ad avere una notevole conversione della formaldeide, pari a circa l'80%. Il risultato ottenuto è quindi ottimo, anche se sarà poi da confrontare rispetto a quelli ottenuti con le altre membrane in base alla quantità di catalizzatore impiegato.

5.2.3 Risultati della membrana PAN-TiO₂ P25-GO “in massa”

Si riportano ora i risultati inerenti alla foto-degradazione della formaldeide con l'impiego del sistema catalitico a base di TiO₂ P25 e grafene ossido, elettrofilati “in massa” insieme al PAN. In figura 5.8 è visibile il profilo della quantità di inquinante residuo durante le 4 ore di reazione.



Figura 5.8 Andamento nel tempo della percentuale di formaldeide residua per la membrana PAN-TiO₂ P25-GO elettrofilata "in massa".

La figura evidenzia una maggiore velocità nel processo di degradazione rispetto al caso precedente, in cui la membrana è priva di grafene ossido. La conversione raggiunta al termine del processo si aggira sempre attorno all'80%, partendo questa volta da una concentrazione pari a 90 ppm. L'ampia superficie specifica messa a disposizione dal grafene ossido consente sicuramente di aumentare il contatto tra il biossido di titanio e la formaldeide, perciò la maggiore velocità di degradazione è con ogni probabilità conseguenza di questo fattore.

5.2.4 Risultati della membrana PAN-TiO₂ P25-G_{funz} "in massa"

In questo caso la membrana di cui si vanno a considerare i risultati è costituita, dal punto di vista catalitico, da biossido di titanio e grafene funzionalizzato. In figura 5.9 si riporta l'andamento dell'abbattimento percentuale della formaldeide in funzione del tempo di reazione.

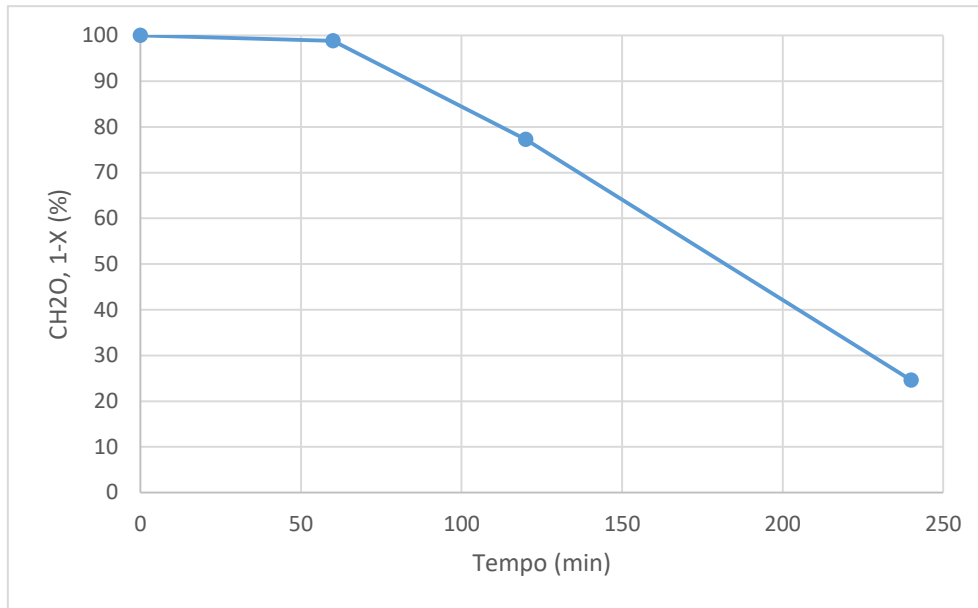


Figura 5.9 Andamento nel tempo della percentuale di formaldeide residua per la membrana PAN-TiO₂ P25-G_{funz} elettrofilata “in massa”.

Dopo un tempo di reazione di 4 ore si ottiene un valore di conversione pari a circa il 75 %, partendo da una concentrazione di 94 ppm. In questo caso il grafene funzionalizzato oltre ad aumentare la superficie specifica a disposizione del TiO₂, grazie alle sue proprietà elettriche è in grado di incrementare ulteriormente l’attività fotocatalitica della membrana. L’abbattimento finale ottenuto risulta però essere molto simile (leggermente inferiore) a quello ottenuto con le altre due membrane elettrofilate con la stessa tecnica e contenenti sempre TiO₂ P25 come catalizzatore (paragrafi 5.2.3 e 5.2.4). Per questo motivo, per effettuare un confronto attendibile, sarà necessario andare ad analizzare l’abbattimento tenendo conto anche della massa di catalizzatore all’interno delle membrane.

5.2.5 Risultati della membrana PAN-TiO₂ P5 “in massa”

Nel paragrafo seguente vengono illustrati i risultati della degradazione della formaldeide con l’uso del biossido di titanio P5 come catalizzatore, elettrofilato “in massa” assieme al PAN. In figura 5.10 si può seguire l’andamento della reazione di degradazione dell’inquinante in funzione del tempo per una durata totale del processo pari a 4 ore.

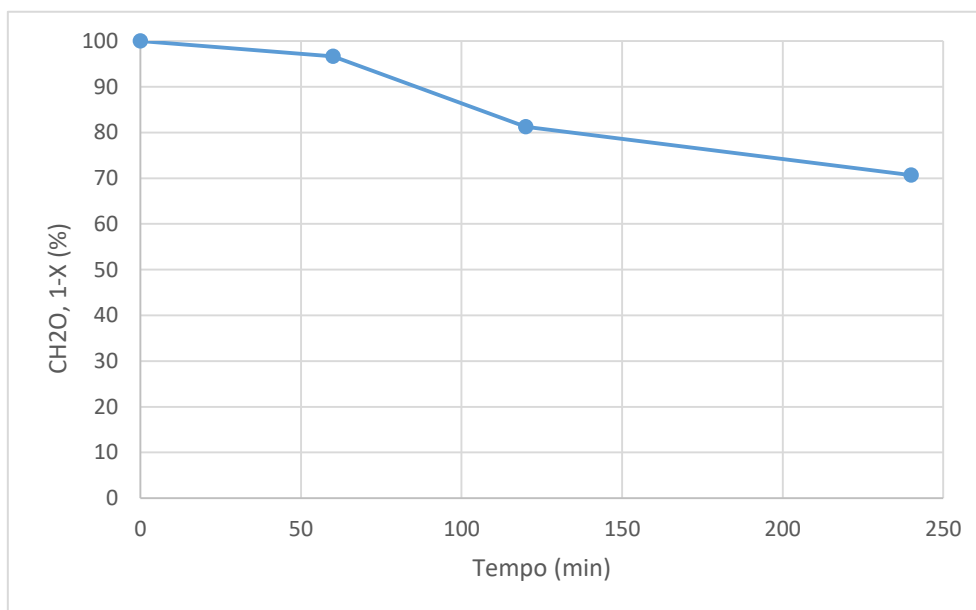


Figura 5.10 Andamento nel tempo della percentuale di formaldeide residua per la membrana PAN-TiO₂ P5 elettrofilata “in massa”.

In questo caso fattore importante a favore della fotocatalisi è rappresentato dalle dimensioni delle particelle di TiO₂, che essendo inferiori rispetto a quelle del TiO₂ P25, portano a un incremento della superficie specifica del catalizzatore.

