

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**

**VALUTAZIONE DELLE PERFORMANCE DI MEMBRANE
NANOSTRUTTURATE A BASE DI GRAFENE/ARGENTO PER LA
FOTO-OSSIDAZIONE DEL METANOLO**

Relatore: Prof. Michele Modesti
Correlatori: Ing. Carlo Boaretti
Ing. Martina Roso

Laureanda: ANNAMARIA LAURIA

ANNO ACCADEMICO 2015 – 2016

*Alla mia famiglia,
fonte inesauribile di forza*

Riassunto

In questo lavoro di tesi è stato approfondito lo studio di sistemi catalitici su membrane polimeriche nanostrutturate a base di biossido di titanio, grafene e grafene ossido. Parallelamente è stato introdotto un nuovo catalizzatore, il carbonato d'argento, valutandone l'efficacia nell'ambito della degradazione foto-ossidativa del metanolo. I test di abbattimento dell'inquinante sono stati realizzati in un apposito reattore impiegando una sorgente ultravioletta. In questo modo sono state testate sette tipologie di membrane, variando il sistema catalitico e le relative quantità. Sono stati inoltre avviati dei test per la valutazione dell'abbattimento del metanolo, impiegando una lampada che emette nella regione visibile (led) per l'attivazione fotocatalitica delle membrane.

La prima parte dello studio è stata dedicata alla realizzazione dei nanocompositi di interesse, seguita da una fase di caratterizzazione dei suddetti sistemi catalitici mediante diverse tecniche analitiche (XRD, spettroscopia UV-visibile, TEM). Successivamente si è passati alla realizzazione delle membrane mediante elettrofilatura (*electrospinning*) e ad una ottimizzazione dei parametri che ne regolano il processo produttivo; le membrane sono state successivamente caratterizzate mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) e a trasmissione (TEM), e tramite analisi termogravimetrica (TGA).

L'attività fotocatalitica delle membrane è stata testata in fase gas, in discontinuo e in più giorni consecutivi. I risultati così raccolti sono stati elaborati in modo da mettere a confronto le prestazioni dei diversi tipi di catalizzatori.

Indice

INTRODUZIONE	1
CAPITOLO 1 - Inquinamento indoor e fotocatalisi	3
1.1 Inquinamento indoor	3
1.2 Composti organici volatili.....	5
1.2.1 Metanolo.....	7
1.3 Tecniche per la rimozione dei VOCs	8
1.3.1 Incenerimento.....	8
1.3.2 Adsorbimento	9
1.3.3 Condensazione.....	10
1.3.4 Biofiltrazione.....	10
1.3.5 Fotocatalisi eterogenea	11
1.4 Principi base della fotocatalisi eterogenea	12
1.4.1 Ossidazione fotocatalitica.....	13
1.4.2 Degradazione foto catalitica del TiO ₂	15
1.5 Fotocatalisi del metanolo su TiO ₂	18
1.6 Il Carbonato d'Argento	19
CAPITOLO 2 - Nanofibre ed electrospinning.....	21
2.1 Le nanofibre	21
2.1.1 Tecniche di produzione	21
2.2 L'electrospinning	23
2.2.1 Descrizione del processo di electrospinning	24
2.2.2 Meccanismo di formazione delle nanofibre	26
2.2.3 Parametri	30
2.2.4 Modelli teorici	36
2.2.5 Possibili strutture delle nanofibre.....	39
2.2.6 Applicazioni	40
2.3 L'electrospraying	42
CAPITOLO 3 - Materiali e metodi.....	45
3.1 Materiali	45
3.1.1 Polimero	45

3.1.2 Solventi.....	45
3.1.3 Catalizzatore.....	46
3.1.4 Agenti disperdenti	47
3.1.5 Miscela per i test di degradazione fotocatalitica	48
3.2 Strumenti	48
3.2.1 Sonicatore.....	48
3.2.2 Apparecchiatura per l'electrospinning	49
3.3 Metodi di caratterizzazione ed analisi e strumenti di misura	50
3.3.1 Microscopio Elettronico a Scansione (SEM)	50
3.3.2 Microscopio Elettronico a Trasmissione (TEM)	55
3.3.3 Analisi Termogravimetrica (TGA).....	56
3.3.4 Gascromatografo con Spettrometro di Massa (GC-MS)	57
3.3.5 Diffrazione dei raggi X (XRD)	62
3.3.6 Spettroscopia UV-Visibile in riflettanza diffusa	63
3.3.7 Analisi Fotometrica	64
CAPITOLO 4 - Preparazione e caratterizzazione delle membrane.....	65
4.1 Preparazione dei nanocompositi.....	65
4.1.1 Grafene/TiO ₂	65
4.1.2 Grafene Ossido/TiO ₂	66
4.1.3 rGO/TiO ₂	66
4.1.4 Ag ₂ CO ₃	67
4.1.5 Ag ₂ CO ₃ /TiO ₂	67
4.1.6 Grafene Ossido/Ag ₂ CO ₃	67
4.1.7 Grafene Ossido/Ag ₂ CO ₃ TiO ₂	67
4.1.8 Grafene/Ag ₂ CO ₃ /TiO ₂	68
4.2 Caratterizzazione dei nanocompositi	68
4.2.1 Analisi di Spettroscopia UV-Visibile.....	68
4.2.2 Analisi XRD	72
4.2.3 Analisi al TEM.....	77
4.3 Preparazione delle membrane	81
4.4 Caratterizzazione delle membrane	84
4.4.1 PAN-GO-TiO ₂	84
4.4.2 PAN-TiO ₂	87
4.4.3 PAN-G-TiO ₂	88

4.4.4 PAN-rGO-TiO ₂	91
4.4.5 PAN-Ag ₂ CO ₃	93
4.4.6 PAN-GO-Ag ₂ CO ₃	96
4.4.7 PAN-Ag ₂ CO ₃ -TiO ₂ e PAN-Ag ₂ CO ₃ +TiO ₂	96
4.4.8 PAN-GO-Ag ₂ CO ₃ -TiO ₂	98
CAPITOLO 5 - Degradazione foto-ossidativa del metanolo	101
5.1 Introduzione ai test di attività fotocatalitica	101
5.1.1 Schema di impianto e reattore	101
5.1.2 Analisi al GC-MS	106
5.1.3 Elaborazione dei dati sperimentali	108
5.1.4 Test preliminari	110
5.2 Test di degradazione fotocatalitica con lampada UV.....	110
5.2.1 Risultati delle membrane in PAN-TiO ₂	110
5.2.2 Risultati delle membrane in PAN-G-TiO ₂	112
5.2.3 Risultati delle membrane in PAN-GO-TiO ₂	116
5.2.4 Risultati delle membrane in PAN-rGO-TiO ₂	118
5.2.5 Risultati delle membrane con TiO ₂ e Ag ₂ CO ₃	120
5.3 Confronto dei risultati ottenuti	125
5.4 Effetto del grafene sull'attività catalitica del TiO ₂	131
5.5 Test di degradazione fotocatalitica con lampada UV-Visibile.....	133
CONCLUSIONI	135
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	137

Introduzione

L'evoluzione delle abitudini e delle attività dell'uomo ha determinato, negli ultimi anni, un'attenzione sempre più crescente verso il cosiddetto *inquinamento indoor*, ovvero l'inquinamento caratteristico dei luoghi confinati, quali uffici, abitazioni e mezzi pubblici. E' un dato di fatto che la maggior parte delle persone passa fino all'80% della propria giornata in luoghi chiusi; pare dunque doveroso garantire costantemente aria controllata e pura.

A riguardo, bisogna tener presente una classe di composti chimici costituita dai cosiddetti composti organici volatili (VOCs). Si tratta di sostanze caratterizzate da bassi punti di ebollizione che si trovano comunemente in fase gas ed in piccole quantità nell'aria che si respira. Le tecniche già esistenti per il loro abbattimento sono per lo più rivolte a realtà industriali, e si adattano poco ad applicazioni civili; di conseguenza la necessità di trovare soluzioni più consone a tale problematica ha sviluppato l'interesse verso il campo delle nanotecnologie. Il controllo delle dimensioni su scala nanometrica consente di realizzare dispositivi con un'elevata superficie specifica, a fronte della quale si assiste ad un miglioramento delle performance specifiche. Rientra in tale contesto la produzione di membrane foto-catalitiche nanostrutturate, che si distinguono nell'ambito dell'abbattimento di composti chimici per le loro rilevanti prestazioni.

Inoltre, a seguito della sua scoperta nel 2004, il grafene costituisce un altro tema di rilievo nel panorama scientifico. Questo materiale possiede infatti straordinarie proprietà elettriche, termiche, ottiche e meccaniche, tali da ipotizzare che possa migliorare le caratteristiche di una svariata gamma di materiali, rientrando in diversi campi di applicazione.

Partendo dunque dall'esigenza di trovare soluzioni facilmente applicabili negli ambienti civili per la rimozione di composti organici pericolosi, e usufruendo delle tecnologie più avanzate, nasce l'idea di realizzare e testare diversi sistemi catalitici a base di biossido di titanio, grafene e carbonato d'argento supportati da membrane polimeriche nanostrutturate realizzate mediante *electrospinning*.

Il presente lavoro si suddivide in cinque capitoli:

- Nel Capitolo 1 viene argomentato il problema dell'inquinamento negli ambienti confinati e vengono descritte le principali tecniche atte a ridurlo, concentrandosi in particolar modo sulla fotocatalisi eterogenea;
- Il Capitolo 2 è invece dedicato alla descrizione dei processi impiegati per la produzione delle membrane, mettendo in evidenza quali sono i parametri che, a seconda dei casi, regolano il processo;
- Il Capitolo 3 presenta i materiali utilizzati per produrre le membrane e le tecniche impiegate per condurre di volta in volta le analisi necessarie;

- Il Capitolo 4 descrive la fase di preparazione e caratterizzazione delle membrane;
- Infine nel Capitolo 5 si riportano le modalità con cui vengono svolti gli esperimenti di degradazione foto-ossidativa ed i relativi risultati raccolti, che in un secondo momento sono stati elaborati e confrontati tra loro.

Capitolo 1

Inquinamento *indoor* e fotocatalisi

Questo primo capitolo introduce la problematica dell'inquinamento *indoor* e la presenza ad esso correlata dei composti organici volatili (VOCs) negli ambienti chiusi, facendo riferimento alle principali fonti di contaminazione ed alle conseguenze sulla salute umana. Seguirà poi una descrizione delle più diffuse tecniche impiegate per l'abbattimento dei VOCs focalizzando l'attenzione sulla fotocatalisi eterogenea.

1.1 Inquinamento *indoor*

Con l'espressione "*inquinamento indoor*" si intende il rilascio di contaminanti di tipo chimico e biologico, sottoforma di particelle o di gas, in ambienti chiusi adibiti a dimora, svago, lavoro e trasporto. Si escludono dalla tipologia di ambienti citata, quelli utilizzati a fini industriali, per i quali vige una propria normativa (d.l. del 9 Aprile 2008 n°81) essendo il tipo di contaminazione specifico e legato all'attività svolta.

L'interesse verso questo nuovo tipo di inquinamento è dovuta al fatto che attualmente la maggioranza delle persone trascorre fino all'80% del proprio tempo in luoghi confinati. Di conseguenza risulta fondamentale valutare e garantire la qualità dell'aria in questi spazi. Principalmente le fonti di contaminazione derivano da attività antropiche, dai materiali impiegati per le costruzioni e per gli arredamenti (colle, adesivi, solventi e prodotti per la pulizia) rilasciati direttamente *indoor*. Resta tuttavia considerevole la quantità di inquinanti presente in ambienti chiusi che deriva da sorgenti esterne legate all'inquinamento atmosferico.

L'attenzione verso un determinato inquinante è legata alla sua natura ed alla sua concentrazione. In base alla sorgente di contaminazione si distinguono due tipologie di rilascio: *continuo* (emissioni causate da automobili) o *discontinuo* (emissioni derivanti dall'uso di prodotti per la pulizia o manutenzione, legate quindi al momento d'uso). Per ogni rilascio di inquinante è necessario poi valutare gli effetti sulla salute umana, i quali possono essere a breve o a lungo termine. Sintomi quali irritazione agli occhi, al naso ed alla gola, mal di testa, vertigini e senso di affaticamento, sono esempi di effetti immediati all'esposizione. Questi rientrano nel contesto della cosiddetta *sick building syndrome (SBS)*, terminologia impiegata per indicare il malessere che le persone accusano quando occupano un ambiente chiuso. Questi disturbi sembrano essere connessi al tempo trascorso in un determinato luogo,

e pur non essendo identificati con una specifica patologia, pare che si attenuino appena le persone lasciano il luogo in questione. Le cause imputabili a questa sindrome sono molteplici: dalla diffusione di inquinanti sia esterni che interni, all'insufficiente ventilazione degli ambienti; dalla presenza di batteri, muffe e pollini, a fattori come temperatura e umidità. Le conseguenze sulla salute umana possono manifestarsi, come accennato, anche nel lungo termine: cardiopatie e malattie dell'apparato respiratorio sono da esempio. Nonostante i numerosi studi sull'inquinamento *indoor*, non è ancora chiara la relazione tra la concentrazione di un inquinante, la durata di esposizione ad esso e la nascita di una determinata patologia. Queste valutazioni vengono rese poi ancora più difficoltose dalle differenti e soggettive reazioni che ogni individuo manifesta alla presenza di diversi contaminanti.

La presenza di inquinanti in ambienti confinati può essere effettuata in maniera qualitativa e quantitativa ricorrendo a campionamenti in fase gas ed alla successiva analisi. Una diversa procedura è legata alla ricerca di agenti biologici, per i quali si favorisce lo sviluppo, in uno specifico terreno di coltura, di microorganismi prelevati dagli impianti di condizionamento e di ventilazione.

Dal punto di vista normativo, in Italia non esiste un decreto vero e proprio che regoli il controllo della qualità dell'aria in ambienti chiusi, ma grazie ad un accordo tra il Ministero della Salute, le Regioni e le Province Autonome, sono state emanate delle linee guida per la tutela e la promozione della salute in ambienti confinati (Gazz. Uff. Suppl. Ordin. n. 276 del 27/11/2001). Queste forniscono informazioni fondamentali per la valutazione e la gestione, in termini di sanità pubblica, dei rischi per la salute legati all'inquinamento dell'aria *indoor*, e indicazioni tecniche per condurre azioni di prevenzione e controllo. Ad esempio è utile costruire gli edifici affinché siano compatibili con l'ambiente ed efficienti nell'uso dell'energia, ristrutturarli rendendoli igienicamente sani e sottoporre gli impianti di condizionamento e ventilazione ad una periodica manutenzione. Certamente anche stili di vita sani nonché l'utilizzo di prodotti che comportino rischi minori per l'ambiente e per l'uomo, contribuiscono ad un migliore controllo della qualità dell'aria nei luoghi confinati. Esempi di questo genere sono le campagne e i divieti contro il fumo, l'impiego di detergenti ugualmente efficaci ma meno tossici rispetto a quelli contenenti cloro, ammoniaca e formaldeide, la scelta di colori ad acqua tra gli articoli vernicianti che garantiscono la stessa durata dei prodotti tradizionali a base di solventi organici, e l'uso secondo le norme di sicurezza indicate sulle confezioni di prodotti potenzialmente pericolosi ma di uso comune come antiparassitari, smacchiatori, colle particolari. Infine un'azione elementare ed al tempo stesso fondamentale che si accompagna a tutte le altre sopracitate è quella di garantire un efficace ricambio di aria negli ambienti confinati.

1.2 Composti organici volatili

Una classe di inquinanti ritenuta pericolosa e quindi da tenere in particolare considerazione è quella dei composti organici volatili (*Volatile Organic Compounds, VOCs*). La definizione dell'*EPA (Environmental Protection Agency)* precisa che i *VOCs* sono tutti i composti organici del carbonio che partecipano alle reazioni fotochimiche che si verificano in atmosfera, eccezione fatta per quelli che presentano una bassa reattività. Queste sostanze sono in grado di evaporare in condizioni normali di temperatura e pressione interna. L'*OMS (Organizzazione Mondiale della Sanità)* definisce i *VOCs* come quei composti che hanno un punto di ebollizione tra i 50 e i 260 °C, ad esclusione dei pesticidi. Un composto è infatti tanto più volatile quanto più bassa è la sua temperatura di ebollizione e applicando questo principio l'*OMS* ha effettuato una suddivisione dei composti organici in tre categorie fondamentali riportata nella Tabella 1.1.

Tabella 1.1 Classificazione dei composti organici volatili secondo l'*OMS*

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

Vengono riportate inoltre nella Tabella 1.2, le principali classi di inquinanti organici tipiche dell'inquinamento *indoor* con le fonti di emissioni ad esse associate (Cheng e Brown, 2003).

Tabella 1.2 Composti organici volatili: classi e principali fonti di emissione. 1: Edifici vecchi; 2: Edifici nuovi e restaurati; 3: Scuole; 4: Interni di macchine; 5: Tappeti e moquettes; 6: Pavimenti; 7: Mobilio in legno; 8: Legno massiccio; 9: Vernici; 10: Detergenti; 11: Forni elettrici; 12: Attrezzatura da ufficio

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

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

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

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

Diversi studi hanno dimostrato che la concentrazione dei *VOCs* negli ambienti confinati sia, in alcuni casi, cinque volte superiore rispetto a quella dell'ambiente esterno (A.P. Jones, 1999). Gli effetti sulla salute umana derivanti dall'esposizione ai composti organici volatili sono funzione della durata dell'esposizione e della sua frequenza, dal tipo di inquinante e dalla sua concentrazione. Esposizioni prolungate e con frequenza elevata a *VOCs* come benzene, p-diclorobenzene, cloroformio, metilene cloruro, comportano anche sviluppo di tumori. Risulta dunque di primaria importanza lo studio per l'abbattimento di questa tipologia di composti in ambienti confinati con tecniche innovative ed efficienti.

1.2.1 Metanolo

Il metanolo è un composto organico volatile con peso molecolare di 32.04 g/mol, temperatura di ebollizione di 64.7 °C a pressione atmosferica, e formula strutturale riportata in Figura 1.1. Negli ambienti confinati sono presenti diverse fonti di emissione di metanolo, quali sverniciatori, vernici spray e pitture.

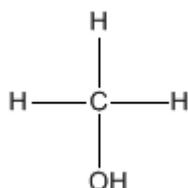


Figura 1.1 Formula di struttura del metanolo

Questo composto (frasi di rischio: R11, R23/24/25 e R39), è tossico per ingestione, per contatto con la pelle e per inalazione. La sua tossicità può essere *acuta* se ci si riferisce agli effetti indotti da una singola dose o di più dosi ravvicinate nel tempo, oppure *cronica* se l'organismo è esposto a piccole dosi ripetute nel tempo, le quali prese singolarmente non comporterebbero alcun danno. Disturbi alla vista che possono portare finanche alla cecità e problemi a livello neurologico come disfunzioni motorie permanenti, sono esempi di sintomi da tossicità acuta. Gli effetti associati ad una tossicità cronica del metanolo si manifestano attraverso emicrania, stordimento e capogiri, insonnia, nausea, disturbi gastrici, congiuntiviti. In questo secondo caso è l'accumulo del composto all'interno dell'organismo a determinare la tossicità. La *CalEPA (California Environmental Protection Agency)* ha indagato gli effetti dell'inalazione di metanolo nello sviluppo dei topi, calcolando una quantità di riferimento per l'esposizione cronica pari a 10 mg/m³. Questo valore di concentrazione corrisponde al livello massimo di metanolo per il quale generalmente non si manifestano effetti collaterali. L'inalazione di metanolo se sottoposta ai ratti comporta malformazioni degli apparati scheletrico, cardiocircolatorio e del sistema nervoso centrale. Non vi sono invece studi rilevanti riguardo i suddetti effetti sulla riproduzione e sullo sviluppo umano. Il metanolo non è classificato come sostanza cancerogena, e non è presente alcuna informazione relativa ad eventuali effetti cancerogeni né per le persone né per gli animali.

In Tabella 1.4 si riportano i valori limite dei principali parametri di tossicità e sicurezza per il metanolo.

Tabella 1.4 Parametri di sicurezza e tossicità per il metanolo

Parametro	Valore [ppm]
TLV-TWA	200
TLV-STEL	250
LD ₅₀ (inalazione ratto)	64000 (4h)

A tale proposito si ricorda che:

- *TLV-TWA (Threshold Limit Value Time-Weighted Average)* stabilisce il valore massimo di concentrazione medio pesato nelle 8 ore lavorative, che non deve essere superato per evitare effetti negativi sulla salute dei lavoratori;
- *TLV-STEL (Threshold Limit Value Short Term Exposure Limit)* definisce la concentrazione massima consentita per esposizioni di durata non superiore ai 15 minuti e per non oltre quattro volte nell'arco della giornata, intervallate da almeno un'ora di distanza l'una dall'altra;
- *LD₅₀ (Lethal Dose 50)* indica la concentrazione di un composto determinata statisticamente che si presume causi il decesso, durante l'esposizione o in un tempo successivo ad essa, del 50% degli animali esposti in un determinato intervallo di tempo.

Se emesso in atmosfera, il metanolo permane in fase vapore con un tempo di dimezzamento pari a 17,8 giorni. Esso reagendo con i radicali idrossilici, già presenti in atmosfera a seguito di reazioni fotochimiche, può portare alla formazione di formaldeide, composto organico volatile del quale si sospetta la cancerogenicità. Si può dunque concludere che mettere a punto tecniche innovative per la rimozione del metanolo dall'aria, sia rilevante non solo per gli effetti che esso stesso può indurre ma anche per prevenire al massimo la presenza di formaldeide.

1.3 Tecniche per la rimozione dei VOCs

I diversi metodi utilizzati per la rimozione dei composti organici volatili vengono qui descritti. Tra questi emerge la *fotocatalisi eterogenea*, tecnica che verrà esaminata dettagliatamente nel paragrafo successivo, data la sua centralità per il lavoro svolto in questa tesi.

1.3.1 Incenerimento

Questa tecnica prevede la distruzione vera e propria dei composti organici e non permette di conseguenza il recupero di energia da questi. L'inquinante viene ossidato fino ad ottenere i

prodotti di combustione totale, anidride carbonica e acqua. Mediante questa tecnica è possibile raggiungere efficienze di abbattimento superiori al 95%, sebbene queste dipendano da vari fattori, quali: tempo di residenza all'interno del reattore, temperatura e grado di turbolenza del sistema. Esistono due principali tipologie di incenerimento, quella *termico* e quella *catalitico*. La prima tipologia è impiegata in numerose applicazioni, per le quali si richiedono condizioni operative che prevedono concentrazioni di inquinanti inferiori al 50% del *LEL (Lower Explosive Limit)*, temperature comprese tra 870°C e 1200°C a seconda dell'inquinante, tempi di residenza tra 0,75 e 2 secondi. L'efficienza del processo varia dal 95% al 99,99%, e per raggiungere il più elevato livello di ossidazione dei *VOCs* è necessario un tempo di residenza di almeno 1 secondo. L'incenerimento catalitico invece è adottato per concentrazioni di inquinanti inferiori al 25% del *LEL*, temperature tra 315°C e 540-650°C in base al tipo di composto da trattare, velocità spaziali comprese tra 10000 (metalli alcalini) e 40000 (metalli nobili) h^{-1} , ove per velocità spaziale, la quale dipende dal tipo di catalizzatore impiegato, si intende la velocità di attraversamento del catalizzatore, valutata come rapporto tra la velocità del gas e l'altezza del letto catalitico. Tipici catalizzatori utilizzati sono ossidi di metalli nobili come platino e palladio, e ossidi di metalli alcalini quali vanadio, titanio e manganese.

1.3.2 Adsorbimento

Questa tipologia di rimozione dei *VOCs* consiste nel passaggio dell'inquinante dalla corrente gassosa di partenza ad una superficie di un materiale solido con proprietà adsorbenti. Tipicamente vengono impiegati carboni attivi (*GAC*: carbone attivo in forma granulare e *PAC*: carbone attivo in polvere), ma anche gel di silice, setacci molecolari, polimeri e alluminio attivato. Il livello di degradazione con questa tecnica può essere elevato: valori di efficienza che variano dal 95% al 98% si possono raggiungere con sistemi a carboni attivi opportunamente progettati. L'adsorbimento può essere di tipo chimico o fisico. Il meno impiegato è quello chimico per la complessa rigenerazione del materiale adsorbente. Nell'adsorbimento fisico avviene un'interazione tra le particelle di inquinante e il materiale adsorbente che si manifesta attraverso forze elettrostatiche secondarie, determinando così l'intrappolamento del composto. La rigenerazione della superficie è inoltre molto semplice vista la debole entità del legame. La capacità del materiale adsorbente di trattenere la sostanza da rimuovere dipende da diversi fattori: temperatura di ebollizione, concentrazione e peso molecolare del contaminante, umidità e presenza di altre particelle nella fase gassosa che possono competere con le molecole di interesse ed ostruire i siti di adsorbimento. L'efficienza della tecnica è fortemente influenzata dalla rigenerazione del materiale adsorbente: nel caso del carbone attivo ad esempio, per poter strappare completamente il contaminante organico si devono verificare alcune condizioni: non ci deve essere un adsorbimento superiore al 10-15% in peso della sostanza, la temperatura di ebollizione del composto deve essere compresa tra i

50°C e i 100°C, il peso molecolare dell'inquinante deve essere almeno maggiore di 50 g/mol. E' importante inoltre assicurare un livello massimo di umidità relativa del 50% al fine di evitare che le molecole di acqua vadano a sottrarre siti attivi utili saturando il carbone attivo.

1.3.3 Condensazione

Questa tecnica consiste nel raffreddamento di una corrente gassosa ricca di vapore che determina la condensazione delle particelle. Il fenomeno è dovuto all'instaurazione di forze molecolari elettrostatiche determinate dalla diminuzione dell'agitazione molecolare che consente dunque un maggior contatto tra le molecole. La temperatura alla quale avviene tale passaggio di stato è detta temperatura di rugiada, e per valori ancora più bassi di temperatura si riduce la tensione di vapore del composto di interesse parallelamente alla sua concentrazione in fase vapore. Tipici valori di efficienza per questo genere di processo possono superare il 90%. In base al fluido impiegato per raffreddare si possono distinguere diversi processi di condensazione: convenzionale, refrigerazione e condensazione criogenica. La condensazione convenzionale fa uso di aria e acqua per abbassare la temperatura fino a 4°C e fluidi refrigeranti che permettono di arrivare fino a -18°C. Il raffreddamento avviene o per contatto diretto o attraverso una superficie che consente lo scambio di calore mantenendo separati la corrente gassosa e il fluido refrigerante. Per arrivare a temperature ancora più basse (intorno ai -100°C) si utilizzano fluidi refrigeranti compressi, e con la condensazione criogenica per mezzo di gas allora stato liquido (azoto, anidride carbonica) si possono raggiungere valori fino a -195°C.

1.3.4 Biofiltrazione

Questo metodo innovativo prevede l'abbattimento degli inquinanti presenti in una corrente gassosa attraverso il passaggio in una matrice organica (corteccia ad esempio, o materiali inerti come argilla e poliuretani), contenente microorganismi per i quali i contaminanti fungono da nutrimento. La presenza di composti a base di zolfo e cloro può portare allo sviluppo di sottoprodotti come sali. L'obiettivo è la degradazione totale dell'inquinante con formazione di anidride carbonica e acqua. Esistono biofiltri convenzionali e biofiltri ingegnerizzati (con elevata area superficiale). La matrice organica è disposta in letti di spessore variabile (tra 0,5 e 1,5m) per garantire un sufficiente tempo di contatto (in media 30 sec) durante il passaggio della fase gas, evitando però un eccessivo impaccamento a causa del peso del letto. Sulla parte superiore del filtro vengono posti spruzzatori ad acqua per umidificare la massa, fornire i nutrienti mancanti per mantenere in vita la popolazione batterica e regolare il pH. Questa tecnica manifesta comunque delle criticità maggiori rispetto ad altri metodi: bisogna garantire infatti tempi di contatto piuttosto elevati per ottenere un buon abbattimento, ed è necessario che la corrente gassosa in ingresso non contenga composti dannosi per i microorganismi. Tuttavia la manodopera è tutt'altro che impegnativa e si

incentra soprattutto sul rimescolamento dei letti tramite dei bracci meccanici, con una cadenza temporale di circa una volta all'anno. I biofiltri presentano comunque diversi vantaggi, come la possibilità di lavorare a temperatura ambiente e di trattare portate molto diverse; sono inoltre molto economici e non necessitano di molti additivi chimici.

1.3.5 *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 (AOP, *Advanced Oxidation Processes*). Questi si basano sulla produzione di radicali ossidrilici ($HO\bullet$), specie chimiche estremamente reattive ed instabili e dotate di un forte potere ossidante. Essi possono reagire con diversi composti organici e portarli alla completa mineralizzazione, con formazione di anidride carbonica e acqua, degradando completamente la sostanza in composti non pericolosi né per l'uomo né per l'ambiente. Una caratteristica fondamentale dei processi di ossidazione avanzata è la trasformazione e la distruzione dell'inquinante, aspetto non banale e non comune ad altre tecniche di abbattimento sopra descritte, come la condensazione o la biofiltrazione che effettuano invece un trasferimento del composto da una fase all'altra e non un abbattimento vero e proprio. La fotocatalisi sembra quindi essere un interessante strumento da sfruttare per la degradazione dei composti organici volatili. 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 radiazione 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. Quando un fotone con 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 la formazione di una lacuna h^+ nella banda di valenza.

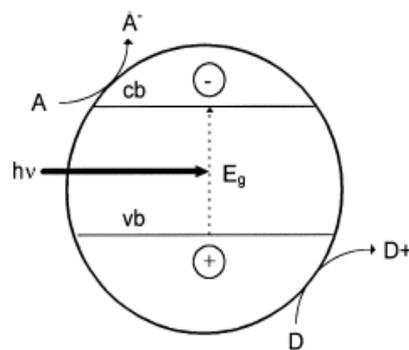


Figura 1.2 Rappresentazione schematica della fotocatalisi eterogenea su una particella di semiconduttore esposta alla luce. A è la specie accettore adsorbita; D è la specie donatore adsorbita; cb e vb sono rispettivamente le bande di conduzione e di valenza; $h\nu$ è l'energia proveniente dalla radiazione 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 alta 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 radiazione 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, atossicità, stabilità chimica e meccanica e basso costo. Altri esempi di semiconduttori utilizzati nell'ossidazione fotocatalitica sono ZnO, ZnS, CdS, Fe_2O_3 e SnO_2 .

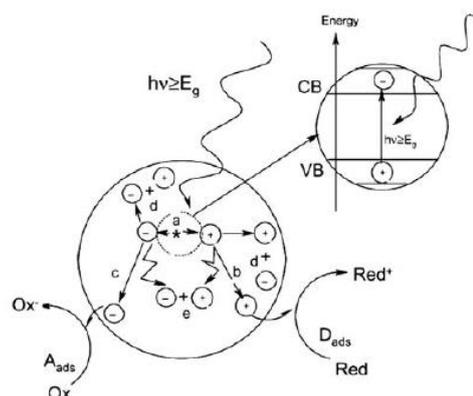


Figura 1.3 Rappresentazione schematica del processo di ossidazione fotocatalitica su di una particella di semiconduttore. (a) generazione della coppia elettrone- lacuna; (b) ossidazione della specie che dona gli elettroni (D); (c) riduzione della specie capace di accettare elettroni (A); (d) e (e) ricombinazione 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 necessaria superare per creare le coppie

lacune-elettroni e far avvenire le reazioni di ossidoriduzione, si può facilmente risalire all'opportuna lunghezza d'onda della radiazione luminosa che attivi il sistema catalitico:

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

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.

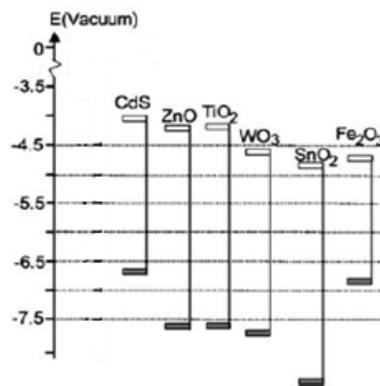


Figura 1.4 Posizioni delle bande di energia per i catalizzatori più comunemente utilizzati nei processi di ossidazione fotocatalitica. Sono riportati il livello più basso della banda di conduzione e il livello più alto della banda di valenza (Carp et al., 2004)

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*:

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

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 TiO_2

Viene di seguito 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.

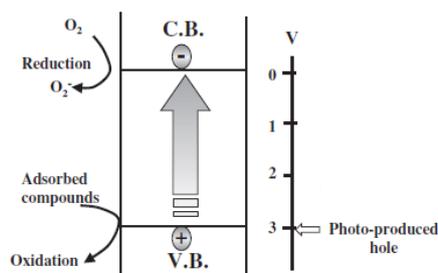
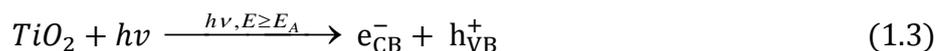


Figura 1.5 Rappresentazione schematica della struttura a bande di energia nel biossido di titanio (Hashimoto et al., 2005)

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 TiO_2 :

Generazione dei trasportatori di carica:



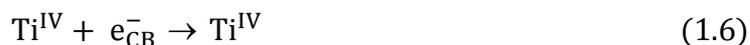
Intrappolamento dei trasportatori di carica:



Intrappolamento in superficie:



Intrappolamento in profondità:



Ricombinazione lacuna-elettrone:

Elettrone libero con lacuna intrappolata:



Lacuna libera con elettrone intrappolato:

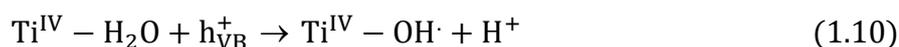


Lacuna libera con elettrone libero:

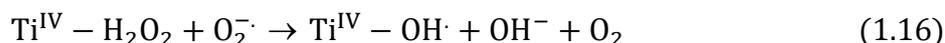
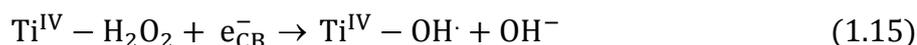
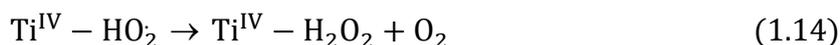
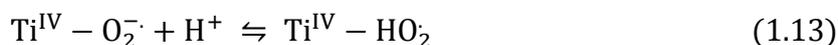
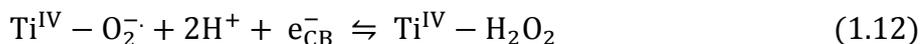


Generazione dei radicali idrossilici nel mezzo acquoso:

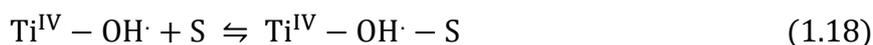
Reazioni che coinvolgono la lacuna:



Reazioni che coinvolgono l'elettrone:



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

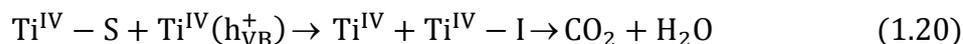


Adsorbimento-Desorbimento dell'ossidante (per esempio uno ione metallico):

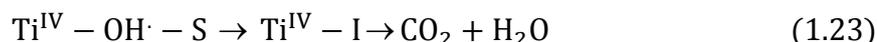
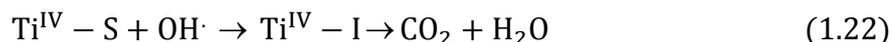
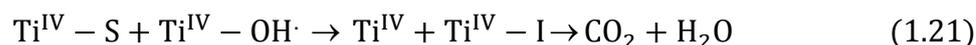


Foto-ossidazione del riducente:

Attacco diretto della lacuna:



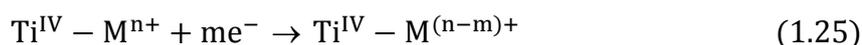
Attacco del radicale idrossile:



Adsorbimento-Desorbimento dell'intermedio organico:



Foto-riduzione dello ione metallico:



La reazione (1.4) descrive l'intrappolamento della lacuna da parte dei gruppi idrossilici presenti sulla superficie del biossido di titanio; le reazioni (1.5) e (1.6) rappresentano rispettivamente l'intrappolamento degli elettroni reversibile sulla superficie del catalizzatore, e irreversibile nelle profondità della banda di conduzione. Le reazioni (1.7), (1.8) e (1.9) 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 le fasi di trasferimento superficiale di carica. Questo determina un'efficienza reale del processo sempre inferiore rispetto a quella teorica. La reazione (1.10) spiega la generazione dei radicali idrossilici da parte dell'acqua adsorbita sulla superficie del catalizzatore che reagisce con le lacune. Le reazioni (1.11)-(1.16) 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 (1.4). Una volta prodotte le specie attive, i reagenti sono adsorbiti sulla superficie del foto-catalizzatore (reazioni (1.17)-(1.19)); 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 (1.24) 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 (1.25).

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.

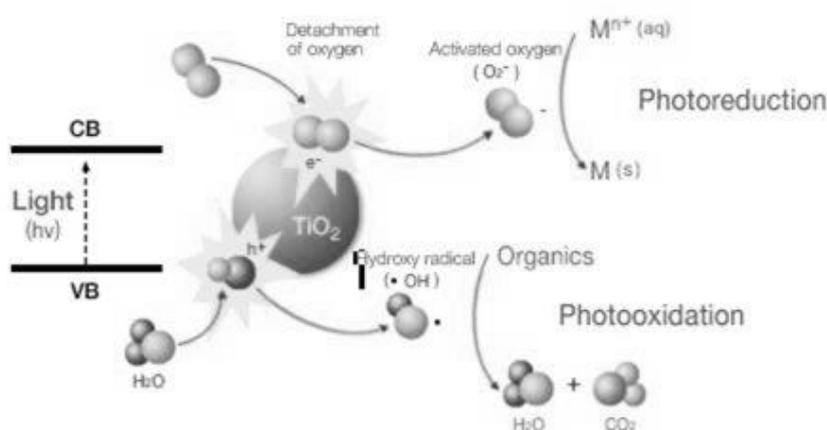
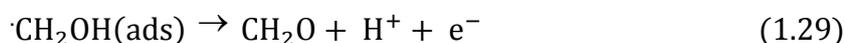
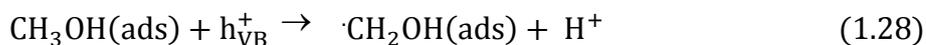
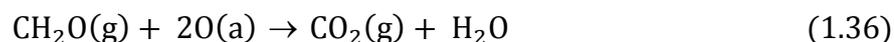
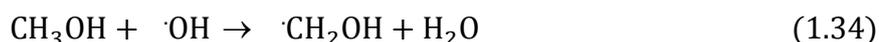
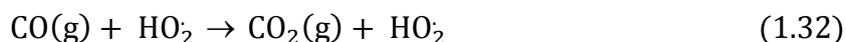
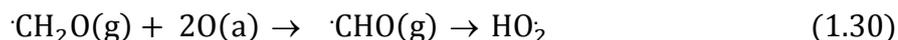


Figura 1.6 Meccanismo complessivo dell'ossidazione fotocatalitica di composti organici in presenza di radiazione UV

1.5 Fotocatalisi del metanolo su TiO_2

Si riporta in seguito il meccanismo di reazione che riguarda la degradazione fotocatalitica del metanolo su biossido di titanio. Come riportato da Modesti *et al.* (2013) le molecole organiche subiscono ossidazione grazie alle reazioni di trasferimento diretto della lacuna e alle reazioni di trasferimento indiretto della lacuna; in sostanza i mediatori delle reazioni di ossidazione sono diversi: lacune h^+_{VB} , radicali $OH\cdot$ e radicali superossido $O_2^{\cdot-}$. Ogni *step* di ossidazione avviene in ogni caso sulla superficie del catalizzatore, per interazione della sostanza organica adsorbita con le lacune della banda di valenza (h^+_{VB}), o attraverso un percorso indiretto che prevede l'attacco da parte dei radicali idrossilici.





Si evidenzia che la degradazione del metanolo avviene con produzione di formaldeide come intermedio di reazione, la quale viene in seguito ossidata completamente ad acqua e anidride carbonica. E' altresì importante sottolineare la formazione di metil-formiato che, secondo alcuni autori (Yeom *et al.*, 2001; Lichtenberger *et al.*, 2007), avviene per accoppiamento dei radicali $\cdot\text{CHO}$ e $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ e al trasferimento dell'idrogeno H seguito dalla dimerizzazione della formaldeide. Questa ipotesi è la più avvalorata, ma si pensa (Modesti *et al.*, 2013) che il formiato di metile possa generarsi anche per esterificazione dell'acido formico, a sua volta ottenuto per ossidazione della formaldeide con metanolo. E' plausibile, infine, un ulteriore meccanismo di reazione che prevede la condensazione di metossidi con la formaldeide per formare intermedi emiacetali, deidrogenati poi a metil-formiato.

1.6 Il carbonato d'argento

Recentemente i composti a base di argento hanno fornito risultati notevoli dal punto di vista foto-catalitico. In particolare sono stati testati per degradazioni di inquinanti in fase liquida. Benché risulti ancora complesso e poco chiaro il meccanismo di reazione di cui si serve il carbonato d'argento per degradare, diverse fonti in letteratura dimostrano che esso si attivi non solo con la radiazione ultravioletta, ma anche con la radiazione visibile (Feng *et al.*, 2014). Un'ulteriore considerazione da fare sull'impiego di questo nuovo catalizzatore riguarda il fenomeno della foto-corrosione a cui esso è soggetto. Diversi studi hanno riportato che i vari foto-catalizzatori a base di argento messi a punto, risultano essere piuttosto sensibili alle radiazioni. Il carbonato d'argento foto-corrodendosi, si riduce ad argento metallico con perdita di attività fotocatalitica. In letteratura sono state valutate diverse soluzioni per arginare il più possibile il problema: l'argento metallico che si forma, ad esempio, riesce a fare da schermo al carbonato d'argento residuo e gradualmente ne rallenta la degradazione (Wang *et al.*, 2013); il grafene ossido può essere un'alternativa per aumentare fortemente la stabilità del

catalizzatore poiché il trasferimento di elettroni dalla superficie del catalizzatore ai fogli di grafene ossido è in grado di ridurre la possibilità di riduzione ad argento (Dong *et al.*, 2013).

Capitolo 2

Nanofibre ed elettrofilatura

Questo capitolo riguarda le nanofibre e le loro tecniche di produzione. In particolare l'attenzione verrà focalizzata sull'*electrospinning*, del quale verranno descritti i meccanismi di funzionamento ed i parametri che lo governano.

2.1. Le nanofibre

Le nanofibre fanno parte del campo della nanotecnologia, scienza che lavora con materiali, strutture e dispositivi con dimensione uguale o inferiore ai 100 nm. Vengono considerate tuttavia “*nano*” anche materiali, strutture e dispositivi con dimensione di qualche centinaio di nanometri (anche fino a 500 nm).

L'etimologia della parola spiega il significato del termine: *nano* indica nel linguaggio tecnico, una quantità fisica più piccola di un miliardo di volte rispetto all'unità di misura di riferimento (ad esempio, un nanometro corrisponde ad un miliardesimo di metro, $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$); *fibra* individua un materiale lungo, sottile e filiforme, con elevata resistenza allo stiramento ed all'estensione nella direzione della fibra stessa. A livello molecolare, le fibre sono costituite da catene polimeriche lunghe e lineari, disposte in direzione della fibra. Si deduce che la sua proprietà di resistenza allo stiramento sia dovuta dalla natura dei legami covalenti delle catene di polimero, e la stabilità della struttura è funzione delle forze intermolecolari (legami a idrogeno, forze dipolo-dipolo, forze di Van der Waals) che evitano il ripiegamento delle catene. La nanofibra dunque si definisce come una struttura monodimensionale dell'ordine di qualche centinaia di nanometri, in cui la lunghezza è molto superiore rispetto al diametro.

2.1.1. Tecniche di produzione

Le tecniche di produzione delle nanofibre sono molteplici e diverse tra loro. Le principali sono: *template synthesis*, *self assembly*, *separazione di fase*, *drawing metblown*, *separazione di fibre multi-componente*, *electrospinning*. Si presenta di seguito una breve descrizione di ognuna.

2.1.1.1. Template synthesis

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

2.1.1.2. Self assembly

Nel metodo *self assembly* si parte da piccole molecole che si legano per formare nanofibre macromolecolari. Le forze intermolecolari rendono possibile l'assemblaggio delle molecole. La forma della nanofibra macromolecolare risultante è determinata invece dalla forma delle unità fondamentali, ovvero dalle molecole più piccole presenti. Questo processo è tuttavia complesso e richiede tempi lunghi.

2.1.1.3. Separazione di fase

La separazione di fase è una tecnica che si sviluppa in più fasi: dissoluzione del polimero, raffreddamento della soluzione, estrazione con solvente, congelamento ed essiccazione. Si ottiene, alla fine, una struttura polimerica porosa costituita da una rete di nanofibre.

2.1.1.4. Drawing

Questa tecnica è simile alla filatura a secco, ma su scala molecolare. Si parte da una goccia di materiale che formerà le fibre, depositata su una superficie. Una micropipetta dal diametro di alcuni micrometri viene in seguito immersa nella goccia vicina alla linea di contatto; essa viene poi estratta dal liquido ed allontanata ad una velocità prefissata, trascinando con sé la nanofibra. La procedura viene ripetuta più volte partendo da gocce diverse. Lo svantaggio di questo processo è la necessità di disporre di un materiale viscoelastico, che possa subire forti deformazioni e al contempo mantenere la sua coesione, nonostante gli sforzi elevati a cui è sottoposto durante la fase di trascinamento della fibra.

2.1.1.5. Meltblown

Questo metodo permette la produzione di micro e nanofibre insieme. Il polimero viene soffiato attraverso la testa di un estrusore, grazie ad un flusso di aria ad elevata velocità, depositandosi su un collettore, come una rete di fibre di dimensioni nanometriche e micrometriche. E' un processo poco costoso, però le fibre risultanti non sono dotate di buone proprietà meccaniche, in quanto non si può indurre una direzione preferenziale durante la fase di formazione della fibra, e si possono adoperare soltanto polimeri a basso peso molecolare.

2.1.1.6. Separazione di fibre multi-componente

Nel caso della separazione di fibre multi-componente inizialmente la singola fibra è costituita da due diversi polimeri. Si sceglie poi un opportuno solvente che permetta di solubilizzare soltanto uno dei due polimeri, che verrà quindi sciolto. Le fibre saranno dunque costituite dal polimero insolubile rimanente.

2.1.1.7. Electrospinning

Questo processo prevede l'applicazione di un campo elettrico alla soluzione (o fuso) di un polimero, posta in un contenitore con un foro. L'effetto del campo determina la formazione di un getto di fluido che nel tragitto dal foro al collettore, appositamente collocato, si assottiglia a causa della repulsione elettrostatica e dell'evaporazione del solvente. Sul collettore si raccoglie un non tessuto di fibre nanometriche. Possono essere impiegate diverse tipologie di polimeri, e attraverso i parametri che influenzano il processo è possibile variare la forma e la misura delle fibre. Dunque, tra tutte le tecniche di produzione di nanofibre, l'elettrofilatura si rivela essere la più flessibile.

2.2. L'elettrofilatura

I primi studi riguardanti l'elettrofilatura risalgono al 1914 e furono effettuati da Zeleny, che primo tra tutti descrisse tale processo nella letteratura tecnica. Risale al 1934, per merito di Formhals, il primo brevetto riguardante un processo che impiegava mezzi elettrostatici per produrre fibre micrometriche di acetato di cellulosa partendo da una soluzione. Da lì in poi sono stati condotti diversi studi di questo tipo, che hanno posto le basi per la filatura elettrostatica. Tra questi, degni di nota sono quelli di Baumgarten nel 1971, grazie al quale si ottennero per la prima volta fibre con diametri minori ad un micrometro, e quelli di Larrondo e Manley, che nel 1981 produssero fibre da una soluzione di polietilene e polipropilene fuso.