Rispetto ai casi visti in precedenza, la membrana risulta essere meno efficace dal punto di vista dell’abbattimento, raggiungendo un valore di conversione inferiore al 50% (a partire da una concentrazione di 92 ppm). Si deve però considerare il fatto che la tipologia di catalizzatore è differente e che questo viene impiegato in quantità inferiore (rapporto polimero/catalizzatore pari a 50:50) rispetto alle membrane elettrofilate in massa contenenti il TiO₂ P25 (rapporto polimero/catalizzatore pari a 30:70). Si dovranno dunque analizzare i risultati normalizzati sulla quantità di catalizzatore per ottenere un confronto equo tra le varie membrane.

5.2.6 Risultati della membrana PAN-TiO₂ P25 spray

La membrana analizzata in questo caso contiene come catalizzatore il biossido di titanio P25, depositato sulla membrana polimerica in PAN tramite *electrospraying*. I risultati delle analisi effettuate sulla degradazione fotocatalitica attraverso l’uso di questa membrana sono rappresentati in figura 5.11.

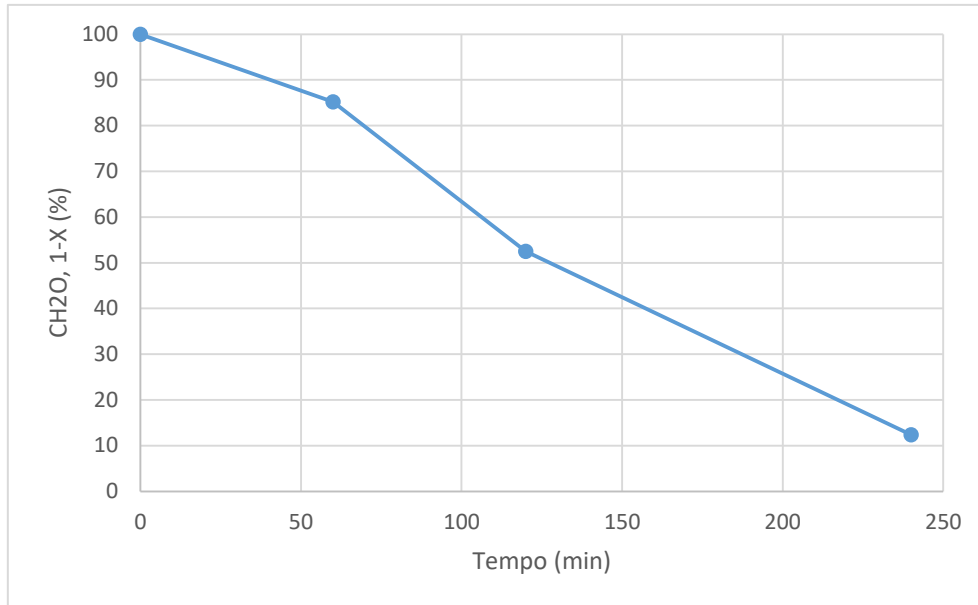


Figura 5.11 Andamento nel tempo della percentuale di formaldeide residua per la membrana PAN-TiO₂ P25 realizzata tramite *electrospraying*.

L'abbattimento ottenuto da questa prova è quello più elevato tra tutte le prove sostenute: si raggiunge infatti una conversione di formaldeide pari a quasi il 90%, partendo da una concentrazione iniziale pari a 85 ppm. La caratteristica principale della membrana in questione è il fatto che durante la prova il catalizzatore sia completamente esposto alla radiazione UV, essendo depositato sopra le fibre di poliacrilonitrile. Al contrario, gran parte del TiO₂ impiegato nelle membrane elettrofilate "in massa" si trova all'interno della fibra, senza venire così sfruttato per la reazione di fotocatalisi.

5.2.7 Risultati della membrana PAN-TiO₂ P5 spray

L'ultima membrana su cui si sono effettuati i test è caratterizzata dalla presenza di TiO₂ P5 come catalizzatore, anche in questo caso depositato sulle fibre di PAN tramite processo di *electrospraying*. La percentuale di abbattimento raggiunta nel corso della reazione viene illustrata in figura 5.12

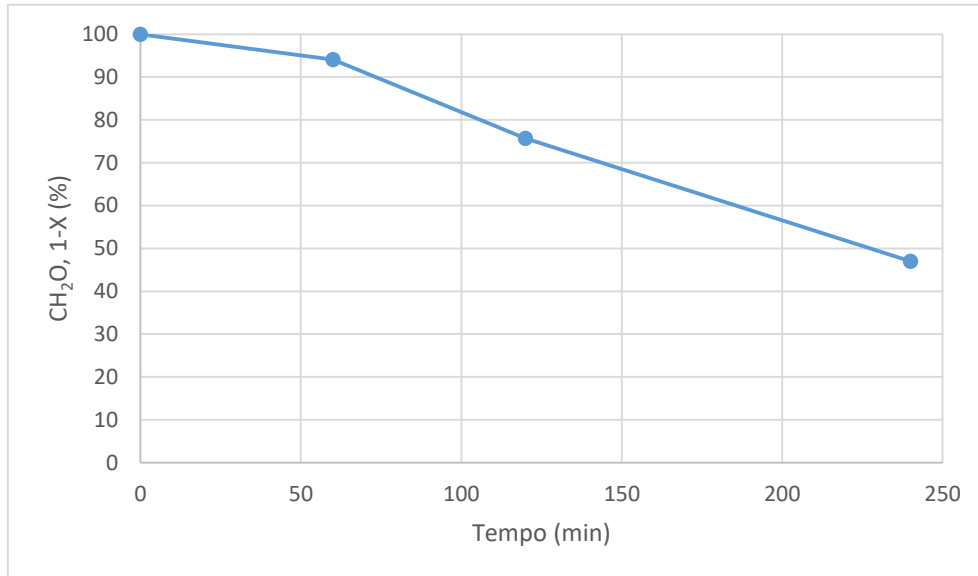


Figura 5.12 Andamento nel tempo della percentuale di formaldeide residua per la membrana PAN-TiO₂ P5 realizzata tramite *electrospraying*.

Si raggiunge in questo caso una conversione di poco superiore al 50% (con una concentrazione iniziale di 91 ppm), simile a quella ottenuta con la membrana contenente sempre il TiO₂ P5 come catalizzatore, ma elettrofilata in massa. Una grossa differenza tra le due membrane risiede nella quantità di catalizzatore al loro interno, sicuramente molto inferiore nel caso della membrana realizzata tramite *spraying*, che mostra perciò una maggiore efficienza. I confronti in base alle quantità di catalizzatore verranno comunque affrontate più approfonditamente nel paragrafo seguente.

5.3 Confronto dei risultati ottenuti

A seguire vengono confrontati i risultati ottenuti dalla degradazione fotocatalitica con i diversi tipi di membrane. Nello specifico si è stabilito un metro di comparazione basato sulla normalizzazione della quantità di formaldeide reagita (in ppm) sulla massa di catalizzatore di ciascuna membrana (in grammi). Si sono eseguiti confronti sia in base alla tecnica di *electrospinning* utilizzata (*electrospinning* “in massa” o *electrospraying*), sia in base al tipo di catalizzatore utilizzato (TiO₂ P25, TiO₂ P25 contenente grafene ossido e grafene funzionalizzato, TiO₂ P5).

Il primo confronto analizzato è quello tra tutte le membrane elettrofilate “in massa”, ossia aventi le nanofibre per la maggior parte (o per metà, nel caso della membrana contenente il TiO₂ P5) costituite da catalizzatore, presente nella soluzione di *electrospinning* insieme al polimero di supporto. In figura 5.13 viene rappresentato il confronto delle quantità di formaldeide reagite su grammo di catalizzatore per quanto riguarda le membrane contenenti TiO₂ P25 e TiO₂ P5.