In ogni caso, soprattutto grazie ai lavori degli ultimi vent'anni, è stato possibile acquisire una conoscenza approfondita ed una piena comprensione della tecnica. Determinanti sono stati gli studi di Hohman *et al.* (2001a e 2001b) sulla fluidodinamica, quelli di Shin *et al.* (2001), e quelli di Spivak e Dzenis (1998) sull'elettrostatica associata all'electrospinning. Proprio in questi anni diversi studi si incentrano sull'influenza che i parametri di soluzione, quali viscosità (Doshi e Reneker, 1995) e conducibilità (Hayati *et al.*, 1987), e i parametri di processo, quali distanza (Doshi e Reneker, 1995; Jaeger *et al.*, 1998 e Reneker *et al.*, 2000) e voltaggio applicato (Deitzel *et al.*, 2001a, Doshi e Reneker, 1995), hanno su diametro delle fibre, instabilità del getto e formazione di perline (gocce).

Inizialmente lo scarso successo dell'*electrospinning* è stato ricondotto alla limitata resa del processo, al basso orientamento a livello molecolare, con conseguenti proprietà meccaniche non soddisfacenti, e all'elevata distribuzione dei diametri delle fibre prodotte. Tuttavia negli ultimi anni, le numerose richieste per applicazioni innovative in svariati campi (dal militare al medicale) hanno stimolato nuovi studi e rinnovato l'interesse per questo processo, dando vita ad una consistente ripresa delle attività di ricerca.

2.2.1. Descrizione del processo di elettrofilatura

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

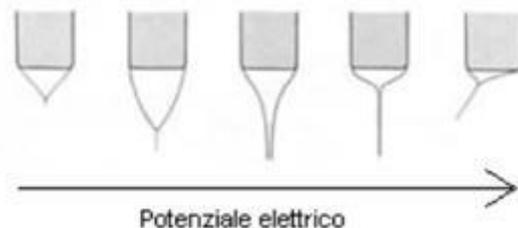


Figura 2.1 Evoluzione del cono di Taylor all'aumentare del potenziale elettrico.

Incrementando ancora il voltaggio, un getto carico esce dalla punta del cono ed ha inizio il processo di *electrospinning* (la direzione del getto è determinata dalla direzione del campo elettrico). Le cariche trasportate dal getto arrivano al collettore collegato a terra, completando così il circuito elettrico. Se il fluido ha un basso peso molecolare il getto diventa instabile prima di raggiungere il raccogliatore, e si trasforma in uno *spray* di piccole gocce cariche di elettricità statica. Questo tipo di processo è noto come *electrospraying*. Utilizzando invece soluzioni polimeriche, le forze viscoelastiche stabilizzano il getto permettendo la formazione di finissimi filamenti carichi. L'elevata densità di carica sulla superficie del getto, causa una forte instabilità di carica con conseguente oscillazione della fibra elettrofilata (il movimento è assimilabile a quello di una frusta).

Le frustate sono molto rapide, tanto che dalla singola goccia sembra si diramino molte nanofibre. In realtà, istantanee fotografiche del getto hanno dimostrato che la fibra è una sola e la rapidità con cui questa si muove, a causa dell'instabilità che si viene a creare, produce un effetto ottico per cui possano sembrare molteplici. La rete di nanofibre che si raccoglie sul collettore è quindi composta da un'unica nanofibra che si dispone su di esso in maniera del tutto casuale. Si ottiene così un non tessuto di fibre con diametri dell'ordine di decine/centinaia di nanometri, ampiamente inferiori rispetto alle dimensioni di fibre estruse con forze meccaniche. Il solvente, in genere presente in soluzione in una percentuale superiore all'80%, evapora lungo il tragitto dall'ago al collettore. La scelta del solvente, della distanza ago-collettore e della temperatura durante il processo di filatura deve essere opportunamente stabilita in modo da ottenere una fibra risultante secca e dunque l'evaporazione totale del solvente prima della sua deposizione. Eventuali cariche residue presenti sulla nanofibra vengono scaricate al contatto con il collettore (collegato alla messa a terra), permettendo così la separazione della membrana di nanofibre dal collettore. In figura 2.2 è riportato uno schema del processo di elettrofilatura.

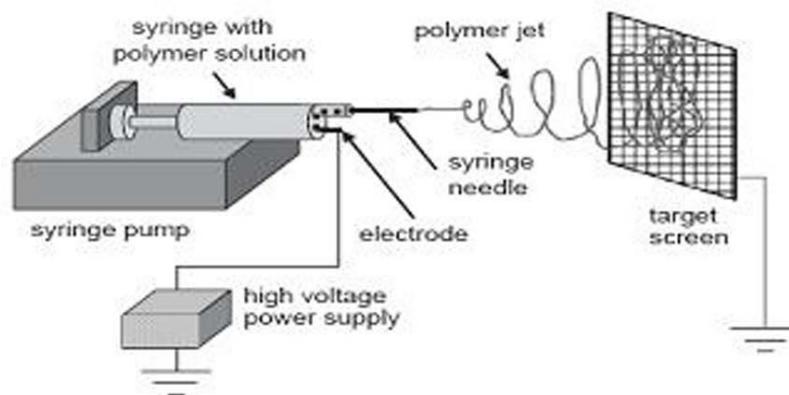


Figura 2.2 Rappresentazione schematica del processo di *electrospinning*.

Come si può notare, una tipica strumentazione di laboratorio per *electrospinning* è costituita principalmente da:

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

In Figura 2.2 il collettore rappresentato è a piano statico, ma oltre a questo esistono anche altre configurazioni, mostrate in Figura 2.3, come il collettore rotante a disco o a cilindro e i collettori ad elettrodi paralleli.

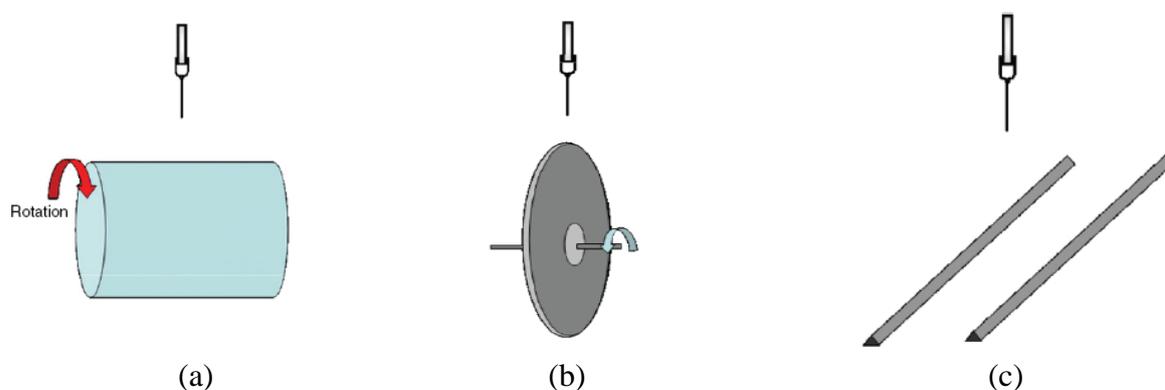


Figura 2.3 Rappresentazione schematica di vari tipi di collettore: (a) collettore cilindrico rotante, (b) collettore a disco rotante, (c) collettore ad elettrodi paralleli.

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

2.2.2. Meccanismo di formazione delle nanofibre

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

2.2.2.1. Avvio del getto

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

1. Generazione della goccia

Durante la prima fase la soluzione polimerica viene costantemente pompata attraverso l'ago della siringa a portate molto basse. In assenza di campo elettrico sulla punta dell'ago si formano delle goccioline che cadono per effetto della gravità. In questa situazione la forza di

tensione superficiale del liquido (γ) e la forza di gravità (F_G) sono le uniche forze che agiscono sulla superficie della goccia. Sotto la condizione di bilanciamento di queste due forze il raggio della gocciolina (r_0) prodotta all'uscita dall'ago di raggio interno R :

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

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

In presenza di un campo elettrico che carica elettrostaticamente la soluzione le goccioline possono comunque cadere dall'ago, qualora la tensione generata sia bassa. Tuttavia, una volta raggiunto un voltaggio sufficientemente elevato, la forza elettrica (F_E) e la forza di gravità si oppongono alla tensione superficiale ($F_\gamma = F_E + F_G$), e il raggio massimo che permette di mantenere la goccia in equilibrio sulla punta dell'ago diventa r , con $r < r_0$. La forza elettrica del campo che si crea tra l'ago e il collettore, posti a distanza L l'uno dall'altro, è:

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

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

In questo caso il raggio della goccia risulta:

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

Aumentando il voltaggio applicato il valore del raggio diminuisce, finché non viene raggiunto il voltaggio critico V_C , in corrispondenza del quale si arriva alla condizione di instabilità della goccia. La presenza del campo elettrico crea, all'interno della goccia di soluzione, una separazione di cariche. Essendo l'ago caricato positivamente, sulla superficie della gocciolina si accumulano cariche positive, mentre le cariche negative migrano verso l'interno fino a raggiungere una situazione di equilibrio (il campo elettrico all'interno della goccia è nullo). La separazione delle cariche genera una forza che si oppone alla tensione superficiale. La velocità di spostamento delle cariche è funzione del voltaggio applicato e della mobilità delle specie ioniche presenti. La stabilità della goccia caricata elettricamente e situata sulla punta dell'ago, è garantita finché la tensione superficiale (che agisce verso l'interno) prevale rispetto alle forze di repulsione delle cariche accumulate sulla superficie (rivolte verso l'esterno). La condizione di stabilità della goccia in presenza di campo elettrico è quindi:

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

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

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

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

2. Formazione del cono di Taylor

La goccia, sotto l'effetto del campo elettrico, subisce una deformazione. Essa, così stirata, assume la forma di un cono dal quale parte un sottile getto di liquido (Taylor, 1964). Questo cono viene detto cono di Taylor e si forma in corrispondenza del voltaggio critico V_C [kV], espresso dalla:

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

dove, h è la distanza tra il capillare e la messa a terra, L è la lunghezza del capillare, R è il raggio del capillare e γ è la tensione superficiale del liquido.

Il passaggio da forma sferica a ellissoide determina l'insorgere di forze di stiramento che possono portare alla formazione di gocce (*elettrospraying*) o di fibre (*electrospinning*). Dalle considerazioni fatte finora si deduce che liquidi con alta tensione superficiale, o con viscosità elevate, o con bassa conducibilità, richiedono valori elevati di voltaggio critico. Di fondamentale importanza, ai fini di questa trattazione, è capire da cosa dipenda la mobilità degli ioni. Una specie ionica situata all'interno della goccia di soluzione caricata è soggetta a due forze: la forza elettrostatica F_E pari al prodotto tra la carica ionica e la forza del campo elettrico, e la forza di trascinamento viscoso $F_D = 6\pi\eta r'\mu E$ (dove η è la viscosità della soluzione e μ è la mobilità degli ioni). Le due forze sono in contrasto tra loro agendo in maniera opposta l'una rispetto all'altra: mentre la forza elettrostatica mira a muovere le cariche nella direzione del campo elettrico (verso il collettore), le forze di trascinamento viscoso oppongono resistenza e tendono invece a trattenere le cariche, operando quindi in direzione opposta (verso la siringa).

2.2.2.2. Elongazione del segmento

Appena si supera il valore del voltaggio critico, la formazione del getto è pressoché istantanea. Le forze di repulsione delle cariche superficiali, accumulate nel getto, hanno la

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

2.2.2.3. Regione di instabilità

Il getto nel tratto iniziale è pressoché dritto e diventa successivamente instabile, nel suo movimento verso il collettore, incurvandosi e manifestando un andamento ondulatorio e oscillatorio. Il fenomeno di incurvamento provoca un aumento dell'area superficiale: la densità delle cariche pertanto diminuisce.

Diversi studi si sono focalizzati sulla modellazione del getto sotto l'effetto del campo elettrico (Reneker *et al.*, 2000; Yarin *et al.*, 2001a, 2001b, Spivak *et al.*, 2000), concludendo che il movimento a colpo di frusta è dato dalla concomitanza tra diverse forme di instabilità: l'instabilità di Raleigh, l'instabilità simmetrica rispetto all'asse e l'instabilità con incurvature. In particolare, la tipologia di instabilità risultante è funzione del campo elettrico generato: campi elettrici intensi favoriscono l'instabilità a colpo di frusta (*whipping mode*). In questo caso la direzione preponderante generata dalle forze repulsive, presenti all'interno del getto, non è assiale. I movimenti del getto, somiglianti a colpi di frusta, sono racchiusi all'interno di uno spazio di forma conica, e sono arrangiati simmetricamente rispetto all'asse, lungo il quale giace il tratto dritto del getto. In questo punto, la rapidità di crescita dell'area superficiale e la velocità di evaporazione del solvente sono piuttosto elevate; conseguentemente il diametro del getto subisce ulteriore riduzione. La fase di instabilità a frusta (*whipping instability*) è dunque quella maggiormente responsabile della riduzione delle dimensioni delle nanofibre durante il processo di elettrofilatura. In questa fase, molteplici sono le forze che agiscono sul getto: la forza di gravità, la forza elettrostatica (allunga il getto e lo spinge verso il collettore), le forze repulsive di Coulomb (che introducono l'instabilità e i movimenti "a frusta"), le forze viscoelastiche (che si oppongono alla frammentazione del getto nel campo elettrico), le forze di tensione superficiale (che lavorano in opposizione allo stiramento del getto), le forze di attrito tra la superficie del getto e l'ambiente circostante (aria o gas). La combinazione di tutte queste forze determina il diametro del getto e si ripercuote sulla dimensione finale delle fibre. La descrizione quantitativa del processo risulta essere molto difficile, dato che la maggior parte delle forze variano rapidamente nel tempo, a causa della continua evaporazione del solvente e della dissipazione delle cariche. Si deduce quindi che i modelli matematici a

disposizione sulla fase di instabilità non sono del tutto esaustivi. In Figura 2.4 è rappresentata la forma del getto con il cono di Taylor, il tratto rettilineo e la zona di instabilità.

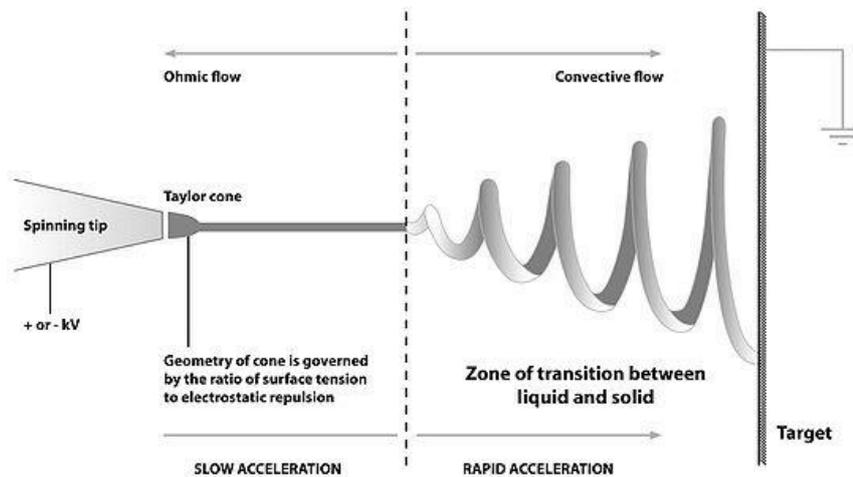


Figura 2.4 Rappresentazione del getto. Si osservi in particolare il cono di Taylor e la regione di instabilità (whipping instability).

2.2.2.4. Evaporazione del solvente

Durante il passaggio del getto verso il collettore, avviene l'evaporazione del solvente; la parte restante è costituita da nanofibre polimeriche. 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. Questa fase è fondamentale per l'ottenimento dei diametri finali delle fibre; infatti è noto che la dimensione delle nanofibre ottenute dipenda dal tempo impiegato dal solvente per evaporare.

2.2.3. *Parametri*

L'elettrofilatura è una tecnica complessivamente semplice: facili sono infatti i principi su cui essa si basa e la strumentazione necessaria per realizzarla. Tuttavia, molto complesso è il sistema di variabili e fattori che vi prendono parte. I parametri in gioco sono diversi e si possono classificare in tre gruppi, differenziati per la loro origine e la loro natura: *parametri della soluzione polimerica*, *condizioni di processo* e *condizioni ambientali* (Ramakrishna *et al.*, 2005). Nei tre paragrafi successivi saranno esaminati nel dettaglio i gruppi appena elencati.

2.2.3.1. Parametri della soluzione polimerica

I parametri legati alle proprietà della soluzione polimerica sono quelli che influenzano in maggior misura il processo di *electrospinning*. Il peso molecolare del polimero, la natura del solvente, la viscosità, la tensione superficiale e la conducibilità della soluzione, sono determinanti per la riuscita del processo e per l'ottenimento di fibre con le caratteristiche desiderate. Di seguito si illustrano in breve i singoli parametri di soluzione, spiegando il motivo per il quale essi risultino così determinanti per l'elettrofilatura.

1. **Peso molecolare e viscosità**

La viscosità di una soluzione polimerica è strettamente correlata al peso molecolare del polimero da disciogliere: maggiore è il peso molecolare, maggiore sarà la viscosità della soluzione. Una delle condizioni necessarie per la formazione della fibra è che la soluzione abbia una viscosità sufficiente, evitando così la formazione di gocce. I concatenamenti (*entanglements*) che si instaurano tra le catene polimeriche mantengono coeso il getto ed evitano che esso si rompa. Il numero di *entanglements* è strettamente correlato alla lunghezza delle catene polimeriche, a sua volta direttamente proporzionale al peso molecolare del polimero in soluzione. L'impiego di un polimero ad alto peso molecolare non è l'unico modo per ottenere una soluzione sufficientemente viscosa; un altro parametro che può giocare a favore della viscosità è la concentrazione del polimero in soluzione. Analogamente, un incremento della concentrazione implica un maggior numero di catene polimeriche e quindi un maggior numero di *entanglements*. Una soluzione non abbastanza viscosa può portare sia alla rottura del getto e alla sviluppo di gocce, sia alla formazione di fibre cosparse di perline (fibre con piccoli difetti disposti sopra); in quest'ultimo caso, la viscosità della soluzione non è tale da vincere la tensione superficiale e si ha come risultato una struttura detta *a collana*.

2. **Tensione superficiale**

Affinché il processo di *electrospinning* possa iniziare, è necessario che la soluzione caricata sia in grado di vincere la sua tensione superficiale per effetto del campo elettrico applicato. Tuttavia, anche una volta formato il getto, la tensione superficiale può svolgere un ruolo negativo. Questa ha come effetto principale la diminuzione dell'area superficiale per unità di massa. Nel caso di una soluzione poco viscosa, ad esempio, le interazioni tra le molecole di solvente e le catene polimeriche sono scarse. Pertanto sono presenti una grande quantità di molecole di solvente libere, che a causa della tensione superficiale tendono ad agglomerarsi tra loro. Diversa è la situazione nel caso di soluzione a maggior viscosità, in cui le interazioni tra polimero e solvente sono più significative. Durante lo stiramento della soluzione, le molecole di solvente si distribuiscono sulle catene polimeriche (a loro volta interagenti attraverso gli *entanglements*) riducendo notevolmente la tendenza delle molecole di solvente ad interagire tra loro. Soluzioni caratterizzate da bassa tensione superficiale favoriscono la

formazione di fibre lisce. Per abbassare la tensione superficiale si può ricorrere all'uso di solventi con bassi valori di tensione superficiale, oppure all'uso di tensioattivi in soluzione.

3. Conducibilità

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

4. Natura del solvente

La natura del solvente è un fattore rilevante per il processo di elettrofilatura. In particolare, la costante dielettrica incide 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 (aumenta infatti il percorso del getto dall'ago al collettore e il getto viene stirato maggiormente). Ad ogni modo la scelta del solvente non deve essere effettuata esclusivamente sulla base della sua costante dielettrica, rischiando di penalizzare le interazioni che si possono creare con il polimero, ma privilegiando la solubilità con quest'ultimo.

2.2.3.2. Condizioni di processo

I parametri di processo hanno meno influenza sulla morfologia delle fibre ma devono comunque essere presi in considerazione. Fanno parte di questo gruppo il voltaggio applicato, la portata, la temperatura della soluzione, il tipo di collettore, il diametro dell'ago e la distanza tra la punta dell'ago e il collettore.

1. Voltaggio

Il voltaggio induce le cariche all'interno della soluzione, generando una forza elettrostatica. Aumentando il voltaggio fino a superare un determinato valore critico, la forza elettrostatica è tale da vincere la tensione superficiale e consentire lo sviluppo del cono di Taylor e la formazione del getto. In funzione della portata è 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 in seguito stirata. Il voltaggio applicato e il campo elettrico che ne consegue incidono in modo diretto sullo stiramento e sull'accelerazione del getto. Essi hanno quindi un impatto significativo sulla morfologia delle fibre. In generale, voltaggi elevati determinano un campo elettrico intenso e forze coulombiane più forti: cresce lo stiramento del getto, i diametri delle fibre diminuiscono e aumenta la velocità di evaporazione del solvente. In ogni caso voltaggi troppo elevati causano un'accelerazione del getto, tale da ridurre drasticamente il tempo di transito dall'ago al collettore. Le fibre in questo modo non dispongono del tempo necessario per lo *stretching* e l'elongazione: ne risultano fibre con diametri più elevati. Il voltaggio applicato incide sulla morfologia delle fibre anche relativamente alla formazione di perline e alla cristallinità delle fibre. Dato che la forma del campo elettrico (direzione e geometria delle linee di campo) influisce notevolmente sulla morfologia, spesso vengono impiegati elettrodi aggiuntivi e collettori particolari per ottenere fibre con determinate caratteristiche.

2. Portata

La portata determina il quantitativo di soluzione disponibile per l'*electrospinning* nell'unità di tempo. Voltaggio e portata sono strettamente correlati: in funzione del voltaggio applicato è necessario impostare un determinato valore di portata se si vuole mantenere costante e stabile il cono di Taylor. All'aumentare della portata, a parità di voltaggio, ci si aspetta che il diametro delle fibre cresca, dal momento che il volume di soluzione da filare nell'unità di tempo risulta essere maggiore. Tuttavia non è sempre così: se la portata è uguale alla velocità con cui la soluzione è "tirata" dal getto, determinata dalla forza del campo elettrico e quindi dal voltaggio, all'aumentare della portata aumenta il numero di cariche presenti. In tal caso lo stiramento del getto è maggiore e le fibre prodotte hanno diametri minori. E' anche vero che se si lavora con portate elevate, a causa del maggiore volume di soluzione da trattare, il tempo necessario affinché il solvente evapori completamente è più alto. Se la velocità con cui il getto si sposta verso il collettore è anch'essa incrementata, e quindi il tempo impiegato per raggiungere il collettore è di gran lunga ridotto, il solvente non ha il tempo sufficiente per evaporare. Le fibre pertanto, quando si dispongono sul collettore ed entrano in contatto con le fibre già depositate, si fondono insieme e si sciolgono, proprio a causa del solvente residuo.

Per questo motivo è quindi più opportuno lavorare con portate basse, in modo da consentire la completa evaporazione del solvente.

3. Tipo di collettore

Il collettore generalmente è una piastra di materiale conduttore, che viene messa a terra per garantire che la differenza di potenziale tra l'ago e il collettore stesso rimanga stabile e costante. Se venisse scelto un materiale non conduttore le cariche presenti sulla superficie del getto tenderebbero ad accumularsi molto velocemente su di esso, facendo crollare la differenza di potenziale e quindi il numero di fibre depositate. Inoltre, a causa dell'accumulo di carica sul collettore si creerebbero delle forze di repulsione che ostacolerebbero la deposizione di nuove fibre. Si avrebbe dunque un *mat* di fibre molto rado rispetto a quello che si ottiene in realtà impiegando un collettore messo a terra, nel quale le cariche che si depositano vengono istantaneamente dissipate. Tuttavia la situazione precedentemente descritta può verificarsi anche con un collettore conduttore: quando lo strato di nanofibre presente diventa consistente, si ha lo stesso fenomeno di accumulo di cariche e l'insorgenza di forze repulsive che impediscono la deposizione di nuove fibre. Spesso vengono scelti collettori caratterizzati da un disegno (*pattern*): le linee del *pattern* presenti sul collettore diventano quelle preferenziali lungo le quali si depositano le fibre. La rete di fibre depositata riproduce quindi il pattern del collettore. C'è poi la possibilità di scegliere tra collettori statici e in movimento. I collettori rotanti permettono di ottenere fibre maggiormente allineate e forniscono più tempo al solvente per evaporare.

4. Diametro dell'ago

Aghi con diametro interno basso riducono la tendenza a formare goccioline lungo le fibre e consentono di ottenere fibre con diametri ridotti. Tuttavia, con aghi troppo piccoli talvolta non è possibile far uscire una goccia di soluzione dalla punta.

5. Distanza tra punta dell'ago e collettore

Variando la distanza tra la punta dell'ago e il collettore si inducono cambiamenti sia nel tempo che il getto impiega per raggiungere il collettore, sia nella forza del campo elettrico. Quando la distanza tra l'ago e il collettore è ridotta, il getto ha uno spazio minore da percorrere; inoltre, aumentando di conseguenza il campo elettrico, l'accelerazione del getto è maggiore. Ciò implica che il solvente non ha il tempo sufficiente per evaporare. In base alle caratteristiche della soluzione, la distanza può incidere anche sulla morfologia delle fibre. Se per esempio la distanza è troppo bassa, l'intensità del campo elettrico cresce 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 invece, il getto ha più tempo per essere stirato e si ottengono quindi fibre di diametro inferiore. Tuttavia, se la distanza supera un

certo valore, correlato alla differenza di potenziale impostata, il campo elettrico non è abbastanza forte e lo *stretching* delle fibre è minore. Per distanze eccessive non si ha alcuna deposizione di fibre. Fissato il campo elettrico, bisogna dunque trovare la distanza ottimale che permette di massimizzare la fase di stiramento e l'evaporazione del solvente e minimizzare i diametri delle fibre.

2.2.3.3. Parametri ambientali

L'effetto dell'ambiente esterno sul processo di *electrospinning* resta tuttora un campo non molto indagato. Ogni interazione tra esso e la soluzione polimerica può avere effetti sulla morfologia della fibre risultanti. Inoltre, qualsiasi variazione che si presenta nell'ambiente in cui il processo viene condotto può influenzare il campo elettrico e quindi il processo stesso. I principali parametri ambientali analizzati sono: *umidità, tipo di ambiente, temperatura e pressione*.

1. Umidità

Un'elevata percentuale di umidità nell'ambiente può portare alla formazione di pori sulle fibre, le cui dimensioni dipendono dal grado di umidità stesso. Questo accade perché il getto a causa dell'evaporazione del solvente si raffredda, mentre il vapore acqueo presente nell'aria a contatto con la superficie del getto può condensare. I pori sono dovuti quindi all'evaporazione dell'acqua e del solvente. L'umidità incide anche sulla velocità di evaporazione del solvente: quando l'umidità è molto bassa il solvente evapora in fretta. L'evaporazione del solvente può essere anche maggiore della velocità con cui la soluzione polimerica fuoriesce dall'ago; se si verifica questo, l'ago si ottura nel giro di pochi minuti e la soluzione diventa secca. Resta infine ancora da sondare l'influenza che l'umidità può avere sulla distribuzione delle cariche.

2. Tipo di ambiente

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

3. Temperatura

L'aumento di temperatura gioca un duplice ruolo: da un lato comporta una maggiore velocità di evaporazione del solvente, dall'altro riduce la viscosità della soluzione polimerica e favorisce la solubilità del polimero nel solvente. Ad alte temperature quindi, le forze coulombiane sono in grado di esercitare sul getto uno *stretching* maggiore dal momento che la viscosità è più bassa (si ricordi che la viscosità è la resistenza che un fluido offre se sottoposto a una forza). In generale quindi l'*electrospinning* trae beneficio da valori alti di temperatura. Bisogna invece prestare molta attenzione all'aumento di temperatura nel caso in cui si impiegano sostanze biologiche, quali enzimi e proteine, le quali sono estremamente termosensibili.

4. Pressione

Generalmente ridurre la pressione dell'ambiente esterno non migliora il processo di electrospinning. Quando si lavora a pressioni inferiori alla pressione atmosferica la soluzione polimerica viene risucchiata verso l'esterno, causando forti instabilità nella fase di avvio del getto. Al diminuire della pressione la soluzione inizia a bollire sulla punta dell'ago. A pressioni molto basse non è dunque possibile condurre il processo visto che le cariche vengono dissipate all'istante.

2.2.4. Modelli teorici

Come già visto, Taylor ha introdotto il concetto di voltaggio critico e ne ha determinato la formulazione. Il voltaggio critico si definisce come quel valore di voltaggio che, mantenendo costanti gli altri parametri, induce sulla goccia di soluzione polimerica presente sulla punta dell'ago, una deformazione tale da formare un cono (cono di Taylor). La goccia rimane in equilibrio sotto l'azione del campo elettrico e della tensione superficiale. Il voltaggio critico è espresso da:

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

La formula sopra riportata non tiene conto né della conducibilità né della viscosità; può comunque fungere da riferimento nel caso di soluzioni con viscosità medio basse e poco conduttive.

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

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

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

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

1. Conservazione della massa

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

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

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

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

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

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

2. Conservazione della quantità di moto

Per la quantità di moto si ha:

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

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

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

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

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

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

3. Conservazione della carica

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

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

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

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

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

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

Forza di Coulomb:

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

Forza elettrica:

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

Forza viscoelastica:

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

Tensione superficiale:

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

Forza di attrito con l'aria:

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

Forza gravitazionale:

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

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

2.2.5. Possibili strutture delle nanofibre

Variando i parametri dell'*electrospinning* si possono ottenere nanofibre differenti dal punto di vista morfologico. In particolare, diversi studi descrivono la produzione di fibre porose, a nastro, ramificate, elicoidali e cave. A seconda dell'applicazione cui le fibre sono destinate, risulta conveniente scegliere un tipo di nanofibra piuttosto che un altro (Ramakrishna *et al.*, 2005). Ad esempio quando è necessario disporre di superfici elevate risultano utili le nanofibre porose. L'umidità dell'ambiente riveste un ruolo importante per la produzione di fibre porose (si rimanda al §2.2.3.3), ma non è l'unico parametro da considerare: significativi sono infatti anche il tipo di polimero e il solvente impiegati. Durante lo stadio di evaporazione del solvente la soluzione diventa instabile dal punto di vista termodinamico, e si ha la formazione di due fasi distinte: una ricca di polimero e l'altra povera di polimero. La fase ricca solidifica molto in fretta e va a formare la matrice all'interno della quale si creano i pori, originati dalla fase povera di polimero (la cui solidificazione è più lenta).

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

Le fibre ramificate si ottengono quando getti secondari più piccoli si sviluppano dal getto principale oppure quando il getto si rompe in più getti. Questo accade perché durante la fase di stiramento e di evaporazione del solvente, la forma e la quantità di carica per unità superficiale presente nel getto vengono modificate; ne consegue che l'equilibrio tra le forze elettriche e la tensione superficiale non è più rispettato e il getto diventa instabile. Questa instabilità porta alla diramazione di uno o più getti di dimensioni inferiori a quelle del getto principale. Le fibre elicoidali vengono prodotte a partire dalla miscela di due polimeri differenti, dei quali uno dei due è conduttore. Quando la fibra si deposita sul collettore, le cariche del polimero conduttore risalgono sulla superficie della fibra: in questo modo si crea uno squilibrio tra le forze elettrostatiche repulsive e le forze viscoelastiche. Succede dunque che nel tentativo di ritornare ad una situazione di equilibrio tra le forze, la struttura della fibra viene modificata, formando in questo modo fibre elicoidali (Kessick e Tepper, 2004). Fibre cave si possono ottenere sfruttando la tecnica dell'*electrospinning* coassiale, e utilizzando un polimero e un olio minerale. La parte centrale viene rimossa con un bagno in un solvente in grado di sciogliere l'olio ma non il polimero (Sun *et al.*, 2003). Le fibre cave permettono di funzionalizzare la superficie esterna e quella interna in maniera differente; questo rende le nanofibre più efficaci in vista del loro utilizzo, e più flessibili dal punto di vista applicativo, visto che il tipo di funzionalizzazione sarà specifica a seconda dell'impiego (Li *et al.*, 2005). Ancora grazie alla tecnica dell'elettrofilatura coassiale, si possono ottenere fibre con composizione diversa, usando due polimeri differenti, uno sul lato interno (cuore o *core*) e

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

2.2.6. Applicazioni

Le maggiori applicazioni delle nanofibre si incentrano su quattro grandi aree di interesse: *Bioingegneria*, *Ingegneria Ambientale* e *Biotecnologie*, *Energia* ed *Elettronica* e infine, *Difesa* e *Sicurezza* (Ramakrishna *et al.*, 2005).

2.2.6.1. Bioingegneria

Nel campo della Bioingegneria le nanofibre vengono utilizzate per l'ingegneria tissutale (ricostruzione dei tessuti), la medicazione di ferite, membrane di affinità e rilascio di farmaci. Nel caso della ricostruzione dei tessuti e della medicazione di ferite, le nanofibre fungono da *scaffold*, per favorire la crescita e la proliferazione delle cellule, se opportunamente immerse. Le cellule stesse sono impiantate all'interno di matrici di supporto che vengono successivamente inserite nel corpo del paziente, al fine di riparare e ricostruire il tessuto lesionato. La maggior parte dei tessuti presenti nel corpo umano presenta una struttura fibrosa; questo ha fatto pensare che *scaffolds* nanostrutturati possano costituire supporti adatti per questo scopo. Diversi studi riportano la produzione di *scaffolds* attraverso l'*electrospinning* per la ricostruzione di tessuti vascolari, cartilagini, nervosi e ossei.

La medicazione (*wound dressing*) è una terapia che ha l'obiettivo di riparare la pelle lesionata a causa di ustioni e ferite. L'impiego di membrane a base di nanofibre in questo settore permette di soddisfare requisiti quali, elevata permeazione di gas e protezione da infezioni e disidratazione. Intento altrettanto importante, è quello di riuscire a realizzare una struttura ad elevata porosità oltre che da ottime proprietà di barriera. Per quanto riguarda il rilascio di farmaci, le nanofibre vengono impiegate come "veicolo" per portare e liberare appunto il farmaco. Ad esempio, sono state realizzate membrane di nanofibre polimeriche con farmaci incorporati. Il principio attivo viene introdotto nella soluzione polimerica e successivamente si producono le nanofibre tramite *electrospinning*. È importante, ai fini di questa applicazione, studiare e monitorare la velocità di rilascio del farmaco da parte delle membrane, e conseguentemente valutare il tempo di rilascio. La velocità di rilascio dipende da diversi fattori, fra cui il quantitativo totale di principio attivo presente, il diametro delle fibre e la distribuzione del principio attivo all'interno delle nanofibre stesse. A seconda delle necessità terapeutiche si può quindi agire su questi parametri per ottenere un prodotto con le caratteristiche desiderate. Le membrane di affinità (*affinity membranes*) hanno la funzione di separare le molecole bersaglio usando *ligandi* uniti chimicamente alla superficie delle

nanofibre. La separazione si basa sulla selettività delle membrane e sulla capacità di intrappolare molecole specifiche, in base ai ligandi presenti sulla superficie. Queste membrane, poste a confronto con le tradizionali colonne di filtrazione, presentano un'efficienza di separazione assai maggiore, grazie all'elevata area superficiale che le fibre stesse offrono.

2.2.6.2. Ingegneria ambientale e Biotecnologie

In riferimento a questi settori, le nanofibre si rivelano essere ottimi strumenti per la filtrazione e per la neutralizzazione di batteri (*membrane antibatteriche*).

La filtrazione consente di purificare l'aria sia da particelle solide, quali virus, polveri di varie origini, etc., sia da particelle liquide, quali smog, umidità, solventi chimici. Si tratta in entrambi i casi di particelle dalle dimensioni molto ridotte; pertanto, per filtrare particelle ultrafini, liquide o solide che siano, è necessario disporre di una struttura porosa caratterizzata da pori molto piccoli o da uno spessore significativo. Le perdite di carico per un gas che attraversa un mezzo di questo tipo sono piuttosto elevate; risulta quindi opportuno disporre di un'elevata pressione. È auspicabile, sulla base di queste considerazioni, riuscire a realizzare mezzi filtranti con basse perdite di carico ed è per questo che le nanofibre si rivelano una soluzione idonea. Membrane di nanofibre presentano infatti elevata efficienza di filtrazione, pur mantenendo elevata la permeabilità ai gas e quindi basse perdite di carico. Se poi la superficie delle nanofibre viene chimicamente modificata con sostanze battericide, le membrane diventano dei veri filtri antibatterici. Inserendo all'interno delle nanofibre particelle di catalizzatore, le membrane possono essere anche adoperate nell'ambito della fotocatalisi. Inoltre, sempre a questo scopo, si possono realizzare membrane puramente ceramiche. Il processo di fotocatalisi è stato dettagliatamente trattato nel Capitolo 1 del presente lavoro.

2.2.6.3. Energia ed Elettronica

Studi considerevoli sono stati fatti nel campo dell'energia pulita e delle energie rinnovabili. Esempi sono i generatori eolici e solari, le batterie a idrogeno e le batterie polimeriche. Le moderne ricerche si sono concentrate nella progettazione di batterie costituite da membrane di nanofibre polimeriche, come una nuova fonte di generazione di energia. Le nanofibre risultano utili a questo scopo perché godono di una struttura porosa, grazie alla rete di fibre stessa, e all'elevata area specifica. Pertanto diversi studiosi hanno lavorato alla realizzazione di batterie a polimeri utilizzando nanofibre di polimeri conduttori.

2.2.6.4. Difesa e Sicurezza

Nel settore della difesa e sicurezza, le nanofibre trovano impiego nell'abbigliamento protettivo da agenti chimici e biologici e nei sensori (biosensori, sensori chimici, sensori ottici

e sensori di gas). E' noto come negli ultimi anni vi sia stata una pericolosa diffusione di mezzi di distruzione di massa e attacchi terroristici connessi all'uso di sostanze tossiche. Diverse ricerche si sono di conseguenza concentrate nel settore dell'abbigliamento protettivo. Le nanofibre diventano parte di un tessuto filtrante, in grado di intrappolare sostanze e particelle che possono risultare dannose per l'organismo umano. A titolo di esempio si citano mascherine con filtri per il gas nervino. La seconda applicazione, nel campo della difesa e della sicurezza, è quella relativa ai sensori. I sensori sono dei dispositivi in grado di trasformare risposte fisiche o chimiche in segnali elettrici. Sensori caratterizzati da un'elevata sensibilità si possono produrre a partire da nanofibre con una notevole area specifica. Il principio su cui essi si basano è quello di sfruttare la reazione chimica o fisica tra la sostanza da individuare e quella in grado di rilevarla. Successivamente, il sensore converte il segnale del fenomeno fisico o chimico che si verifica, in un *output* di natura elettrica; da questo si risale infine a una misura quantitativa della sostanza da determinare.

2.3. L'*electrospraying*

Il processo di *electrospraying* è per molti aspetti simile all'elettrofilatura poiché anch'esso si basa sull'utilizzo di un potenziale applicato al fine di generare un getto elettricamente carico. La differenza fondamentale consiste nel fatto che, mentre nell'*electrospinning* il getto viene stirato generando sottili fibre sul collettore, nell'*electrospraying* si ha l'atomizzazione del getto liquido della soluzione/sospensione trattata. Il vantaggio di tale processo è che le gocce dello *spray* possono essere estremamente piccole, anche dell'ordine dei nanometri. La loro dimensione dipende direttamente dal voltaggio e dalle forze elettriche che si applicano allo *spray*. Più precisamente il meccanismo di funzionamento dell'*electrospraying* prevede, a seguito dell'induzione di carica impartita da un generatore di tensione, l'emissione di un getto liquido da un orifizio nel momento in cui la repulsione tra le cariche sovrasta la tensione superficiale. L'evaporazione del solvente determina poi la riduzione delle dimensioni delle gocce e la loro ulteriore frammentazione; come mostrato in Figura 2.5.

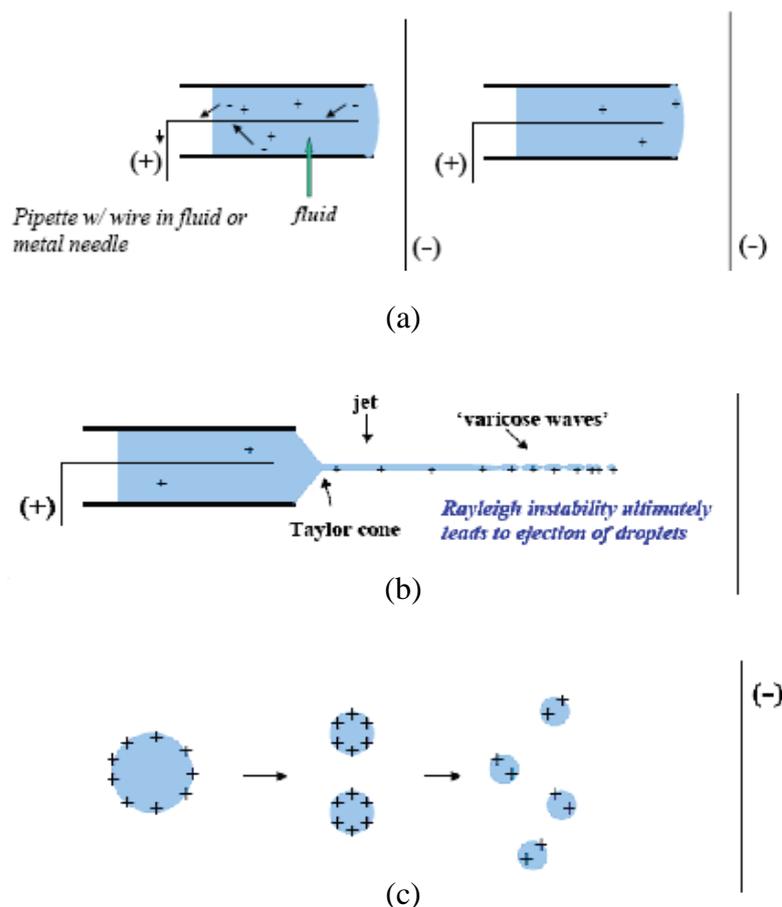


Figura 2.5 Fasi del processo di electro-spraying. (a) induzione della carica elettrica, (b) formazione del getto liquido, (c) frammentazione delle gocce.

La transizione "spray-spin", è quindi determinata dalla formazione di gocce piuttosto che di fibre e dipende dalla presenza e dall'intensità delle forze viscoelastiche, nonché dalla tensione superficiale e dalla conducibilità elettrica delle soluzioni trattate.

L'attrezzatura richiesta dal processo di *electrospraying* è la medesima dell'*electrospinning*. L'apparato strumentale è infatti composto da: una siringa (non più contenente una soluzione polimerica ma la sospensione da atomizzare), una pompa volumetrica, un elettrodo in contatto con la sospensione, un generatore di alta tensione collegato all'elettrodo e un collettore collegato a terra per la raccolta delle nanoparticelle. Esistono svariate configurazioni di processo in letteratura; tra queste risultano particolarmente interessanti le due mostrate in Figura 2.6, che si differenziano l'una dall'altra a seconda dell'impiego o meno di un elettrodo aggiuntivo. L'elettrodo aggiuntivo è una soluzione impiegata per ottenere uno spray più ampio, uniforme, meno instabile, e che produce gocce di dimensione minore. A ridosso dell'anello infatti la componente orizzontale del vettore campo elettrico è maggiore di quella verticale, e ciò comporta una deposizione più ampia ed uniforme. Inoltre l'elettrodo aggiuntivo serve ad incrementare l'intensità del campo elettrico che, viceversa, diminuisce a distanze 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 il quale, essendo a potenziale zero, rappresenta una superficie di deposizione delle gocce elettrificate uscenti dall'orifizio.

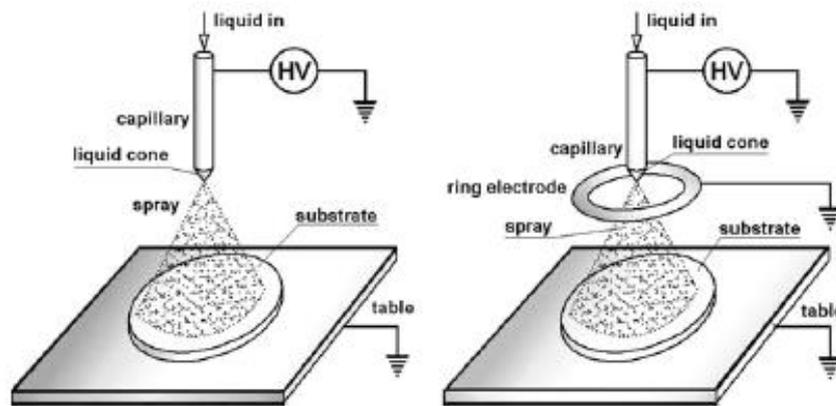


Figura 2.6 Due configurazioni differenti del processo di *electrospraying*: senza elettrodo aggiuntivo (a sinistra) e con elettrodo aggiuntivo (a destra)

Per quanto riguarda i parametri che governano il processo di *electrospraying* si rimanda al §2.2.2., essendo identici a quelli dell'*electrospinning*. La differenza consiste univocamente nel fatto che nell'elettrofilatura i parametri causano un maggior *stretching* sulle fibre, nell'*electrospraying* essi producono una maggior frammentazione e una migliore uniformità di distribuzione delle particelle.

In vista della sua elevata efficienza di deposizione, diversi sono i campi di applicazione dell'*electrospraying*. Per esempio si utilizza molto per la produzione dei moderni materiali destinati alla nanotecnologia, alla microelettronica e alla micromeccanica.

Capitolo 3

Materiali e metodi

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

3.1 Materiali

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

3.1.1 Polimeri

La tecnica impiegata per 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 gassoso. A tal fine, in questo lavoro di tesi, si è utilizzato il poliacrilonitrile (PAN). 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.

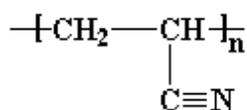


Figura 3.1 Formula di struttura del poliacrilonitrile

3.1.2 Solventi

Per la preparazione 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 con questo solvente si riescono a produrre fibre di dimensioni ridotte. Per ottenere buone sospensioni di grafene è stato usato invece etanolo. Le formule di struttura dei solventi sono mostrate in Figura 3.2.

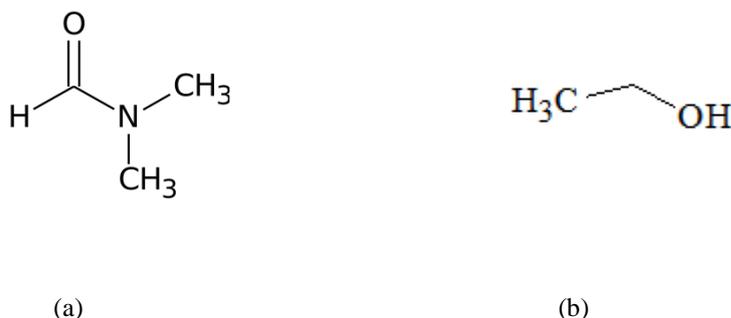


Figura 3.2 Formula di struttura dei solventi: (a) *N,N*-dimetilformamide, (b) etanolo

La scelta del solvente è di primaria importanza perché esso deve far sì che le condizioni di conducibilità elettrica, viscosità e tensione superficiale della soluzione da sottoporre all'*electrospinning* siano ottimali. La DMF è stata fornita 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 presenta un peso molecolare di 46.07 g/mol e una temperatura di ebollizione di 78.4 °C.

3.1.3 Catalizzatore

Sono stati impiegati due catalizzatori per la degradazione fotocatalitica del metanolo: il biossido di titanio ed il carbonato d'argento. 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±15 m²/g. Il carbonato d'argento è stato invece direttamente sintetizzato sfruttando la reazione di precipitazione tra carbonato di sodio e nitrato di argento. Il carbonato di sodio adoperato è fornito da Prolabo, presente a temperatura ambiente in forma di polvere cristallina bianca. Il nitrato d'argento è invece di Sigma-Aldrich e si trova in forma di polvere cristallina incolore. Il carbonato d'argento manifesta proprietà fotocatalitiche nel campo del visibile e dell'ultravioletto. Per migliorare l'attività fotocatalitica del catalizzatore

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 secondo è stato acquistato da Sigma-Aldrich e si presenta come scaglie di 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. Pertanto durante la fase di ottimizzazione della produzione dei sistemi catalitici, sono stati impiegati degli opportuni agenti disperdenti, valutando poi la loro influenza nel ridurre i fenomeni d'aggregazione e nel facilitare il processo di elettrofilatura. Come agente disperdente del biossido di titanio è utilizzato il Dynasylan® 4144, fornito dalla Evonik–Degussa. Si tratta di un silano (3-Metacrilossipropiltrimetossisilano), la cui formula di struttura è riportata in Figura 3.3 e avente la seguente formula bruta: $C_{10}H_{20}O_5Si$. Il suddetto silano ha viscosità pari a 2 mPa·s e una densità di 1.04 g/l (a 20 °C).

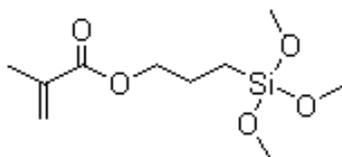


Figura 3.3 Formula di struttura del Dynasylan® 4144

Per mantenere dispersa la sospensione di grafene è stato impiegato un diverso agente disperdente: il sodio-dodecilsolfato (SDS) o laurilsolfato di sodio. Il suo largo impiego come tensioattivo evidenzia le giuste proprietà per mantenere disperse le particelle in etanolo. Questo tensioattivo è utilizzato in grande quantità in diverse famiglie di prodotti quali detersivi e shampoo. A temperatura ambiente si presenta come una polvere bianca; è costituito da una coda idrofoba di 12 atomi di carbonio legata al gruppo idrofilo solfato come si vede nella sua formula di struttura in Figura 3.4.

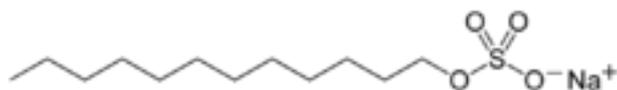


Figura 3.4 Formula di struttura del sodio dodecilsolfato

La formula bruta è: $C_{12}H_{25}NaO_4S$; la densità è di 1,1 g/cm³ e la sua solubilità in acqua è di 196 g/l (a 20°C).

Per disperdere al meglio il carbonato d'argento è stata valutata l'utilità di un ulteriore agente disperdente: il triton-X-100 di Sigma-Aldrich. Questo è un tensioattivo non ionico con gruppo idrofilo di ossido di polietilene e un gruppo idrofobico. A temperatura ambiente è presente come un liquido altamente viscoso. E' comunemente impiegato nella produzione di detersivi liquidi, pastosi e in polvere, spaziando da prodotti esclusivamente industriali a detersivi delicati. La sua formula bruta è $C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$ e ha densità di 1.07 g/cm^3 . La formula di struttura è mostrata in Figura 3.5.

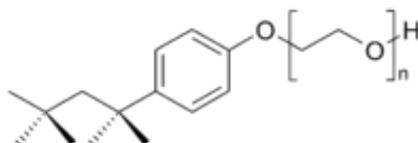


Figura 3.5 Formula di struttura del Triton-X-100

3.1.5 Miscela per i test di degradazione fotocatalitica

La miscela gassosa impiegata per i test di foto-ossidazione è costituita da metanolo e aria. Il metanolo è fornito dalla Sigma-Aldrich. La sua concentrazione in aria è influenzata dalla temperatura alla quale si mantiene il liquido puro e dalla portata di aria che si fa fluire nel contenitore del liquido (si veda paragrafo § 5.1.1).

3.2 Strumenti

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

3.2.1 Sonicator

Il sonicator 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 sonicator 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*

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

- un generatore di alta tensione;
- una pompa volumetrica;

- un siringa in plastica nella quale è contenuto il fluido polimerico;
- un collettore metallico rotante.

Nella Figura 3.7 si può osservare uno schema relativo ad un tipico impianto per l'*electrospinning*. Per questi esperimenti l'ambiente di lavoro è stato delimitato da una camera in policarbonato (PC) al fine di evitare perturbazioni esterne.

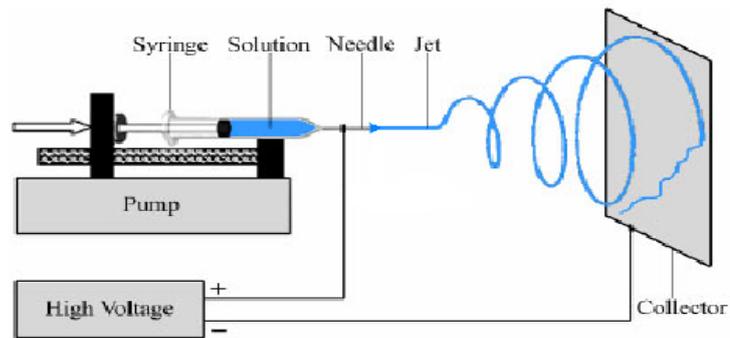


Figura 3.7 Schema dell'impianto impiegato per l'*electrospinning*

Inoltre, al fine di determinare e monitorare le condizioni ambientali, è stato usato un termigrometro HD 2301 della Delta Ohm in grado di misurare temperatura ed umidità relativa media.

3.3 Metodi di caratterizzazione ed analisi e strumenti di misura

L'analisi delle membrane prevede: caratterizzazione morfologica al microscopio elettronico a scansione (SEM), e analisi termogravimetrica (TGA) per la determinazione della quantità di catalizzatore depositato e della distribuzione dello stesso sulla membrana. Sono stati poi effettuati ulteriori approfondimenti su determinati sistemi catalitici, impiegando differenti tecniche di investigazione e altri strumenti: la diffrazione dei raggi X (XRD), la spettroscopia UV-visibile in riflettanza diffusa, il microscopio elettronico a trasmissione (TEM). Per la caratterizzazione delle sorgenti luminose sono state effettuate misure di irradianza per la lampada UV, e analisi dello spettro luminoso per il LED. Il monitoraggio della degradazione fotocatalitica del metanolo è effettuato attraverso la tecnica della gascromatografia abbinata alla spettrometria di massa (GC-MS).

3.3.1 Microscopio Elettronico a Scansione (SEM)

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

radiazione impiegata, usando elettroni è possibile raggiungere risoluzioni di parecchi ordini di grandezza superiore. Il SEM è dunque uno strumento elettro-ottico che permette, in seguito all'emissione di un fascio di elettroni, di analizzare i vari segnali prodotti dall'interazione degli elettroni del fascio con il campione in esame. L'elaborazione di questi segnali consente di ottenere un'ampia gamma di informazioni non solo morfologiche ma anche compositive e strutturali, relative alle varie parti di cui è costituito il campione. Proprio per tali motivi il SEM, pur essendo progettato per essere un microscopio ad elevata risoluzione e tridimensionalità, negli ultimi anni si è rivelato molto efficace anche nello studio della composizione chimica e dell'orientazione cristallografica di un campione, permettendo analisi puntuali e d'area qualitative e quantitative. L'estrema versatilità di questo strumento è inoltre garantita dalla varietà tipologica dei campioni che possono essere analizzati, sia per la loro natura (gli unici materiali non analizzabili sono quelli contenenti fluidi), che per la loro forma e dimensione (riscontro positivo per qualunque tipo di forma, fino a circa un decimetro cubo). Anche la preparazione dei campioni stessi è semplice perché, qualora essi non siano naturalmente conduttivi (come nel caso di questo lavoro), devono soltanto essere ricoperti da un sottilissimo strato di un elemento conduttore come la grafite o l'oro (metallizzazione). L'apparato sperimentale del SEM si costituisce dei seguenti elementi (Figura 3.8):

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

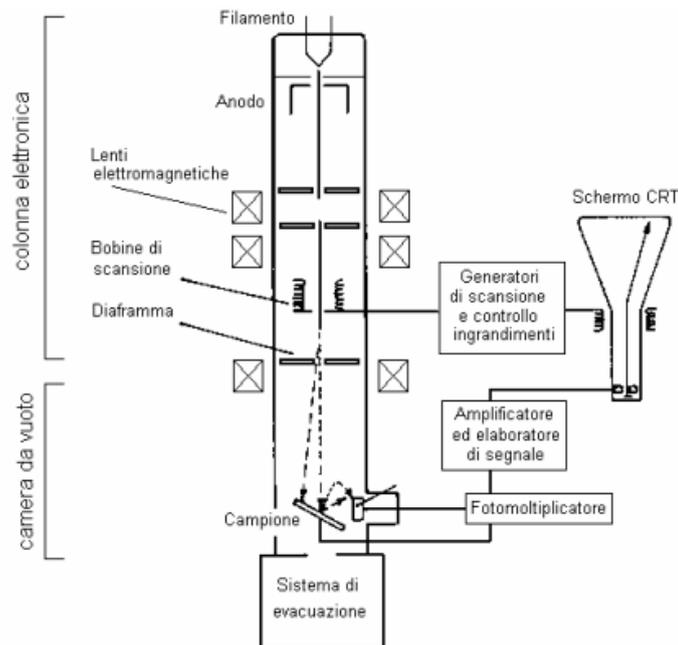


Figura 3.8 Schema generale di un SEM

La sorgente elettronica posta in cima alla colonna è costituita da un filamento, solitamente di tungsteno o di esaboruro di lantanio (LaB_6), che portato ad elevata temperatura, genera il fascio elettronico per effetto termoionico. Gli elettroni vengono quindi fatti accelerare ad energia variabile tra alcune centinaia ed alcune decine di migliaia di eV (in genere da 200 eV a 30 keV) grazie ad un anodo posto sotto il filamento. Il fascio che emerge dalla sorgente è divergente, ma è riportato a convergenza e focalizzato da una serie di lenti elettromagnetiche e di fenditure situate all'interno della colonna. All'estremità inferiore di quest'ultima vi è una serie di bobine di scansione che deflettono il fascio, fornendogli un movimento alternato lungo linee parallele ed equidistanti in modo che, una volta raggiunta la superficie del campione, vada a ricoprirne un'area predefinita. Il fascio, infine, focalizzato dalla lente finale, esce dalla colonna e va a colpire il campione all'interno della camera da vuoto. Appena gli elettroni del fascio penetrano all'interno del campione perdono energia, riemessa poi dal campione sotto varie forme. Ogni tipo di emissione è potenzialmente un segnale dal quale creare un'immagine. Dall'istante in cui il fascio elettronico colpisce la superficie del campione, gli elettroni del fascio iniziano ad interagire con i nuclei e con le nuvole elettroniche degli atomi di cui è costituito il campione, attraverso due meccanismi principali: diffusione elastica e diffusione anelastica. Il risultato di questi processi è la produzione di una notevole varietà di segnali: elettroni secondari, elettroni retrodiffusi, elettroni assorbiti, elettroni trasmessi, elettroni Auger, coppie elettrone-lacuna, radiazione elettromagnetica (nello spettro UV-IR) e radiazione X. La regione del campione da cui si originano i segnali di interazione con il fascio e da cui questi escono per essere rivelati, è chiamata volume di

interazione (Figura 3.9). La forma e le dimensioni di tale volume dipendono dalle caratteristiche del fascio incidente e dalla composizione del campione, e spesso risultano essere più estese del diametro del fascio, determinando così il limite di risoluzione, (nel caso del microscopio utilizzato esso risulta essere di 50 Å).

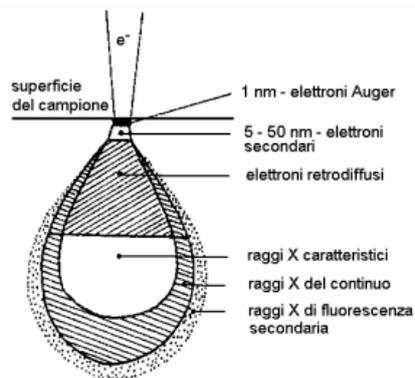


Figura 3.9 Zone del campione in cui si originano alcuni tipi di segnale prodotti dall'interazione del fascio con il campione.

A differenza del microscopio ottico, il quale fornisce un'immagine reale del preparato in esame, il SEM grazie alla scansione del fascio elettronico, restituisce un'immagine virtuale a partire dai segnali emessi dal campione. La scansione infatti consente al fascio di colpire la superficie del campione linea per linea fino a coprire l'area da esaminare, e i segnali così generati variano di intensità, punto per punto, in funzione delle anisotropie morfologiche, chimiche e strutturali del campione. Essi vengono poi raccolti dagli appositi rivelatori e convertiti da segnali analogici in digitali per poter essere elaborati in maniera opportuna. Per visualizzare i segnali in un'immagine attraverso uno schermo a tubo catodico (CRT), la deflessione del fascio avviene in sincronia con il pennello del CRT, che è modulato con l'intensità del segnale. In questo modo il sistema riporta il segnale punto per punto sul monitor, facendo corrispondere ad ogni punto un pixel e creando così l'immagine.

La serie di azioni che l'operatore deve compiere per ottenere la migliore analisi possibile, che può essere un'immagine tridimensionale o un'analisi chimica a seconda del rivelatore utilizzato, è detta "controllo delle funzioni dello strumento". Ad eccezione di poche operazioni che possono essere compiute anche meccanicamente dall'operatore, come ad esempio il movimento del campione, il controllo dello strumento è completamente automatizzato ed avviene attraverso alcuni software specifici installati su diversi computer. Le più intuitive tra queste operazioni riguardano direttamente il campione: il suo posizionamento, la sua distanza dall'uscita del fascio (*Working Distance*), la posizione del rivelatore (quindi il suo movimento laterale e verticale), la sua messa a fuoco e la scelta dell'ingrandimento da utilizzare. Altre funzioni fondamentali riguardano invece il fascio elettronico che può essere adeguatamente configurato a seconda del tipo di analisi da effettuare. I parametri che possono

essere modificati sono sostanzialmente due: l'accelerazione (agendo sulla differenza di potenziale, variabile da alcune centinaia di Volt a 30 kV) e il diametro finale o *spot-size* (che può variare da circa un micron ad alcuni micron, intervenendo sulle lenti elettromagnetiche). Il SEM utilizzato nello studio è un SEM Camscan 2500 MX ed è fornito di tre diversi rilevatori che permettono l'acquisizione di tre tipi di segnali:

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

Gli elettroni secondari sono elettroni a bassa energia (fino a poche decine di eV) provenienti dalla porzione più superficiale del campione (pochi nm). La proprietà principale di questo tipo di segnale è quella di essere fortemente controllata dalla morfologia del campione; pertanto l'immagine risultante sarà l'immagine in bianco e nero dell'area interessata dalla scansione del fascio, in cui il contrasto delle tonalità di grigio metterà in risalto l'aspetto tridimensionale dell'oggetto in esame. L'utilizzo di questo tipo di segnale è quindi rivolto allo studio delle caratteristiche morfologiche di oggetti tridimensionali o dei loro rapporti strutturali. Gli elettroni retrodiffusi sono elettroni ad alta energia (da 50 eV all'energia degli elettroni del fascio) prodotti ad una certa profondità del campione (pochi micron). La loro energia dipende direttamente da quella del fascio incidente e dalla composizione chimica, più precisamente dal peso atomico medio, del materiale di cui è costituito il campione. L'immagine risultante sarà quindi un'immagine in bianco e nero dell'area interessata dalla scansione del fascio, in cui il contrasto delle tonalità di grigio metterà in risalto la diversità di composizione chimica delle varie parti che compongono il campione. In particolare, risulteranno relativamente più chiare le parti composte da un materiale a peso atomico medio elevato e più scure le parti a peso atomico medio inferiore. Il caso estremo è il nero che corrisponde a non emissione (parti vuote del campione). A differenza delle prime due tipologie di segnale la radiazione X non fornisce un'immagine legata ad un contrasto topografico (SE) o compositivo (BSE) dell'area interessata dalla scansione. Lo scopo della microanalisi RX è infatti quello di ottenere un'analisi chimica puntuale di un oggetto in esame. Proprio per tale motivo la scansione del fascio viene interrotta e quindi quest'ultimo può essere posizionato a piacere su un punto qualsiasi dell'area da analizzare. L'immagine risultante sarà pertanto uno spettro di raggi X da cui si può risalire alla composizione chimica del materiale analizzato, visto che ogni picco dello spettro è riconducibile ad una ben precisa specie atomica. La radiazione X deriva dalla ionizzazione dell'atomo da parte del fascio incidente nelle orbite più interne. L'atomo ionizzato potrà riacquisire la stabilità scendendo a livelli energetici inferiori, sia mediante l'occupazione della lacuna da parte di elettroni più esterni con concomitante emissione del fotone X corrispondente, sia mediante l'emissione di un altro elettrone che ha assorbito l'energia appena liberata (elettrone Auger). Le radiazioni X così emesse sono caratteristiche

dell'atomo che le ha prodotte e ne consentono il riconoscimento. Poiché il bombardamento elettronico genera non solo lo spettro caratteristico ma anche uno spettro continuo (radiazione di fondo), dovuto all'interazione fra gli elettroni primari e i nuclei degli atomi, è necessario far uso di opportuni sistemi di rivelazione (spettrometro EDS, in tal caso); questi permettono di analizzare e separare le diverse energie delle radiazioni per poterne fare poi una misura, da cui infine sarà possibile ricavare la composizione del campione. Esiste inoltre la possibilità di acquisire la radiazione X anche permettendo al fascio elettronico un movimento di scansione su un'area. In questo caso la radiazione, raccolta dallo spettrometro punto per punto e opportunamente restituita al CRT, fornisce una mappa della distribuzione per ogni elemento chimico considerato sotto forma di immagine (a toni di colore) dell'area esaminata. Nella mappa così visualizzata l'intensità della radiazione X e quindi la concentrazione dell'elemento, è proporzionale alla luminosità del punto riprodotto sullo schermo. La variazione della concentrazione dell'elemento chimico perciò corrisponde alla variazione delle intensità di colore, risultando più chiare le aree più ricche nell'elemento considerato. Lo strumento utilizzato è JEOL JSM-6490.

3.3.1.1 Microscopio Elettronico a Scansione Ambientale (ESEM)

La tecnologia ESEM consente, a differenza dei microscopi elettronici convenzionali, di lavorare sia in condizioni di vuoto spinte ma anche in condizioni di vuoto differenziale, riuscendo a mantenere l'alta risoluzione tipica del SEM. Inoltre si possono analizzare campioni di vario tipo (materiali biologici o idratati) anche non conduttivi: questo consente una valutazione del loro stato naturale in condizioni di basso vuoto senza necessità di ricoprimento conduttivo. Oltre all'osservazione morfologica, sia in condizioni di basso che di alto vuoto sono possibili diverse tipologie di misure: osservazione di elettroni retro-diffusi per studio di differenze composizionali, analisi in fluorescenza di raggi X dispersiva per indagini elementari qualitative e semi-quantitative con possibilità di eseguire distribuzioni areali per elemento. In questo lavoro è stato utilizzato un modello FEI Quanta 200 collegato a sistema in fluorescenza di raggi X (EDAX).

3.3.2 *Microscopio Elettronico a Trasmissione (TEM)*

Il **Microscopio Elettronico a Trasmissione (TEM)** impiega un fascio di elettroni diretto sul campione da analizzare, e prodotto da un filamento di tungsteno riscaldato situato nella parte alta della colonna sotto vuoto costituente il microscopio. Il fascio è accelerato verso il basso dello strumento grazie ad una differenza di potenziale elevata (75-120 kV) ed è condensato da una serie di lenti elettromagnetiche al fine di attraversare il campione in una zona opportunamente assottigliata (≤ 100 nm). Questa area del campione non deve superare un determinato spessore, dovendo permettere agli elettroni di passare attraverso di esso; in questa

fase alcuni elettroni vengono assorbiti ed altri deviati. In seguito all'attraversamento del campione, il fascio è focalizzato su una lente obiettivo e poi allargato e proiettato su uno schermo fluorescente. Le zone che risultano più scure sono quelle in cui gli elettroni hanno subito deviazioni e non sono riusciti ad arrivare allo schermo. In questo modo si riesce a ricostruire la morfologia del campione analizzato. Per quest'analisi è stato utilizzato un modello FEI Tecnai G12 con fotocamera TVIPS Tietz F114.

3.3.3 Analisi termogravimetrica (TGA)

La termogravimetria è un metodo di analisi nel quale si effettua la registrazione continua delle variazioni di massa di un campione in atmosfera controllata, in funzione della temperatura o del tempo. Il risultato dell'analisi viene espresso solitamente con un termogravigramma che riporta in ascissa la temperatura o il tempo e sulle ordinate la variazione di massa come valore assoluto o percentuale; tale grafico viene anche definito curva di decomposizione termica.

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

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

Nella termobilancia il campione è posto nel forno ed è isolato termicamente dall'ambiente esterno. Il principio di funzionamento dello strumento prevede che una variazione nella massa del campione produca una deflessione del giogo che va ad interporre un otturatore tra la lampada ed uno dei due fotodiodi. La conseguente variazione di corrente del fotodiodo viene amplificata e inviata ad una bobina situata tra i poli di un magnete permanente. Il campo magnetico generato dalla corrente nella bobina riporta il giogo nella sua posizione originale. La corrente amplificata dai fotodiodi viene misurata e tradotta in massa o perdita di massa tramite il sistema di elaborazione. Il forno opera solitamente nel *range* compreso tra temperatura ambiente e 1500 °C, con una velocità di riscaldamento che può essere variata da poco più di zero fino a 200 °C al minuto. L'isolamento ed il raffreddamento dell'esterno del forno sono necessari per impedire ogni trasferimento di calore alla bilancia. Per spurgare il forno e prevenire l'ossidazione del campione vengono solitamente utilizzati azoto o argon. In altri casi si può anche alimentare ossigeno o aria se si vogliono studiare fenomeni di ossidazione. La presenza, all'interno del forno, di un'atmosfera inerte favorisce lo sviluppo dei gas di decomposizione del campione, che altrimenti verrebbe ostacolato dalla saturazione dell'ambiente. La temperatura registrata nel termogramma è teoricamente la temperatura effettiva del campione, anche se generalmente essa viene determinata con una piccola termocoppia posizionata il più vicino possibile al contenitore del campione. Pertanto tali

temperature sono di poco inferiori o superiori alla temperatura reale del campione. Le termobalance sono comunque dotate di appositi dispositivi di controllo della temperatura gestiti da un elaboratore. Le informazioni ottenibili con il metodo termogravimetrico sono ristrette rispetto ad altre tecniche termiche, quali l'analisi termica differenziale (*Differential Thermal Analysis – DTA*) o la calorimetria differenziale a scansione (*Differential Scanning Calorimetry – DSC*). Esso risulta dunque circoscritto allo studio dei fenomeni di decomposizione, di ossidazione, di perdita del solvente, di cristallizzazione di sostanze polimorfe o pseudopolimorfe, di sublimazione e di desorbimento. Tuttavia questo tipo di caratterizzazione risulta comunque molto utile per lo studio dei polimeri, perché i termogravigrammi sono in grado di fornire informazioni sui meccanismi e sulle cinetiche di decomposizione delle molecole, tanto che in alcuni casi possono essere utilizzati per il riconoscimento delle sostanze. In Figura 3.10 è riportato lo strumento adoperato in questo lavoro: una Q600 fornita dalla TA Instruments.



Figura 3.10 TGA Q600 della TA Instruments.

3.3.4 Gascromatografo con spettrometro di massa (GC-MS)

La metodologia analitica del gas massa (GC/MS) combina la tecnica gascromatografica (GC) con le potenzialità della spettrometria di massa (MS) per la determinazione qualitativa e quantitativa di una ampia gamma di sostanze, prevalentemente organiche, a bassa polarità, 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. 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.

3.3.4.1 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 3.11 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.

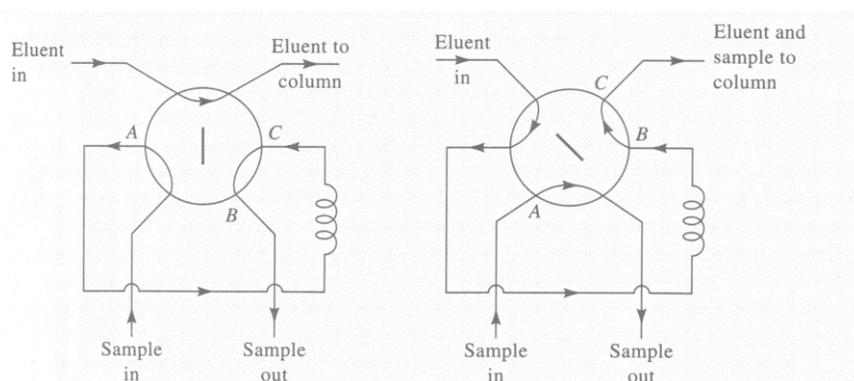


Figura 3.11 Valvola di *loop*: (a) il *loop* è in posizione di carico, il gas carrier non passa dal *loop* (*loop* escluso) e il campione può essere caricato; (b) il *loop* è in posizione di analisi, il gas carrier passa attraverso il *loop* e trascina con sé il campione da analizzare

Il *loop* utilizzato nelle prove condotte in questo lavoro è da 500 μl .

La colonna è costituita da una fase stazionaria e da una mobile. La fase stazionaria è generalmente costituita da un liquido non volatile supportato su una polvere che riempie 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.

3.3.4.2 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 3.12):

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

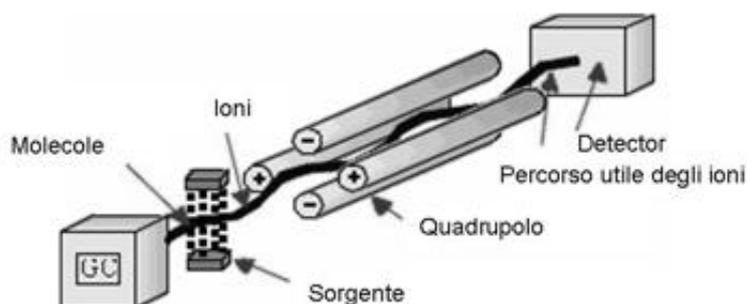


Figura 3.12 Struttura dello spettrometro di massa

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

3.3.5 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 associata 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°.

3.3.6 Spettroscopia UV-visibile in riflettanza diffusa

La misura in riflettanza diffusa è una tecnica che consente di indagare le caratteristiche di assorbimento dei materiali. In particolare, si possono stimare proprietà come il *band gap* e il limite di assorbimento nel caso di semiconduttori. Alti valori di *band gap* indicano la proprietà da parte della sostanza in esame di assorbire radiazioni ad elevata frequenza e quindi bassa lunghezza d'onda, (il *band gap* del biossido di titanio ad esempio, è di 3.2 eV a cui corrisponde una lunghezza d'onda di 388 nm). Il limite di assorbimento indica il valore ultimo della lunghezza d'onda a cui si manifesta l'assorbimento della radiazione da parte del campione. La riflessione diffusa della luce è una riflessione non speculare, in cui cioè il raggio incidente sulla superficie non viene mandato indietro ad un determinato angolo, ma diffuso su molte direzioni che si possono definire casuali. Il campione deve possedere uno spessore tale da consentire l'assorbimento o la diffusione totale della radiazione prima che essa lo attraversi completamente. Esso assorbendo alcune parti della luce incidente andrà a ridurre l'intensità della radiazione diffusa. In un tipico spettro UV-visibile viene riportata in ascissa la lunghezza d'onda e in ordinata l'assorbanza (o meno comunemente la trasmittanza). Per effettuare misure in riflettanza bisogna in primo luogo registrare uno spettro del bianco, ovvero di una sostanza la cui superficie sia totalmente riflettente, fornendo come risposta esclusivamente lo spettro di emissione della sorgente senza modifiche dovute alla molecola irraggiata. A tal fine si è impiegato come bianco il solfato di bario (BaSO₄), il quale costituisce uno *standard* di riferimento molto impiegato in quanto presenta una riflettanza nel *range* del visibile vicina al 100%. I campioni sono stati preparati sotto forma di polvere compattata (pastiglie), al 5% w/w rispetto al solfato di bario. Un accessorio molto impiegato per consentire la riflessione totale della luce è la sfera integratrice. Le misure sono effettuate con un foto-rilevatore fissato dietro una piccola fessura presente sulla superficie della sfera. Il rilevatore è schermato con una superficie diffondente al fine di evitare che i raggi luminosi, oggetto di valutazione, possano incidere direttamente su di esso falsando così i risultati. La

fessura attraverso cui passano le radiazioni luminose è un corpo nero che assorbe totalmente la radiazione senza rifletterla. In questo lavoro è stato utilizzato uno spettrofotometro UV-vis-NIR Agilent Cary 5000 con sfera di integrazione interna, *range* di misura da 200 ad 800 nm e passo di campionamento di 1 nm.

3.3.7 *Analisi fotometrica*

In questo lavoro sono state impiegate due tipologie di sorgenti luminose: lampada UVC e lampada con emissione nel visibile (LED), e per entrambe sono state effettuate opportune valutazioni. Per la lampada UV si sono eseguite misure di irradianza, definita come il flusso luminoso incidente su una superficie normale rispetto ad una direzione. Nel sistema internazionale la sua unità di misura è il Watt/m^2 . La misura è effettuata attraverso l'impiego di un foto radiometro digitale (HD 9021, Delta Ohm) dotato di sonda UVC (LP 9021, Delta Ohm). Questo tipo di valutazione può risultare utile per capire come varia il flusso della radiazione lungo tutta la lunghezza della lampada.

Per il LED visibile è stato determinato lo spettro luminoso tipico. In generale le sorgenti luminose possono presentare spettri continui o a righe. Quelli continui sono emessi da corpi incandescenti (solidi, liquidi, gassosi ad alta pressione), quelli a righe appartengono a sostanze gassose a bassa pressione o a materiali opportunamente eccitati che riemettono luce a lunghezze d'onda caratteristiche. Per la misura delle lunghezze d'onda della luce nel campo del visibile, si possono adoperare varie tipologie di spettroscopi. Negli spettrofotometri di recente generazione, l'intero spettro della luce, intensità in funzione della lunghezza d'onda, può essere registrato in un'unica misura. Il principio di funzionamento base di questi spettrofotometri prevede la diffrazione della luce in ingresso da parte di un reticolo di diffrazione, con una conseguente dispersione delle varie lunghezze d'onda che vengono acquisite in un rivelatore; questo consiste in un fotosensore segmentato in più rilevatori indipendenti che consente di misurare l'intensità della radiazione che colpisce ogni elemento del sensore. Ognuno dei pixel nel sensore risponde alla lunghezza d'onda che lo colpisce, fornendo una risposta digitale. In questo lavoro, la valutazione dello spettro luminoso è stata effettuata con uno spettrofotometro UV-VIS-NIR EPP-2000-UVN-SR dotato di una minisfera di integrazione dal diametro interno di 25mm e fibra ottica calibrata sullo strumento.

Capitolo 4

Preparazione e caratterizzazione delle membrane

Nel seguente capitolo vengono descritti i metodi di preparazione e i risultati della caratterizzazione dei sistemi catalitici messi a punto e delle membrane prodotte. Le membrane sono state ottenute partendo da un'unica soluzione multicomponente in cui è presente sia il polimero che il sistema catalitico. Questa scelta è motivata principalmente dall'intento di sfruttare al meglio la morfologia della fibra di polimero per garantire un maggiore contatto tra catalizzatore disperso e inquinante gassoso; in questo modo il polimero non funge soltanto da supporto ma anche da collante per il sistema catalitico. Un ulteriore obiettivo è quello di ridurre il più possibile i tempi di deposizione, ottimizzando così l'intero processo di filatura. Si vuole inoltre verificare che con la morfologia della membrana nanostrutturata si ottengano prestazioni migliori dal punto di vista fotocatalitico rispetto alla membrana ottenuta per sovrapposizione di strati di polimero e catalizzatore.

4.1 Preparazione dei nano compositi

In questo lavoro sono stati impiegati due catalizzatori: biossido di titanio (TiO_2) e carbonato d'argento (Ag_2CO_3). Il primo è ormai ben conosciuto per le sue performance di degradazione in presenza di radiazione UV; per quanto riguarda il secondo, è stato recentemente riportato che i composti a base di Argento mostrano delle elevate efficienze di degradazione anche nel range del visibile.

Sono stati dunque prodotti e caratterizzati diversi sistemi catalitici che coinvolgono i catalizzatori sopra riportati, il grafene ed il grafene ossido. Si riportano di seguito i nanocompositi sintetizzati e per ognuno se ne descrive la modalità di preparazione.

4.1.1. Grafene/ TiO_2

Il grafene ed il biossido di titanio si presentano sotto forma di polvere e sono materiali caratterizzati da una bassa densità, dunque anche per masse modeste richiedono un volume molto elevato. Risulta per questo motivo piuttosto difficoltoso ottenere una sospensione uniforme, in cui le particelle di catalizzatore siano disperse finemente. La sua preparazione prevede una prima fase in cui si prepara una soluzione di 0.1 g di grafene in 10 g di DMF, a

cui viene aggiunto l'1% w/w rispetto al peso del solvente di sodio-dodecilsolfato (agente disperdente). Si procede quindi ad una fase di sonicazione per 45 minuti (*amplitude* 40%). Una volta ottenuta una sospensione omogenea di grafene, si aggiunge 1 g di biossido di titanio e si lascia miscelare il tutto per 3 ore. Successivamente la soluzione viene filtrata, e dopo alcuni lavaggi con acqua distillata, viene essiccata a 60°C, ottenendo infine il nanocomposito desiderato. Il rapporto tra grafene e biossido di titanio è in questo caso 1 a 10 su base ponderale. La stessa procedura è stata impiegata per ottenere un nanocomposito con un rapporto tra grafene e biossido di titanio 1 a 50; cambiano ovviamente solo le quantità impiegate (0.05g di grafene in 5g di DMF, a cui sono stati aggiunti, 2.5 g di TiO₂).

4.1.2. Grafene Ossido/TiO₂

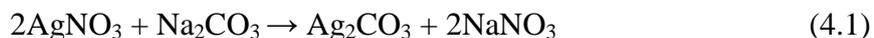
Questo tipo di nanocomposito è stato preparato con una modalità simile a quella descritta nel paragrafo precedente (§4.1.1). In particolare si è ottenuta una sospensione di grafene ossido (0.1 g in 50 ml di acqua distillata) sonicando per 30 minuti (*amplitude* 40%); in seguito si è aggiunto 1 g di biossido di titanio e la miscela è stata poi sonicata ulteriormente per 90 minuti. La dispersione ottenuta è stata mantenuta in agitazione per 12 ore e successivamente filtrata ed essiccata in aria a temperatura ambiente (Chowdhury *et al.*, 2014). Anche in questo caso si è proceduto a definire un rapporto ponderale tra grafene ossido e biossido di titanio di 1 a 10. E' stato sintetizzato anche un nanocomposito GO-TiO₂ con rapporto 1-50. La procedura di preparazione è identica a quella appena riportata, variando solo le quantità impiegate: 0.05 g di GO in 25 ml di acqua distillata, 2.5 g di TiO₂.

4.1.3. rGO/ TiO₂

Il sistema catalitico rGO/TiO₂ è il risultato di un particolare trattamento termico condotto con un reattore a microonde, partendo da una dispersione di ossido di grafene e TiO₂. Come riportato da Khalid *et al.* (2012) il procedimento è articolato in più fasi: inizialmente si prepara una soluzione contenente 1/3 di etanolo e 2/3 di acqua in termini di volume; si procede con l'aggiunta di 1.25 mg di grafene ossido per ogni millilitro di acqua. E' prevista poi una fase di sonicazione di due ore (*amplitude* 40%), al termine della quale si introduce nella soluzione una quantità di TiO₂ dieci volte maggiore in peso di quella del grafene ossido. Il tutto viene mescolato per due ore prima di iniziare il trattamento termico. Al termine di questa procedura è possibile ottenere la riduzione parziale dell'ossido di grafene, (come riportato da Khalid *et al.*, 2012), e favorire l'accoppiamento di quest'ultimo con il biossido di titanio.

4.1.4. Ag_2CO_3

Il carbonato d'argento (Ag_2CO_3) si ottiene attraverso una semplice reazione di precipitazione in soluzione acquosa di carbonato di sodio (Na_2CO_3) e nitrato d'argento ($AgNO_3$) in normali condizioni ambientali:



Una tipica sintesi prevede per prima cosa la preparazione di una soluzione acquosa di 5 ml di Na_2CO_3 (0.1 M). Ad essa si aggiungono goccia a goccia e nei 20 minuti successivi, 15 ml di $AgNO_3$ (0.1M), sotto costante agitazione della soluzione. Al raggiungimento della concentrazione critica si ottiene dunque un precipitato di color giallo che deve essere filtrato, lavato con acqua distillata ed essiccato a 60°C in stufa (Feng *et al.*, 2014).

4.1.5. Ag_2CO_3/TiO_2

La procedura per la sintesi di questo nanocomposito che include l'accoppiamento di due catalizzatori, e prevede una reazione di precipitazione del carbonato d'argento sulla superficie del biossido di titanio (Feng *et al.*, 2014). Precisamente 0.5 g di TiO_2 sono dispersi in 10 ml di acqua distillata e mescolati con una soluzione di 5 ml di Na_2CO_3 (0.1M). Per ottenere una migliore sospensione si effettua una sonicazione per 30 minuti. Nella soluzione risultante vengono aggiunti, goccia a goccia, 15 ml di $AgNO_3$ mantenendo il tutto in agitazione per 20 minuti. Una volta ottenuto il precipitato, si effettua una filtrazione ed un lavaggio con acqua distillata, essiccando poi il nanocomposito in stufa ad una temperatura di 60°C. Sulla base delle quantità impiegate, il prodotto finale prevede un rapporto ponderale tra biossido di titanio e carbonato d'argento di 70% - 30% .

4.1.6. Grafene Ossido/ Ag_2CO_3

Per questo sistema catalitico si parte da una sospensione di grafene ossido (0.014 g) in 20 ml di acqua distillata ottenuta per sonicazione (30 minuti, amplitudine 40%). In seguito 0.849 g di $AgNO_3$ sono aggiunti alla sospensione e si procede ad un'ulteriore sonicazione (15 minuti, amplitudine 40%). Si aggiungono goccia a goccia alla miscela, 20 ml di Na_2CO_3 (0.125 M) e si mantiene in agitazione la soluzione per un'ora. Il precipitato viene filtrato o centrifugato, lavato più volte con acqua distillata ed alcol etilico ed essiccato a 60°C per sei ore (Song *et al.*, 2013). La soluzione preparata è al 2% del grafene ossido rispetto al carbonato d'argento.

4.1.7. Grafene Ossido/ Ag_2CO_3/TiO_2

Il nanocomposito ternario nasce dall'esigenza di voler capire quale sia l'effetto combinato dei due catalizzatori (TiO_2 e Ag_2CO_3) uniti alle proprietà conduttive del grafene ossido.

Inizialmente si crea una sospensione di grafene ossido (0.0039g di GO in 10 ml di acqua distillata), mettendo in sonicazione per 60 minuti (*amplitude* 40%). Si prepara al contempo una soluzione di Na_2CO_3 (20 ml, 0.1 M in acqua deionizzata) ed una soluzione di AgNO_3 (15ml, 0.1 M in acqua deionizzata). Alla dispersione di GO si aggiungono 0.48 g di TiO_2 e si lascia il tutto in agitazione per un'ora. Successivamente si aggiungono 5 ml di Na_2CO_3 e segue un'ulteriore fase di sonicazione (30 minuti, *amplitude* 40%). Si aggiunge poi goccia a goccia la soluzione di AgNO_3 precedentemente preparata. La soluzione risultante viene lasciata agitare per 12 ore e in un secondo tempo filtrata, raccogliendo il precipitato che viene poi essiccato a 60°C in stufa. Il sistema catalitico ha dunque una composizione in peso dello: 0.56% GO, 30% Ag_2CO_3 , 69.44% da TiO_2 .

4.1.8. Grafene/ Ag_2CO_3 / TiO_2

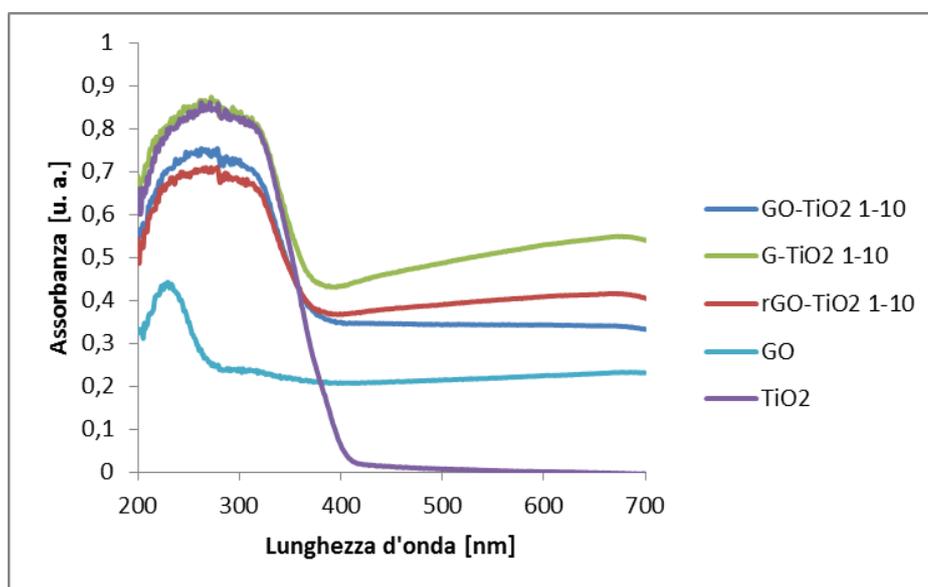
Per la preparazione di quest'ultimo sistema catalitico si è deciso di utilizzare il seguente rapporto: 1:5:10 rispettivamente tra grafene, carbonato d'argento e biossido di titanio. La fase iniziale prevede la preparazione di una sospensione di grafene (0.0625 g in 10 ml di acqua distillata) che viene sonicata per 30 minuti (*amplitude* 40%). Successivamente è stato aggiunto il biossido di titanio (0.625 g) e la sospensione finale è stata lasciata in agitazione per un'ora. Nel contempo sono state preparate due soluzioni, una di Na_2CO_3 (11 ml, 0.1 M) e l'altra di AgNO_3 (22 ml, 0.1M). Alla sospensione G- TiO_2 si è provveduto ad aggiungere la soluzione di Na_2CO_3 e per garantire un'omogeneità di miscela si è proceduto ad un'ulteriore sonicazione (30 minuti, *amplitude* 40%). Infine si addiziona goccia a goccia la soluzione di AgNO_3 e si lascia agitare per una notte. In seguito, per raccogliere il precipitato, si effettua una filtrazione, risciacqui con acqua distillata e si essicca il nanocomposito a 60°C in stufa.

4.2 Caratterizzazione dei nanocompositi

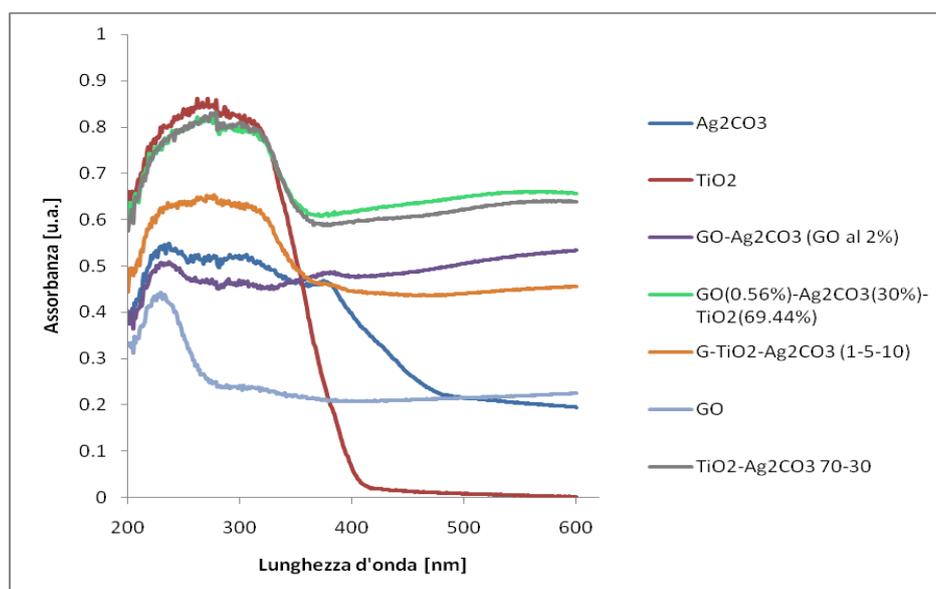
I sistemi catalitici sopra riportati sono stati esaminati attraverso la spettroscopia UV-visibile in riflettanza diffusa. Inoltre per alcuni di essi è stato ritenuto opportuno effettuare anche analisi XRD e TEM.

4.2.1 Analisi di spettroscopia UV-visibile

Le informazioni ricavabili dalla spettroscopia UV-visibile in riflettanza diffusa sono principalmente due: il limite di assorbimento ed il band gap dei semiconduttori impiegati, determinabili attraverso un'elaborazione grafica degli spettri ottenibili. I risultati dell'analisi forniscono un andamento dell'assorbanza in funzione della lunghezza d'onda, il quale mostra una tendenza composta sia da zone non lineari che da un tratto lineare (Figura 4.1). Il limite di assorbimento si calcola trovando l'intersezione con l'asse delle ascisse (lunghezza d'onda) della retta che approssima al meglio la parte lineare del grafico.