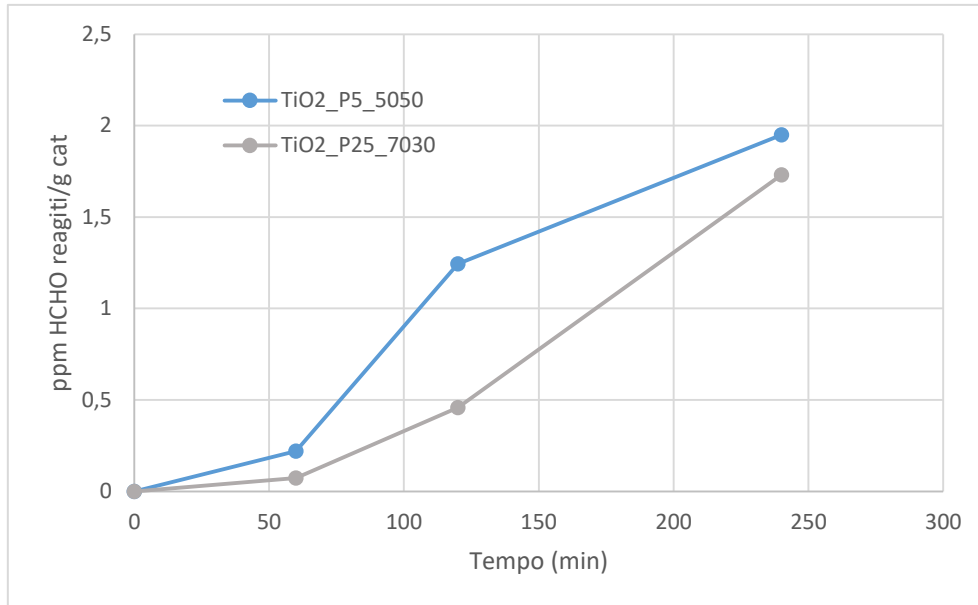


Figura 5.13 Confronto dei ppm di formaldeide reagiti per grammo di catalizzatore tra le membrane elettrofilate “in massa” contenenti TiO_2 P25 (linea grigia) e TiO_2 P5 (linea azzurra).

Dai risultati ottenuti, l’abbattimento tramite la membrana di TiO_2 P5 sembra essere leggermente più efficiente in termini di ppm di formaldeide convertiti e in termini di tempi di reazione; in ogni caso, al termine del processo, i due sistemi arrivano ad una percentuale di abbattimento simile.

Nella membrana di TiO_2 P25 si ha che l’effetto fotocatalitico è dato principalmente dall’elevata percentuale di anatasio (una delle fasi cristalline del TiO_2 , maggiormente attiva fotocataliticamente rispetto al rutilo) presente in questa tipologia di titania.

Nella membrana contenente invece il TiO_2 P5, l’azione catalitica è conseguenza della maggiore superficie specifica data dalle dimensioni inferiori delle particelle che, sebbene risultino amorfe dai risultati delle analisi XRD e Raman (vedi paragrafo § 4.2), presentano una certa attività fotocatalitica poiché cristallizzate parzialmente dall’azione della lampada UV, come testimoniato da recenti studi (Zywitzki D. *et al.*, 2017 e Krylova G. *et al.*, 2015).

In entrambi i casi comunque, la quantità di formaldeide convertita per unità di massa risulta essere la più bassa tra tutte le membrane confrontate, soprattutto per il fatto che gran parte del catalizzatore presente nella membrana è situato nella parte interna delle fibre, non essendo quindi attivato dalla radiazione UV.

La figura 5.14 mostra ora il confronto tra le membrane catalitiche contenenti lo stesso tipo di TiO_2 (P25), disposta però in maniera differente per l’effetto dell’aggiunta in un caso di grafene ossido, e nell’altro di grafene funzionalizzato.

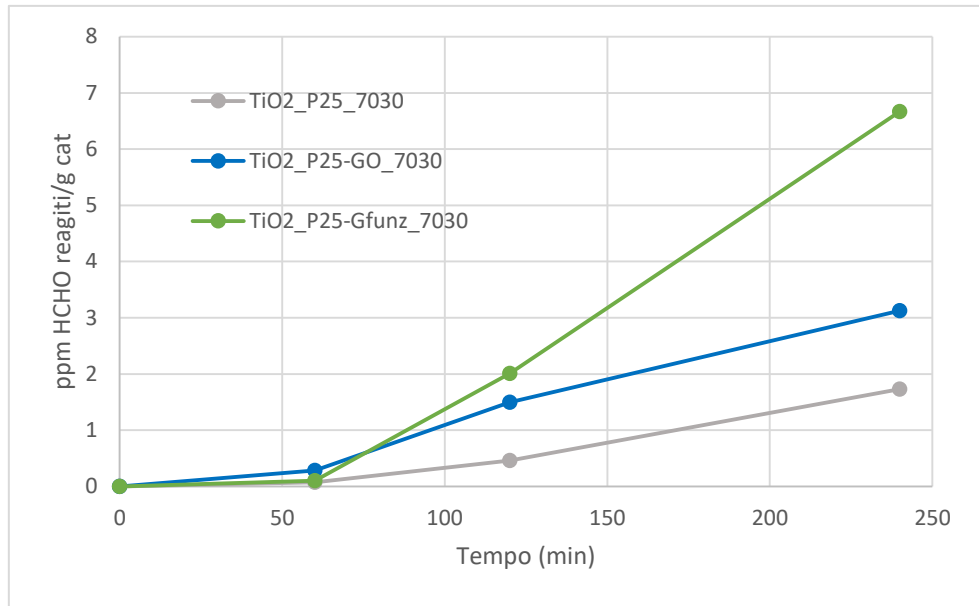


Figura 5.14 Confronto dei ppm di formaldeide reagiti per grammo di catalizzatore tra le membrane elettrofilate “in massa” con i seguenti sistemi catalitici: TiO_2 P25 (linea grigia), TiO_2 P25-GO (linea blu), TiO_2 P25-G_{funz} (linea verde).

La figura evidenzia come, durante la prima ora del processo, la quantità di ppm reagiti sia molto bassa e paragonabile in tutti e tre i casi differenti: ciò è dovuto probabilmente al fatto che il biossido di titanio necessita di un certo tempo di esposizione ai raggi UV per attivarsi fotocataliticamente. Dal secondo prelievo, dopo due ore dall'accensione della lampada UV, si nota già una discreta differenza nei ppm reagiti tra le varie membrane, differenza che diventa evidente al termine del processo.

Il caso della membrana di solo biossido di titanio si è discusso in precedenza, constatando un'attività catalitica che, normalizzata sulla massa di catalizzatore, risulta essere mediocre a causa delle gran quantità di catalizzatore non attivato.

Per quanto riguarda i casi delle due membrane contenenti rispettivamente il grafene ossido (linea blu nel grafico) e il grafene funzionalizzato (linea verde nel grafico), si nota un buon miglioramento in termini di abbattimento per unità di massa.

Il grafene ossido infatti, grazie all'elevata superficie specifica messa a disposizione del TiO_2 , consente una maggiore superficie di contatto con l'inquinante, favorendo un processo di degradazione più veloce (in termini di tempi di abbattimento, a parità di ppm reagite) e efficace (in termini di ppm reagiti allo stesso tempo *i*).

Il caso della membrana contenente il grafene funzionalizzato è quello, tra le membrane elettrofilate “in massa”, a dare i risultati migliori. L'alta percentuale di abbattimento ottenuta è dovuta sia alla morfologia delle fibre, che alle proprietà conduttive intrinseche del grafene. Per quanto riguarda la morfologia infatti, dalle immagini al TEM si nota come i “foglietti” di grafene siano presenti in modo omogeneo nella maggior parte delle fibre, disponendosi anche

e soprattutto nello strato esterno (vedi immagine 4.11), così da garantire un'elevata superficie specifica sulle pareti delle strutture fibrose a disposizione della titania.