(a)



(b)

Figura 4.1 Assorbanza vs Lunghezza d'onda dei sistemi catalitici sintetizzati: (a): TiO_2 , GO , $GO-TiO_2$, $rGO-TiO_2$, $G-TiO_2$; (b): Ag_2CO_3 , TiO_2 , GO , $TiO_2-Ag_2CO_3$, $GO-Ag_2CO_3$, $GO-Ag_2CO_3-TiO_2$, $G-Ag_2CO_3-TiO_2$

L'individuazione del *band gap* è concettualmente identica a quella sopra descritta; cambiano però il tipo di grafico e le funzioni utilizzate. Dalla misura di assorbanza (A) si passa alla riflettanza (R), attraverso la seguente equazione:

$$R = \left(\frac{1}{10}\right)^A \quad (4.1)$$

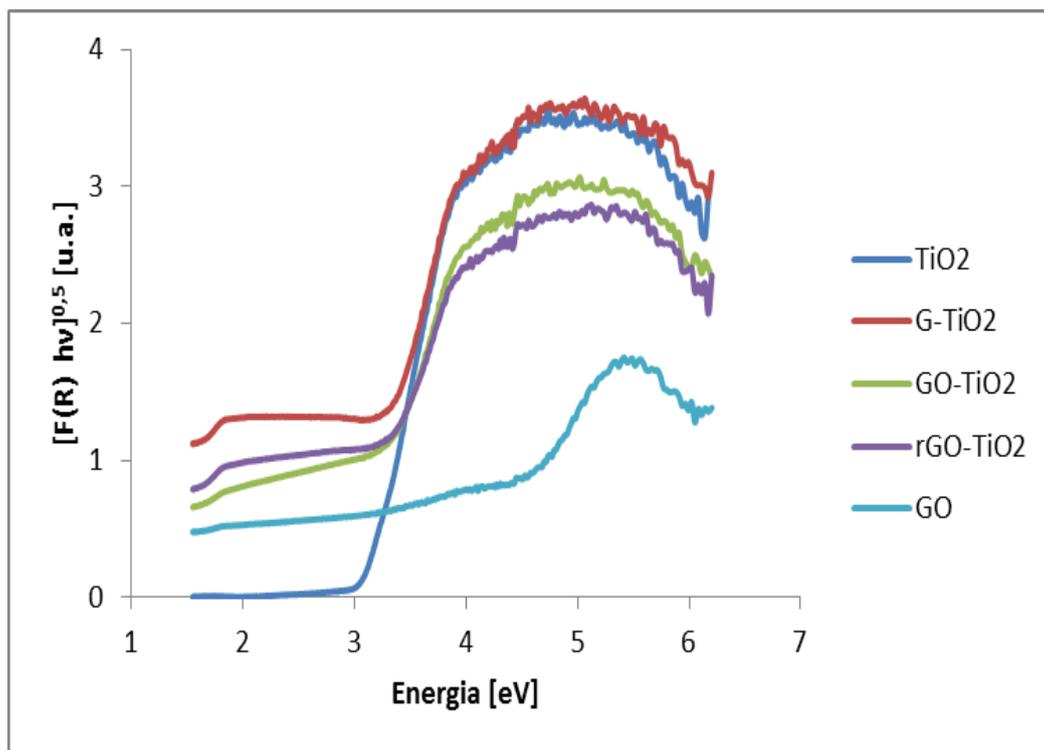
Conoscendo la riflettanza, si può facilmente costruire il modello di Kubelka-Munk ($F(R)$) ottenendo l'equazione (4.2):

$$F(R) = (1 - R)^2 / R \quad (4.2)$$

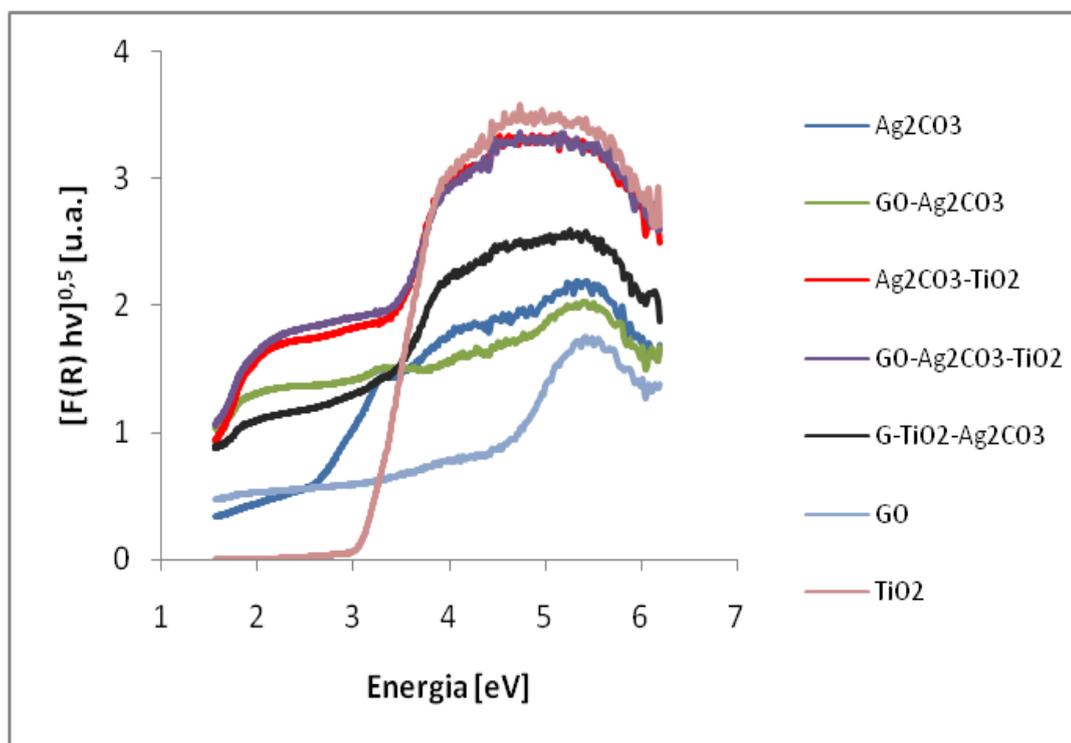
In particolare, ai fini di questa trattazione, interessa ottenere una funzione modificata di Kubelka-Munk come segue:

$$(F(R) h\nu)^n, \quad (4.3)$$

in cui h è la costante di Planck [J s], ν è la frequenza della radiazione [s^{-1}] e n è un coefficiente associato alle transizioni elettroniche tipiche del campione in esame. Si ottiene dunque un grafico in cui l'ascissa rappresenta l'energia della radiazione ($E = h\nu$ [eV]) e l'ordinata la funzione modificata di Kubelka-Munk (Figura 4.2). Il *band gap* è dato dall'intersezione con l'asse delle ascisse della retta che approssima il tratto lineare dell'andamento.



(a)



(b)

Figura 4.2 Funzione di Kubelka-Munk modificata vs Energia di radiazione dei sistemi fotocatalitici realizzati: (a): TiO_2 , GO, $GO-TiO_2$, $rGO-TiO_2$, $G-TiO_2$; (b): Ag_2CO_3 , TiO_2 , GO, $TiO_2-Ag_2CO_3$, $GO-Ag_2CO_3$, $GO-Ag_2CO_3-TiO_2$, $G-Ag_2CO_3-TiO_2$

Si riportano in Tabella 4.1 i limiti di assorbimento e il *band gap* ottenuti con la procedura sopra riportata.

Tabella 4.1. Limite di assorbimento e *band gap* dei sistemi catalitici sintetizzati.

<i>Composti</i>	<i>Limite di assorbimento [nm]</i>	<i>Band Gap [eV]</i>
TiO_2	388	3.21
GO	304.7	4.03
Ag_2CO_3	480	2.31
$GO-TiO_2$	412.4	3.01
$rGO-TiO_2$	426.8	2.97
$G-TiO_2$	426	3
$GO-Ag_2CO_3$	434	2.57
$Ag_2CO_3-TiO_2$	462.6	2.67
$GO-Ag_2CO_3-TiO_2$	472.8	2.62
$G-Ag_2CO_3-TiO_2$	456.6	2.73

I valori sopra riportati dei composti puri sono stati confrontati con dati di letteratura, trovando riscontri positivi. Il carbonato d'argento possiede il limite di assorbimento più alto e il *band gap* più basso, a conferma di un suo possibile assorbimento nel campo del visibile (Zeng *et al.*, 2015). Il biossido di titanio mostra un'intensità di assorbimento molto elevata nell'UV, la quale decade completamente per valori di lunghezza d'onda superiori a 388 nm (Reddy *et al.*, 2002). I sistemi catalitici ottenuti dall'accoppiamento dei composti appena citati evidenziano delle proprietà intermedie tra i due puri; in particolare il nanocomposito ternario GO-Ag₂CO₃-TiO₂ mostra un andamento piuttosto promettente, mostrando un limite di assorbimento prossimo al campo della radiazione visibile. dal punto di vista dell'assorbimento nel range del visibile. Il nanocomposito GO-TiO₂ possiede invece delle proprietà di assorbimento migliori rispetto ai due puri che lo compongono: il grafene ossido infatti, non manifesta una intensità di assorbimento elevata, ma resta comunque non nulla anche per valori di lunghezza d'onda superiori ai 400 nm (Zhentang *et al.*, 2009); per il biossido di titanio valgono le considerazioni fatte precedentemente. Il sistema risultante dal loro accoppiamento presenta un limite di assorbimento più elevato ed un *band gap* più basso. Questo risultato è stato confrontato con dati di letteratura trovando un buon riscontro (Phan *et al.*, 2011), e può essere giustificato dalla proprietà di assorbimento che il GO manifesta nel visibile, avendo un limite di assorbimento che apparentemente si manifesta nel campo dell'UV. Inoltre è stato dimostrato dallo stesso riferimento bibliografico, che l'assorbimento nella regione del visibile del sistema GO-TiO₂ è proporzionale al contenuto di GO. Infine i nanocompositi G-TiO₂ e rGO-TiO₂ presentano proprietà di assorbimento simili tra loro: questo può essere una conferma del fatto che il grafene ossido, attraverso il trattamento idro-termico, si sia effettivamente ridotto. Inoltre è stato confrontato lo spettro di assorbimento del G-TiO₂ con dati di letteratura, i quali confermano l'aumento del limite di assorbimento e l'abbassamento del *band gap* per semiconduttori, come il biossido di titanio, accoppiati al grafene, noto per le sue elevate caratteristiche di conducibilità elettronica (Shen *et al.*, 2013).

4.2.2 Analisi XRD

Questa analisi, impiegata da un punto di vista qualitativo, è servita per valutare la sintesi del carbonato d'argento e l'effettivo accoppiamento dei nanocompositi realizzati. In particolar modo, oltre ad individuare lo spettro di diffrazione dei composti puri (TiO₂, Ag₂CO₃, GO, G) confrontato poi con dati di letteratura, sono state eseguite analisi XRD sui sistemi GO-TiO₂, rGO-TiO₂, G-TiO₂, Ag₂CO₃-TiO₂, GO-Ag₂CO₃-TiO₂. In Figura 4.3 è riportato lo spettro di diffrazione del nanocomposito GO-TiO₂, accoppiato con lo spettro dei due puri, GO e TiO₂.

Lo spettro del biossido di titanio (Figura 4.3) è stato confrontato con il rispettivo andamento di letteratura, trovando una buona corrispondenza tra i picchi caratteristici della sostanza (Jiang *et al.*, 2015).

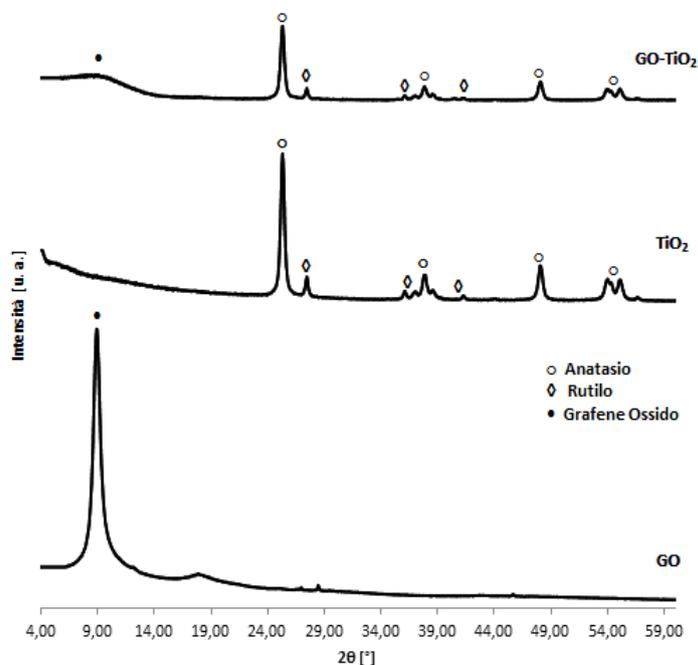


Figura 4.3 Spettri di diffrazione del grafene ossido, biossido di titanio e grafene ossido-biossido di titanio

In particolare i picchi del biossido di titanio si suddividono tra le due forme cristalline che lo compongono: anatasio (JCPDS card n°71-166) e rutilo (JPCDS card n° 05-4165). I picchi agli angoli di valore 25.3°, 37.8°, 48.0°, 53.9°, 55.1°, 62.7°, 48.8°, 70.3° e 75.0°, sono associati ai piani cristallini dell'anatasio; invece i picchi agli angoli di valore 27.4°, 36.1° e 41.2°, sono attribuiti al rutilo. Per quanto riguarda il grafene ossido, questo può presentare dei picchi ad angoli di diffrazione differenti, in base al suo grado di ossidazione (Khrishnamorthy *et al.*, 2013). Più aumenta il grado di ossidazione più il picco caratteristico del grafene ossido si sposta su angoli di diffrazione bassi, a causa dell'aumento della distanza interplanare, dovuta ad una maggiore presenza di gruppi funzionali contenenti ossigeno sulla superficie degli strati di carbonio, ed alla possibile intercalazione delle molecole d'acqua. In particolare, nel caso in esame, il grafene ossido analizzato presenta il picco tipico di diffrazione basale corrispondente al piano (0 0 2) di riflessione a 9.28°, dovuto agli strati che contraddistinguono il materiale di partenza, che determina una distanza media interstrato di 0.89 nm (Achaby *et al.* 2012). Lo spettro risultante dall'accoppiamento del grafene ossido e del biossido di titanio rispecchia gli andamenti di partenza; sono ben visibili infatti i picchi tipici del biossido di titanio, e intorno ai 9° si evidenzia un picco spanciato che può essere ricondotto alla presenza di grafene ossido (Figura 4.3).

In Figura 4.4 è riportato lo spettro di diffrazione del nanocomposito G-TiO₂, accoppiato con quello del grafene e del biossido di titanio.

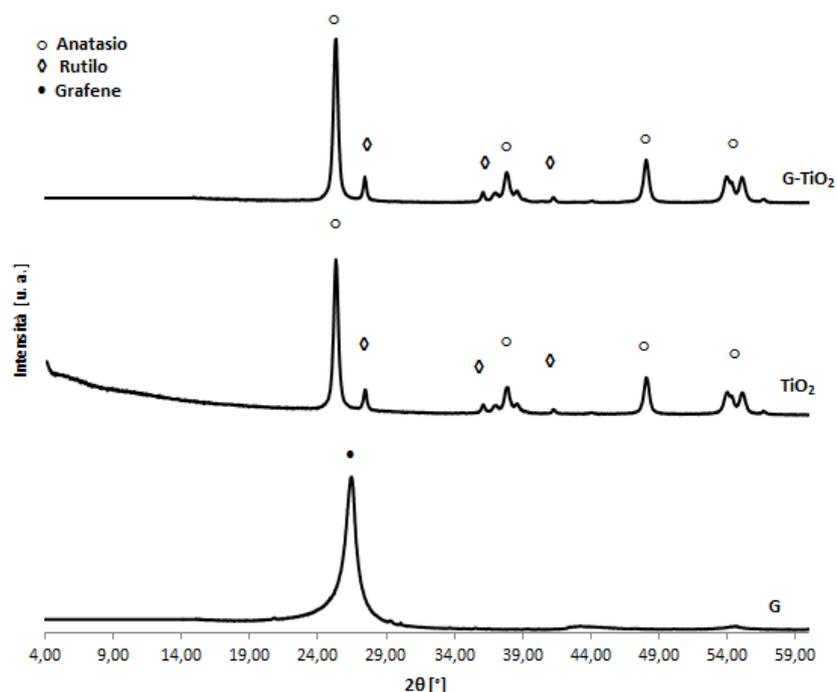


Figura 4.4 Spettri di diffrazione del grafene, biossido di titanio e grafene-biossido di titanio

Lo spettro del grafene presenta un picco caratteristico a 26.5°, e anch'esso è stato rapportato a fonti bibliografiche ottenendo un buon riscontro (Zhang *et al.*, 2010). Per lo spettro del biossido di titanio valgono le considerazioni fatte precedentemente. Nel sistema in cui sono presenti contemporaneamente il grafene e il biossido di titanio, non si riesce a individuare il picco caratteristico del grafene. Questo è in parte dovuto al fatto che la quantità di grafene presente è molto inferiore rispetto al biossido di titanio (rapporto 1-10); inoltre si riscontra una sovrapposizione di picchi delle due sostanze: l'anatasio a 25.4° e il grafene a 26.5° che può giustificare il mancato picco di quest'ultimo.

In Figura 4.5 è mostrato lo spettro di diffrazione del nanocomposito rGO-TiO₂, accoppiato con quello del grafene, grafene ossido e biossido di titanio.

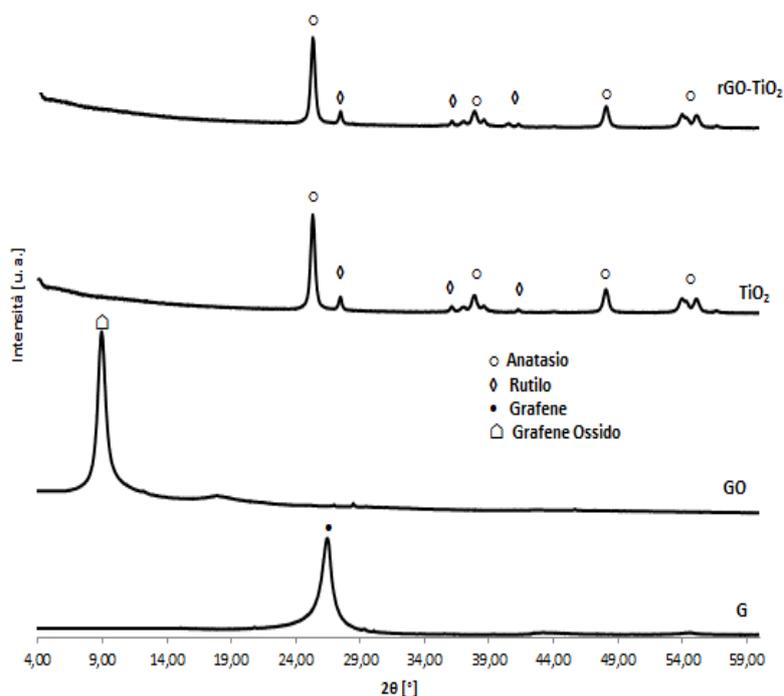


Figura 4.5 Spettri di diffrazione del grafene, grafene ossido, biossido di titanio e grafene ossido ridotto-biossido di titanio

Lo spettro del nanocomposito rGO-TiO₂ può essere considerata una conferma dell'effettiva riduzione del grafene ossido mediante il trattamento idro-termico (§ 4.1.3): infatti non si rileva più il picco del grafene ossido a bassi angoli di diffrazione, e nemmeno quello tipico del grafene per le ragioni di accavallamento con il picco del biossido di titanio appena discusse. Questo andamento può essere dunque una prova dell'effettiva riduzione a grafene (Roso *et al.*, 2015).

In Figura 4.6 è riportato lo spettro del nanocomposito Ag₂CO₃-TiO₂, accoppiato con quello del carbonato d'argento e del biossido di titanio. Anche in questo caso, vi è un buon riscontro dello spettro risultante rispetto ai puri; si possono evidenziare infatti i picchi attribuibili alle forme cristalline del biossido di titanio (anatasio e rutilo), e quelli tipici del carbonato d'argento, i quali possono essere indicizzati alla sua struttura monoclinica (JCPDS card n° 70-2184); in particolare il picco di maggiore rilevanza del carbonato d'argento è per $2\theta = 33.86^\circ$, corrispondente al piano (1 3 0) del reticolo cristallino. Altri picchi importanti si riscontrano a 18.6° , 20.55° , 32.6° , 37.06° , 39.6° , corrispondenti, rispettivamente, a piani di riflessione (0 2 0) (1 1 0), (1 0 1), (2 0 0), e (0 3 1).

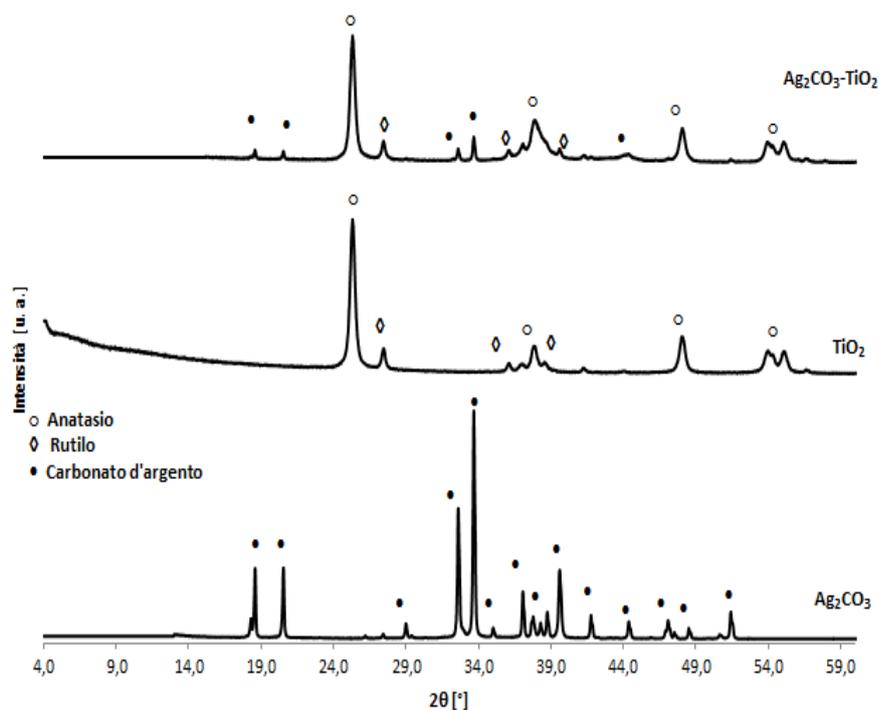


Figura 4.6 Spettri di diffrazione del carbonato d'argento, biossido di titanio e carbonato d'argento-biossido di titanio.

Infine, in Figura 4.7 è riportato lo spettro di diffrazione del nanocomposito ternario, $\text{GO-Ag}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2$, accoppiato con quello del carbonato d'argento, biossido di titanio e grafene ossido. Nello spettro risultante valgono le considerazioni appena effettuate per quanto riguarda i picchi associati al biossido di titanio ed al carbonato d'argento; si evidenzia inoltre, anche in questo caso, la presenza del grafene ossido per via del picco spanciato intorno ai 9° , angolo di diffrazione tipico del grafene ossido puro.

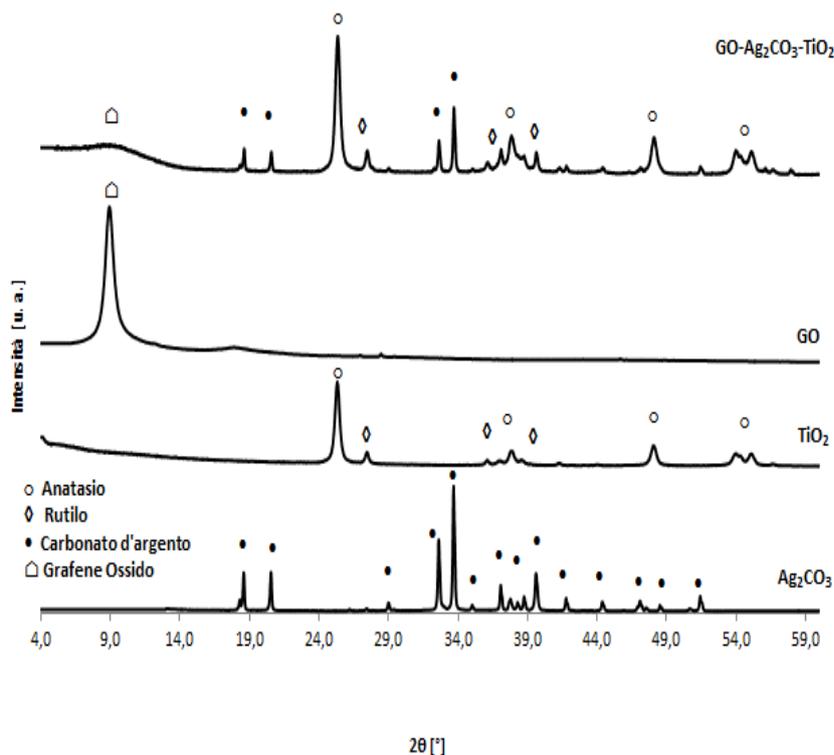


Figura 4.7 Spettri di diffrazione del carbonato d'argento, biossido di titanio, grafene ossido, e grafene ossido-carbonato d'argento-biossido di titanio

4.2.3 Analisi al TEM

I nanocompositi per cui è stato ritenuto opportuno effettuare la caratterizzazione attraverso il microscopio elettronico a trasmissione (TEM) sono: grafene-biossido di titanio (G-TiO₂), grafene ossido-carbonato d'argento (GO-Ag₂CO₃), grafene ossido-carbonato d'argento-biossido di titanio (GO-Ag₂CO₃-TiO₂) e grafene-carbonato d'argento-biossido di titanio (G-Ag₂CO₃-TiO₂).

Analizzando il nanocomposito G-TiO₂ si è potuto constatare un buon accoppiamento tra le due sostanze, nonostante la difficoltà iniziale nell'ottenimento di una buona sospensione di grafene. Emergono infatti, zone in cui il grafene (foglietti trasparenti) è circondato dal catalizzatore (Figura 4.8); al contempo sono presenti anche aree in cui sembra esserci solo biossido di titanio (Figura 4.9). Quest'ultima osservazione può essere giustificata dalla bassa quantità in peso del grafene rispetto al catalizzatore: 1-10.

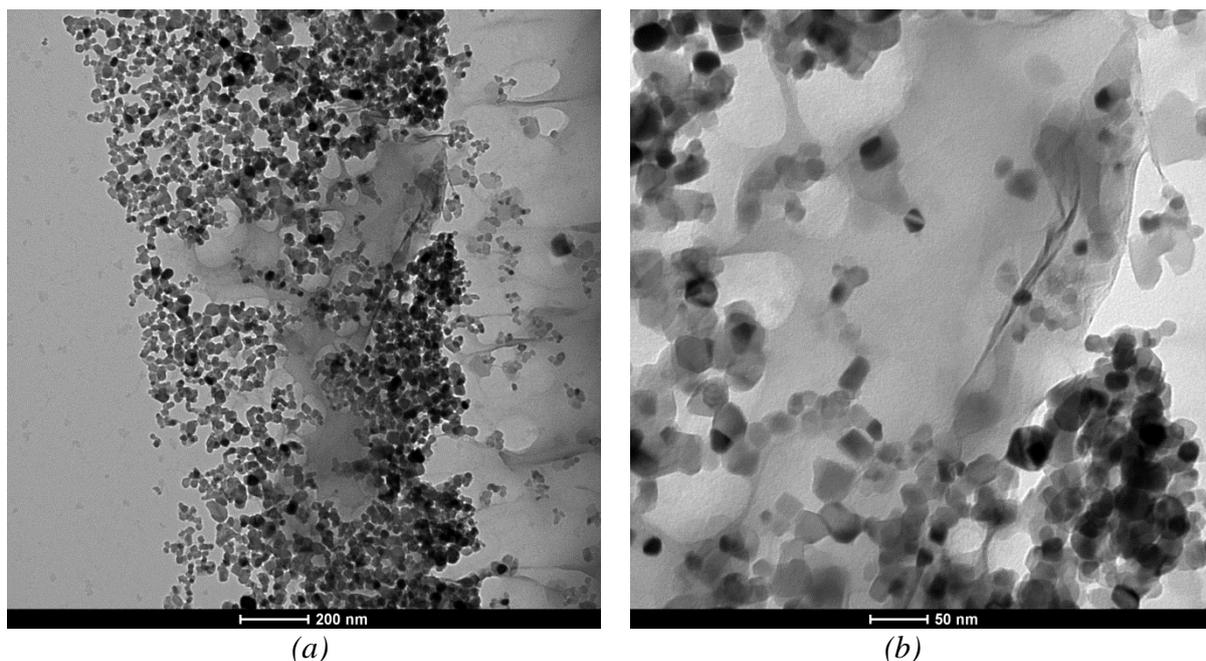


Figura 4.8 Immagini al TEM del nanocomposito G-TiO₂ (a); (b) particolare del foglio di grafene delimitato dal biossido di titanio

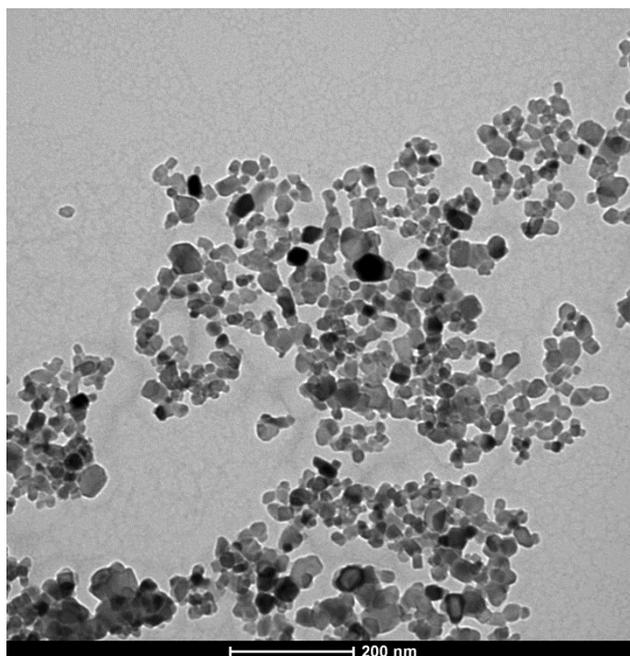


Figura 4.9 Immagini al TEM del nanocomposito G-TiO₂: particolare di una zona in cui è presente solo biossido di titanio

Dalla caratterizzazione del nanocomposito GO-Ag₂CO₃ emerge anche in questo caso un buon accoppiamento tra il grafene ossido (foglietti trasparenti) e il carbonato d'argento (parti più scure). Innanzitutto il grafene ossido, rispetto al grafene, mostra una resistenza minore nella fase di dispersione in acqua, (data la sua natura polare). Inoltre la metodologia di sintesi di questo sistema, che prevede la precipitazione del carbonato d'argento direttamente nella

sospensione di grafene ossido, gioca un ruolo fondamentale per abbinare i due composti (Figura 4.10).

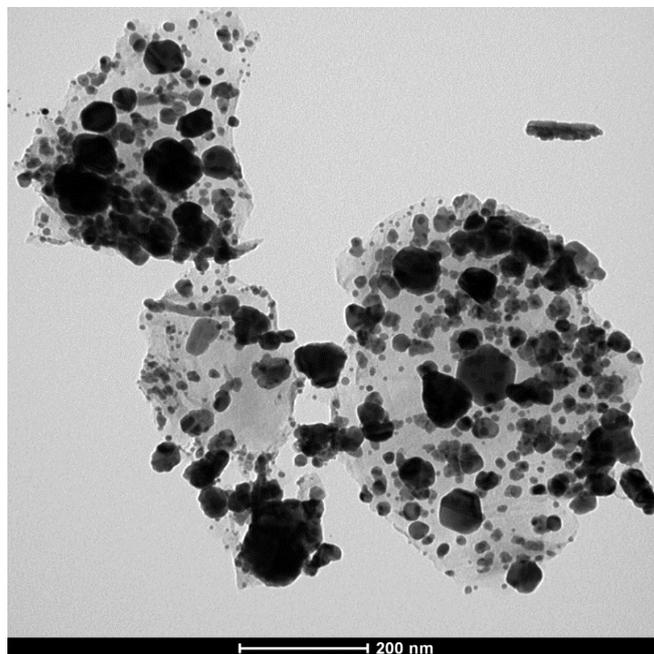


Figura 4.10 Immagini al TEM del nanocomposito $GO-Ag_2CO_3$

Le immagini al TEM del nanocomposito $GO-Ag_2CO_3-TiO_2$ mettono in risalto un abbinamento soddisfacente tra le particelle dei due catalizzatori (in Figura 4.11 le zone più scure costituiscono l' Ag_2CO_3 e le particelle più chiare rappresentano il TiO_2). Non si riesce invece a scorgere il grafene ossido, probabilmente perché presente in quantità molto ridotte (0.56% w.w. rispetto al totale).

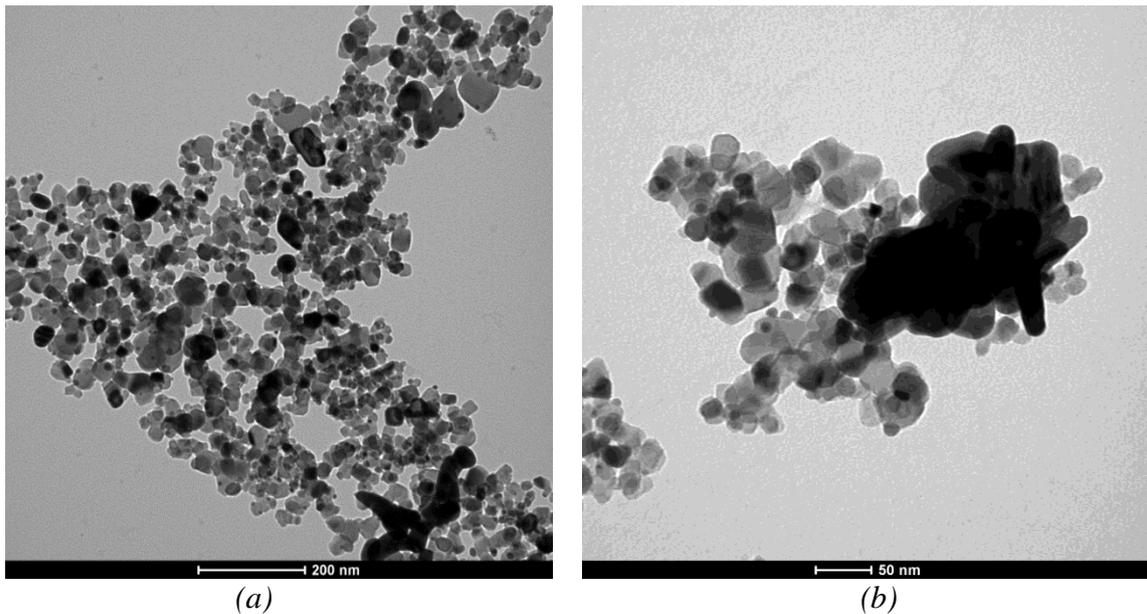


Figura 4.11 Immagini al TEM del nanocomposito $GO-Ag_2CO_3-TiO_2$ (a). In (b) si vede un particolare dell'adesione tra il carbonato d'argento e il biossido di titanio.

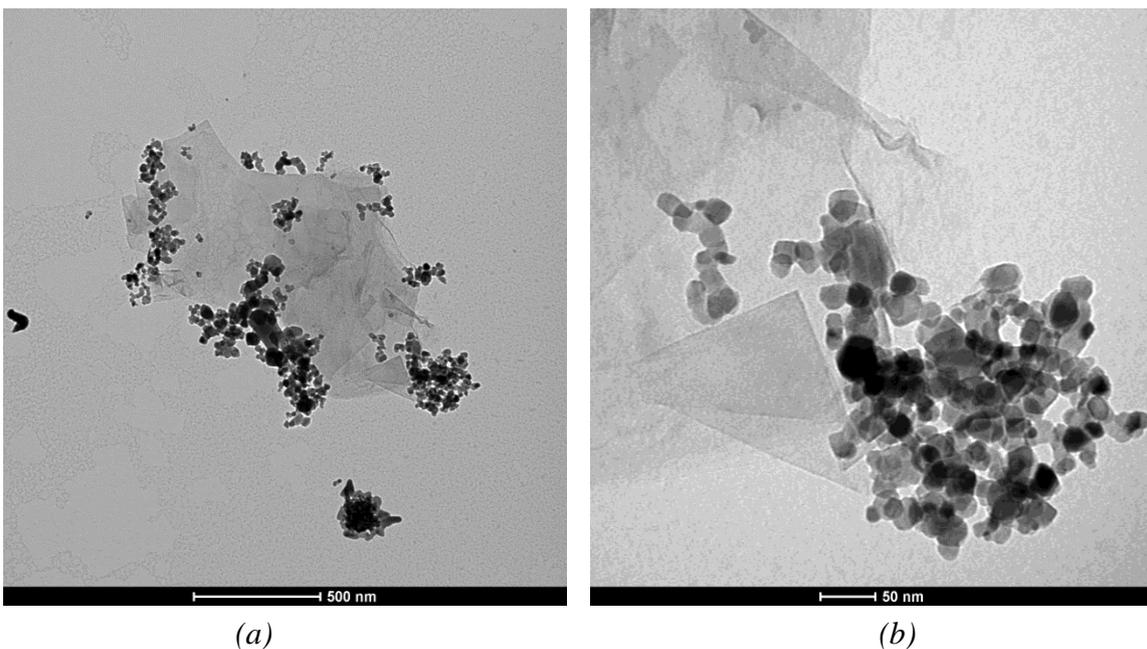


Figura 4.12 Immagini al TEM del nanocomposito $G-Ag_2CO_3-TiO_2$ (a). In (b) è presente un particolare dell'accoppiamento tra grafene, carbonato d'argento e biossido di titanio.

Osservando infine il nanocomposito $G-Ag_2CO_3-TiO_2$, si evince anche in questo caso un buon accoppiamento dei composti impiegati. In particolare, il grafene (foglietti trasparenti) risulta essere più evidente rispetto al sistema catalitico precedente (Figura 4.12). Ciò può essere dovuto alla maggiore quantità di grafene presente rispetto al grafene ossido ($G-Ag_2CO_3-TiO_2$ sono in rapporto 1-5-10), e al fatto che il grafene, essendo più difficile da sospendere, riesce a mantenersi più compatto e quindi ad essere più visibile.

4.3 Preparazione delle membrane

Le membrane elettrofilate sono di vario tipo, in funzione del sistema catalitico impiegato ed della modalità di aggiunta dei vari componenti, e del rapporto polimero-catalizzatore. Per tutte le membrane è stato comunque utilizzato un approccio “in massa”, in cui la soluzione da elettrofilare prevede già la compresenza di polimero e catalizzatore. La procedura è comune per tutte le tipologie di membrane, e prevede una prima fase in cui il catalizzatore viene sciolto in DMF per un’ora e successivamente avviene l’aggiunta di PAN. La soluzione viene lasciata in agitazione per dodici ore e sarà in seguito pronta per l’elettrofilatura. Si riportano di seguito, per ogni tipo di membrana prodotta le quantità impiegate e le condizioni di electrospinning.

- **PAN-GO-TiO₂ (a)**
 - *Rapporto ponderale polimero-catalizzatore: 50-50*
 - *Rapporto ponderale GO-TiO₂: 1-50;*
 - *Quantità impiegate: 4.7g di DMF, 0.25 g di nanocomposito, 0.25 g di PAN (al 5% w/w rispetto al solvente);*
 - *Condizioni di elettrofilatura: voltaggio 15 kV, distanza ago-collettore 15 cm, portata 1 ml/hr diametro interno dell’ago 22 G, tempo di deposizione 50 minuti, bassa umidità.*

- **PAN-GO-TiO₂ (b)**
 - *Rapporto ponderale polimero-catalizzatore: 30-70*
 - *Rapporto ponderale GO-TiO₂: 1-10*
 - *Quantità impiegate: 7.55g di DMF, 0.93g di nanocomposito, 0.4g di PAN (al 5% w/w rispetto al solvente);*
 - *Condizioni di elettrofilatura: voltaggio 15 kV, distanza ago-collettore 15 cm, portata 1 ml/hr diametro interno dell’ago 22 G, tempo di deposizione 50 minuti, bassa umidità.*

- **PAN-TiO₂**
 - *Rapporto ponderale polimero-catalizzatore: 30-70*
 - *Quantità impiegate: 4g di DMF, 0.47g di TiO₂, 0.2 g di PAN (al 5% w/w rispetto al solvente);*
 - *Condizioni di elettrofilatura: voltaggio 15 kV, distanza ago-collettore 15 cm, portata 0.5 ml/hr, diametro interno dell’ago 22G, tempo di deposizione 60 minuti, bassa umidità.*

- **PAN-G-TiO₂ (a)**
 - *Rapporto ponderale polimero-catalizzatore: 30-70*

- *Rapporto ponderale G-TiO₂*: 1-10
- *Quantità impiegate*: 10g di DMF, 1.17g di nanocomposito, 0.5g di PAN (al 5% w/w rispetto al solvente);
- *Condizioni di elettrofilatura*: voltaggio 15 kV, distanza ago-collettore 17 cm, portata 0.9 ml/hr, diametro interno dell'ago 22G, tempo di deposizione 50 minuti, bassa umidità

- **PAN-G-TiO₂ (b)**
 - *Rapporto ponderale polimero-catalizzatore*: 30-70
 - *Rapporto ponderale G-TiO₂*: 1-50
 - *Quantità impiegate*: 10g di DMF, 1.17g di nanocomposito, 0.5g di PAN (al 5% w/w rispetto al solvente);
 - *Condizioni di elettrofilatura*: voltaggio 15 kV, distanza ago-collettore 17 cm, portata 0.9 ml/hr, diametro interno dell'ago 22G, tempo di deposizione 50 minuti, bassa umidità.

- **PAN-rGO-TiO₂**
 - *Rapporto ponderale polimero-catalizzatore*: 30-70
 - *Rapporto ponderale rGO-TiO₂*: 1-10
 - *Quantità impiegate*: 3.97g di DMF, 0.47g di nanocomposito, 0.20g di PAN (al 5% w/w rispetto al solvente);
 - *Condizioni di elettrofilatura*: voltaggio 18 kV, distanza ago-collettore 15 cm, portata 0.9 ml/hr, diametro interno dell'ago 0.7 mm, tempo di deposizione 45 minuti, bassa umidità.

- **PAN-Ag₂CO₃ (a)**
 - *Rapporto ponderale polimero-catalizzatore*: 30-70
 - *Quantità impiegate*: 1.22g di DMF, 0.15g di carbonato d'argento, 0.064g di PAN (al 5% w/w rispetto al solvente), 0.15g di agente disperdente Triton X-100 (al 50% w/w rispetto all'Ag₂CO₃)
 - *Condizioni di elettrofilatura*: voltaggio 15 kV, distanza ago-collettore 20 cm, portata 0.9 ml/hr, diametro interno dell'ago 0.7 mm, bassa umidità.

- **PAN-Ag₂CO₃ (b)**
 - *Rapporto ponderale polimero-catalizzatore*: 40-60
 - *Quantità impiegate*: 1.27g di DMF, 0.1g di carbonato d'argento, 0.067g di PAN (al 5% w/w rispetto al solvente)
 - *Condizioni di elettrofilatura*: voltaggio 15 kV, distanza ago-collettore 20 cm, portata 0.9 ml/hr, diametro interno dell'ago 0.7 mm, bassa umidità.

- **PAN-Ag₂CO₃(c)**
 - *Rapporto ponderale polimero-catalizzatore: 50-50*
 - *Quantità impiegate: 9.44g di DMF, 0.5g di carbonato d'argento, 0.5g di PAN (al 5% w/w rispetto al solvente)*
 - *Condizioni di elettrofilatura: voltaggio 15 kV, distanza ago-collettore 20 cm, portata 1 ml/hr, diametro interno dell'ago 0.7 mm, tempo di deposizione 80 minuti, bassa umidità.*

- **PAN- Ag₂CO₃ + TiO₂**
 - *Rapporto ponderale polimero-catalizzatore: 30-70*
 - *Rapporto ponderale Ag₂CO₃-TiO₂ 1-10*
 - *Quantità impiegate: 7.22g di DMF, 0.08g di carbonato d'argento, 0.88g di TiO₂, 0.38g di PAN (al 5% w/w rispetto al solvente)*
 - *Condizioni di elettrofilatura: voltaggio 18 kV, distanza ago-collettore 15 cm, portata 0.9 ml/hr, diametro interno dell'ago 1.2 mm, bassa umidità.*

- **PAN- Ag₂CO₃- TiO₂**
 - *Rapporto ponderale polimero-catalizzatore: 30-70*
 - *Rapporto ponderale Ag₂CO₃-TiO₂ 30-70*
 - *Quantità impiegate: 5.66g di DMF, 0.7g di nanocomposito, 0.3g di PAN (al 5% w/w rispetto al solvente)*
 - *Condizioni di elettrofilatura: voltaggio 18 kV, distanza ago-collettore 15 cm, portata 0.9 ml/hr, diametro interno dell'ago 1.2 mm, tempo di deposizione 90 minuti, bassa umidità.*

- **PAN- GO/ Ag₂CO₃**
 - *Rapporto ponderale polimero-catalizzatore: 30-70*
 - *Rapporto ponderale: GO 1% w/w rispetto ad Ag₂CO₃*
 - *Quantità impiegate: 3.23g di DMF, 0.4g di nanocomposito, 0.17g di PAN (al 5% w/w rispetto al solvente)*
 - *Condizioni di elettrofilatura: voltaggio 18 kV, distanza ago-collettore 15 cm, portata 0.9 ml/hr, diametro interno dell'ago 0.7 mm, tempo di deposizione 90 minuti, bassa umidità.*

- **PAN- GO/ Ag₂CO₃/ TiO₂**
 - *Rapporto ponderale polimero-catalizzatore: 30-70*
 - *Rapporto ponderale: GO 0.56%, Ag₂CO₃ 30%, TiO₂ 69.44%*

- *Quantità impiegate:* 7.55g di DMF, 0.93g di nanocomposito, 0.4g di PAN (al 5% w/w rispetto al solvente)
- *Condizioni di elettrofilatura:* voltaggio 15 kV, distanza ago-collettore 20 cm, portata 0.9 ml/hr, diametro interno dell'ago 0.7 mm, tempo di deposizione 45 minuti, bassa umidità.

4.4 Caratterizzazione delle membrane

Vista la varietà del rapporto polimero-catalizzatore, delle quantità relative e dei sistemi catalitici impiegati, le membrane sono state tutte caratterizzate al SEM; per alcune di esse è stato ritenuto opportuno effettuare ulteriori approfondimenti al TEM, e per i set di membrane testate nel reattore per la foto-ossidazione del metanolo si riporta il risultato dell'analisi termogravimetrica condotta in atmosfera ossidante, (isoterma a 30°C per 15 minuti e poi rampa a 20°C/min fino a 900°C).

4.4.1 PAN-GO-TiO₂

Con questa tipologia di membrane è stata valutata la morfologia delle fibre variando il rapporto tra polimero e catalizzatore. In Figura 4.13 e 4.14 si può notare il confronto tra le due diverse membrane.

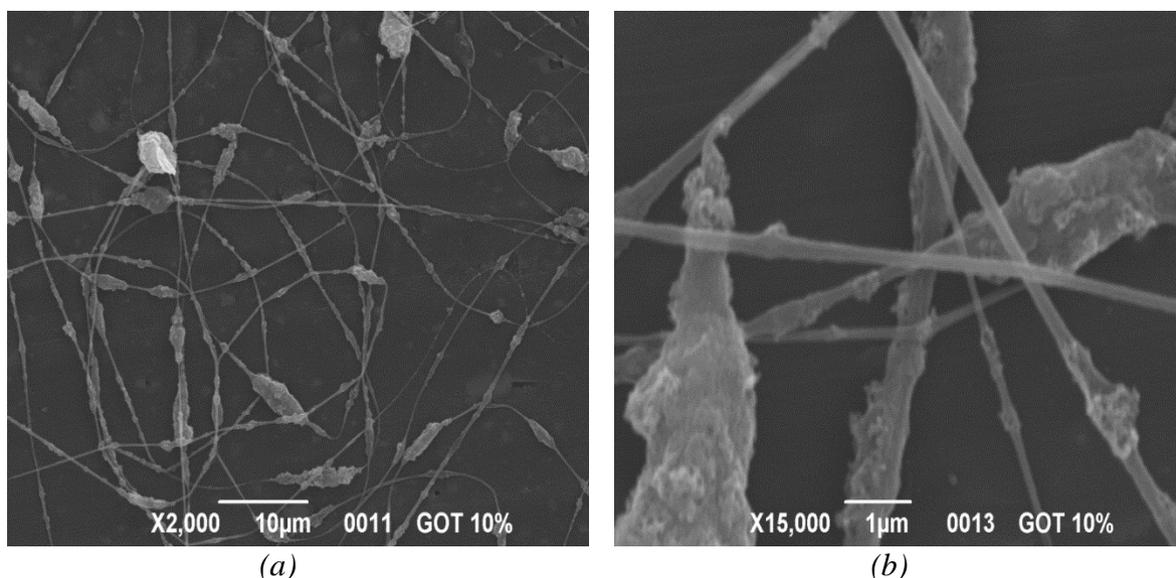


Figura 4.13 Analisi al SEM della membrana PAN-GO-TiO₂ con rapporto polimero-catalizzatore 50-50

Risulta evidente che aumentando la quantità di polimero non si ha la copertura totale della fibra. Si evidenziano infatti nella Figura 4.13 fibre pressoché lisce e agglomerati sparsi di catalizzatore. Con questa configurazione dunque non si ha uno sfruttamento totale della area superficiale tipica delle nanofibre. Contrariamente, in Figura 4.14, si evidenzia una fibra

rugosa, segno di un completo rivestimento da parte del catalizzatore. Tuttavia in entrambi i casi, risulta difficile l'individuazione del grafene ossido, il quale potrebbe essere molto disperso nel sistema polimero-catalizzatore, e dunque difficilmente individuabile con l'analisi al SEM.

Visti i risultati della comparazione, tutte le altre membrane sono state prodotte con un rapporto polimero-catalizzatore 30-70.

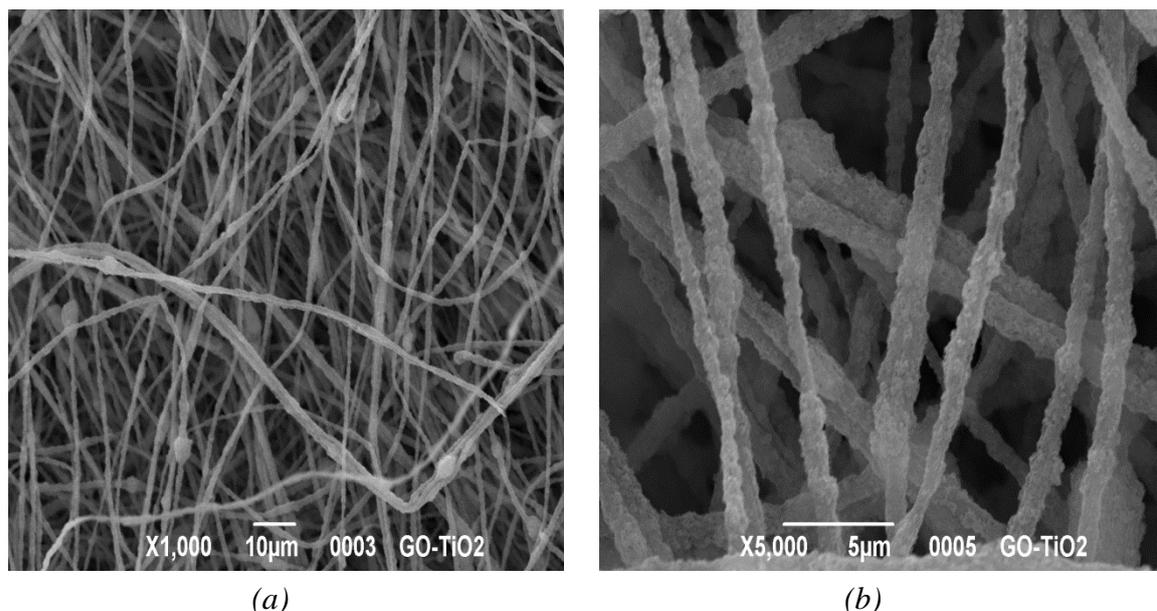


Figura 4.14 Analisi al SEM della membrana PAN-GO-TiO₂ con rapporto polimero-catalizzatore 30-70

In Figura 4.15 è riportata la curva termogravimetrica della membrana PAN-GO-TiO₂ 1-10. L'analisi è stata condotta dividendo la membrana in due parti uguali analizzate singolarmente; questo ha permesso di valutare, per ognuno dei due campioni, la quantità di catalizzatore totale sulla membrana e l'omogeneità di deposizione dello stesso sulle due parti.

Dall'andamento pressoché coincidente delle due curve e dai residui percentuali quasi identici si deduce che il catalizzatore sia disperso in modo opportuno sulla membrana. Dai pesi residui percentuali viene calcolata la quantità di catalizzatore, (riferita al residuo ottenuto costituito dalla sola parte inorganica, ovvero TiO₂) presente sulla singola membrana, la quantità totale di catalizzatore presente su un set di cinque membrane, e la quantità specifica di catalizzatore per unità di superficie, essendo la superficie totale di cinque membrane pari a 330 cm². In tabella 4.2 si presentano le rispettive quantità di catalizzatore.

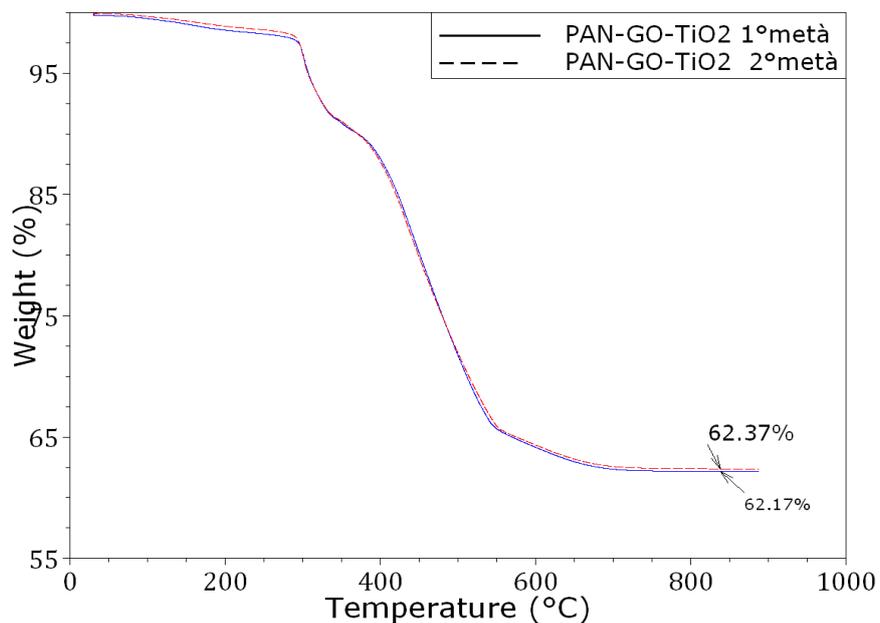


Figura 4.15 Termogravigramma relativo alla membrana PAN-GO-TiO₂; GO-TiO₂ 1-10, con rapporto di composizione polimero-catalizzatore 30-70

Tabella 4.2 Quantità di catalizzatore risultante dall'analisi termogravimetrica della membrana PAN-GO-TiO₂

Tipologia di membrana	Quantità di catalizzatore su una singola membrana [mg]	Quantità di catalizzatore su un set di membrane [mg]	Quantità specifica di catalizzatore (10 ³)[g/cm ²]
PAN-GO-TiO ₂ 1-10	62.33	311.65	0.94

4.4.2 PAN-TiO₂

In base ai risultati ottenuti dal primo set di membrane, questa tipologia di membrane è stata prodotta mantenendo il rapporto polimero-catalizzatore 30-70, riuscendo così ad ottenere una buona copertura della fibra da parte del catalizzatore (Figura 4.16).

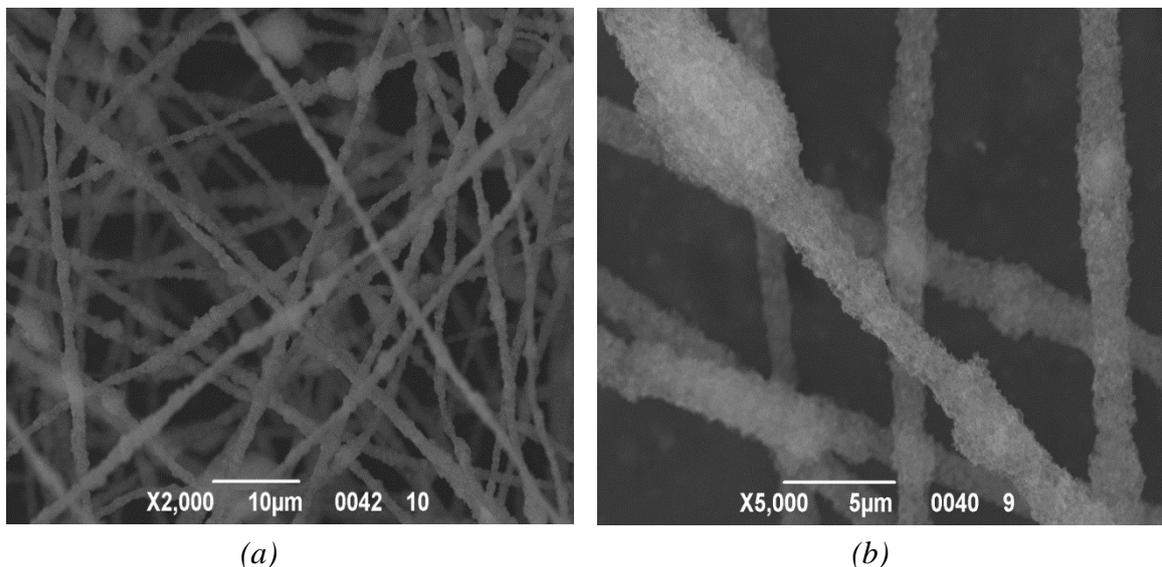


Figura 4.16 Analisi al SEM della membrana PAN-TiO₂ con rapporto polimero-catalizzatore 30-70 (a); in (b) è riportato un particolare della fibra

Nonostante la presenza di qualche agglomerato di catalizzatore, la fibra risulta ben rivestita dal catalizzatore.

Analogamente al caso precedente, si riporta il termogravigramma relativo alla membrana PAN-TiO₂ (Figura 4.17) e le relative quantità calcolate di catalizzatore sono presentate in tabella 4.3.

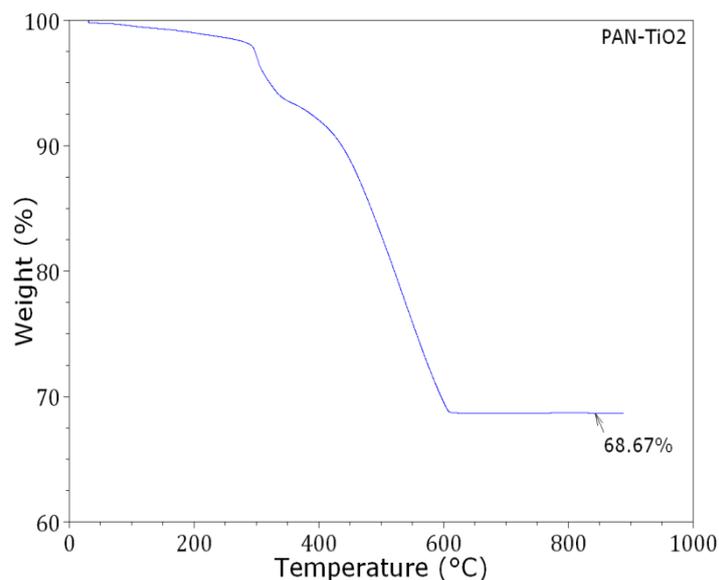


Figura 4.17 Termogravigramma relativo alla membrana PAN-TiO₂, con rapporto di composizione polimero-catalizzatore 30-70

Tabella 4.3 Quantità di catalizzatore risultante dall'analisi termogravimetrica della membrana PAN-TiO₂

Tipologia di membrana	Quantità di catalizzatore su una singola membrana [mg]	Quantità di catalizzatore su un set di membrane [mg]	Quantità specifica di catalizzatore (10 ³) [g/cm ²]
PAN-TiO ₂	38.26	191.3	0.58

4.4.3 PAN-G-TiO₂

Questa tipologia di membrane è stata prodotta variando il rapporto ponderale tra il grafene ed il biossido di titanio, al fine di valutarne l'influenza sulla resa del processo foto-ossidativo. I rapporti utilizzati prevedono un primo caso in cui il TiO₂ sia presente in quantità dieci volte maggiore rispetto al grafene, e nell'altro caso una quantità di catalizzatore cinquanta volte più grande rispetto al grafene. In entrambe le tipologie le immagini al SEM dimostrano un'ottima copertura della fibra ed una omogeneità di distribuzione (Figura 4.18 - 4.19).

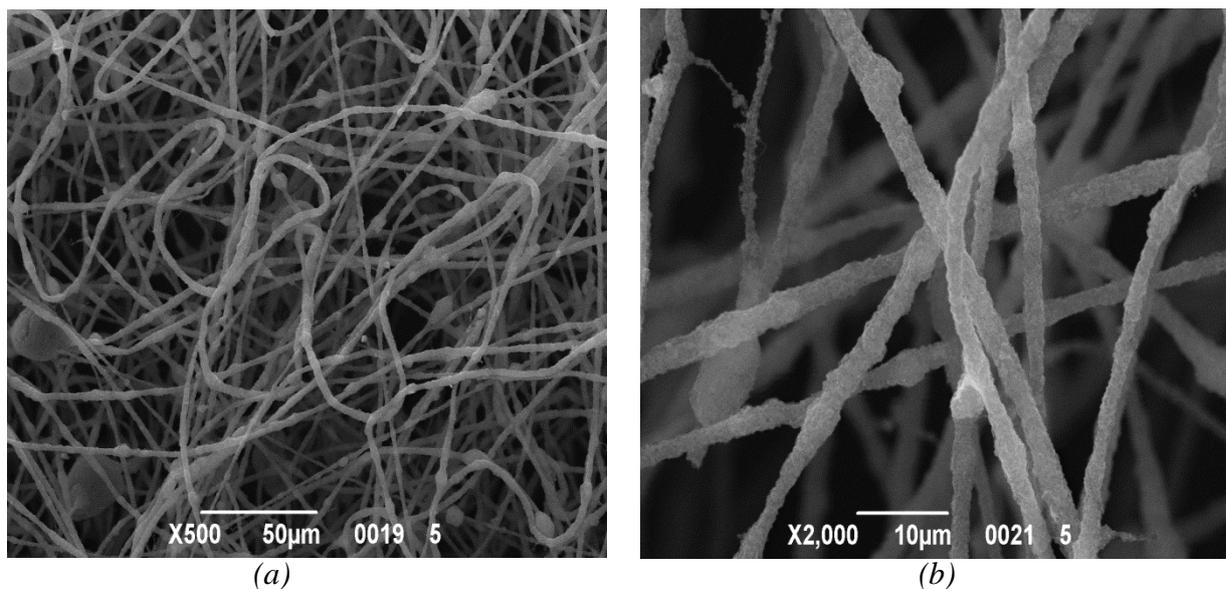


Figura 4.18 Analisi al SEM della membrana PAN-G-TiO₂ 1-10 (a). In (b) si evidenzia un particolare della fibra ricoperta dal catalizzatore

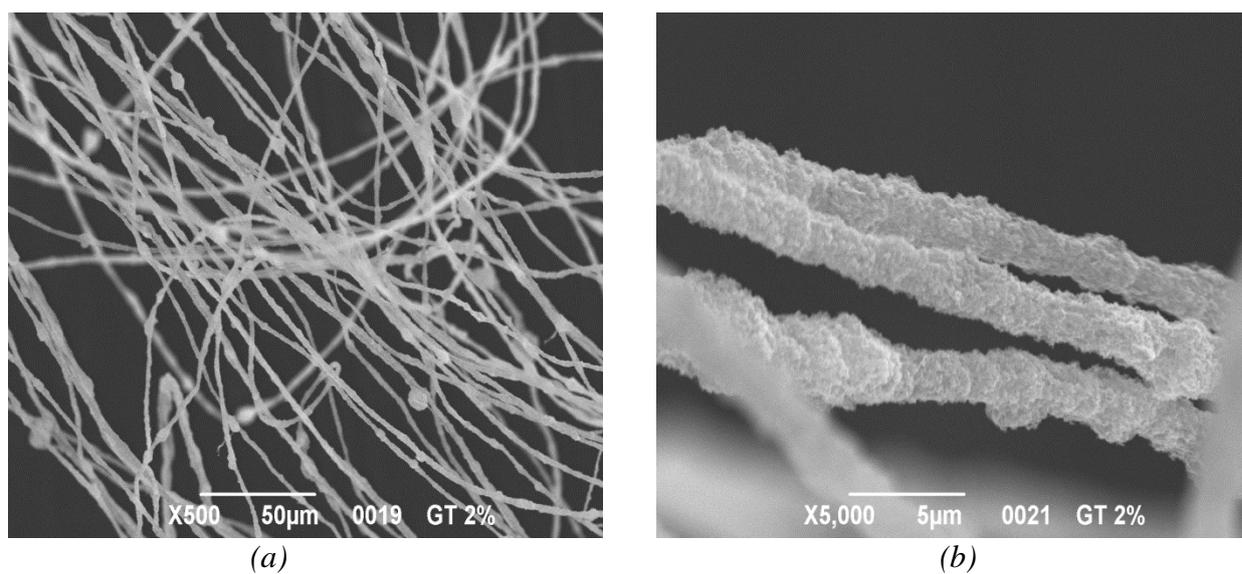


Figura 4.19 Analisi al SEM della membrana PAN-G-TiO₂ 1-50 (a). In (b) si evidenzia un particolare della fibra ricoperta da catalizzatore.

Le membrane sono state caratterizzate attraverso l'analisi termogravimetrica; si riporta la variazione del peso in funzione della temperatura in Figura 4.20 e le quantità calcolate di catalizzatore in Tabella 4.4.

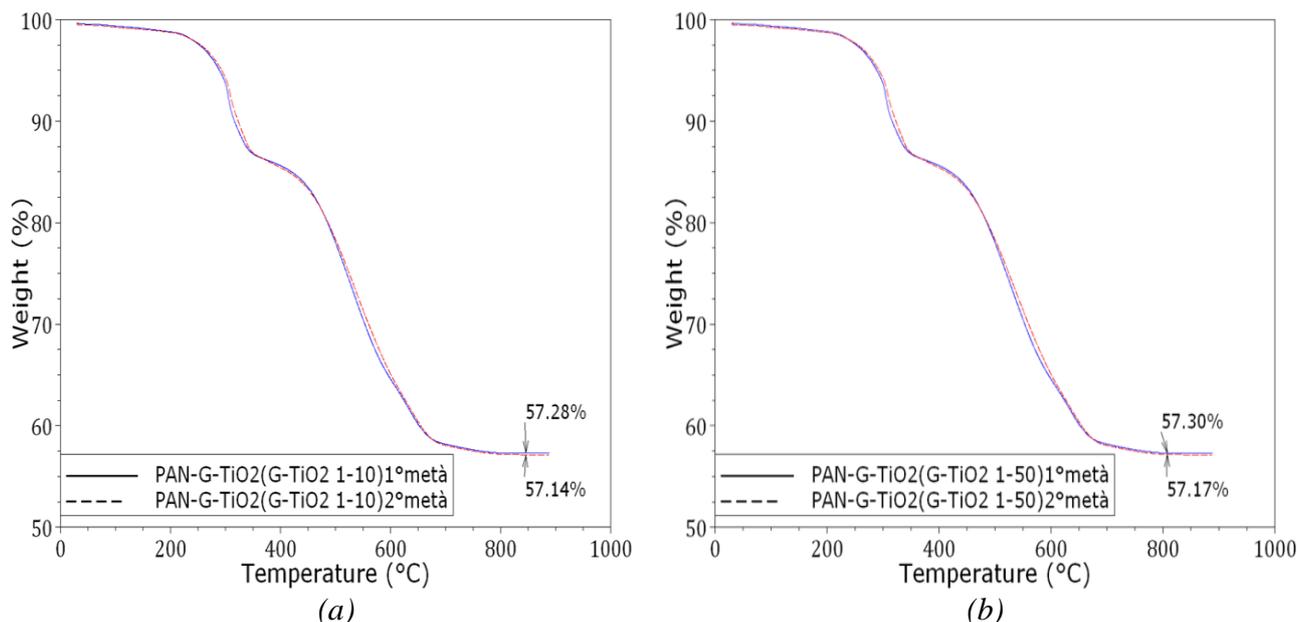


Figura 4.20 Termogravigramma relativo alle membrane PAN-G-TiO₂ 1-10 (a) e PAN-G-TiO₂ 1-50 (b)

Tabella 4.4 Quantità di catalizzatore risultante dall'analisi termogravimetrica delle membrane PAN-G-TiO₂

Tipologia di membrana	Quantità di catalizzatore su una singola membrana [mg]	Quantità di catalizzatore su un set di membrane [mg]	Quantità specifica di catalizzatore (10 ³) [g/cm ²]
PAN-G-TiO ₂ 1-10	55.1	275.5	0.83
PAN-G-TiO ₂ 1-50	48.77	243.85	0.74

E' stato effettuato un ulteriore studio per mezzo del microscopio elettronico a trasmissione sulla membrana PAN-G-TiO₂ 1-10. In Figura 4.21 (a) è riprodotta la sezione della fibra, all'interno della quale è presente una quantità consistente di grafene (foglietti trasparenti), circondato da TiO₂ (particelle scure). Con questa morfologia può esserci dunque la possibilità che il grafene non sia a diretto contatto con il biossido di titanio, e quindi che gli elettroni e le lacune non sfruttino l'effetto del trasporto da esso offerto. Sono presenti comunque delle aree di membrana in cui il grafene persiste, in parte, anche all'esterno della fibra (Figura 4.21 b).

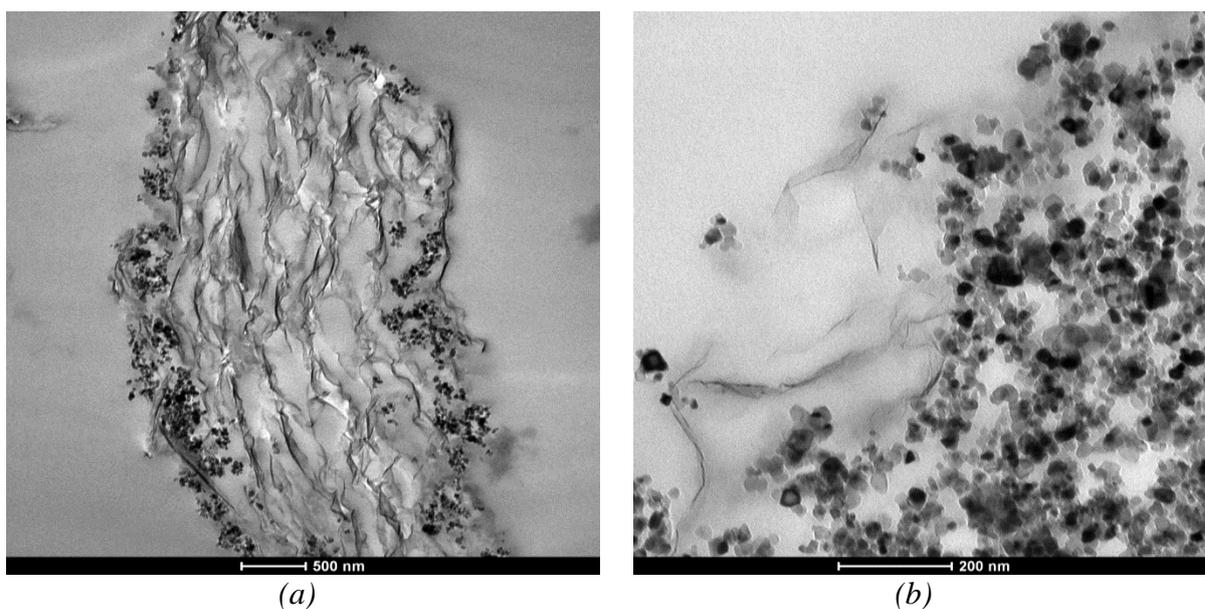


Figura 4.21 Analisi al TEM della membrana PAN-G-TiO₂ 1-10. In (a) è presentata la sezione della fibra, in (b) si evidenzia una zona di membrana in cui il grafene è presente all'esterno della fibra

4.4.4 PAN-rGO-TiO₂

Questa tipologia di membrana è stata caratterizzata al SEM, TEM, e mediante TGA. Differisce dalle precedenti per via del trattamento idro-termico che ha consentito la riduzione del grafene ossido. In figura 4.22 e 4.23 sono riportati i risultati delle analisi microscopiche.

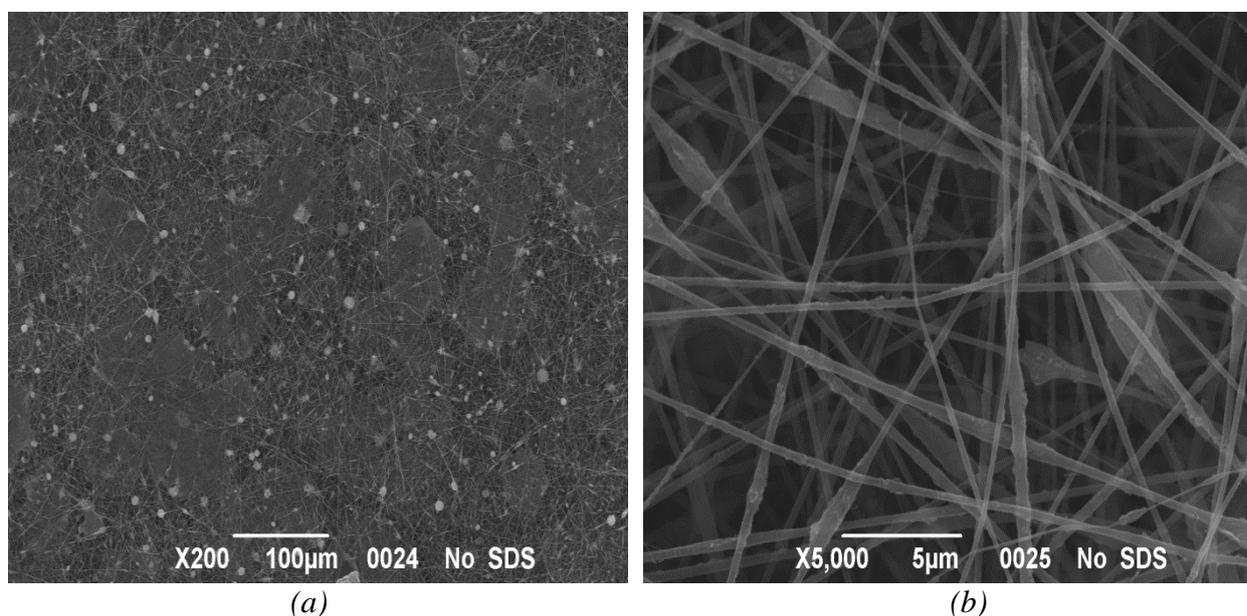


Figura 4.22 Analisi al SEM della membrana rGO-TiO₂ (a). In (b) è mostrato un particolare della fibra

Dalle immagini sopra riportate si denotano delle zone più scure che si associano ai fogli di grafene ossido ridotto e delle particelle più chiare indicative della presenza di agglomerati di biossido di titanio. La fibra mostra una superficie rugosa, indice del fatto che il sistema

catalitico si sia depositato attorno ad essa, malgrado la sua copertura non risulti evidente ed omogenea come nelle membrane precedentemente descritte.

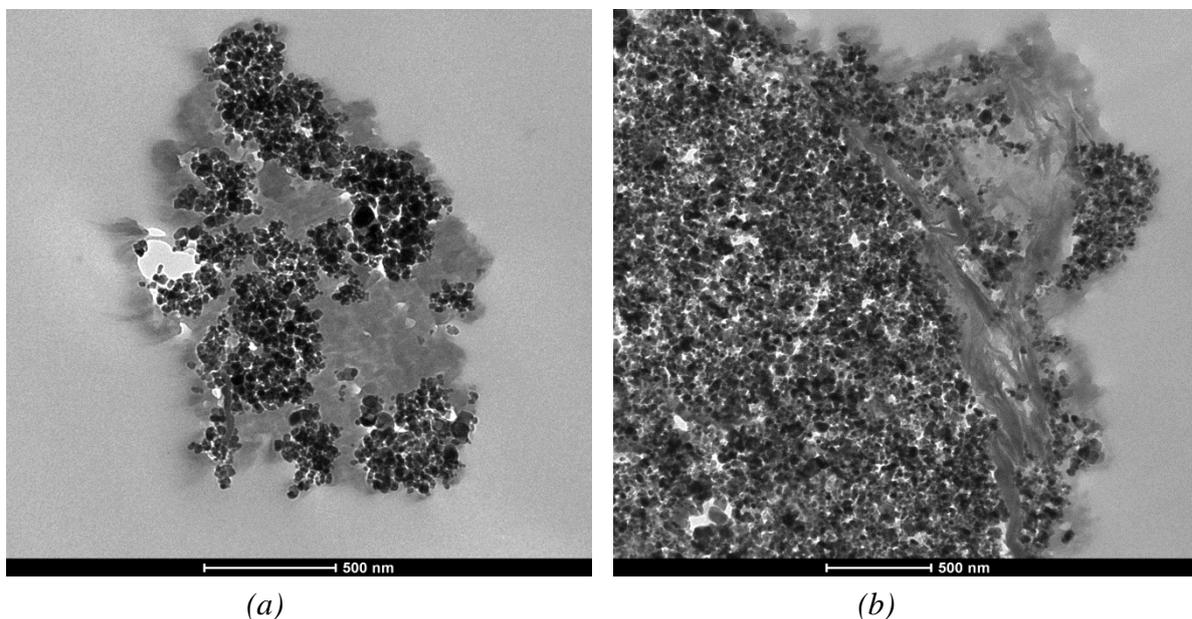


Figure 4.23 Analisi al TEM della membrana PAN-rGO-TiO₂ (a); in (b) è mostrato un particolare della sezione della fibra

Le immagini al TEM permettono innanzitutto di individuare la fibra (zona più chiara), contrariamente al caso della membrana PAN-G-TiO₂ in cui essa era del tutto ricoperta dal sistema catalitico, confermando le considerazioni dedotte dal risultato delle analisi al SEM circa la relativa poca copertura delle fibre. Si notano anche le particelle più scure indicative del biossido di titanio e il grafene ossido ridotto (foglietti trasparenti) disposto più esternamente, riuscendo dunque ad espletare al meglio le proprie funzioni di conduttore.

Si riporta anche per questa tipologia di membrane la curva termogravimetrica (Figura 4.24) e la quantità di catalizzatore depositata (Tabella 4.5).

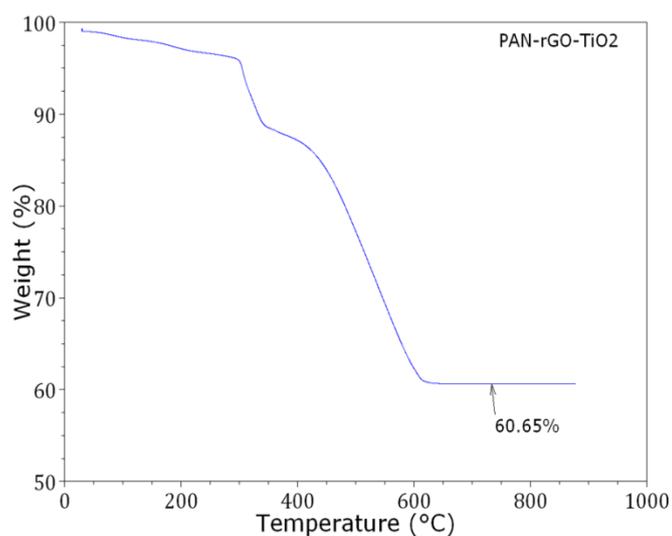


Figura 4.24 Termogravigramma della membrana PAN-rGO-TiO₂ 1-10

Tabella 4.5 Quantità di catalizzatore risultante dall'analisi termogravimetrica delle membrane PAN-rGO-TiO₂

Tipologia di membrana	Quantità di catalizzatore su una singola membrana [mg]	Quantità di catalizzatore su un set di membrane [mg]	Quantità specifica di catalizzatore (10 ³) [g/cm ²]
PAN-rGO-TiO ₂ 1-10	34.35	171.75	0.52

4.4.5 PAN-Ag₂CO₃

L'elettrofilatura della membrana con rapporto polimero-catalizzatore 30-70 è risultata estremamente difficoltosa: la soluzione era molto viscosa, il getto in uscita dall'ago della siringa era spesso discontinuo, la deposizione appariva disomogenea e con gocce di soluzione sul collettore. Per questo motivo si sono realizzate membrane con tre diversi rapporti tra PAN e Ag₂CO₃. Cercando un compromesso tra la realizzabilità del processo di elettrofilatura e una discreta copertura della fibra, è stato valutato come rapporto ponderale ottimale quello PAN-Ag₂CO₃ 50-50. Tutte le tipologie sono state esaminate con il SEM; per la membrana considerata migliore è stata anche effettuata l'analisi termogravimetrica per quantificare il catalizzatore presente.

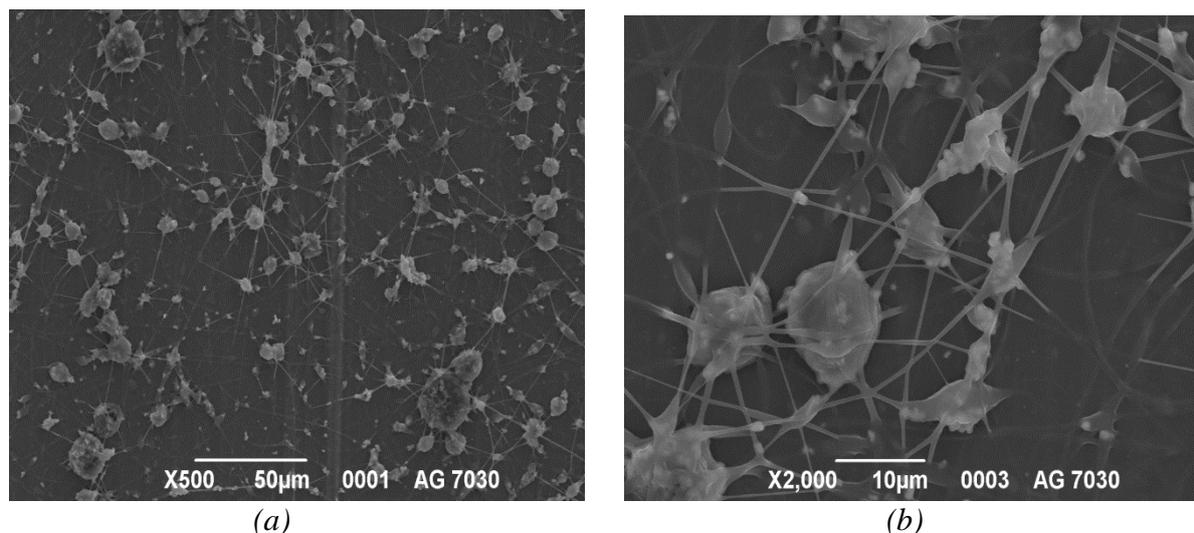


Figura 4.25 Analisi al SEM della membrana PAN- Ag_2CO_3 30-70 (a). In (b) è messo in evidenza un particolare della fibra

In Figura 4.25 sono rappresentate le fibre ottenute con l'*electrospinning* della soluzione PAN- Ag_2CO_3 30-70. Si può notare la presenza scarsa di fibre e invece un numero elevato di agglomerati di catalizzatore, indici di una cattiva dispersione del carbonato d'argento probabilmente a causa dell'elevata viscosità del sistema.

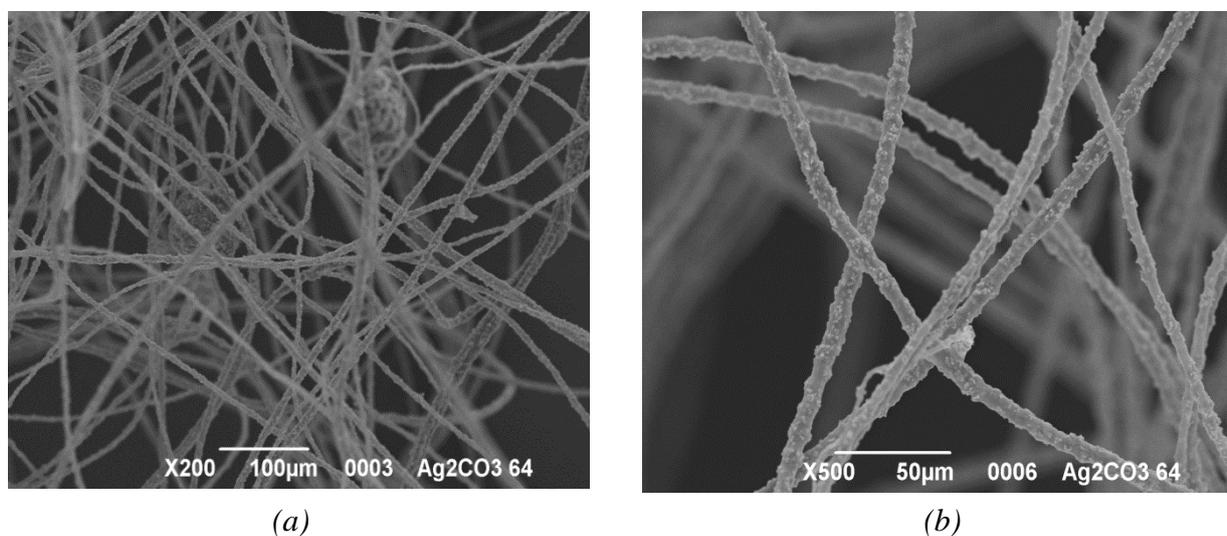


Figura 4.26 Analisi al SEM della membrana PAN- Ag_2CO_3 40-60 (a). In (b) si evidenzia un particolare della fibra

In Figura 4.26 è rappresentata la membrana elettrofilata con rapporto ponderale tra polimero e catalizzatore 40-60. Rispetto alla precedente, si denota un numero maggiore di fibre presenti e una copertura di esse decisamente più efficace, con un significativo aumento del diametro delle fibre. Tuttavia questa configurazione è stata scartata in quanto il processo di elettrofilatura è risultato molto complesso e dunque non adatto per la produzione di un intero set di membrane da testare.

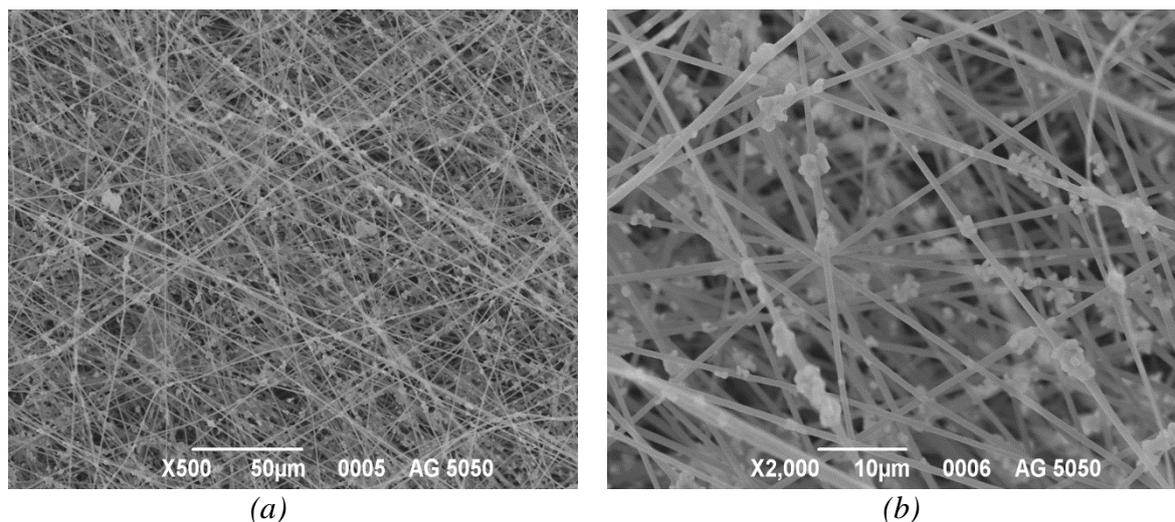


Figura 4.27 Analisi al SEM della membrana PAN-Ag₂CO₃ 50-50 (a) In (b) è raffigurato un particolare della fibra

In Figura 4.27 sono riportate le immagini al SEM della membrana PAN-Ag₂CO₃ 50-50. Si può notare la presenza di una fitta rete di fibre ed una deposizione del catalizzatore attorno ad esse soddisfacente evidenziata dalla superficie rugosa delle fibre.

Per questi motivi, la tipologia di membrana scelta per produrre un set da testare nel reattore è quella con il rapporto ponderale tra polimero e carbonato d'argento 50-50.

In Figura 4.28 e in Tabella 4.6 sono riportati rispettivamente l'andamento della curva termogravimetrica e la quantità di catalizzatore ottenuta.

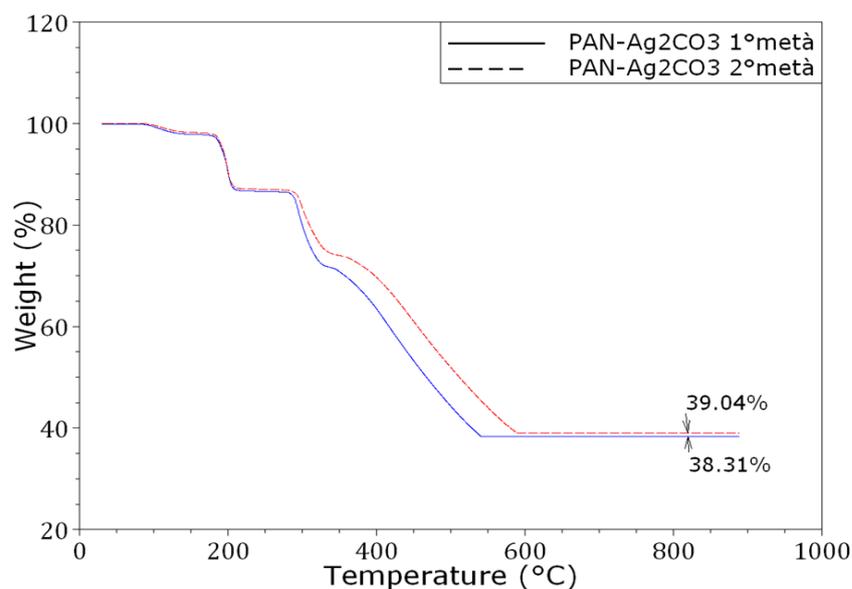


Figura 4.28 Termogravigramma della membrana PAN-Ag₂CO₃

Tabella 4.6 *Quantità di catalizzatore risultante dall'analisi termogravimetrica della membrana PAN-Ag₂CO₃*

Tipologia di membrana	Quantità di catalizzatore su una singola membrana [mg]	Quantità di catalizzatore su un set di membrane [mg]	Quantità specifica di catalizzatore (10 ³) [g/cm ²]
PAN-Ag ₂ CO ₃	42.88	214.4	0.65

4.4.6 PAN-GO-Ag₂CO₃

La caratterizzazione di questo tipo di membrana prevede l'analisi all' ESEM come riportato in Figura 4.29.

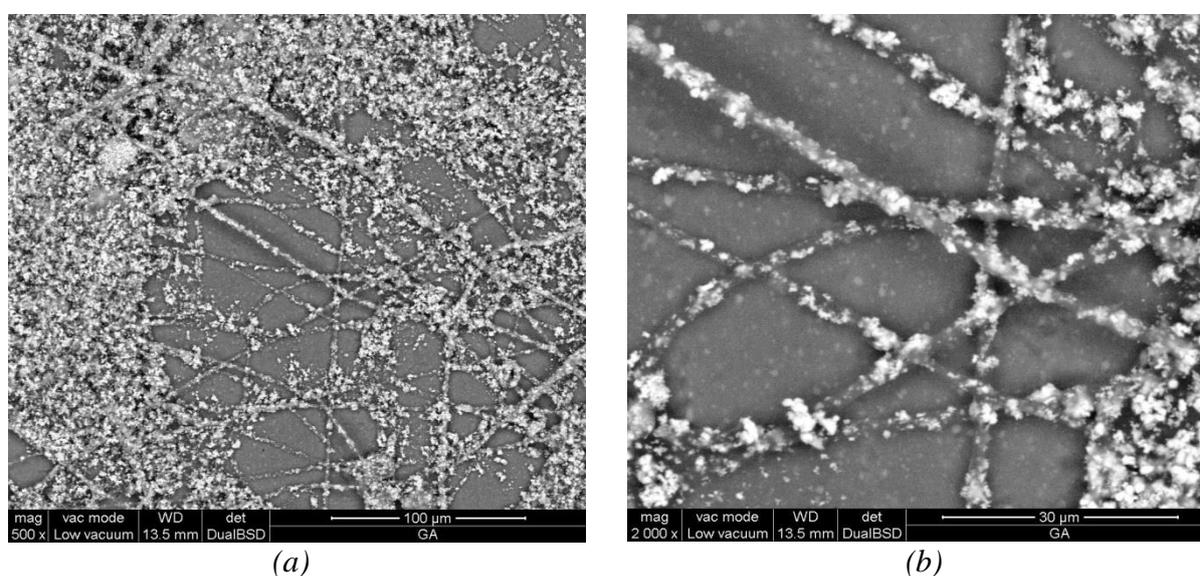


Figura 4.29 *Analisi all'ESEM della membrana PAN-GO-Ag₂CO₃ (a). In (b) è presente un particolare della fibra*

In questo caso l'elettrofilatura è risultata complessa e non ha portato a esiti soddisfacenti, a causa dell'estrema difficoltà nel riuscire a depositare le poche fibre formate. Si può notare inoltre dalle immagini sopra riportate, come la struttura fibrosa sia poco consistente e totalmente ricoperta dal sistema catalitico, il quale non sfrutta a pieno l'area superficiale della fibra; tuttavia in Figura 4.29 b, la fibra messa in risalto mostra un buon rivestimento da parte del nanocomposito.

Data l'elettrofilatura problematica e dalle analisi al SEM è stato pertanto deciso di non procedere alla produzione di un intero set di membrane da testare per questa tipologia.

4.4.7 PAN-Ag₂CO₃-TiO₂ e PAN-Ag₂CO₃+TiO₂

Le membrane che prevedono l'unione dei due catalizzatori (biossido di titanio e carbonato d'argento), sono state prodotte utilizzando due tecniche diverse di addizione dei componenti. La membrana PAN-Ag₂CO₃+TiO₂ si è ottenuta elettrofilando una soluzione in cui si è

semplicemente aggiunto un catalizzatore all'altro; diversamente, la membrana PAN- Ag_2CO_3 - TiO_2 è stata prodotta elettrofilando una soluzione in cui la reazione di precipitazione che porta alla formazione di carbonato d'argento, è avvenuta direttamente nella soluzione di biossido di titanio. Da un punto di vista morfologico, le due modalità di preparazione hanno portato ad evidenti differenze (Figura 4.30 - 4.31).