A differenza del grafene funzionalizzato, il grafene ossido si dispone invece in maniera meno omogenea nelle fibre, essendo inoltre situato in molti casi anche nella parte interna della fibra (figura 4.8), dove la titania non è attiva per la fotocatalisi. Perciò il grafene funzionalizzato fornisce un risultato migliore rispetto al grafene ossido.

Un ulteriore fattore che potenzialmente porta a un aumento dell'attività fotocatalitica nel caso del grafene funzionalizzato è dato dalle sue elevate proprietà conduttive, che favoriscono il trasferimento degli elettroni provenienti dal biossido di titanio e fanno sì che possano avvenire le reazioni di foto-ossidazione.

Per quanto concerne le membrane in cui il catalizzatore viene depositato tramite spray, si effettua un confronto tra le due tipologie realizzate, una contenente TiO_2 P25 e l'altra contenente TiO_2 P5. In figura 5.15 sono visibili i due andamenti della quantità di inquinante reagita per unità di massa di catalizzatore nel tempo.

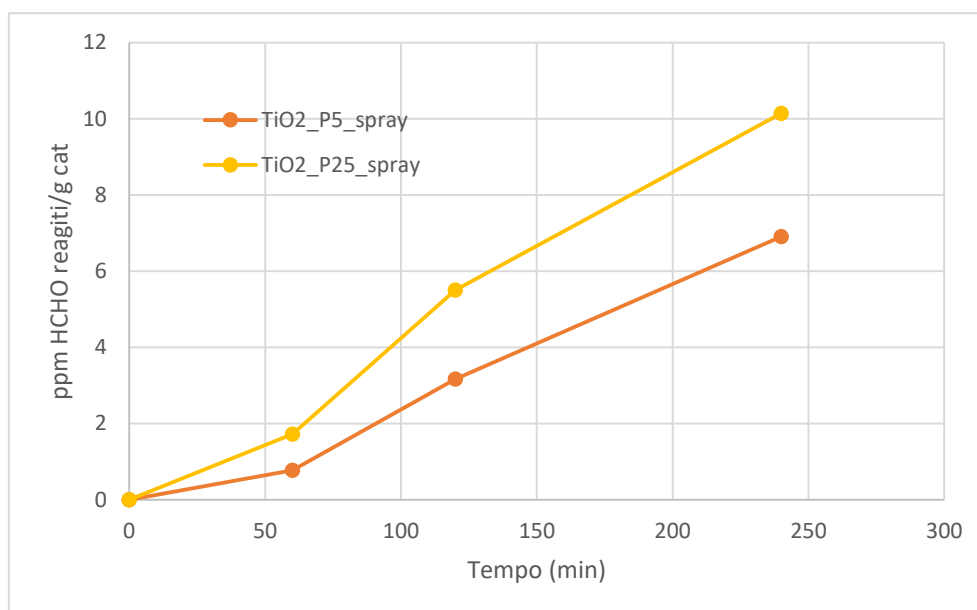


Figura 5.15 Confronto dei ppm di formaldeide reagiti per grammo di catalizzatore tra le membrane realizzate tramite electro spraying.

In generale la geometria delle membrane ottenuta con il processo di spray dà ottimi risultati dal punto di vista dell'abbattimento; questo è dovuto al fatto che tutta la massa di catalizzatore impiegato, seppur inferiore alla massa presente nelle membrane elettrofilate "in massa", è depositata sopra la membrana di supporto, sulla parete delle fibre.

Dal grafico emerge che, al netto della quantità di catalizzatore presente nelle membrane, il biossido di titanio P25 (linea gialla nel grafico) ha un maggiore effetto sulla degradazione della formaldeide rispetto al TiO_2 P5. Ciò significa che l'effetto dell'elevata presenza di anatasio nel TiO_2 P25, responsabile dell'attività fotocatalitica del composto, è maggiore rispetto all'effetto

dato dall'incremento della superficie specifica, unito ad una discreta attività catalitica, del TiO_2 P5 amorfo.

In figura 5.16 infine, è mostrato il confronto sulle quantità di inquinante reagite per grammo di catalizzatore tra tutte le membrane utilizzate per i test di fotocatalisi.

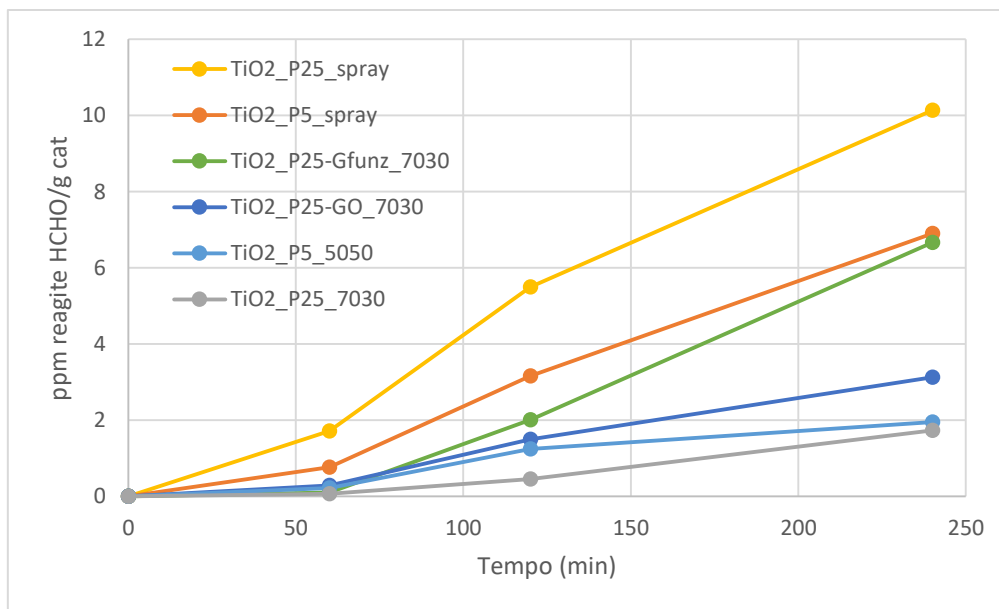


Figura 5.16 Confronto dei ppm di formaldeide reagiti per grammo di catalizzatore tra tutte le membrane impiegate nei test.

Tra tutte le membrane, le performance migliori in termini di abbattimento per grammo di catalizzatore sono ottenute con quelle aventi una geometria di tipo spray. Il fatto di avere una disposizione omogenea di catalizzatore su tutta la superficie esterna delle fibre, completamente esposto alla radiazione UV, risulta essere un fattore determinante.

È interessante notare, come fatto in precedenza, l'ottima percentuale di abbattimento (per unità di massa di catalizzatore) del biossido di titanio P5, che pur essendo caratterizzato da una struttura quasi completamente amorfa, dimostra di avere un'attività catalitica rilevante. Per questo infatti l'abbattimento percentuale ottenuto con la membrana contenente il TiO_2 P5 depositato tramite spray è secondo solo a quello ottenuto dall'altra membrana con geometria di tipo "spray", contenente il TiO_2 P25.

Le membrane elettrofilate invece "in massa" non raggiungono un abbattimento per grammo di catalizzatore altrettanto spinto: ciò indica che, utilizzando questa tecnica di elettrofilatura, il TiO_2 tende a disporsi maggiormente all'interno della fibra, risultando poco efficace dal punto di vista fotocatalitico. Solo l'aggiunta di co-catalizzatori quali il grafene ossido e il grafene funzionalizzato è in grado di migliorarne l'attività catalitica modificando la morfologia delle fibre e apportando una maggiore conducibilità elettronica.