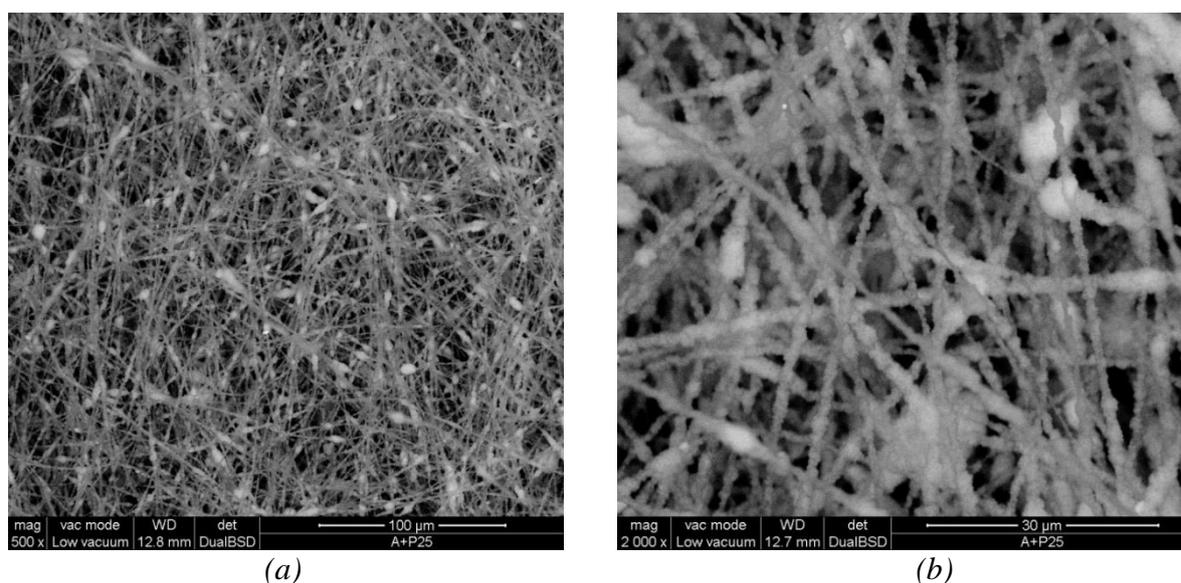


Figura 4.30 Analisi all'ESEM della membrana PAN- Ag_2CO_3 + TiO_2

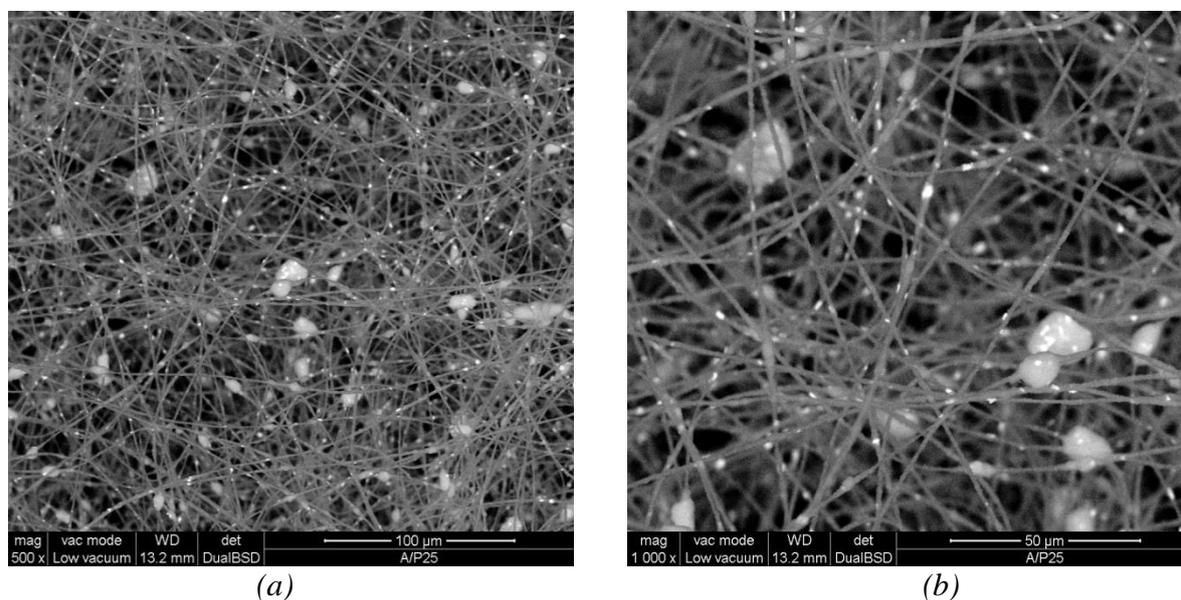


Figura 4.31 Analisi all'ESEM della membrana PAN- Ag_2CO_3 - TiO_2

Dalle immagini si denota la marcata differenza delle due configurazioni: nella membrana in cui il carbonato d'argento è stato precipitato direttamente nella soluzione di biossido di titanio (Figura 4.31) si evidenzia infatti la presenza del catalizzatore a base di argento direttamente sulla superficie delle fibre, (contraddistinto dal colore più chiaro). Nel secondo caso la

presenza dell'argento non è superficiale ma è tuttavia stata confermata da analisi EDX, potendo concludere che esso è rimasto inglobato all'interno della fibra. Per questa ragione è stato ritenuto opportuno preparare il set di membrane da testare con questa modalità ed effettuare su di esse la TGA.

In Figura 4.32 e in Tabella 4.7 si riportano rispettivamente l'andamento della curva termogravimetrica e la quantità di catalizzatore depositato.

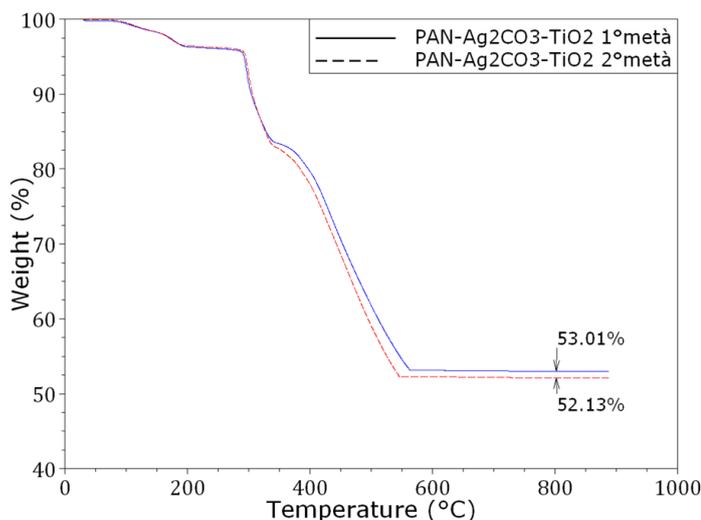


Figura 4.32 Termogravigramma della membrana PAN-Ag₂CO₃-TiO₂

Tabella 4.7 Quantità di catalizzatore risultante dall'analisi termogravimetrica della membrana PAN-Ag₂CO₃-TiO₂

Tipologia di membrana	Quantità di catalizzatore su una singola membrana [mg]	Quantità di catalizzatore su un set di membrane [mg]	Quantità specifica di catalizzatore (10 ³) [g/cm ²]
PAN-Ag ₂ CO ₃ -TiO ₂	55.54	277.7	0.84

4.4.8 PAN-GO-Ag₂CO₃-TiO₂

Quest'ultima tipologia di membrana è stata pensata per valutare l'effetto combinato di entrambi i catalizzatori unito ai benefici, ai fini della foto-ossidazione, offerti dal grafene ossido. La caratterizzazione prevede l'analisi all'ESEM e la TGA.

Dalle immagini sottostanti, (Figura 4.33), si può notare una buona copertura della fibra da parte del sistema catalitico. In più è visibile anche il carbonato d'argento distribuito su tutta la superficie.

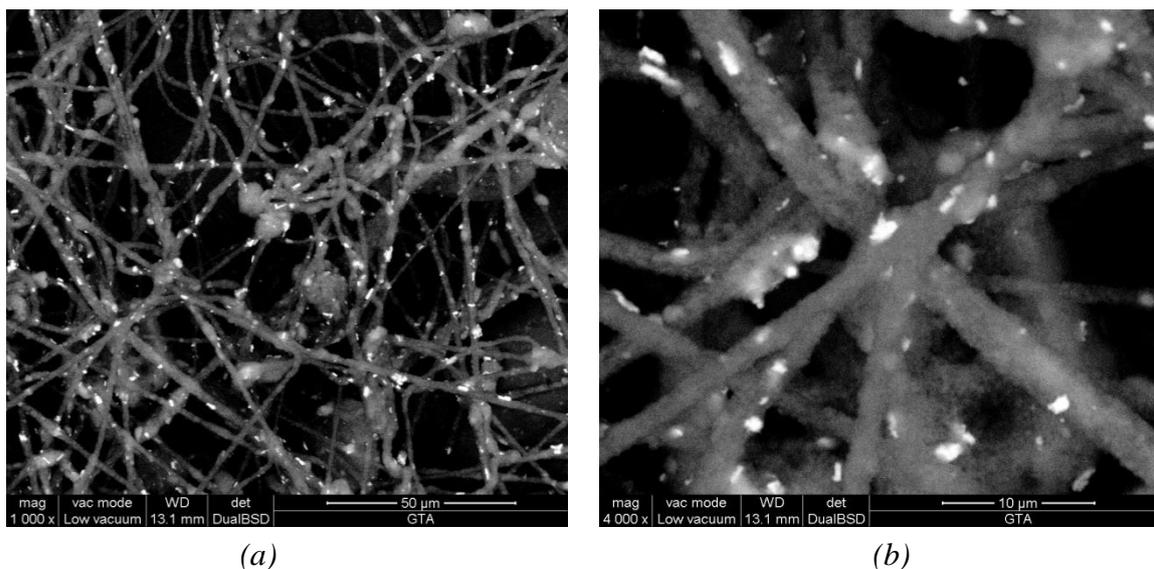


Figura 4.33 Analisi all'ESEM della membrana PAN-GO-Ag₂CO₃-TiO₂ (a). In (b) osserva un particolare della fibra

Figura 4.34 e in Tabella 4.8 si riportano rispettivamente l'andamento della curva termogravimetrica e la quantità di catalizzatore depositato.

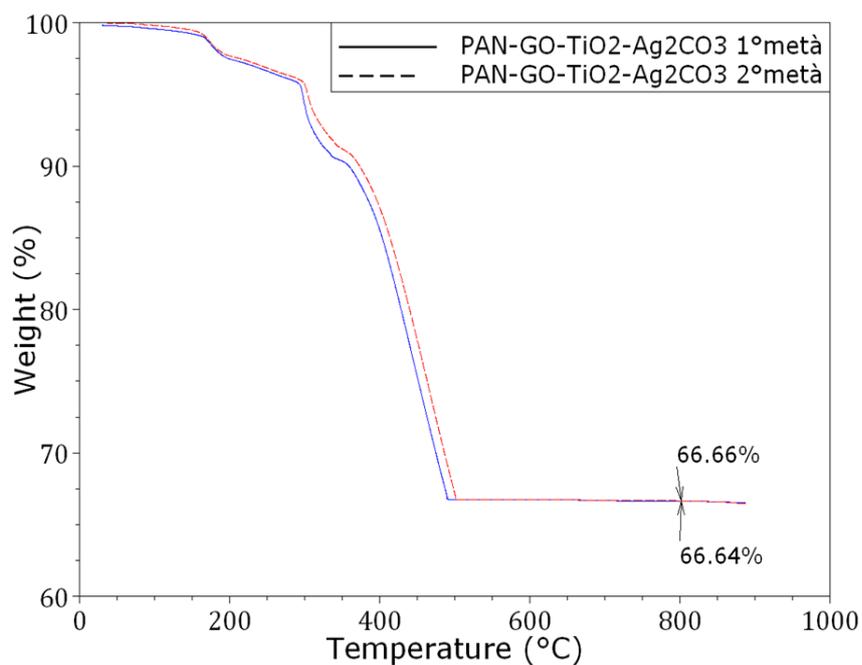


Figura 4.34 Termogravigramma della membrana PAN-GO-Ag₂CO₃-TiO₂

Tabella 4.8 *Quantità di catalizzatore risultante dall'analisi termogravimetrica della membrana PAN-GO-Ag₂CO₃-TiO₂*

Tipologia di membrana	Quantità di catalizzatore su una singola membrana [mg]	Quantità di catalizzatore su un set di membrane [mg]	Quantità specifica di catalizzatore (10³) [g/cm²]
PAN-GO-Ag ₂ CO ₃ -TiO ₂	46.15	230.75	0.7

Sulla base dei risultati delle diverse caratterizzazioni e delle considerazioni fatte, si è deciso di testare con radiazione UV i seguenti set di membrane:

- PAN-TiO₂
- PAN-GO-TiO₂ 1-10
- PAN-G-TiO₂ 1-10
- PAN-G-TiO₂ 1-50
- PAN-rGO-TiO₂ 1-10
- PAN-Ag₂CO₃-TiO₂
- PAN-GO-Ag₂CO₃-TiO₂

Capitolo 5

Degradazione foto-ossidativa del metanolo

Si riportano, in questo capitolo, le prove sperimentali effettuate per valutare la degradazione del metanolo con i sistemi catalitici, selezionati sulla base dei risultati sperimentali del precedente capitolo. Dapprima vengono descritti l'impianto impiegato e le metodologie per quantificare l'abbattimento dell'inquinante; in seguito vengono illustrati i risultati ottenuti dalla foto-ossidazione del metanolo relativi alle diverse membrane testate.

5.1 Introduzione ai test di attività fotocatalitica

Le membrane prodotte (§ Capitolo 4) sono state testate in un apposito reattore progettato in lavori precedenti per questa tipologia di prove di abbattimento di inquinanti organici volatili. In questa tesi in particolare si è posta attenzione sulla degradazione foto-ossidativa del metanolo. Come in test sperimentali precedenti (Pozzan, 2013) sono state utilizzate membrane in poliacrilonitrile con sistemi catalitici a base di biossido di titanio, carbonato d'argento, grafene e grafene ossido. Tutte le prove effettuate sono state condotte in discontinuo, in modo da poter meglio misurare l'efficienza di ciascun tipo di membrana foto-catalitica.

5.1.1 Schema di impianto e reattore

Lo schema di impianto, riportato in Figura 5.1, prevede una linea d'aria tecnica regolata tramite flussimetro digitale Bronkhorst che entra in un contenitore cilindrico contenente l'inquinante lateralmente; il metanolo è mantenuto alla temperatura di circa 0°C grazie ad un bagno di acqua e ghiaccio posto in un contenitore isolante. Si è scelto di lavorare a questa temperatura per evitare che l'aria si arricchisca di una frazione di metanolo troppo elevata. Passando attraverso il contenitore il flusso d'aria si arricchisce in metanolo e viene poi fatto circolare all'interno del reattore dove sono collocate le membrane e la lampada. Con il sistema concepito in questo modo la frazione di metanolo presente in aria sarà sempre minore rispetto alla frazione molare che si avrebbe all'equilibrio e ciò è dovuto alla diffusione molecolare dello stesso dall'interfaccia liquido-gas al flusso di gas che lo lambisce, la quale rappresenta una resistenza interna al trasporto. La quantità di metanolo in aria dipende dalla tensione di vapore del suo liquido puro, dal coefficiente di diffusione del metanolo in aria e dalla distanza tra il livello del liquido ed il punto in cui passa il flusso gassoso.

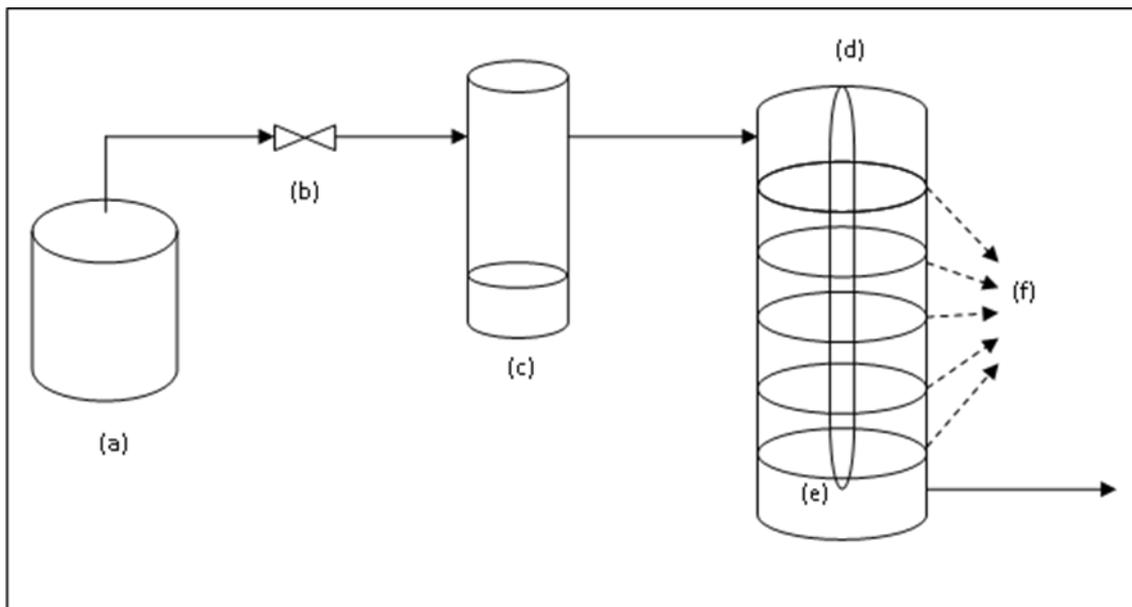


Figura 5.1 Schema di impianto: (a) aria tecnica di bombola; (b) flussimetro digitale; (c) serbatoio VOC; (d) reattore; (e) lampada; (f) membrane foto-catalitiche.

Il reattore utilizzato e riportato in Figura 5.2a è in vetro Pyrex ed è di forma cilindrica, con diametro interno di 10 cm ed altezza di 37 cm. Il suo volume utile, escludendo quindi l'ingombro dato dalla lampada, è di circa 2780 cm^3 . Si può notare che il reattore è costituito da due parti completamente separabili l'una dall'altra e tenute unite grazie ad un morsetto. Nella parte inferiore del reattore viene inserito un castelletto di sostegno (Figura 5.2b), su cui sono fissate le membrane grazie all'utilizzo di appositi anelli metallici accoppiati opportunamente e separati da una guarnizione di gomma (Figura 5.3). Questi sono caratterizzati da un foro centrale di diametro pari a 2.7 cm e quattro fori laterali con diametro di 0.4 cm. L'utilizzo del castelletto e dei dischi permette di scegliere il numero delle membrane da inserire, oltre che la distanza fra una membrana e l'altra. Alla parte superiore del reattore viene agganciata, con l'uso di una ghiera, la lampada necessaria per l'attivazione del catalizzatore. Questa configurazione permette di inserire la lampada in modo coassiale al reattore e in posizione centrale, rendendo minima la distanza fra il catalizzatore e la sorgente della radiazione luminosa. L'aria contaminata di metanolo viene introdotta dalla sommità del reattore, per poi fuoriuscire alla base dello stesso, attraversando tutte le membrane. Si limitano così fenomeni di ristagno dei gas e si evita la formazione di cammini preferenziali. Inoltre per assicurare un'omogeneità di concentrazione è stato posto alla base del reattore un agitatore magnetico. Per di più la tenuta dei gas è garantita da una guarnizione interposta tra le due parti del reattore. Sia la zona di ingresso che quella di uscita sono fornite di un punto da cui poter effettuare i prelievi. Un terzo punto di prelievo è situato al centro del reattore tipicamente fra la terza e la quarta membrana, (per una classica configurazione di test che prevede generalmente l'impiego di cinque membrane), il quale risulta utile nella fase di reazione in discontinuo. Infine in ingresso ed in uscita sono presenti due rubinetti, utili per

chiudere il reattore e permettere di operare in condizioni batch. Si sottolinea la necessità di cominciare i test mantenendo le valvole di ingresso e di uscita aperte, per procedere innanzitutto una fase di condizionamento, atta a garantire condizioni simili all'interno del reattore.

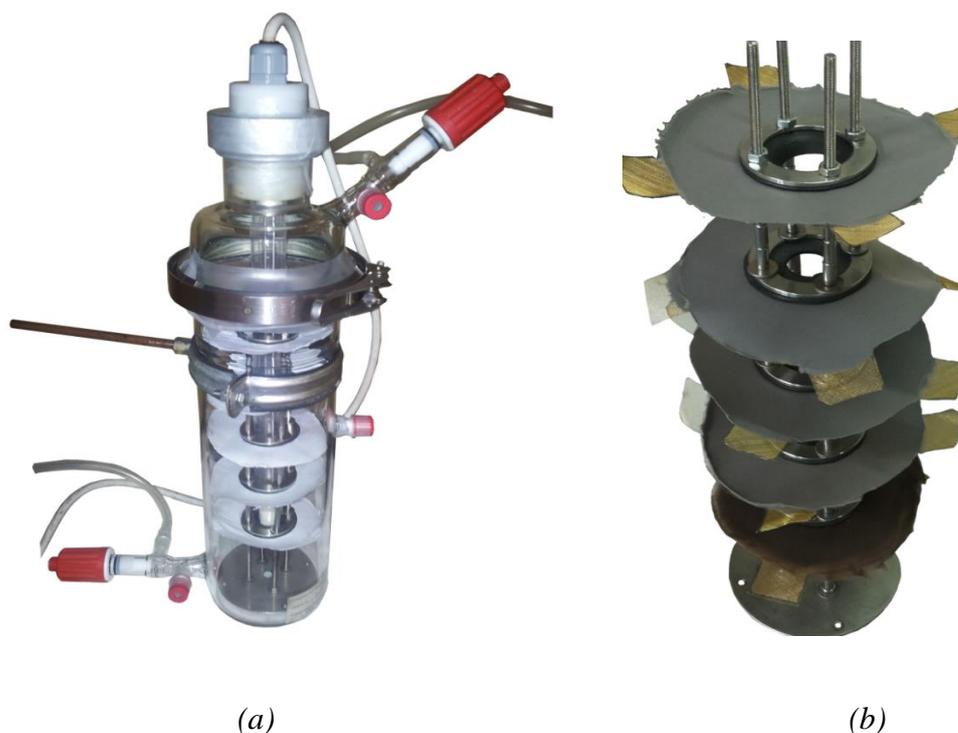


Figura 5.2 (a) Reattore utilizzato per i test e (b) particolare del castelletto con un set di membrane inserite.

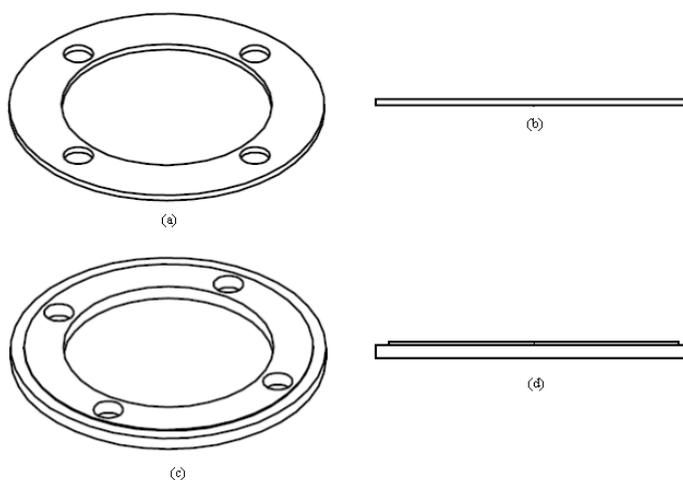


Figura 5.3 Prospetto (a) dall'alto e (b) laterale della ghiera usata per il fissaggio delle membrane; prospetto (c) dall'alto e (d) laterale della ghiera usata come supporto. Quest'ultima è costituita da uno scanco, visualizzabile nel prospetto laterale, sui sono state disposte le membrane.

Le lampade utilizzate sono due: una è l' UV-Stylo E16 prodotta dalla Light Progress. Essa ha una potenza di 16 W e la radiazione luminosa emessa ha una lunghezza d'onda pari a 254 nm, rientrando quindi nello spettro degli UV-C. Per questa lampada sono state condotte misure di irradianza in due configurazioni (Figura 5.4 e Figura 5.5): nella prima, la sonda è perpendicolare rispetto alla radiazione luminosa riproducendo così la medesima disposizione delle membrane; nella seconda la sonda è frontale rispetto alla radiazione. Sono state effettuate undici misure a distanza di 3 cm l'una dall'altra, per valutare l'irradianza su tutta la lunghezza della lampada (30 cm). Il sensore è stato mantenuto ad una distanza costante dalla lampada di 1.5 cm.

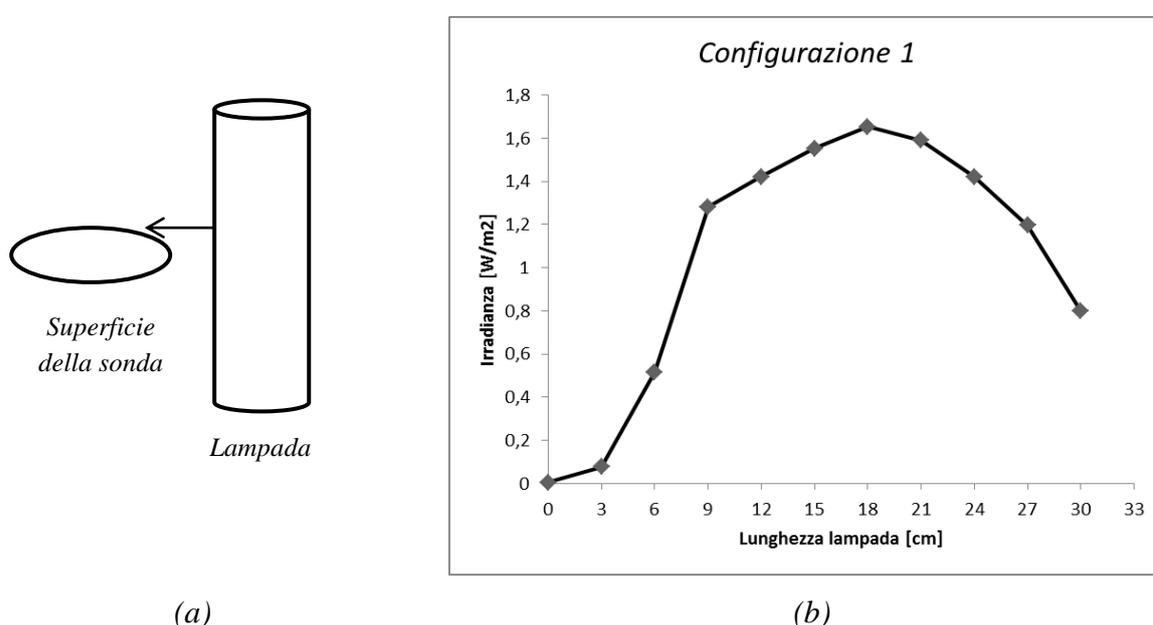


Figura 5.4 Misure di irradianza in funzione della lunghezza della lampada UV, con sonda posta in perpendicolare rispetto alla radiazione. In (a) è mostrato lo schema della configurazione, in (b) l'andamento della misura di irradianza

Considerando che il set di membrane posto nel reattore si colloca ad una lunghezza della lampada compresa tra i 6 cm ed i 24 cm, si calcola un valore medio di irradianza con questa configurazione di 1.35 W/m^2 .

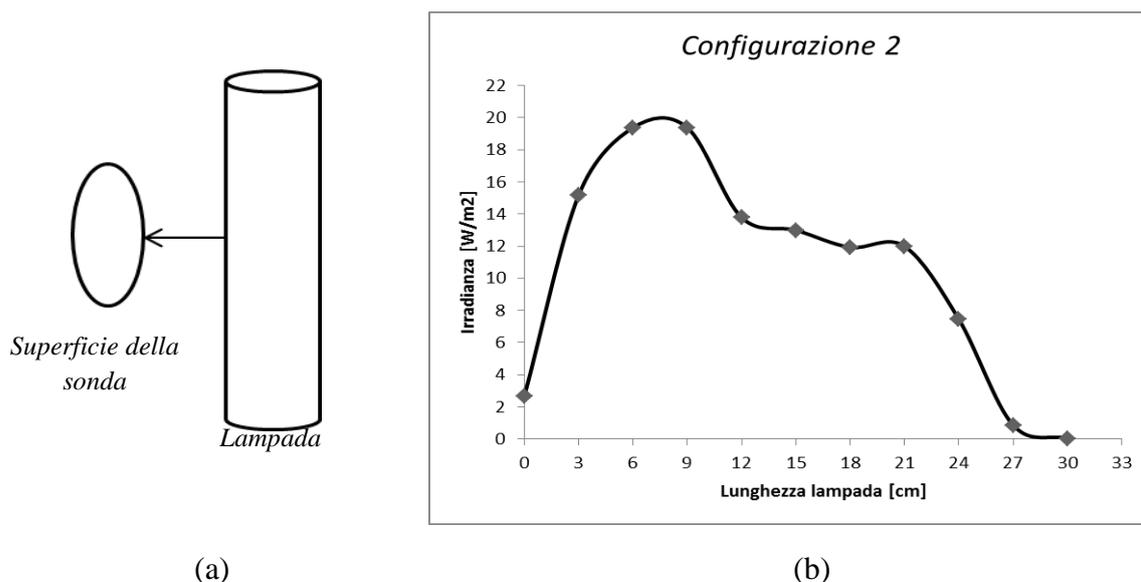


Figura 6.5 Misure di irradianza in funzione della lunghezza della lampada UV, con sonda posta in frontalmente rispetto alla radiazione. In (a) è mostrato lo schema della configurazione, in (b) l'andamento della misura di irradianza

Considerando che il set di membrane nel reattore si colloca ad una lunghezza della lampada compresa tra i 6 cm ed i 24 cm, si calcola un valore medio di irradianza con questa configurazione di 13.84 W/cm^2 .

Da queste misure emerge che la configurazione migliore per sfruttare al meglio la radiazione emessa dalla lampada sia la seconda, basta infatti confrontare gli ordini di grandezza dei valori di irradianza. Tuttavia in entrambi i casi l'andamento può essere considerato simile: vi è un graduale aumento dell'irradianza iniziale fino a rilevare un punto di massimo, che nei due casi si ottiene a due diversi valori di lunghezza della lampada; in seguito si presenta una fase di diminuzione del valore di irradianza, dovuto al progressivo avvicinamento all'elettrodo.

L'altra lampada impiegata è una Sirio Tape prodotta da Sicom. E' costituita da una bobina a led di lunghezza 5 m e flusso luminoso pari a 2400 lumen/m. I led sono distanti l'uno dall'altro 1.1 cm e sono larghi 300 mm. In totale sono presenti 70 led. La striscia per essere posizionata nel reattore, essendo adesiva viene avvolta attorno ad un supporto metallico, e si utilizza 1 m dell'intera bobina. Per questa lampada è stato valutato il relativo spettro luminoso (flusso luminoso in funzione della lunghezza d'onda) riportato in Figura 5.6 La misura è puntuale su un singolo LED.

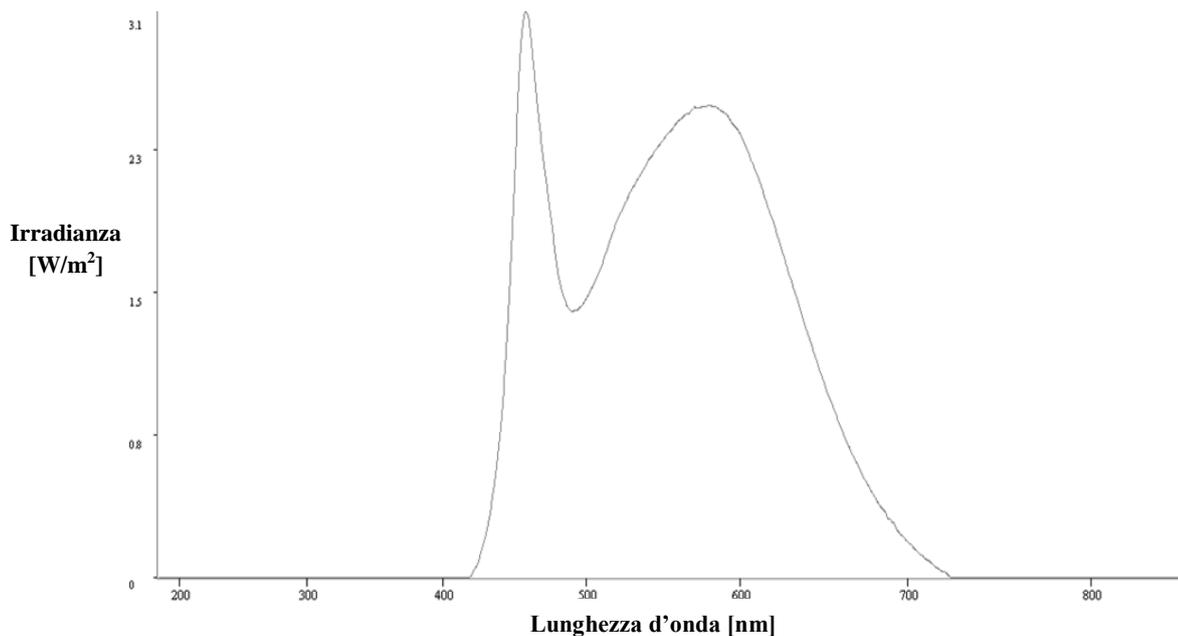


Figura 5.6 Misura dello spettro luminoso della striscia LED

Il led visibile mostra un punto di massimo del flusso luminoso ad un valore di lunghezza d'onda di 464.9 nm. Si vuole infatti rimanere vicini all'intervallo di radiazioni UV-A, all'interno del quale il biossido di titanio espleta la propria funzione di foto-catalizzatore.

5.1.2 Analisi al GC-MS

I prelievi effettuati al reattore vengono analizzati con la gascromatografia-spettrometria di massa. Lo strumento è programmato in modo da seguire il profilo di temperatura riportato in Figura 5.7: si esegue un'isoterma a 40 °C per 10 minuti dopo di che si raggiungono i 260 °C con un incremento di 20 °C/min.

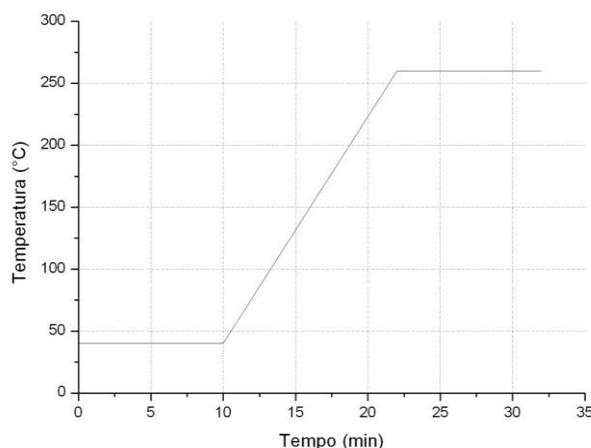


Figura 5.7 Profilo di temperatura nel tempo impostato per le analisi GC-MS

Il gascromatografo lavora con un rapporto di split pari a 1:43 (1 parte del campione immesso va in colonna, 43 vengono spurgate); ciò consente di ottenere sia una buona separazione dei

picchi, sia un'area degli stessi sufficientemente grande da poter condurre delle analisi di tipo quantitativo. Il sistema di iniezione (§ 3.3.4) è costituito da un loop da 500 μl che permette di ottenere iniezioni sempre uguali in termine di volume iniettato per cui si riescono ad effettuare analisi quantitative senza l'utilizzo di uno standard interno di riferimento. Poiché la concentrazione delle sostanze da rilevare è bassa, è necessario amplificare il loro segnale al fine di ridurre l'incertezza delle misure. Per fare questo le analisi sono state condotte in modalità SIR a quattro canali, scegliendo i frammenti tipici dei composti di interesse. In particolare, si sono scelti il 29 ed il 31 che appartengono al metanolo. Il frammento 29 è presente nella rottura della molecola di metanolo, di formaldeide e di formiato di metile. Per poter distinguere questi composti è stato indispensabile aggiungere il frammento 60 che identifica inequivocabilmente il formiato di metile. La formaldeide invece, avendo un tempo di ritenzione inferiore rispetto alle altre sostanze, non desta problemi in quanto il suo picco non risulta mai sovrapposto agli altri due.

Per un'analisi di tipo quantitativo si è reso doveroso realizzare una retta di taratura per il metanolo in modo tale da riuscire a determinare sia la sua concentrazione iniziale sia la sua diminuzione in termine di numero di moli reagite. In Figura 5.8 si illustra la retta di taratura ricavata per il gascromatografo.

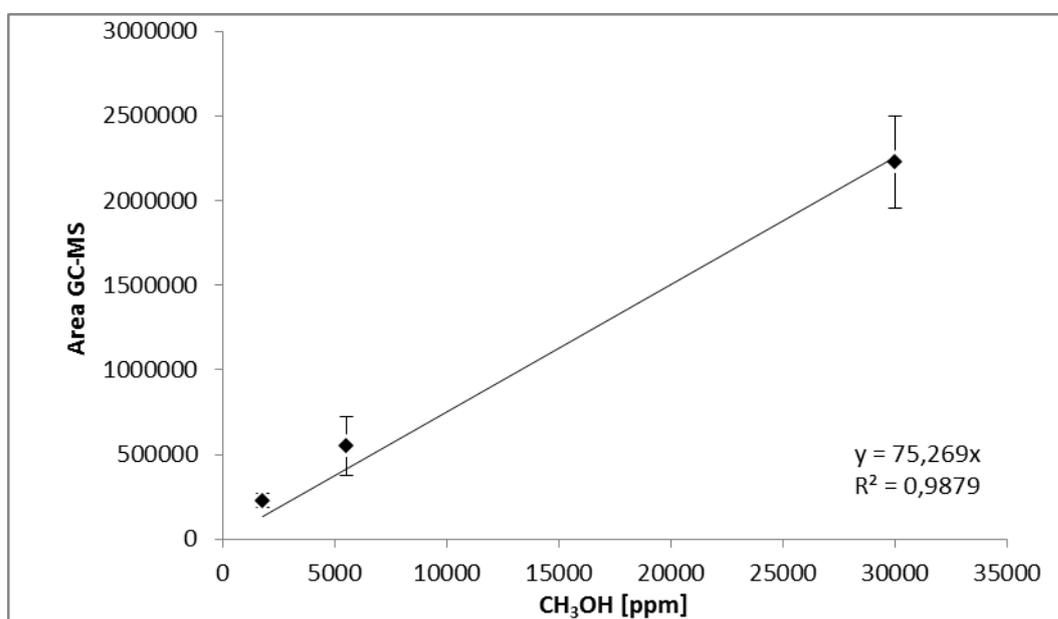


Figura 5.8 Retta di taratura del GC-MS per il Metanolo

La retta è stata costruita misurando l'area del picco relativo al metanolo di sei campioni gassosi in equilibrio con il liquido puro conservati a tre temperature diverse, rispettivamente a -4°C , a -27°C ed infine a -40°C . Conoscendo la temperatura è infatti, possibile risalire alla concentrazione di metanolo corrispondente all'equilibrio e associare a quest'ultima il valore dell'area del picco ricavato dall'analisi al GC-MS.

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

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

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

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

Dopo aver ottenuto dunque, la retta di taratura tramite *fitting* dei dati sperimentali sarà possibile risalire ad una composizione incognita di metanolo semplicemente misurando l'area del picco.

5.1.3 Elaborazione dei dati sperimentali

Come anticipato le prove sono state svolte in discontinuo e prima di procedere con l'accensione della lampada per la fase di reazione, si è reso necessario effettuare un condizionamento preliminare del reattore, al fine di uniformare la concentrazione di metanolo al suo interno. Nello specifico si è fatta fluire aria inquinata con il reattore aperto in ingresso ed in uscita ad una portata di 150 cm³/min per almeno un paio d'ore, in modo tale da avere una concentrazione di metanolo interna statisticamente omogenea, come riportato in lavori di tesi precedenti (Folli, 2012). Dopo aver effettuato almeno un paio di prelievi in ingresso ed in uscita per verificare l'omogeneità della concentrazione, i rubinetti vengono chiusi, il flusso d'aria spento e viene accesa la lampada. Al momento dell'accensione è effettuato un prelievo dal centro definito come prelievo al "tempo zero", utilizzato per identificare la concentrazione iniziale di inquinante, al fine di poter calcolare la sua conversione durante lo sviluppo della prova. Sono stati eseguiti prelievi per un tempo totale di 5 ore (300 min), così da riuscire a costruire un profilo della conversione del metanolo.

Si riporta ora la procedura adoperata per i calcoli con cui sono stati ricavati i risultati esposti nei paragrafi successivi, adottata per tutte le tipologie di membrane testate.

5.1.3.1 Calcolo delle frazioni molari di metanolo

Il primo passo da fare nella raccolta dei dati sperimentali è il calcolo della frazione molare iniziale di metanolo, subito dopo la chiusura dei rubinetti, nell'istante in cui la lampada viene

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

$$y_{MeOH,0} = A_{MeOH,0}/75.269 \quad (5.3)$$

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

5.1.3.2 Determinazione della conversione del metanolo

Una volta calcolate le frazioni molari di metanolo per ogni campionamento eseguito, è possibile valutare il livello di abbattimento dell'inquinante tramite il calcolo della conversione. La conversione è definita come:

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

in cui $y_{MeOH,i}$ è la frazione molare di metanolo all'istante di tempo i . Nei grafici dei paragrafi successivi non si usa direttamente la conversione ma viene riportato l'andamento 1-X nel tempo.

5.1.3.3 Normalizzazione dei risultati per grammo di catalizzatore

Per un confronto coerente dei risultati ottenuti con le diverse tipologie di membrane, è opportuno normalizzare i dati sui grammi di catalizzatore presenti in ciascuna prova. Innanzitutto devono essere determinate le moli di metanolo iniziali e presenti a ciascun istante di tempo; si moltiplica quindi la frazione molare di inquinante al tempo desiderato per il numero totale di moli presenti all'interno del reattore. Si è considerato, date le basse concentrazioni coinvolte e trattandosi solamente di un confronto, che le moli totali siano costanti per tutto il tempo di reazione. Per il calcolo si ricorre alla legge dei gas perfetti:

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

in cui V è il volume del reattore (2780 cm^3), R è la costante universale dei gas ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T è la temperatura in K. A questo proposito è stato misurato che la temperatura all'interno del reattore durante la reazione si mantiene ad un valore di circa 323.15 K ($50 \text{ }^\circ\text{C}$). Una volta ricavate le moli iniziali e ad ogni istante di tempo è possibile calcolare le moli reagite ($n_{reag,i}$):

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

in cui $n_{MeOH,0}$ rappresentano le moli iniziali di metanolo e $n_{MeOH,i}$ le moli all'istante di tempo i generico. A questo punto si ottengono facilmente le moli reagite per grammo di catalizzatore ($\check{n}_{reag,i}$):

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

dove g_{cat} sono i grammi di catalizzatore presenti su tutte le membrane (paragrafo § 4.4).

5.1.4 Test preliminari

Prima di effettuare i test di degradazione con le diverse tipologie di membrane prodotte, è necessario assicurarsi che non siano presenti all'interno del reattore, altri fattori che possano interagire con i sistemi catalitici in esame producendo una qualche degradazione del metanolo. Vengono perciò effettuate delle prove che fungono da "bianco". Esse consistono in test senza lampada e con membrane, test con lampada e senza membrane. Si considerano "bianco" anche le prove eseguite con le membrane sulla cui superficie viene disperso solamente il biossido di titanio, per avere dei valori di confronto rispetto poi alle membrane realizzate con l'aggiunta del grafene, grafene ossido e carbonato d'argento.

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

5.2 Test di degradazione fotocatalitica con lampada UV

In questo paragrafo vengono presentati i risultati dei test di foto-ossidazione catalitica effettuati con le diverse tipologie di membrane realizzate e con l'impiego della lampada UV. Per ogni tipo di test viene riportato l'andamento della conversione al variare del tempo e dei giorni di utilizzo delle membrane. Le membrane sono state testate nel reattore per tre giorni consecutivi. Si ricorda che i test vengono effettuati nell'arco di 5 ore, al termine delle quali vengono aperte le valvole di ingresso e uscita per far uscire i prodotti di reazione ed il metanolo residuo. Il giorno seguente, prima della riaccensione della lampada, si procede inoltre ad una fase di condizionamento del reattore. Queste operazioni vengono svolte ogni giorno in cui sono stati effettuati i test di foto-ossidazione.

5.2.1 Risultati delle membrane in PAN-TiO₂

In questo paragrafo si riportano i risultati ottenuti nell'arco di tre giorni di foto-ossidazione con il set di membrane PAN-TiO₂ (§ 4.4.2)

In Figura 5.9 si riporta l'andamento della percentuale di metanolo residuo nel corso del primo giorno di utilizzo del set di reazione, partendo da una concentrazione iniziale di 6027 ppm e ottenendo dopo 300 minuti di reazione una conversione del 73%.

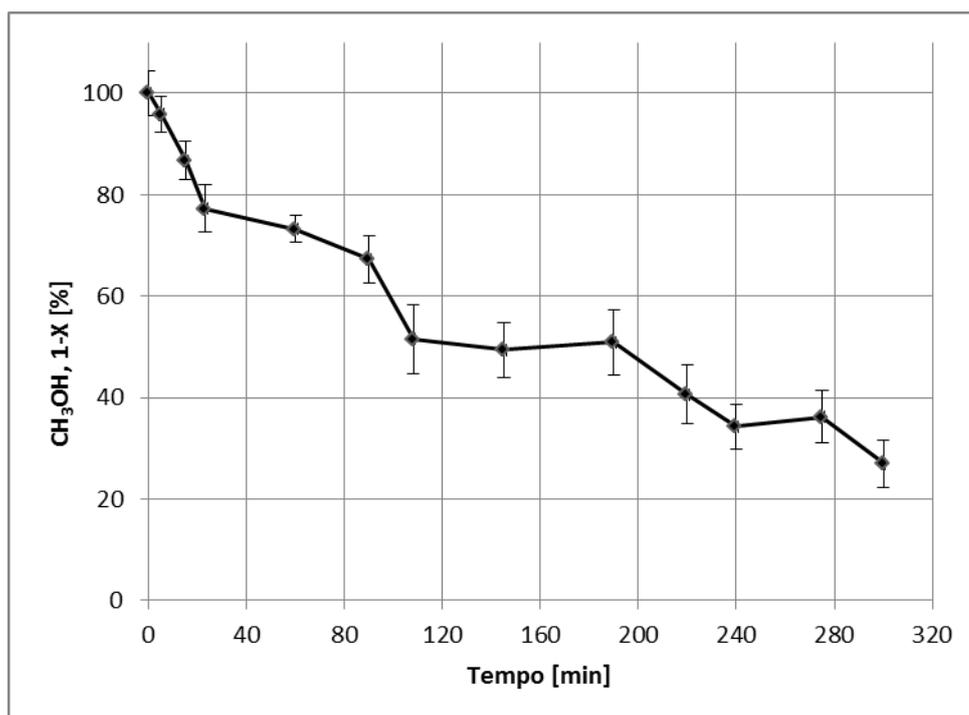


Figura 5.9 Andamento nel tempo della percentuale di metanolo residuo per il primo giorno di utilizzo del set di membrane PAN-TiO₂

In Figura 5.10 si illustra l'andamento della concentrazione di metanolo per il secondo giorno di utilizzo del set di reazione, partendo da una concentrazione iniziale di metanolo pari a 5776 ppm.

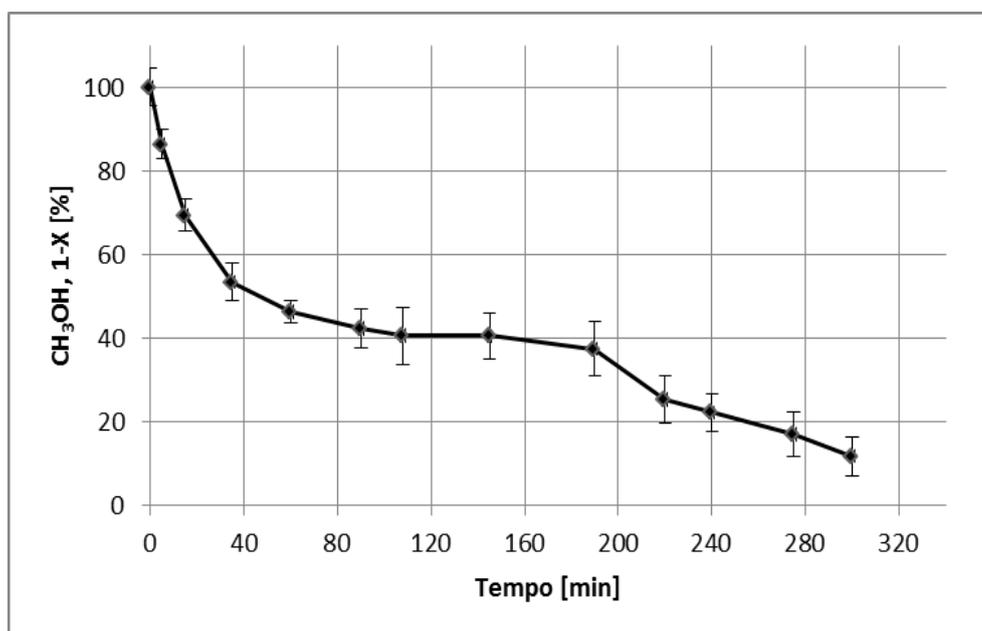


Figura 5.10 Andamento nel tempo della percentuale di metanolo residuo per il secondo giorno di utilizzo del set di membrane PAN-TiO₂

Nel secondo giorno di prova si assiste ad un miglioramento dell'abbattimento dell'inquinante, in quanto si raggiunge dopo 300 minuti di reazione un valore di conversione dell' 88%. In Figura 5.11 si illustra l'andamento della concentrazione di metanolo per il terzo giorno di utilizzo del set di reazione, partendo da una concentrazione iniziale pari a 6442 ppm.