5.4 Test di sensing del DNT

I test di *sensing* del DNT si sono eseguiti nel Laboratorio di Materiali nanostrutturati del Prof. Alessandro Martucci, nel dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università degli studi di Padova.

L'obiettivo dei test è quello di individuare la presenza in ambiente gassoso di un esplosivo, il DNT, e per far ciò si impiegano delle strutture a base di MEH-PPV, polimero fotoluminescente sensibile alla presenza del composto esplosivo in esame. Quello che avviene dal punto di vista pratico è una diminuzione istantanea dell'intensità di emissione del MEH-PPV sotto radiazione UV al momento del contatto con un flusso gassoso contenente una piccola quantità di DNT.

L'obiettivo che ha coinvolto anche il presente lavoro di tesi riguarda la realizzazione di una struttura contenente MEH-PPV in grado di massimizzare l'intensità del segnale in emissione sotto luce UV, così da facilitare la rilevazione del composto esplosivo.

5.4.1 Set-up di processo e svolgimento del test

Il setup utilizzato per eseguire i test di sensing è raffigurato in figura 5.17 ed è costituito principalmente da una sorgente di raggi UV, dal campione in esame (costituito da una struttura contenente il MEH-PPV avente una superficie di circa 3 cm^2), un filtro per radiazioni inferiori a 450 nm , una sorgente di aria compressa, del DNT solido sotto forma di granuli fissato tra due dischi di lana di vetro, uno spettrofotometro portatile e un computer.

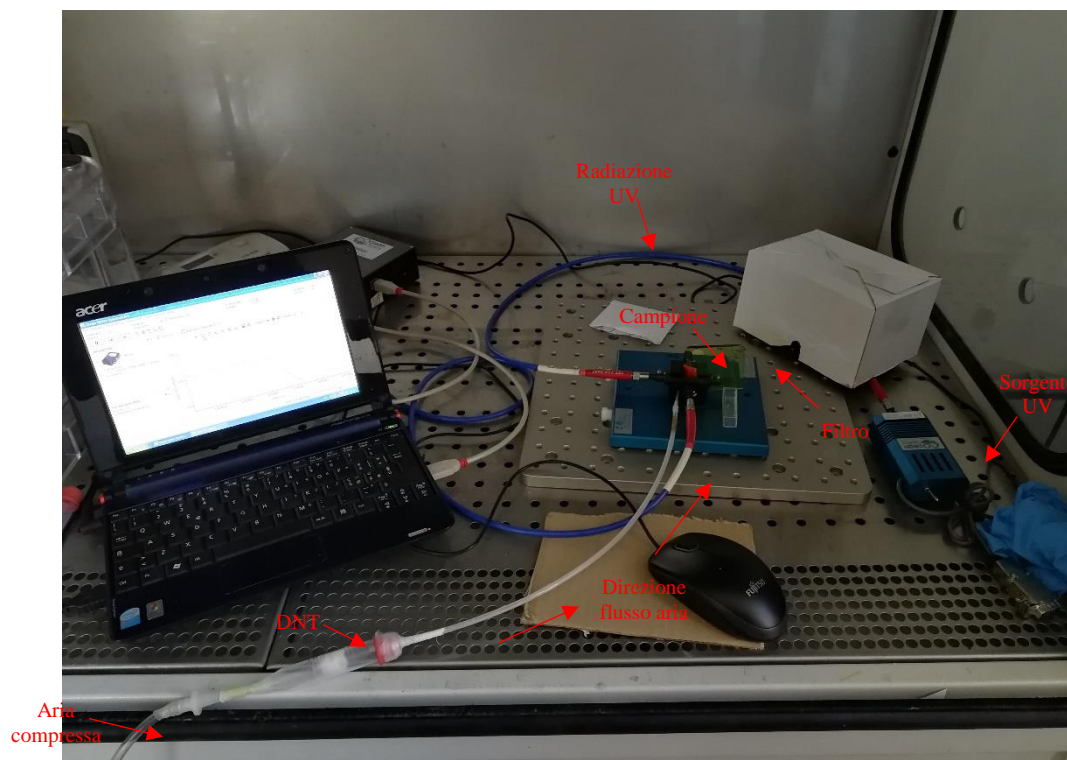


Figura 5.17 Fotografia del set-up utilizzato per svolgere i test di sensing del DNT.

Per effettuare le misure, innanzitutto si fissa il campione sull'apposito sostegno e lo si pone inclinato a 45° rispetto alla radiazione UV incidente. A questo punto si accende la lampada UV e si effettua la misura cosiddetta "statica", ossia la misura dello spettro di emissione del campione senza il flusso d'aria incidente. Si ottiene quindi lo spettro di emissione del campione di MEH-PPV al cosiddetto "tempo zero", che dà un picco di emissione a una lunghezza d'onda massima pari a $\lambda_{\max} = 608$ nm (vedi figura 5.18)

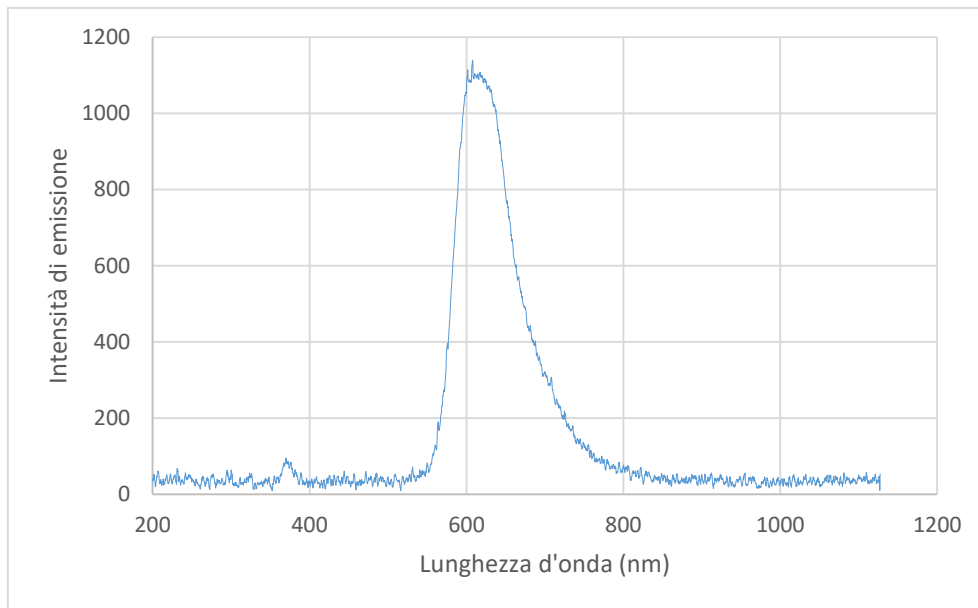


Figura 5.18 Spettro di emissione del campione di MEH-PPV elettrofilato coassialmente su retina metallica, effettuato al "tempo zero".

Fatto ciò, si può procedere a effettuare la misura cosiddetta "dinamica" in cui, fissata la lunghezza d'onda massima trovata in precedenza, si vede come l'intensità di emissione del campione a quella determinata lunghezza d'onda diminuisce nel tempo per effetto del flusso d'aria contaminato con DNT. Per effettuare le analisi sui diversi campioni di MEH-PPV nelle stesse condizioni, si mantiene lo stesso valore di lunghezza d'onda anche nelle analisi con gli altri campioni, sebbene il valore di λ_{\max} possa variare leggermente a seconda del campione.