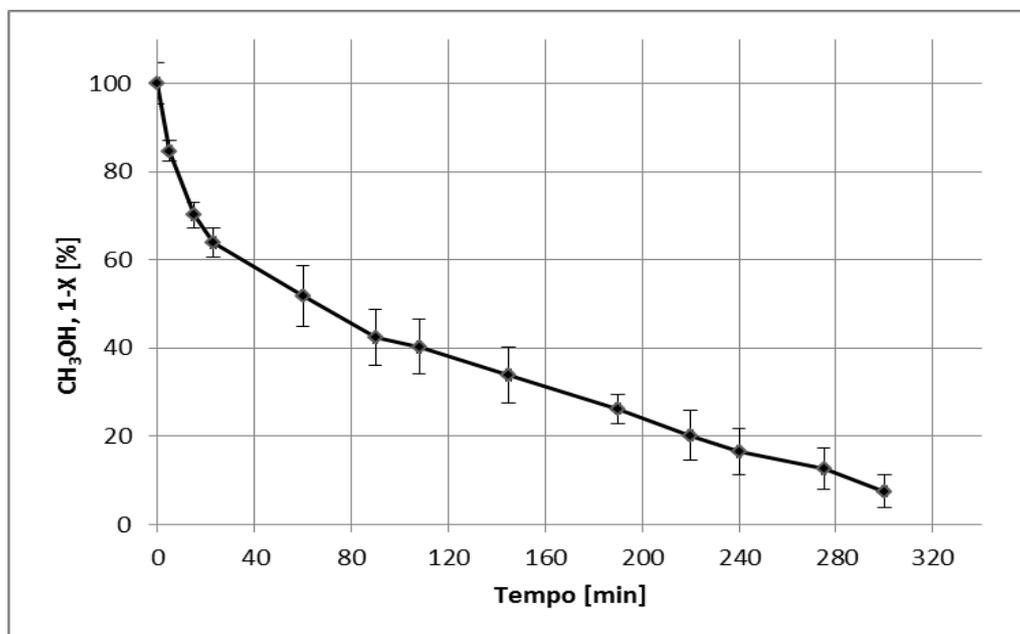


Figura 5.11 Andamento nel tempo della percentuale di metanolo residuo per il terzo giorno di utilizzo del set di membrane PAN-TiO₂

Il terzo giorno di reazione risulta essere il migliore dal punto di vista delle performance fotocatalitiche, in quanto per il tempo di reazione stabilito si raggiunge una conversione del 92.5%. Ciò dimostra che il biossido di titanio necessita di qualche giorno per raggiungere la sua completa attivazione e quindi ottenere un'efficace degradazione del metanolo.

5.2.2 Risultati delle membrane in PAN-G-TiO₂

In questo paragrafo si mostrano i risultati ottenuti dalla degradazione del metanolo con l'impiego di membrane a base di grafene- biossido di titanio 1-10 e grafene-biossido di titanio 1-50 (§ 4.4.3).

5.2.2.1 PAN-G-TiO₂ 1-10

In Figura 5.12 è riportata la curva della percentuale di metanolo residuo in funzione del tempo relativamente al primo set di prova, partendo da una concentrazione iniziale di 3206 ppm. La conversione ottenuta al termine del tempo di reazione stabilito raggiunge un valori pari a 75.7%.

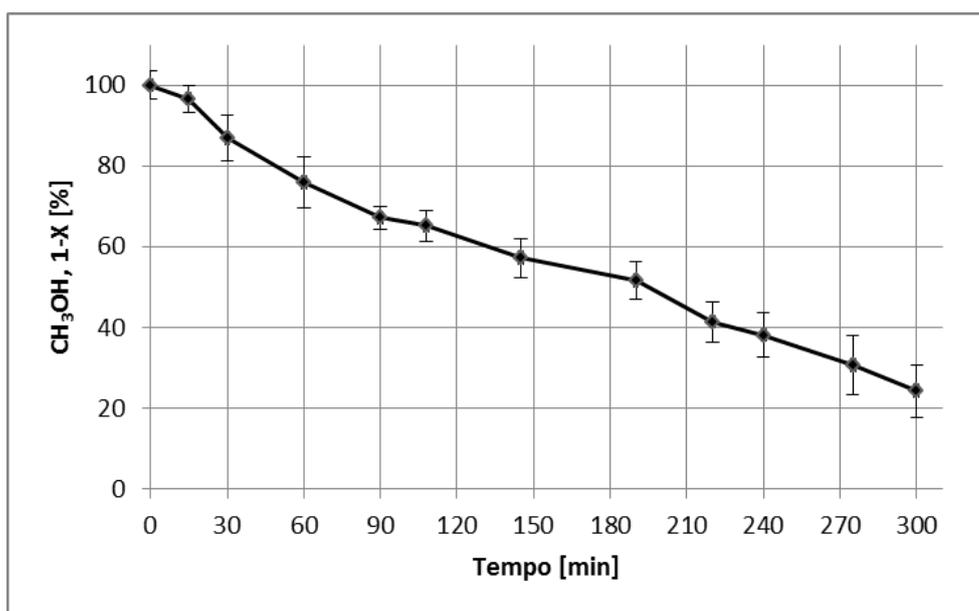


Figura 5.12 Andamento nel tempo della percentuale di metanolo residuo per il primo giorno di utilizzo del set di membrane PAN-G-TiO₂ 1-10

In Figura 5.13 si illustra il risultato ottenuto nel secondo set di reazione, in cui si parte da una quantità totale di metanolo di 3483 ppm, arrivando ad una conversione dell' 83.7% a 275 minuti.

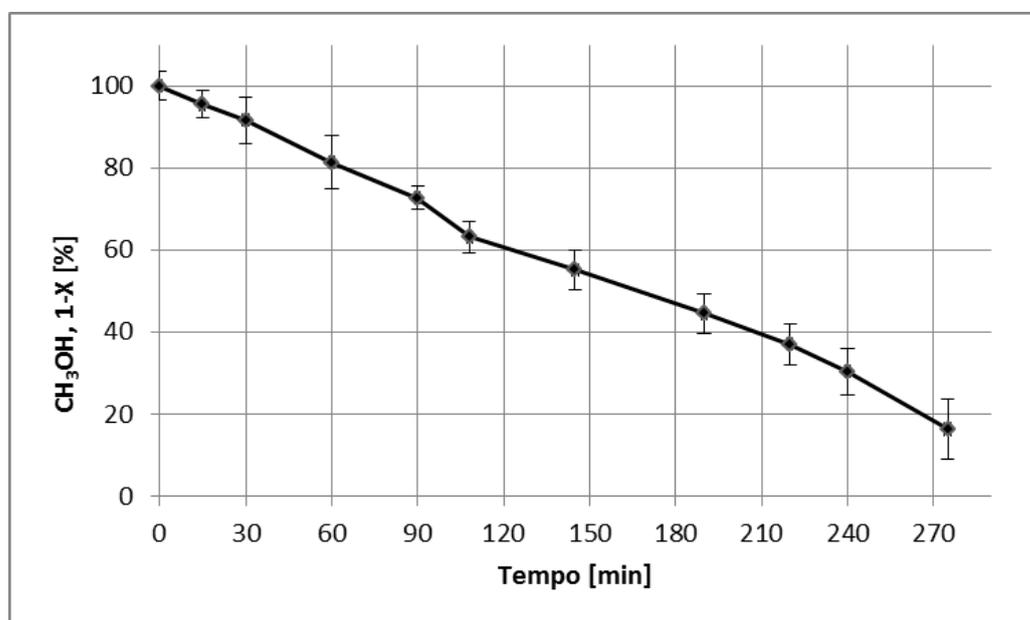


Figura 5.13 Andamento nel tempo della percentuale di metanolo residuo per il secondo giorno di utilizzo del set di membrane PAN-G-TiO₂ 1-10

In Figura 5.14 si presenta l'andamento del metanolo residuo nel corso dell'ultimo giorno di reazione del suddetto sistema. Partendo da una concentrazione iniziale di metanolo pari a 3286 ppm, si arriva dopo 300 minuti ad una conversione dell'86%.

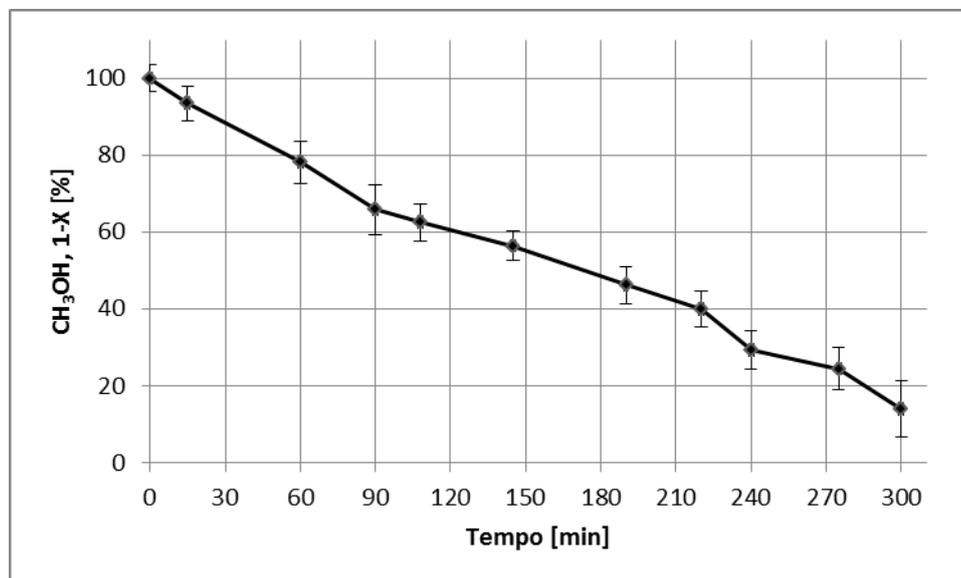


Figura 5.14 Andamento nel tempo della percentuale di metanolo residuo per il terzo giorno di utilizzo del set di membrane PAN-G-TiO₂ 1-10

Con questa tipologia di membrana, si assiste al raggiungimento di valori di conversione più elevati rispetto al caso precedente, anche se per un valido confronto, bisogna considerare la stessa quantità di metanolo in ingresso nei due casi. Qui inoltre non si assiste ad un miglioramento marcato dell'attività foto-catalitica all'aumentare dei giorni di reazione, in quanto il secondo ed il terzo giorno mostrano un andamento simile e un residuo finale di metanolo pressoché uguale, senza raggiungere l'abbattimento totale del composto.

5.2.2.2 PAN-G-TiO₂ 1-50

In Figura 5.15 è mostrato l'andamento del metanolo residuo durante il primo giorno di reazione del set. Partendo da una concentrazione iniziale pari a 6643 ppm si raggiunge un abbattimento del 47.6%.

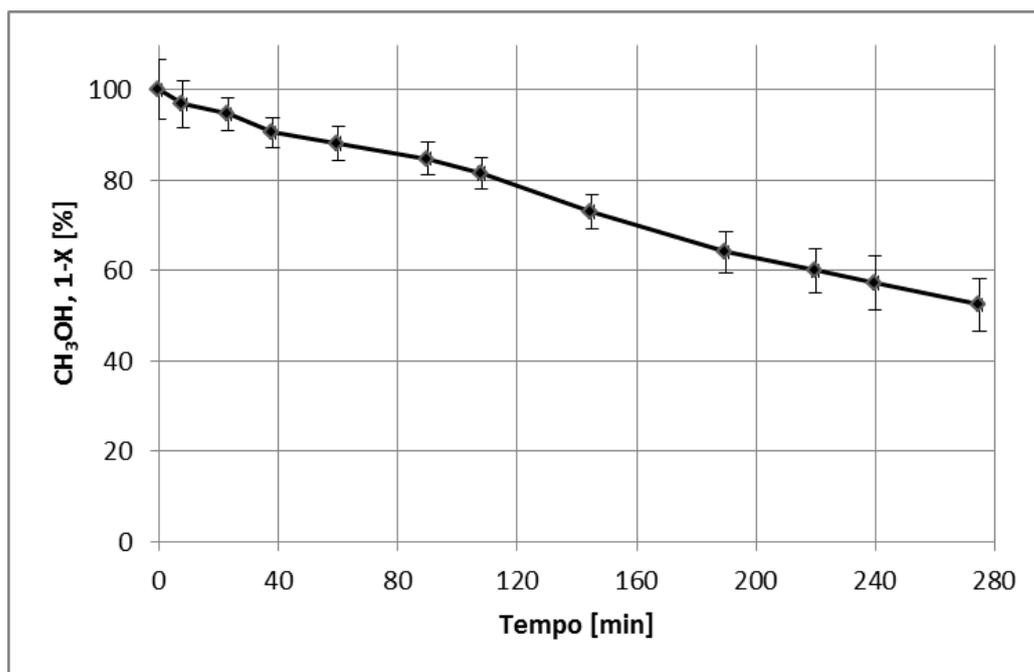


Figura 5.15 Andamento nel tempo della percentuale di metanolo residuo per il primo giorno di utilizzo del set di membrane PAN-G-TiO₂ 1-50

In Figura 5.16 si riporta l'andamento della contrazione di inquinante in funzione del tempo di reazione, nel secondo giorno di test, partendo da una concentrazione iniziale pari a 7418 ppm.

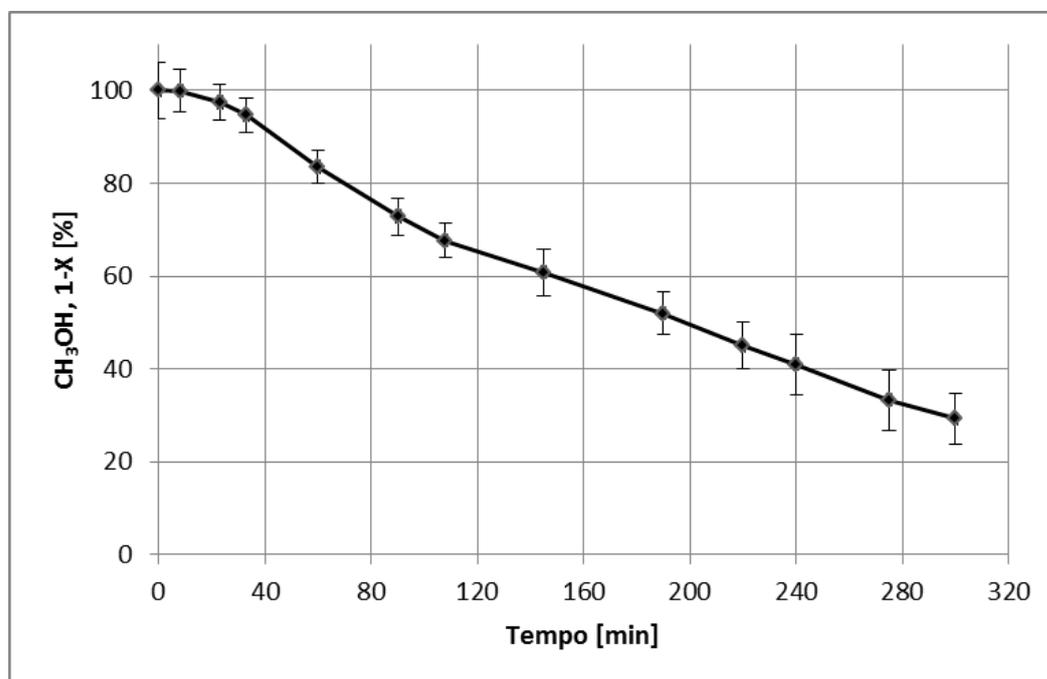


Figura 5.16 Andamento nel tempo della percentuale di metanolo residuo per il secondo giorno di utilizzo del set di membrane PAN-G-TiO₂ 1-50

Durante il secondo giorno di reazione si assiste ad un sensibile aumento dell'attività fotocatalitica che porta ad un abbattimento dopo 300 minuti di reazione pari al 70.7%.

In Figura 5.17 è riportato l'andamento dell'abbattimento dell'alcol metilico per il terzo ed ultimo giorno di reazione, in cui la concentrazione iniziale è 7685 ppm.

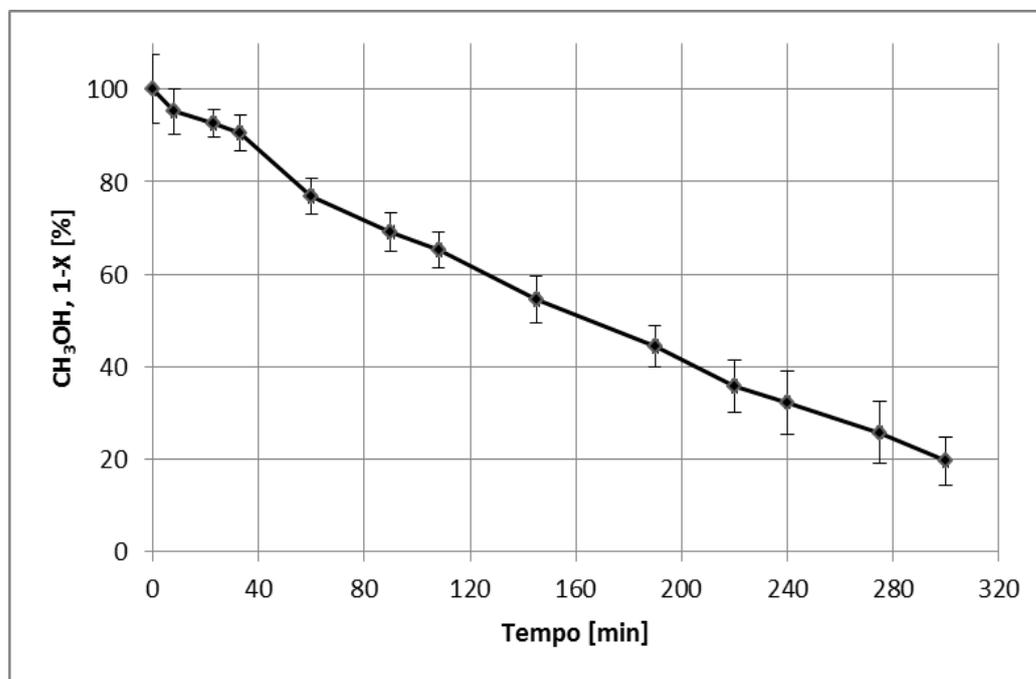


Figura 5.17 Andamento nel tempo della percentuale di metanolo residuo per il terzo giorno di utilizzo del set di membrane PAN-G-TiO₂ 1-50

La conversione finale raggiunta al termine dei test di reazione con questa tipologia di membrana è pari all'80.4%, confermando in questo caso l'aumento dell'attività foto-catalitica nel tempo.

5.2.3 Risultati delle membrane in PAN-GO-TiO₂

In questo paragrafo sono riportati i risultati inerenti alla foto-degradazione del metanolo impiegando il set di membrane PAN-GO-TiO₂ 1-10 (§ 4.4.1). In Figura 5.18 è riportato l'andamento dell'inquinante residuo nel corso del primo giorno di reazione, con concentrazione iniziale pari a 3547 ppm e conversione finale di circa 97%. A differenza delle altre tipologie precedentemente descritte, in questo caso si presenta una spiccata attività fotocatalitica fin dal primo giorno di reazione.

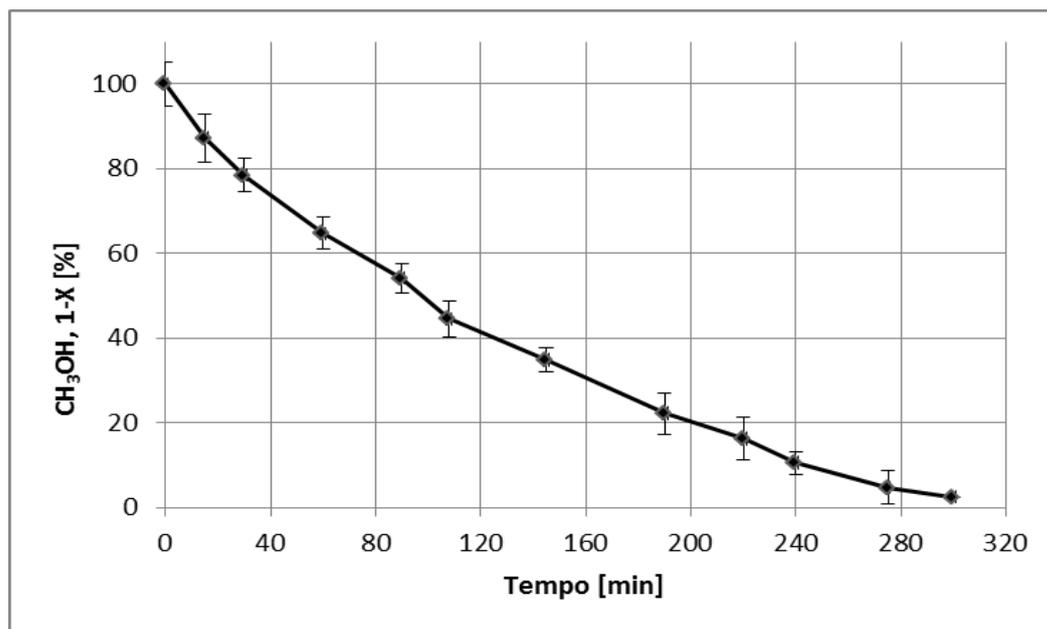


Figura 5.18 Andamento nel tempo della percentuale di metanolo residuo per il primo giorno di utilizzo del set di membrane PAN-GO-TiO₂ 1-10

In Figura 5.19 è riportato l'andamento dell'abbattimento del metanolo per il secondo giorno di reazione, con una concentrazione iniziale pari a 3872 ppm.

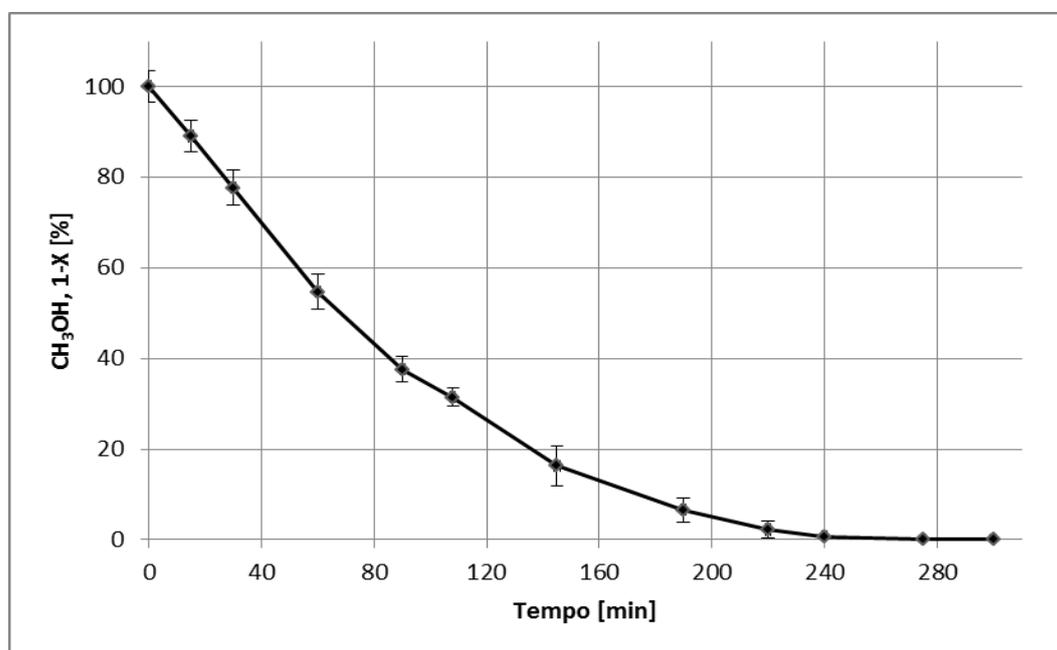


Figura 5.19 Andamento nel tempo della percentuale di metanolo residuo per il secondo giorno di utilizzo del set di membrane PAN-GO-TiO₂ 1-10

Nel secondo giorno, la cinetica di reazione risulta essere più veloce rispetto al primo, ottenendo l'abbattimento totale dell'inquinante dopo 240 minuti.

In Figura 5.20 è presentato l'andamento dell'abbattimento di metanolo nell'ultimo giorno di test, con una concentrazione iniziale pari a 3460 ppm.

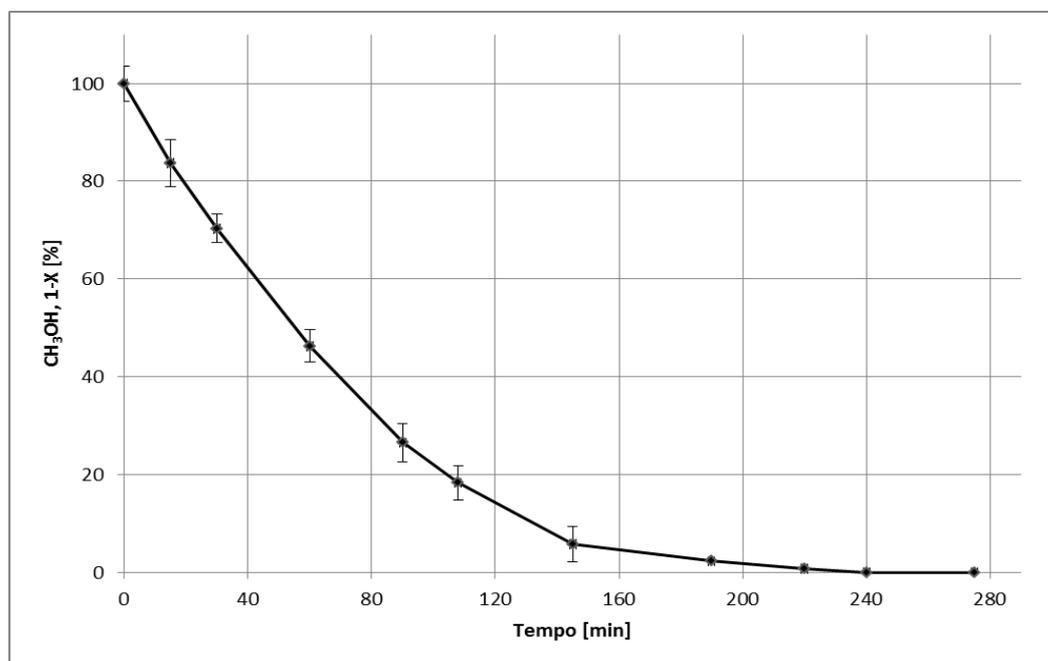


Figura 5.20 Andamento nel tempo della percentuale di metanolo residuo per il terzo giorno di utilizzo del set di membrane PAN-GO-TiO₂ 1-10

Questa tipologia di membrane mostra un sensibile aumento dell'attività foto-catalitica con il passare dei giorni; si vede infatti che nell'ultimo giorno di test l'abbattimento totale viene raggiunto poco dopo i 220 minuti. Sicuramente l'elevata superficie specifica offerta dal grafene ossido aiuta il biossido di titanio ad avere un contatto maggiore con l'inquinante.

5.2.4 Risultati delle membrane in PAN-rGO-TiO₂

In questo paragrafo si mostrano i risultati ottenuti impiegando la tipologia di membrane PAN-rGO-TiO₂ 1-10 (§ 4.4.4).

In Figura 5.21 è riportato l'andamento dell'abbattimento percentuale del metanolo in funzione del tempo di reazione per il primo giorno. In questo caso la concentrazione iniziale risulta essere 7705 ppm e dopo 240 minuti di reazione si arriva ad un abbattimento dell'inquinante pari al 75%.

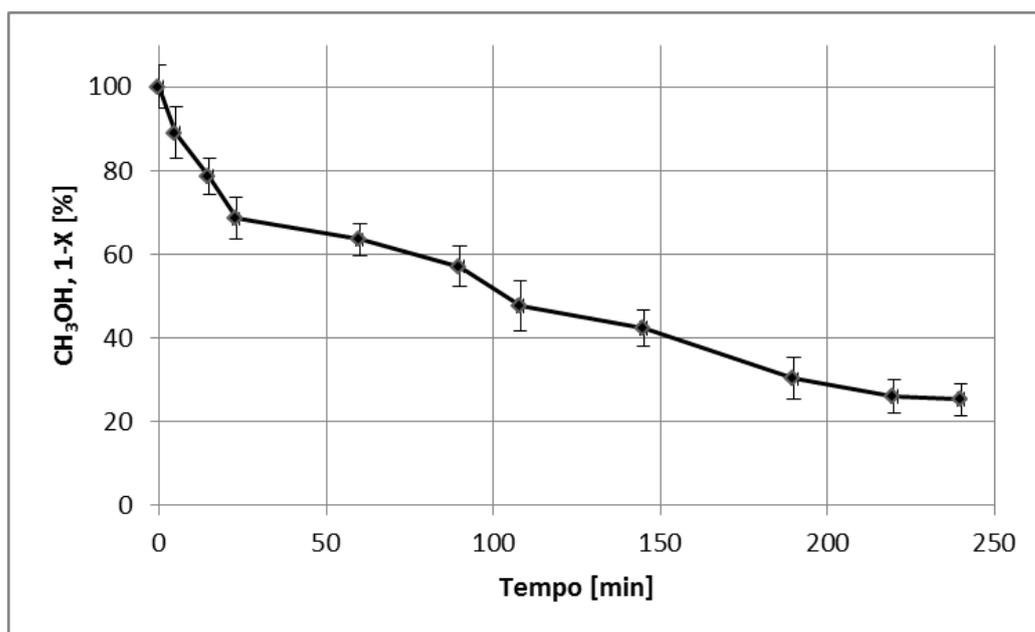


Figura 5.21 Andamento nel tempo della percentuale di metanolo residuo per il primo giorno di utilizzo del set di membrane PAN-rGO-TiO₂ 1-10

In Figura 5.22 è mostrata la variazione percentuale dell'alcol metilico per il secondo giorno di reazione, con concentrazione iniziale di 6673 ppm.

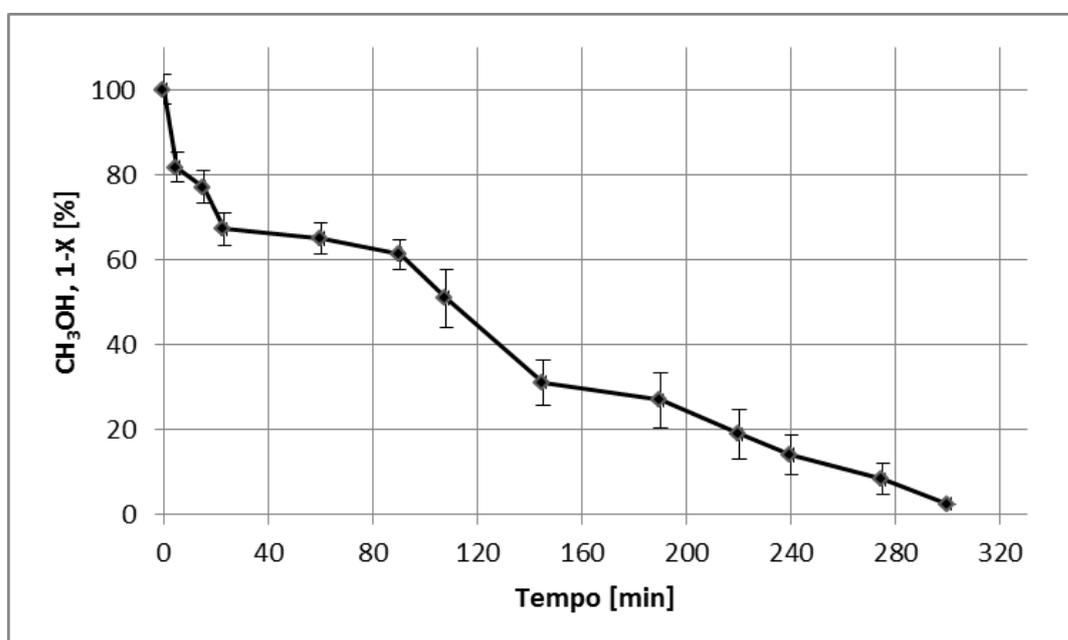


Figura 5.22 Andamento nel tempo della percentuale di metanolo residuo per il secondo giorno di utilizzo del set di membrane PAN-rGO-TiO₂ 1-10

Questa tipologia di membrane mostra un miglioramento marcato tra il primo ed il secondo giorno di reazione. Si può notare infatti come si raggiunge dopo 240 minuti un abbattimento dell'86% e una conversione finale pari al 97.5% al termine del tempo di reazione stabilito. In Figura 5.23 è riportato l'andamento della degradazione percentuale dell'inquinante per l'ultimo giorno di reazione, partendo da una concentrazione iniziale di 4028 ppm.

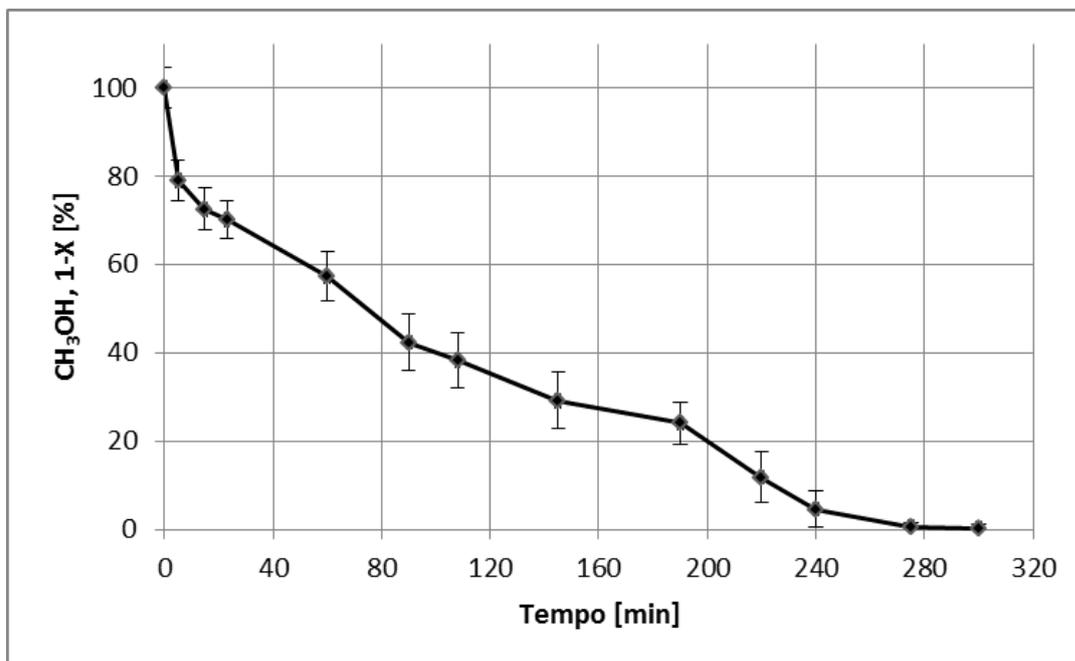


Figura 5.23 Andamento nel tempo della percentuale di metanolo residuo per il terzo giorno di utilizzo del set di membrane PAN-rGO-TiO₂ 1-10

Anche per questa tipologia si ottiene la conferma del fatto che il biossido di titanio migliora la propria attività fotocatalitica all'aumentare del tempo di reazione. La degradazione dopo 240 minuti è del 96%, e il metanolo residuo alla fine del terzo giorno, è pari allo 0.4%.

La buona prestazione di questa tipologia di membrane può essere ricondotta al trattamento idro-termico effettuato tra grafene ossido e biossido di titanio, il quale ha portato ad una parziale riduzione del grafene ossido (incrementando le sue proprietà di conducibilità), e ad un forte accoppiamento con il biossido di titanio, favorendo così il trasferimento elettronico.

5.2.5 Risultati delle membrane con TiO₂ e Ag₂CO₃

In questo paragrafo sono mostrati i risultati ottenuti combinando due catalizzatori, biossido di titanio e carbonato d'argento (§4.4.7 - 4.4.8) Dalle analisi UV-visibile si può notare infatti che anche il carbonato d'argento manifesta un'intensità di assorbimento nella regione dell'UV, benché sia meno elevata rispetto a quella del biossido di titanio.

5.2.5.1 Risultati delle membrane in PAN-Ag₂CO₃-TiO₂

In Figura 5.24 è riportata la percentuale di metanolo residuo nel tempo durante il primo giorno di reazione del set, con una concentrazione iniziale di 2683 ppm.

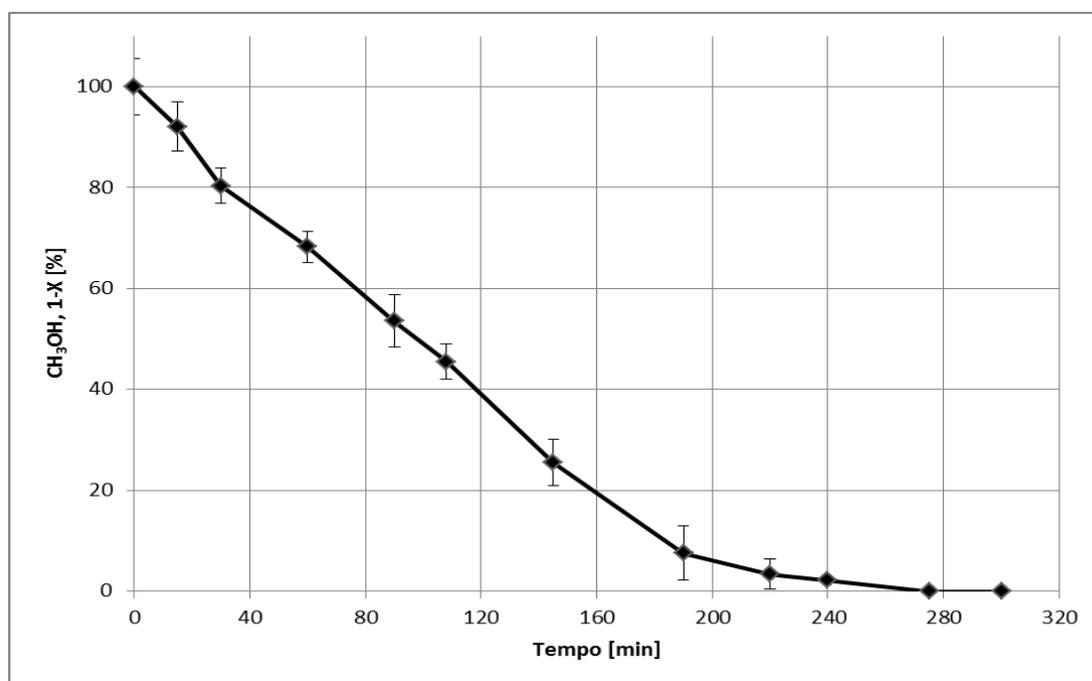


Figura 5.24 Andamento nel tempo della percentuale di metanolo residuo per il primo giorno di utilizzo del set di membrane PAN-Ag₂CO₃-TiO₂

Si può notare che fin dal primo giorno si raggiunge la completa conversione del metanolo, ottenendo dopo 240 minuti di reazione una percentuale di residuo del 2.2%.

In Figura 5.25 è riportato l'abbattimento dell'alcol metilico in funzione del tempo di reazione per il secondo giorno di test, con una concentrazione iniziale di 3480 ppm.

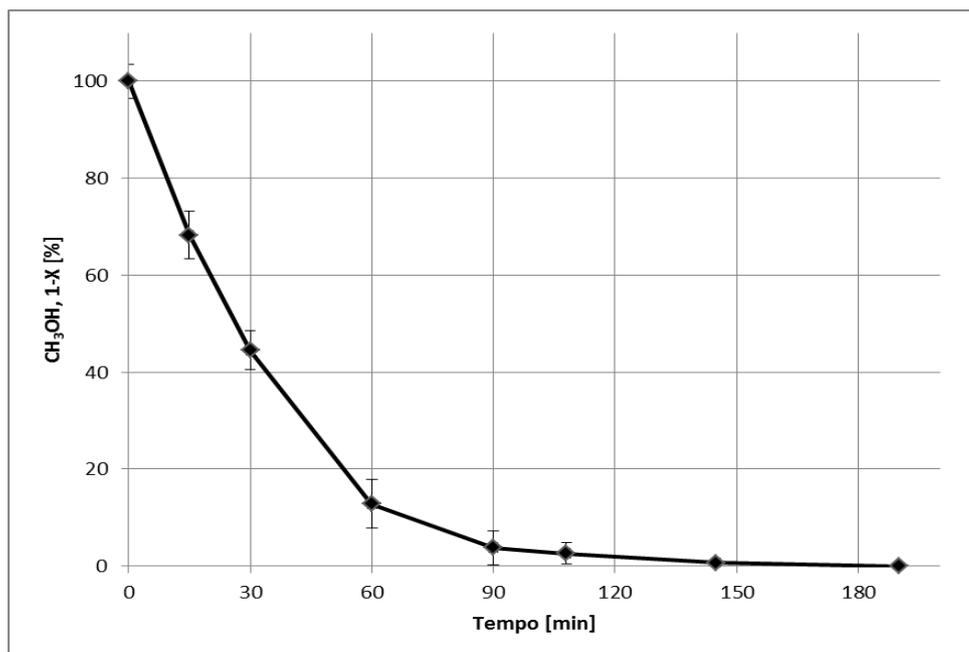


Figura 5.25 Andamento nel tempo della percentuale di metanolo residuo per il secondo giorno di utilizzo del set di membrane PAN-Ag₂CO₃-TiO₂

Durante il secondo giorno di prova si assiste ad un marcato aumento della velocità di abbattimento, in quanto già dopo 190 minuti il metanolo residuo è pressoché nullo.

In Figura 5.26 si riporta l'andamento nel tempo dell'abbattimento per l'ultimo giorno di reazione, con una concentrazione iniziale di 2780 ppm.

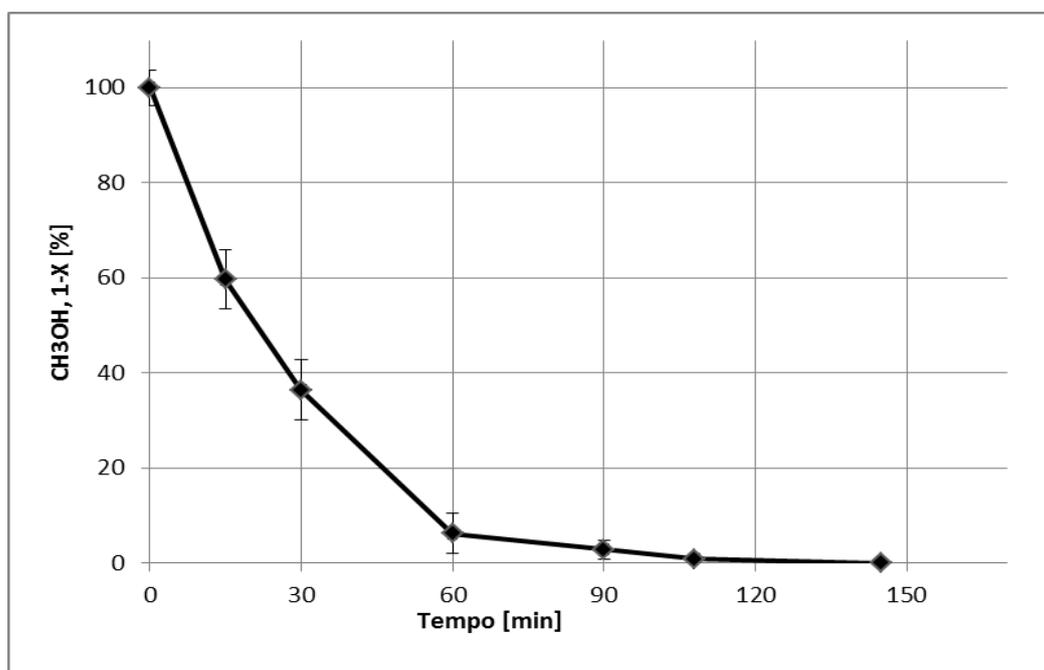


Figura 5.26 Andamento nel tempo della percentuale di metanolo residuo per il terzo giorno di utilizzo del set di membrane PAN-Ag₂CO₃-TiO₂

L'ultimo giorno di reazione risulta essere il migliore dal punto di vista degradativo e della cinetica di reazione. Si raggiunge infatti la conversione totale appena dopo i 110 minuti di reazione. L'andamento conferisce a questa tipologie di membrane un'elevata performance di abbattimento, appurando l'effetto sinergico dei due catalizzatori.

5.2.5.2 Risultati delle membrane in PAN-GO-Ag₂CO₃-TiO₂

La valutazione della degradazione del metanolo con questa tipologia di membrane è stata effettuata su quattro giorni. In Figura 5.27 si riporta l'andamento percentuale del metanolo residuo per il primo giorno di reazione, partendo da una concentrazione di 7001 ppm.

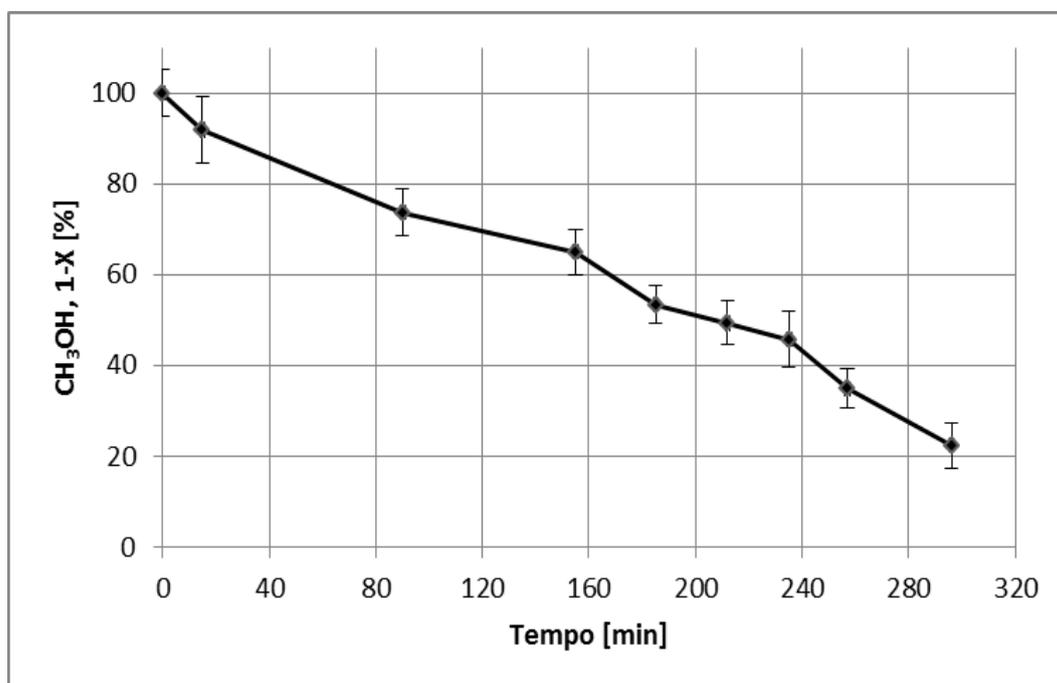


Figura 5.27 Andamento nel tempo della percentuale di metanolo residuo per il primo giorno di utilizzo del set di membrane PAN-GO-Ag₂CO₃-TiO₂

Considerando che la quantità di metanolo iniziale è sensibilmente maggiore rispetto ad altri set, si può ritenere soddisfacente l'abbattimento, in quanto si raggiunge dopo 300 minuti una conversione del 77.5%.

In Figura 5.28 è mostrato l'andamento nel tempo dell'abbattimento per il secondo giorno di reazione, in cui la concentrazione iniziale è di 5353 ppm.