Per effettuare la misura, si fa iniziare l'acquisizione a una $\lambda = \lambda_{\max}$ senza flusso d'aria per circa 30 secondi, in modo da assicurarsi che l'intensità del segnale sia costante in questo intervallo di tempo.

Al termine di questo tempo, si apre la valvola dell'aria compressa e si inizia a farla fluire all'interno del sistema. L'aria, passando attraverso i granelli di DNT fissati all'interno del tubo da due dischi in lana di vetro, ne rimane contaminata e ne porta con se delle tracce. Non appena il flusso d'aria contaminato entra in contatto con il campione di MEH-PPV, l'intensità di emissione inizia a diminuire e continua a farlo per 3-4 minuti, fino ad assumere un andamento asintotico.

A questo punto si interrompe il flusso d'aria, ponendo fine così all'analisi, e si procede con l'effettuare una seconda misura statica dell'intensità di emissione del campione al termine del processo dinamico. Si va in questo modo a determinare l'entità della diminuzione dell'intensità di emissione del campione di MEH-PPV per effetto del DNT.

Questo procedimento si svolge per tutti i diversi campioni; in seguito si riportano i risultati per quanto riguarda le membrane contenenti MEH-PPV realizzate in questo lavoro di tesi.

5.4.2 Risultati ottenuti dalle membrane elettrofilate di MEH-PPV

La procedura dei test appena descritta è stata applicata anche su alcuni campioni delle membrane contenenti MEH-PPV precedentemente descritte e caratterizzate (paragrafi § 4.4 e § 4.5).

Le tipologie di membrane di MEH-PPV realizzate sono tre, differenti tra loro per la tecnica di *electrospinning* utilizzata: nella prima membrana il MEH-PPV viene elettrofilato "in massa" insieme al PVP, la seconda membrana è caratterizzata dalla presenza di fibre coassiali (MEH-PPV *shell*, PVP *core*), mentre nella terza membrana il polimero viene depositato tramite *electrospraying* su una membrana polimerica di sostegno costituita da PAN.

La membrana elettrofilata "in massa" è stata scartata prima di effettuare i test, poiché l'intensità di emissione prodotta è troppo bassa, essendo gran parte del MEH-PPV presente nella membrana situato all'interno delle nanofibre. È evidente infatti anche la scarsa intensità di colore della membrana in questione (figura 4.22) rispetto alle altre due tipologie di membrane (figura 4.24 e 4.26).

Per quanto riguarda la membrana realizzata tramite *electrospinning* coassiale, si sono esaminati due diversi tipi di campione in base al supporto impiegato: in un caso infatti si sono depositate le fibre su un foglio di alluminio, nell'altro caso si sono depositate su di una retina metallica rigida.

I campioni relativi alla membrana a fibre coassiali su supporto di alluminio e alla membrana realizzata tramite spray si sono dovuti fissare a un supporto di vetro fine in modo da conferire maggiore rigidità al campione, che altrimenti oscillerebbe durante le prove dinamiche al momento del passaggio dell'aria, causando interferenze nei risultati dell'analisi.

Per quanto riguarda i risultati, prima di tutto si vanno ad analizzare gli spettri di emissione ricavati al "tempo zero" dalle misure statiche effettuate sui tre campioni differenti (MEH-PPV coassiale su alluminio, MEH-PPV coassiale su retina, MEH-PPV spray), visibili in figura 5.19.

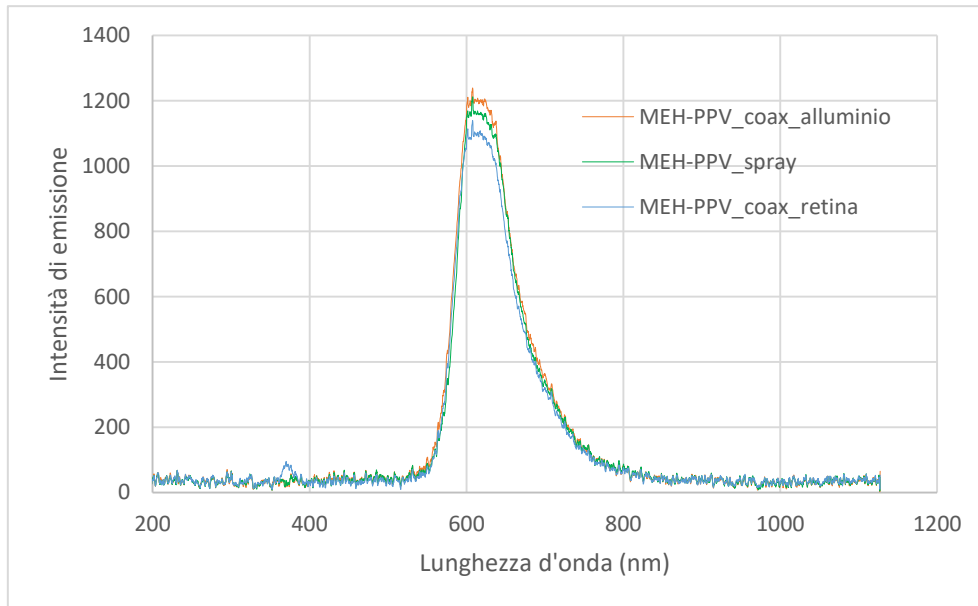


Figura 5.19 Spettro di emissione dei campioni di MEH-PPV elettrofilato coassialmente su retina metallica (linea azzurra), su alluminio (linea arancione) depositato tramite spray su PAN (linea verde), acquisiti al “tempo zero”.

La figura evidenzia il fatto che gli spettri ottenuti con i diversi campioni hanno intensità molto simile, leggermente maggiore nel caso della membrana elettrofilata coassialmente su alluminio e in quello della membrana realizzata tramite spray. Il fatto di un'intensità leggermente inferiore nel caso della membrana coassiale su retina può essere dovuto al supporto stesso, che causa una deposizione delle fibre differenti durante il processo di *electrospinning*.

È interessante il fatto che entrambe le geometrie di membrana (coassiale e spray) diano intensità di emissione di MEH-PPV praticamente analoghe.

Per quanto riguarda la misura dinamica del processo, durante la quale si analizza il calo di emissione del MEH-PPV a un valore costante di $\lambda = 608$ nm dovuto al flusso di aria contenente tracce di DNT, si possono vedere i risultati ottenuti nei tre casi differenti in figura 5.20.

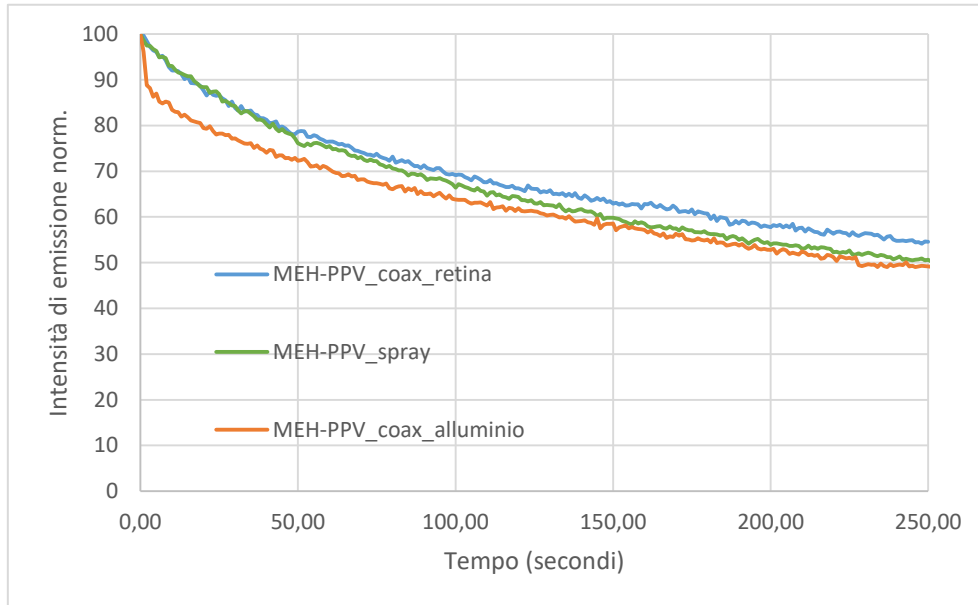


Figura 5.20 Andamento dell'intensità di emissione normalizzata a $\lambda = 608 \text{ nm}$ nel tempo per i campioni di MEH-PPV elettrofilato coassialmente su retina metallica (linea azzurra), su alluminio (linea arancione), e depositato tramite spray su PAN (linea verde). Acquisizione avvenuta durante il flusso d'aria compressa contenente DNT.

Il grafico rappresenta il calo percentuale dell'intensità di emissione dei campioni di MEH-PPV a partire dal momento in cui si inizia a fluxare l'aria contenente il DNT. Non viene rappresentato il tratto iniziale corrispondente ai primi 30 secondi di acquisizione, in cui l'aria non viene fluxata; inoltre l'intensità viene normalizzata dividendo in ciascuno dei tre casi per il valore massimo di intensità (intensità iniziale) e moltiplicando per 100.

In questo caso i risultati mostrano una diminuzione dell'intensità leggermente inferiore nel caso della membrana coassiale elettrofilata su retina rispetto agli altri due casi, che raggiungono una diminuzione di circa il 50% dopo poco più di 4 minuti in cui si fa fluxare il DNT in fase gassosa.

La membrana a fibre coassiali su alluminio mostra inoltre una diminuzione più rapida in fase iniziale, per poi tornare in linea con la diminuzione ottenuta nel caso dello *spray*.

Infine si illustrano gli spettri di emissione dei campioni di MEH-PPV ottenuti al termine del processo di *sensing* (figura 5.21), che rispecchiano le considerazioni fatte in precedenza per gli altri due spettri.

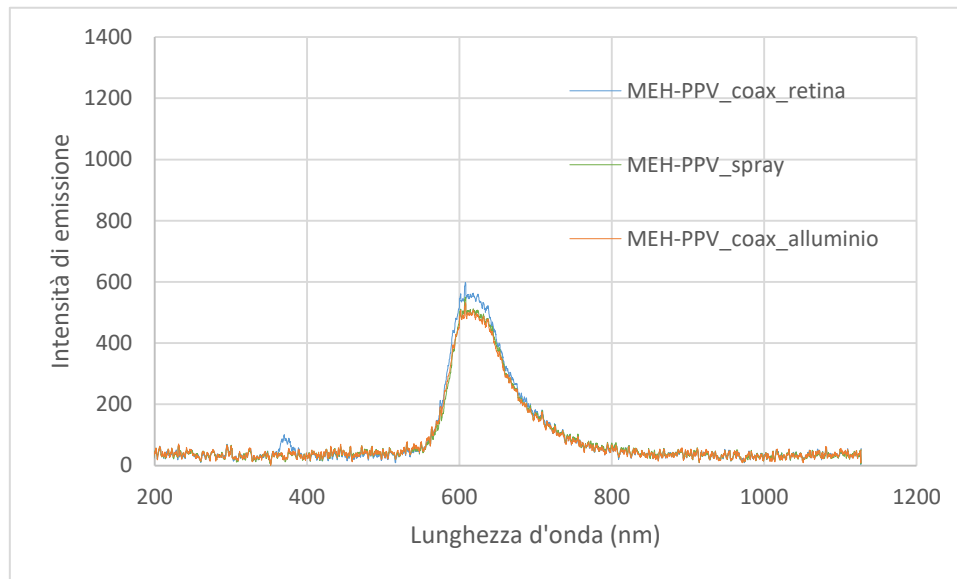


Figura 5.21 Spettro di emissione dei campioni di MEH-PPV elettrofilato coassialmente su retina metallica (linea azzurra), su alluminio (linea arancione) e depositato tramite spray su PAN (linea verde), acquisiti al termine dei test.

Anche in questo grafico emerge il fatto che i risultati migliori si ottengono con le due membrane depositate su alluminio, rispetto a quella elettrofilata coassialmente sulla retina metallica. L'intensità di emissione del campione risulta praticamente dimezzata rispetto a quella iniziale, confermando il fatto che i test di *sensing* sono giunti a buon fine.

Al termine dell'analisi dei risultati dei test effettuati sui diversi campioni, è difficile preferire una geometria di membrana rispetto all'altra, poiché i risultati ottenuti sono ottimi ma molto simili tra loro.

Si è notato inoltre che i risultati ottenuti con dei campioni costituiti da film di MEH-PPV su gel di silice sono analoghi a quelli appena visti per le membrane elettrofilate.

Conclusioni

In questo lavoro di tesi si sono realizzate, caratterizzate e testate diverse strutture nanofibrose principalmente per la degradazione foto-ossidativa della formaldeide e per il *sensing* di un esplosivo, il DNT.

Il processo di degradazione fotocatalitica ha analizzato l'impiego di sei tipologie di membrana differenti a base di biossido di titanio, di diverse dimensioni (5 e 25 nm, P5 e P25, rispettivamente), grafene funzionalizzato e grafene ossido. I parametri su cui si sono basati i vari confronti sono la presenza di un tipo di catalizzatore (TiO_2 P25) rispetto a un altro (TiO_2 P5), che differiscono per dimensioni e cristallinità, la presenza di un eventuale co-catalizzatore (grafene funzionalizzato o grafene ossido) e la geometria delle membrane (in base all'impiego di *electrospinning* "in massa" o *electrospraying*).

I risultati ottenuti hanno mostrato, in generale, che le membrane contenenti come catalizzatore il biossido di titanio P25 hanno raggiunto un abbattimento dell'inquinante di circa l'80%, mentre nel caso del TiO_2 P5 si è raggiunto al massimo un dimezzamento della concentrazione iniziale di formaldeide (pari a 90ppm). D'altra parte, poiché il contenuto di catalizzatore è diverso nelle diverse membrane, è risultato più interessante il confronto in base alla quantità di formaldeide reagita per grammo di catalizzatore all'interno della membrana.

Le membrane PAN- TiO_2 P25 e PAN- TiO_2 P5 elettofilate "in massa" (senza co-catalizzatori) hanno fornito le performance peggiori. Il catalizzatore è in questo caso per la maggior parte collocato internamente alla fibra, senza quindi poter essere attivato cataliticamente dalla luce UV.

Il confronto tra co-catalizzatori ha mostrato che, in presenza di grafene ossido, si ha un miglioramento della performance di abbattimento grazie all'incremento della superficie specifica messa a disposizione del catalizzatore sulla superficie delle fibre. Il grafene funzionalizzato risulta essere ancora più efficace del grafene ossido, incrementando ulteriormente la percentuale di abbattimento per grammo di catalizzatore. Ciò è dovuto al fatto che la disposizione del grafene nelle fibre risulta essere più omogenea rispetto al grafene ossido, che non è presente invece in tutte le fibre. La funzionalizzazione inoltre spinge il grafene a disporsi sulla parte più esterna della fibra, aumentando così la superficie specifica a disposizione del catalizzatore presente sulla parete della fibra, che costituisce quello attivo cataliticamente. Inoltre, le buone proprietà di conducibilità elettrica del grafene, rispetto al grafene ossido, hanno favorito il trasferimento elettronico e quindi la reazione di fotocatalisi in generale.

I risultati migliori in assoluto vengono però ottenuti dalle membrane aventi geometria “*spray*”, ovvero in cui il catalizzatore è depositato sopra le fibre di polimero: la totalità della titania è disposta sulla parete esterna delle fibre, risultando completamente attiva per la fotocatalisi.

In questo caso sia il TiO₂ P25 che il TiO₂ P5 mostrano una certa attività catalitica: il primo possiede una struttura cristallina (per la maggior parte costituita da anatasio), e a questa è dovuta la sua attività fotocatalitica, come già noto nella letteratura. Il secondo, pur quasi completamente amorfo, è comunque cataliticamente attivo. Questo risultato è molto interessante in quanto in letteratura, per molto tempo, si è ritenuto che la titania dovesse essere cristallina per poter avere proprietà catalitiche. Sebbene serviranno ulteriori approfondimenti, in questo lavoro si è dimostrato che anche la titania amorfa viene parzialmente cristallizzata dall'azione dei raggi UV e resa così attiva cataliticamente, in linea con pubblicazioni molto recenti (2017).

Per quel che riguarda le prove di *sensing* eseguite sul DNT, si sono realizzate delle membrane nanostrutturate contenenti il MEH-PPV, polimero fluorescente che perde in intensità di emissione a contatto con il DNT. Le tipologie di membrana testate sono due, una realizzata tramite *electrospraying* e una tramite *electrospinning* coassiale, caratterizzate entrambe dalla presenza del polimero di interesse sulla parte esterna delle fibre. In entrambi i casi, in presenza di un flusso contenente DNT, si misura un improvviso calo dell'intensità di emissione data dal polimero fluorescente. Il calo di intensità misurato per entrambi i campioni testati è di circa il 50% rispetto all'intensità iniziale mostrandosi quindi ugualmente attive nel *sensing* del DNT.

Sviluppi futuri per quanto concerne la fotocatalisi potrebbero riguardare:

- lo studio in dettaglio dell'attività fotocatalitica del TiO₂ amorfo, fino a pochi anni fa considerato inattivo cataliticamente;
- lo studio dell'attività fotocatalitica del biossido di titanio sotto la radiazione UV-visibile
- lo sviluppo di un sistema di abbattimento in continuo, con l'obiettivo di valutarne l'impiego per la realizzazione di dispositivi progettabili a livello industriale.

Nomenclatura

AOP = Processi di Ossidazione Avanzata

CB = banda di conduzione

CWA = Chemical Warfare Agents

d.d.p. = differenza di potenziale

DNT = 2,4-Dinitrotoluene

g = grammi

G_{funz} = Grafene funzionalizzato

GO = Grafene ossido

MEH-PPV = Poli[2-metossi-5-(2-etilesilossil)-1,4-fenilenvinilene

mol = moli

nm = nanometri

P25 = Biossido di titanio con diametro medio delle particelle pari a 25 nm

P5 = Biossido di titanio con diametro medio delle particelle pari a 5 nm

PAN = Poliacrilonitrile

PFBHA-HCl = Pentafluorobenzilidrossilammina idroclorurata

PM = Peso Molecolare

ppm = parti per milione

PVP = Polivinilpirrolidone

SC = Semiconduttore

SEM = Microscopio Elettronico a Scansione

T_{eb} = Temperatura di ebollizione

TEM = Microscopio Elettronico per Trasmissione

TGA = Analisi Termogravimetrica

TIC = Specie chimiche Tossiche Industriali

TIM = Materiali Tossici Industriali

VB = Banda di valenza

VOC = Composti Organici Volatili

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.
- Antonello, A., Brusatin, G., Guglielmi, M., Bello, V., Mattei, G., Zacco, G., Martucci, A. (2010). Nanocomposites of titania and hybrid matrix with high refractive index, *Journal of Nanoparticle Research*, **13**, 1697-1708.
- Bennet, M. (2003). TICs TIMs and Terrorists, *Today's Chemist at Work*, *American Chemical Society*, 21-25.
- Carp, O., Huisman, C.L., Reller, A (2004). Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, **32**, 33-177.
- Chuangchote, S., Takashi, S., Yoshikawa, S. (2009). Electrospinning of Poly(vinyl pyrrolidone): Effects of Solvents on Electrospinnability for the Fabrication of Poly(p-phenylene vinylene) and TiO₂ Nanofibers, *Journal of Applied Polymer Science*, **114**, 2777–2791.
- Folli, M. (2012). Progettazione e Sviluppo di Nuove Membrane Nanostrutturate per Applicazioni Ambientali. *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica*, DPCI, Università di Padova.
- Hardcastle, F.D. (2011). Raman Spectroscopy of Titania (TiO₂) Nanotubular Water-Splitting Catalysts, *Journal of the Arkansas Academy of Science*, **65**, 43-48.
- Hashimoto, K., Irie, H., Fujishima, A. (2005). TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese Journal of Applied Physics*, **44** (12), 8269-8285.
- Hinshaw, J.V. (2002), Non-linear Calibration, *GC Connections, LC-GC Europe*, **15(7)**, 406–409.
- Kajitvichyanukul, P., Lu, M.C., Liao, C.H., Wirojanagud, W., Koottatep, T. (2006). Degradation and detoxification of formaline wastewater by advanced oxidation processes, *Journal of Hazardous Materials*, **135(1-3)**, 337-343.

Krylova, G., Na, C. (2015). Photoinduced Crystallization and Activation of Amorphous Titanium Dioxide, *The Journal of Physical Chemistry*, **119**, 12400-12407.

Lauria, A. (2016). Valutazione delle Performance di Membrane Nanostrutturate a base di Grafene/Argento per la Foto-ossidazione del Metanolo, *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali*, DII, Università di Padova.

Litter, M.I. (1999). Review. Heterogeneous Photocatalysis. Transition Metal Ions in Photocatalytic Systems, *Applied Catalysis B: Environmental*, **23**, 89-114.

Munch, J.W., Munch, D.J., Winslow, S.D., Wendelken, S.C., Pepich, B.V. (1998). Method 556-Determination Of Carbonyl Compounds In Drinking Water By Pentafluorobenzylhydroxylamine Derivatization And Capillary Gas Chromatography And Electron Capture Detection, *U. S. Environmental Protection Agency*, 1-38.

Orata, F. (2012). Derivatization Reactions and Reagents for Gas Chromatography Analysis, *Advanced Gas Chromatography – Progress in Agricultural, Biomedical and Industrial Applications*, **5**, 83-108.

Pinto M. (2011). Studio dell'attività foto catalitica di membrane ottenute mediante tecnologie Elettroidrodinamiche. *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.

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.

Yang D., Renzun Z. (2015), Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Current Pollution Report, Springer*, **1**, 167-176.

Yang, J., Li, D., Zhang, Z., Li, Q., Wang, H. (2000). A study of the photocatalytic oxidation of formaldehyde on Pt/Fe₂O₃/TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **137**, 197-202.

Zhou, R., Chen, W., Jiang, X., Wang, S., Gong, Q. (2010). Enhanced exciton migration in electrospun poly[2-methoxy-5-(4-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]/poly(vinyl pyrrolidone) nanofibers, *Applied Physics Letters*, **96**, 1333309 1-3.

Zywitzki, D, Jing, H., Tuys, H., Chan, C.K. (2017). High surface area, amorphous titania with reactive Ti³⁺ through a photo-assisted synthesis method for photocatalytic H₂ generation, *Journal of Material Chemistry A*, **5**, 10957-10967.

Siti Web

<https://blog-en.condorchem.com/aerobic-reactors-for-biological-wastewater-treatment/>