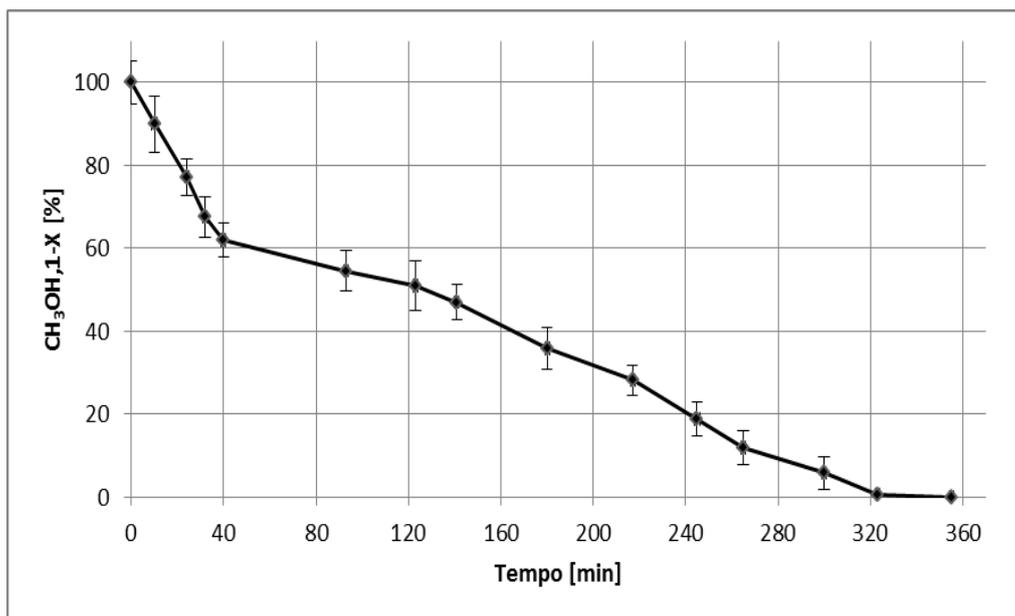


Figura 5.28 Andamento nel tempo della percentuale di metanolo residuo per il secondo giorno di utilizzo del set di membrane PAN-GO-Ag₂CO₃-TiO₂

Come ipotizzato si assiste ad un graduale aumento dell'attività fotocatalitica dei due catalizzatori; si raggiunge in fatti dopo 300 minuti di reazione un abbattimento del 94.2%.

In Figura 5.29 è riportato l'abbattimento percentuale nel tempo del metanolo per il terzo giorno di reazione, con una concentrazione iniziale di 5897 ppm.

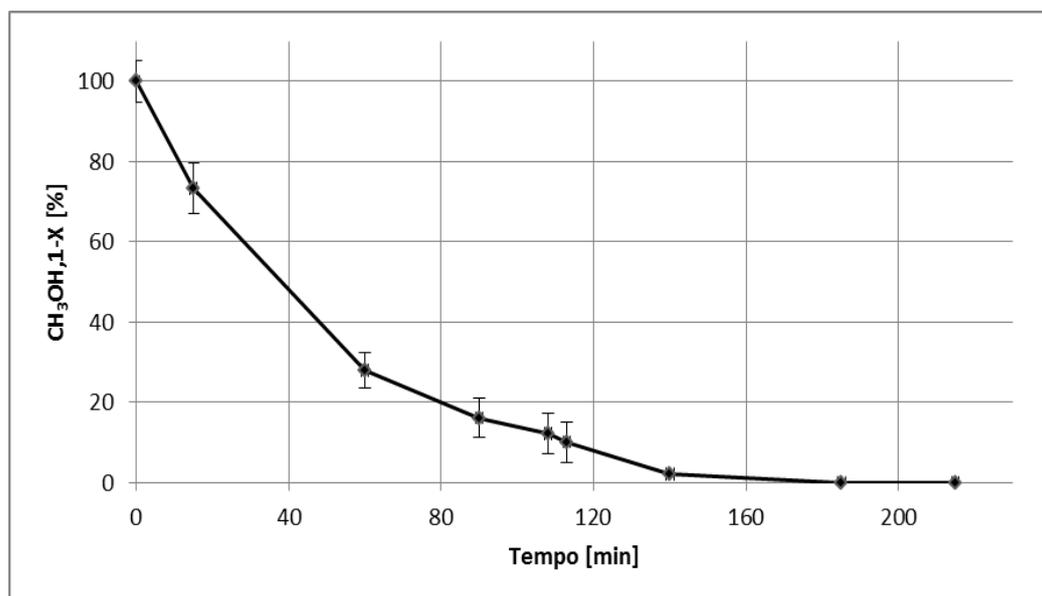


Figura 5.29 Andamento nel tempo della percentuale di metanolo residuo per il terzo giorno di utilizzo del set di membrane PAN-GO-Ag₂CO₃-TiO₂

Come si può notare, l'abbattimento diventa sensibilmente più rapido, raggiungendo una conversione totale già dopo 170 minuti di reazione.

Si è deciso dunque di testare il set di reazione per un altro giorno, per valutare ulteriori miglioramenti della velocità di reazione.

In Figura 5.30 è riportato l'andamento percentuale nel tempo per il quarto giorno di test con una concentrazioni iniziale di 4737 ppm.

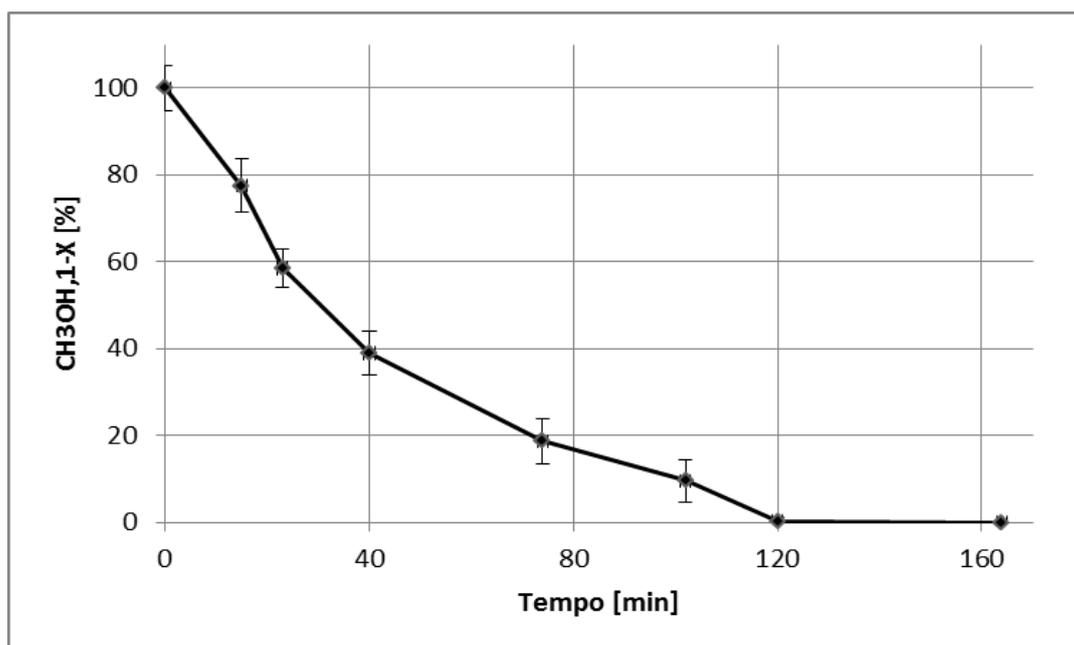


Figura 5.30 Andamento nel tempo della percentuale di metanolo residuo per il quarto giorno di utilizzo del set di membrane PAN-GO-Ag₂CO₃-TiO₂

5.3 Confronto dei risultati ottenuti

In questo paragrafo si confrontano i risultati ottenuti con i diversi tipi di membrane fotocatalitiche. In particolare la comparazione è effettuata normalizzando il numero di moli reagite sui grammi di catalizzatore di ogni set, con l'ipotesi di avere la stessa concentrazione iniziale. Inoltre è stato valutato l'effetto sulla degradazione foto-catalitica di due morfologie di membrane: una ottenuta elettrofilando *layer by layer* il polimero e poi il sistema catalitico, l'altra ottenuta dall'*electrospinning* di una soluzione in cui il polimero ed il catalizzatore sono preparati in massa. I confronti sono stati mediati su tutti i giorni di reazione per ogni set.

In Figura 5.31 è riportato il confronto delle moli reagite su grammo di catalizzatore del set di membrane PAN-TiO₂ nelle due diverse morfologie.

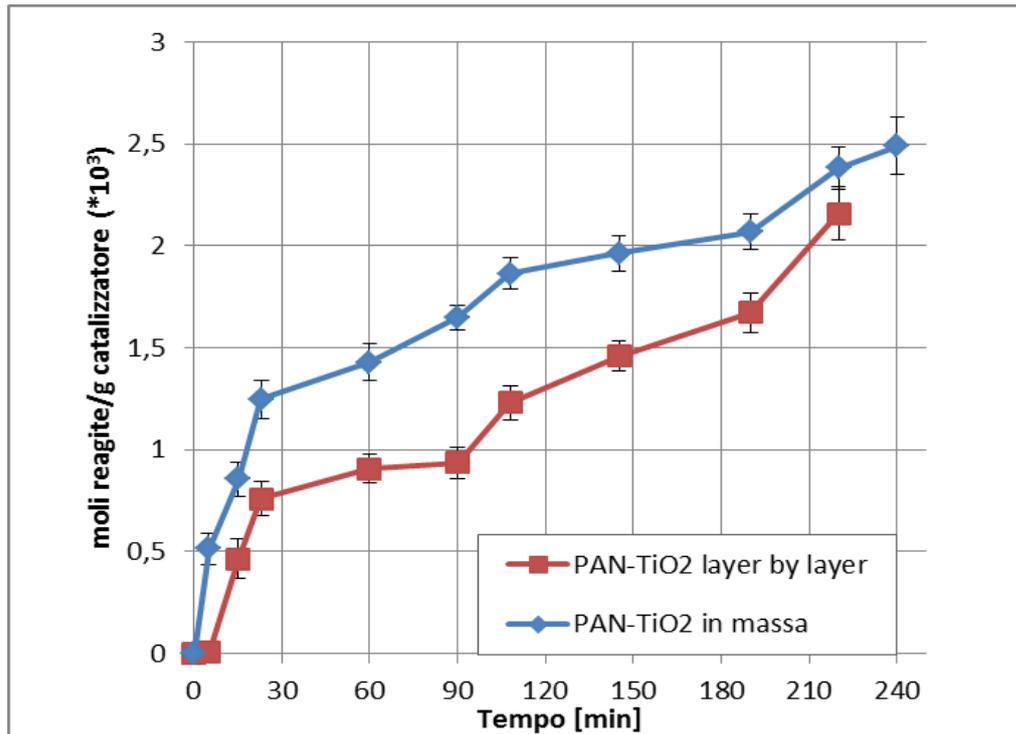


Figura 5.31 Confronto delle moli reagite per grammo di catalizzatore tra il set PAN-TiO₂ layer by layer e PAN-TiO₂ in massa

Come si può osservare, la tipologia di membrane ottenute elettrofilando una soluzione in cui il sistema catalitico e il polimero vengono sciolti allo stesso tempo, comporta un netto miglioramento delle prestazioni dal punto di vista delle moli reagite e dal punto di vista dei tempi di abbattimento a parità di moli reagite. Come riscontrato dall'analisi SEM, si osserva che la morfologia delle fibre è estremamente porosa ed inoltre, a differenza del caso *layer-by-layer*, si riesce a mantenere l'architettura fibrosa della membrana stessa, caratterizzata da un'elevata superficie specifica.

In Figura 5.32 si può apprezzare l'andamento delle moli reagite per grammo di catalizzatore del set di membrane PAN-G-TiO₂ 1-10 nelle due diverse strutture.

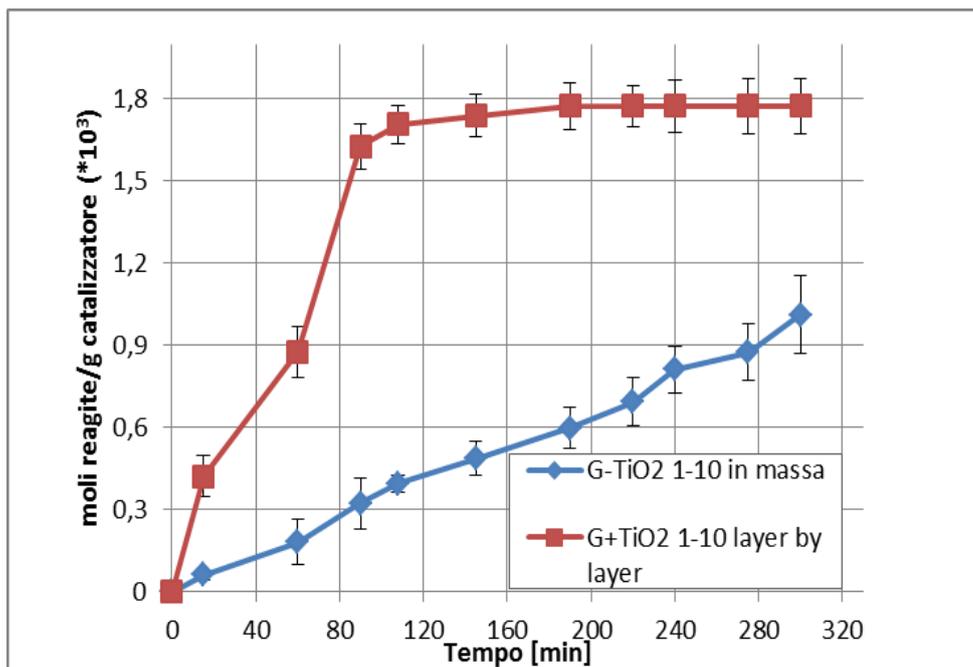


Figura 5.32 Confronto delle moli reagite per grammo di catalizzatore tra il set PAN-G-TiO₂ layer by layer e PAN-G-TiO₂ in massa

Contrariamente al set precedente, in questo caso risulta migliore la morfologia ottenuta elettrofilando a strati consecutivi il polimero, il grafene ed il catalizzatore. Questo può essere motivato dal fatto che, come è emerso dalle analisi al TEM (§ 4.4.3), elettrofilando il sistema catalitico ed il polimero insieme ci sia stata una compenetrazione del grafene all'interno della fibra, diminuendo di gran lunga il contatto con il biossido di titanio e dunque non conferendo ad esso ulteriori proprietà conduttive.

In Figura 5.33 è riportato l'andamento delle moli reagite per grammo di catalizzatore del set di membrane PAN-rGO-TiO₂ 1-10 nelle due conformazioni.

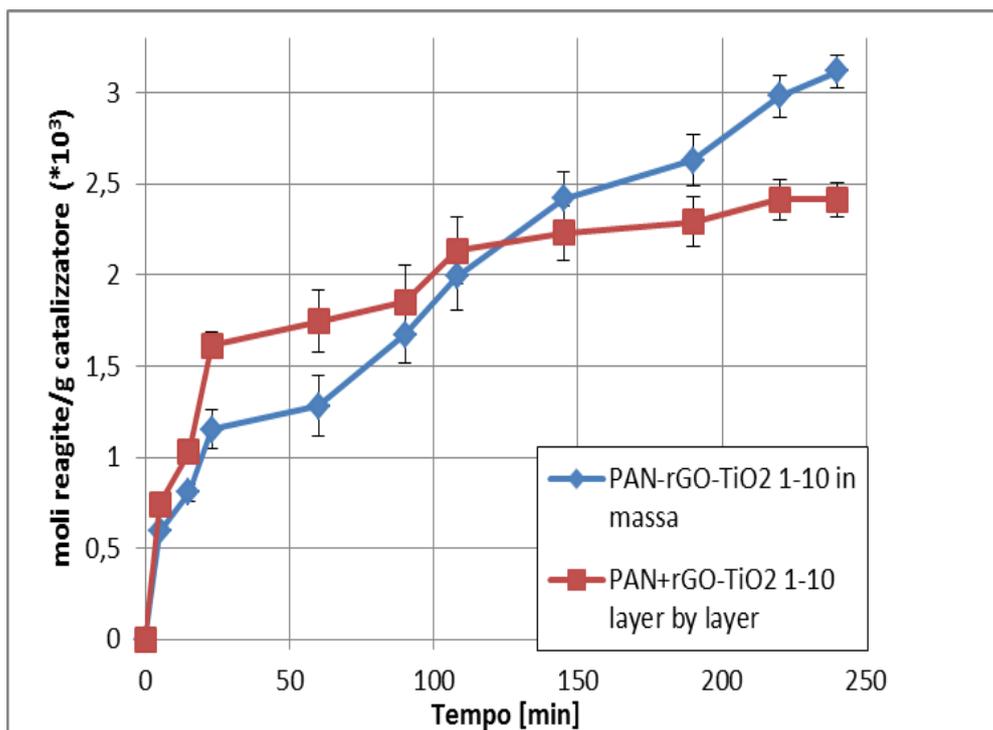


Figura 5.33 Confronto delle moli reagite per grammo di catalizzatore tra il set PAN-rGO-TiO₂ layer by layer e PAN-rGO-TiO₂ in massa

In questo caso, nonostante l'intenzione iniziale fosse quella di confrontare due differenti morfologie, emerge che in realtà queste non differiscano molto tra loro. Ciò può essere ricondotto al fatto che durante il trattamento idro-termico il biossido di titanio si accoppia con il grafene, e rimanendo vincolato alla superficie di quest'ultimo non si dispone sulle fibre. Questa situazione determina dunque risultati molto simili in termini di attività foto-catalitica sia nella tipologia in massa che *layer by layer*.

Un'altra comparazione interessante può essere fornita dai set di membrane PAN-G-TiO₂ con diversi rapporti tra grafene e biossido di titanio, 1-10 e 1-50 (§ 4.4). In Figura 5.34 è mostrato l'andamento del numero di moli reagite per grammo di catalizzatore per le due tipologie.

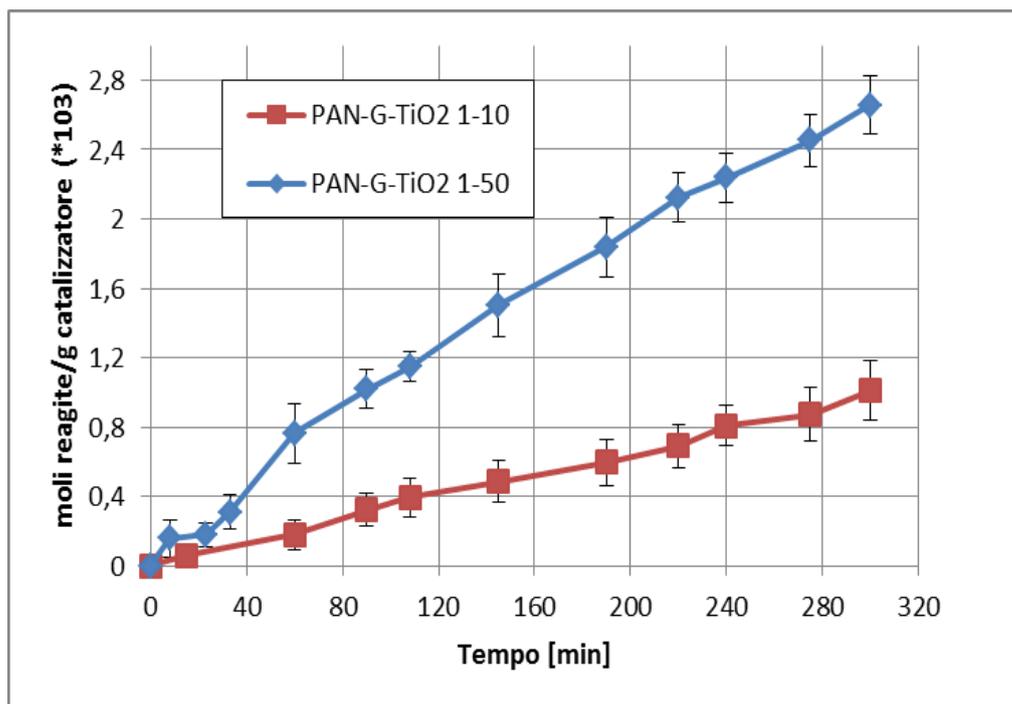


Figura 5.34 Confronto delle moli reagite per grammo di catalizzatore tra il set PAN-G-TiO₂ 1-10 e PAN-G-TiO₂ 1-50 in massa

Contrariamente a quanto ci si aspettava, a parità di tempo di reazione risulta molto più efficiente il set di membrane PAN-G-TiO₂ 1-50. Questa valutazione può essere imputabile al fatto che un'elevata quantità di grafene presente all'interno del sistema catalitico, dispersa all'interno di una membrana elettrofilata in massa, non contribuisce ad un miglioramento della foto-attivazione del biossido di titanio, in quanto parte del grafene è penetrata all'interno delle fibre facendo diminuire drasticamente il contatto con il catalizzatore e un'altra parte va a ricoprire la fibra sottraendo superficie utile per il biossido di titanio.

Vengono riportati in Figura 5.35 gli andamenti delle moli reagite su grammo di catalizzatore per tutti i set di membrane a base di biossido di titanio, grafene e grafene ossido. Il confronto fa riferimento ai set di membrane ottenute mediante elettrofilatura in massa.

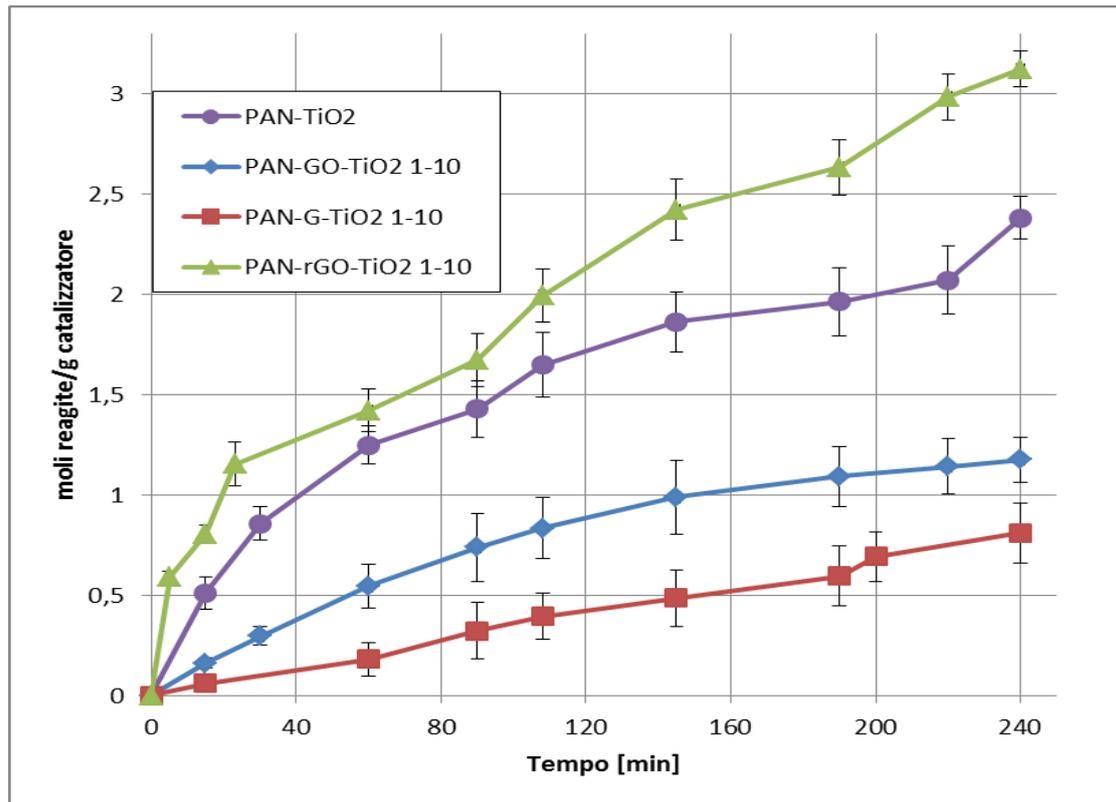


Figura 5.35 Confronto delle moli reagite per grammo di catalizzatore tra i set di membrane a base di biossido di titanio, grafene, grafene ossido

Come si può vedere dagli andamenti le membrane più efficienti dal punto di vista degradativo sono quelle a base di grafene ossido ridotto-biossido di titanio. Ciò è giustificato dal fatto che il nanocomposito presente ha subito un trattamento idro-termico che certamente ha favorito la riduzione del grafene ossido, permettendo quindi una maggiore mobilità elettronica sulla sua superficie, nonché l'accoppiamento tra le due sostanze che restano perciò a stretto contatto anche dopo l'elettrofilatura. Il trend peggiore è dato dal set composto da PAN-G-TiO₂ 1-10, confermando anche in questo caso l'effetto peggiorativo di una quantità elevata di grafene. Risulta inoltre interessante valutare l'andamento del set a base di biossido di titanio puro paragonato a quelli con grafene ossido-biossido di titanio e grafene-biossido di titanio. Si evince infatti che a parità di tempi di reazione le moli reagite per grammo di catalizzatore sono sensibilmente superiori nel bianco. Questo può trovare riscontro nel fatto che l'aggiunta di grafene ossido non dovrebbe comportare in realtà un miglioramento dell'attività foto-degradativa del catalizzatore, in quanto il grafene ossido non possiede le elevate proprietà di conduzione tipiche del grafene. Tuttavia questo set di reazione risulta comunque migliore rispetto al set in presenza di grafene: il grafene ossido essendo più polare rispetto al grafene, riesce a disperdersi meglio tra le particelle di catalizzatore e a mettere dunque a disposizione la sua elevata superficie specifica. Il grafene, pur essendo un ottimo conduttore, nella

morfologia testata non è intrinsecamente accoppiato con il biossido di titanio, non garantendo così la formazione di un network tale da garantire la mobilità elettronica. Esso limita quindi le performance di degradazione, ottenendo un risultato addirittura peggiore rispetto al bianco.

E' interessante infine notare un ultimo confronto tra i set di membrane che utilizzano una combinazione di biossido di titanio e carbonato d'argento.

Si riporta infine in Figura 5.36 un confronto tra i set di membrane con biossido di titanio e carbonato d'argento.

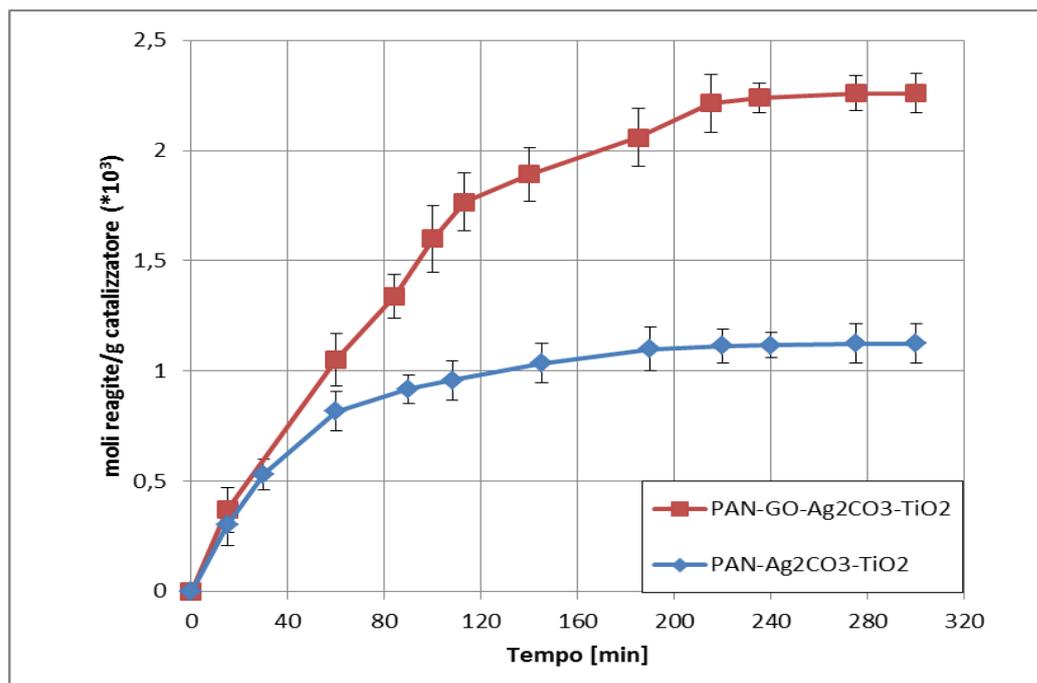


Figura 5.36 Confronto delle moli reagite per grammo di catalizzatore tra i set di membrane a base di biossido di titanio, carbonato d'argento e grafene ossido

Emerge che la performance migliore è data dal set di membrane PAN-GO-Ag₂CO₃-TiO₂. Tuttavia nelle due tipologie i rapporti tra il carbonato d'argento ed il biossido di titanio sono esattamente gli stessi (30-70); l'unica sostanza aggiunta nel set più performante è il grafene ossido, peraltro presente in quantità ridotta (0.56%). Dal risultato emerge però una notevole differenza delle due prestazioni, soprattutto ad elevati tempi di reazione, riconducibile pertanto alla superficie specifica messa a disposizione dal grafene ossido, che garantisce un maggior contatto tra il sistema catalitico e il metanolo incrementando così il numero di moli reagite.

5.4 Effetto del grafene sull'attività catalitica del TiO₂

In generale non è possibile affermare che il grafene porti ad un miglioramento dell'abbattimento dell'inquinante organico con la modalità di preparazione delle membrane in massa. Si cerca quindi, esaminando caso per caso, di capire quali possano essere i meccanismi

in atto che determinano il risultato finale. Certamente il grafene è impiegato in questo ambito perché dotato di elevate proprietà conduttive; si possono trovare in letteratura, (Liu *et al.* (2010), diversi studi in cui si evidenzia la grande mobilità degli elettroni nei fogli di grafene. Questa capacità di spostarsi sull'intera superficie del materiale permette agli elettroni di reagire con l'ossigeno molecolare adsorbito, per formare i radicali ossidrilici che ossidano poi il metanolo. Si pensa che il trasferimento di carica possa inoltre ridurre il riaccoppiamento lacuna-elettrone, dannoso per le reazioni fotocatalitiche, incrementando in questo modo l'attività catalitica delle particelle di TiO_2 . In Figura 5.37 viene illustrato il processo di trasferimento degli elettroni.

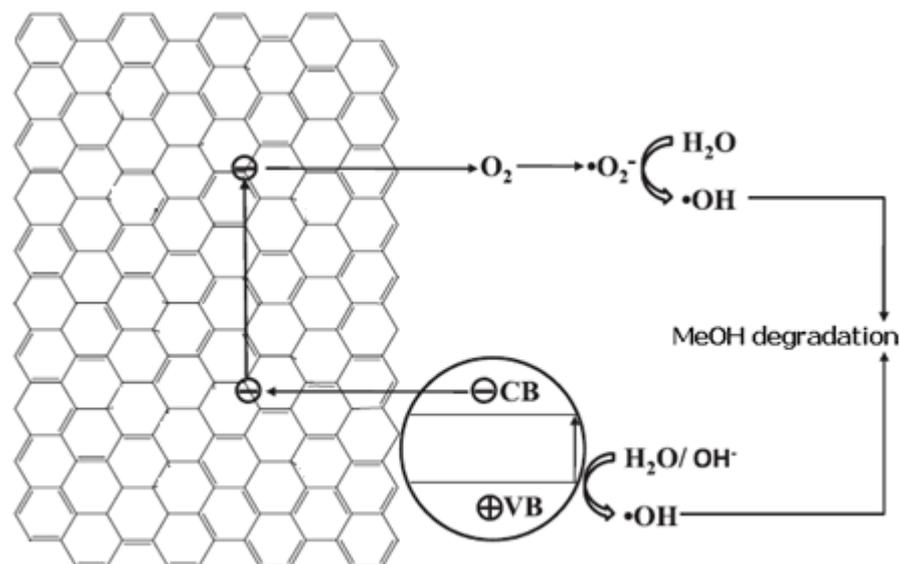


Figura 5.37 Rappresentazione schematica del trasferimento di carica che avviene sulla superficie dei fogli di grafene e che aumenta l'attività fotocatalitica del biossido di titanio

Si può notare dalla figura che il trasferimento di elettroni sulla superficie dei fogli di grafene porta alla formazione dei radicali idrossilici, dall'elevato potere ossidante, ma anche al mantenimento della lacuna nella banda di valenza e della carica in quella di conduzione, facendo sì che possano avvenire le reazioni riportate in precedenza (§ 1.4.2, § 1.5). Seguendo questo ragionamento si potrebbe dedurre che caricando maggiore la membrana con grafene, si possa migliorare ulteriormente l'abbattimento dell'inquinante. Tuttavia dai test effettuati, aumentando la quantità di grafene in rapporto al biossido di titanio, si è notato un chiaro peggioramento delle prestazioni delle membrane. Si incorre infatti a compenetrazione del grafene all'interno della fibra di polimero e copertura di quest'ultima con conseguente sottrazione della superficie per il biossido di titanio. Tenendo inoltre presente che con la modalità di preparazione in massa viene elettrofilata un'unica soluzione contenente polimero, grafene e catalizzatore, è possibile che il grafene essendo di natura apolare, non sia ben disperso nella soluzione e quindi non abbia creato un accoppiamento vero e proprio con il

biossido di titanio. Inoltre è da sottolineare anche che il grafene assorbe la radiazione UV, per cui se presente in maggiori quantità prevale il suo effetto di assorbimento della radiazione, piuttosto che quello di miglioramento della mobilità elettronica.

5.5 Test di degradazione fotocatalitica con lampada UV-Visibile

Dai risultati di caratterizzazione dei nanocompositi sintetizzati, si è accertato un'intensità di assorbimento nel range del visibile da parte del carbonato d'argento. Benché in letteratura siano poche le informazioni sul meccanismo di foto-degradazione di questo composto, esso è impiegato per abbattimenti di microinquinanti soprattutto in fase liquida, insieme a sostanze come grafene ossido e biossido di titanio (Feng *et.al.*, 2014). Dunque sono state avviate delle prove di abbattimento del metanolo in fase gassosa, impiegando la lampada LED-visibile. In particolare è stato testato il set PAN-Ag₂CO₃ e sono in corso le analisi sul ternario PAN-GO-Ag₂CO₃-TiO₂, in quanto dallo spettro di riflettanza diffusa sembra essere il sistema catalitico con assorbimento più marcato nel campo del visibile (§ 4.2.1).

Non sono riportati i risultati di questi test perché non si è evidenziato un abbattimento dell'inquinante. Diversi possono essere i motivi a riguardo: innanzitutto lavorando con una radiazione che ha una frequenza minore rispetto all'UV e dunque meno intensa, il tempo di attivazione delle membrane può essere molto maggiore rispetto alla scala temporale fissata durante i test; inoltre la cinetica di reazione può essere rallentata anche dalle concentrazioni in ingresso al reattore che in genere si mantengono sull'ordine dei 5000 ppm. Infine bisogna tener presente che le membrane PAN-Ag₂CO₃ elettrofilate hanno un rapporto polimero-catalizzatore 50-50 (§ 4.4.5); questo influenza fortemente la morfologia del mezzo filtrante, in quanto il polimero è presente in quantità molto maggiori; inoltre, come risulta dalle analisi al SEM, le fibre presenti sono prevalentemente lisce e questo porta a pensare che il carbonato d'argento possa essere penetrato all'interno della fibra stessa. Pertanto la luce visibile, già di per sé più debole rispetto a quella UV, non riesce ad irradiare il catalizzatore.

Conclusioni

In questo lavoro di tesi si sono prodotti, caratterizzati e testati diversi sistemi catalitici e membrane al fine di migliorare l'attività foto-degradativa del biossido di titanio verso il metanolo. In particolare sono state testate con la lampada UV sette tipologie di membrane a base di biossido di titanio, carbonato d'argento, grafene e grafene ossido.

La fase iniziale del lavoro si è concentrata sulla produzione dei vari nanocompositi e sulla loro caratterizzazione, (analisi SEM, TEM, XRD, spettroscopia in riflettanza diffusa UV-Visibile). Sulla base dei risultati ottenuti si è passati alla fase di elettrofilatura dei sistemi catalitici scelti, attraverso la modalità in massa. E' stato necessario dunque definire le condizioni ottimali per ottenere le membrane nanostrutturate. Disporre infatti di fibre dal diametro molto ridotto (mediamente pari a 300 nm) è fondamentale per avere un'ampia superficie disponibile per il sistema catalitico, garantendo un maggior tempo di contatto tra catalizzatore ed inquinante gassoso. In seguito le membrane ottenute sono state caratterizzate attraverso l'analisi SEM, TEM, e TGA. L'ultimo stadio del lavoro ha previsto la parte sperimentale di test fotocatalitici nel reattore con lampada UV e lampada UV-visibile. Ogni set di membrane è stato testato in discontinuo, per un periodo di 300 minuti per tre giorni consecutivi, in modo da valutare l'evoluzione dell'attività catalitica delle membrane nel tempo. La concentrazione del metanolo è stata monitorata tramite una serie di campionamenti analizzati al GC-MS, previa costruzione di una retta di taratura adeguata. I dati raccolti alla conclusione degli esperimenti sono stati poi elaborati e messi a confronto. In particolare si sono comparate da un lato le prestazioni dei set a base di biossido di titanio, grafene e grafene ossido, e dall'altro quelle dei set a base di biossido di titanio, carbonato d'argento e grafene ossido. Le performance migliori, in termini di moli reagite su grammi di catalizzatore, sono state ottenute dai set di membrane PAN-rGO-TiO₂ e PAN-GO-Ag₂CO₃-TiO₂. Il primo caso dimostra infatti che il trattamento idro-termico avvenuto tra il grafene ossido ed il biossido di titanio non solo porta ad una parziale riduzione del grafene ossido, (come confermato dall'analisi XRD), ma anche ad un forte accoppiamento tra i due composti. Questo comporta dunque un aumento delle proprietà di conduzione del grafene ossido ridotto a grafene, il quale con la propria mobilità elettronica aiuta il biossido di titanio ad incrementare l'attività di fotocatalizzatore, rallentando le reazioni di riaccoppiamento elettrone-lacuna. Il secondo caso mette in risalto la combinazione vincente dei due catalizzatori (biossido di titanio e carbonato d'argento), e la superficie specifica del grafene ossido messa a disposizione per incrementare il tempo di contatto tra catalizzatore e inquinante gassoso. Gli andamenti di abbattimento peggiori si sono rivelati essere quelli con il set di PAN-G-TiO₂ 1-10, contrariamente all'ipotesi iniziale per cui la presenza di grafene grazie alle sue elevate capacità conduttive, avrebbe incrementato l'attività fotocatalitica rispetto al solo TiO₂. Invece tenendo presente la

modalità di elettrofilatura impiegata, che prevede un'unica soluzione con polimero e sistema catalitico, il grafene ha ricoperto le fibre di polimero sottraendo così al biossido di titanio superficie disponibile, e in alcune zone è penetrato all'interno della fibra separandosi completamente dal catalizzatore, senza riuscire a creare un network che garantisca la mobilità elettronica. Ciò può essere dovuto ad una dispersione poco efficace del grafene, vista la sua natura apolare.

Nell'ottica di rendere le tecniche finora descritte riproducibili e adeguate all'utilizzo in ambienti civili, sono stati testati dei set di membrane anche con la radiazione UV-visibile (PAN-Ag₂CO₃, PAN-GO-Ag₂CO₃-TiO₂). Tuttavia questi non hanno portato a risultati soddisfacenti, e le ragioni di ciò possono essere diverse: concentrazioni in ingresso troppo elevate; cinetica di reazione lenta rispetto alla scala dei tempi considerata (dovuta anche ad una più debole radiazione luminosa). Nel caso del set PAN-Ag₂CO₃ bisogna inoltre tener presente il diverso rapporto tra polimero e catalizzatore che ha consentito l'elettrofilatura del set, modificando però la morfologia del sistema negativamente.

Sviluppi futuri in questo ambito potrebbero vertere sul cambiamento di queste variabili per la valutazione e l'ottimizzazione dell'attività catalitica del carbonato d'argento e del biossido di titanio sotto la radiazione UV-visibile, con studi prima in discontinuo e poi in continuo, al fine di valutarne l'impiego per lo sviluppo di dispositivi progettabili a livello industriale.

Riferimenti bibliografici

- Anpo, M., Takeuchi, M. (2003). The Design and Development of Highly Reactive Titanium Oxide Photocatalysts Operating Under Visible Light Irradiation. *Journal of Catalysis*, **216**, 505–516.
- Baumgarten, P. K. (1971). Electrostatic Spinning of Acrylic Microfibers. *Journal of Colloid Interface Science*, **36**, 71-79.
- Buer, A., Ugbohue, S. C., Warner, S. B. (2001). Electrospinning and Properties of Some Nanofibers. *Textile Research Journal*, **71**, 323-328.
- Carp, O., Huisman, C.L., Reller, A (2004). Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, **32**, 33-177.
- Cheng, M., Brown, S. K. (2003). VOCs Identified in Australian Indoor Air and Product Emission Environments. *Proceedings of National Clean Air Conference*, 23-27.
- Deitzel, J. M., Kleinmeyer, J. D., Harris, D., Beck Tan, N. C. (2001a). The Effect of Processing Variables on the Morphology of Electrospun Nanofibers and Textiles. *Polymer*, **42**, 261-272.
- Doshi, J., Reneker, D. H. (1995). Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers. *Journal of Electrostatics*, **35**, 151-160.
- Folli, M. (2012). Progettazione e Sviluppo di Nuove Membrane Nanostrutturate per Applicazioni Ambientali. *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica*, DPCI, Università di Padova.
- Feng, J. J. (2002). The Stretching of an Electrified Non-Newtonian Jet: A Model for Electrospinning. *Physics of Fluids*, **14**, 3912-3926.
- Gupta, P., Wilkes, G. L. (2004). Some Investigations on the Fiber Formation by Utilizing a Side – by – Side Bicomponent Electrospinning Approach. *Polymer*, **44**, 6353-6359.
- Hashimoto, K., Irie, H., Fujishima, A. (2005). TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese Journal of Applied Physics*, **44** (12), 8269-8285.
- Hayati, I., Bailey, A., Tadros, Th. F. (1987). Investigations into the Mechanism of Electrohydrodynamic Spraying of Liquids: I. Effect of the Electric Field and the Environment on Pendant Drops and Factors Affecting the Formation of Stable Jets and Atomization. *Journal of Colloid and Interface Science*, **117**, 205-221.
- Hayati, I., Bailey, A., Tadros, Th. F. (1987). Investigations into the Mechanism of Electrohydrodynamic Spraying of Liquids: II. Mechanism of Stable Jet Formation and Electrical Forces Acting on a Liquid Cone. *Journal of Colloid and Interface Science*, **117**, 222-230.
- Hohman, M. M., Shin, M., Rutledge, G. and Brenner, M.P. (2001a). Electrospinning and Electrically Forced Jets. I. Stability Theory. *Physics of Fluids*, **13(8)**, 2201-2220.
- Hohman, M. M., Shin, M., Rutledge, G. and Brenner, M.P. (2001b). Electrospinning and Electrically Forced Jets. II. Applications. *Physics of Fluids*, **13(8)**, 2221-2236.

- Jaeger, R., Bergshoeff, M. M., Martin I battle, C., Schoenherr, H., Vansco, G. J. (1998). Electrospinning of Ultra Thin Polymer Fibers. *Macromolecular Symposia*, **127**, 141-150.
- Jones, A.P, (1999), "Indoor air quality and health", *Atmospheric Environment*, **33** (28): 4535-4564.
- Kalayci, V. E., Patra, P. K., Ugbolue, S., Kim, Y. K., Warner, S. B. (2005). Charge Consequence in Electrospun Polymer Nanofibers. *Polymer*, **46**, 7191-7200.
- Kessick, R., Tepper, G. (2004). Microscale Polymeric Helical Structures Produced by Electrospinning. *Applied Physics Letters*, **23**, 4807-4809.
- Khalid, N.R., Ahmed, E., Zhanglian, H., Sana, L., Ahmed, M. (2012). Enhanced Photocatalytic Activity of Graphene-TiO₂ Composite Under Visible Light Irradiation. *Current Applied Physics*, **13**, 659-663.
- Koombhongse, S., Liu, W., Reneker, D. H. (2001). Flat Polymer Ribbons and Other Shapes by Electrospinning. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **39**, 2598-2606.
- Li, D., McCann, J. T., Xia, Y (2005). Use of Electrospinning to Directly Fabricate Hollow Nanofibers with Functionalized Inner and Outer Surfaces. *Small*, **1**, 83-86.
- Lichtenberger, J., Lee, D., Iglesia, E. (2007). *Physical Chemistry Chemical Physics*, **9**, 4902.
- Litter, M.I. (1999). Review. Heterogeneous Photocatalysis. Transition Metal Ions in Photocatalytic Systems. *Applied Catalysis B: Environmental*, **23**, 89-114.
- Liu, B.J., Bai, H., Wang, Y., Liu, Z., Zhang, X., Sun, D.D. (2010). Self-Assembling TiO₂ Nanorods on Large Graphene Oxide Sheets at a Two-Phase Interface and their Anti-Recombination in Photocatalytic Applications. *Advanced Functional Materials*, **20**, 4175-4181
- Modesti, M., Roso, M., Boaretti, C., Besco, S., Hrelja, D., Sgarbossa, P., Lorenzetti, A. (2013), Preparation of smart nano-engineered electrospun membranes for methanol gas-phase photooxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **144**, 216-222.
- Pasetto, M. (2013). Preparazione e Caratterizzazione di Membrane Polimeriche Nanostrutturate Elettricamente Conduttive. *Tesi di Laurea in Scienza dei Materiali*, DiSC, Università di Padova
- Pozzan, N. (2013). *Catalizzatori a base tio2/grafene su membrane nanostrutturate per la degradazione foto-ossidativa di composti organici volatili. Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica*, DII, Università di Padova.
- Querini, N. (2013). Membrane Nanostrutturate per la Degradazione Foto-Ossidativa di Formaldeide. *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica*, DII, Università di Padova.
- Ramakrishna, S., Fujihara, K., Teo, W., Lim, T., Ma, Z. (2005). An Introduction to Electrospinning and Nanofibers. *World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.*, Singapore, p. 382.
- Rayleigh, Lord (1882). On the Equilibrium of Liquid Conducting Masses Charged with Electricity. *Philosophical Magazine*, **14**, 184-188.
- Reneker, D. H., Fong, H. (2001). *Structure Formation in Polymeric Fibers*. Eds: D. R. Salem, M. V. Sussman, Carl Hanser, München, Germany, pp. 225-246.

- Reneker, D. H., Yarin, A. L., Fong, H., Koombhongse, S. (2000). Bending Instability of Electrically Charged Liquid Jets of Polymer Solutions in Electrospinning. *Journal of Applied Physics*, **87**, 4531-4547.
- Rivaton, A., Gardette, J.L. (1999). Photodegradation of Polyethersulfone and Polysulfone. *Polymer Degradation and Stability*, **66**, 385-403.
- Roso, M., Sundarrajan, S., Pliszka, D., Ramakrishna, S., Modesti, M. (2008). Multifunctional Membranes Based on Spinning Technologies: the Synergy of Nanofibers and Nanoparticles. *Nanotechnology*, **19**, 285707.
- Shin, Y. M., Hohman, M. M., Brenner, M. P., Rutledge, G.C. (2001). Experimental Characterization of Electrospinning: The Electrically Forced Jet and Instabilities. *Polymer*, **42(25)**, 9955-9967.
- Spivak, A. F., Dzenis, Y. A. (1998). Asymptotic Decay of Radius of a Weakly Conductive Viscous Jet in an External Electric Field. *Applied Physics Letters*, **73**, 3067-3069.
- Spivak, A. F., Dzenis, Y. A., Reneker, D.H. (2000). A Model for Steady State Jet in the Electrospinning Process. *Mechanics Research Communications*, **27**, 37-42.
- Sun, Z., Zussman, E., Yarin, A. L., Wendorff, J. H., Greiner, A. (2003). Compound Core – Shell Polymer Nanofibers by Co – Electrospinning. *Advanced Materials*, **15**, 1929-1932.
- Taylor, G. (1964). Disintegration of Water Drops in an Electric Field. *Proceedings of the Royal Society*, **280**, 383-397.
- Van Krevelen, D.W., Te Nijenhuis, K. (2009). Properties of Polymers. *Elsevier B.V.*, **22**, 779-786.
- Vinu, R., Giridhar Madras (2010). Environmental Remediation by Photocatalysis. *Journal of the Indian Institute of Science*, VOL **90:2**, 189-230.
- Wang, S., Ang, H. M., Tade, M. O. (2007). Volatile Organic Compounds in Indoor Environment and Photocatalytic Oxidation: State of the Art. *Environmental International*, **33**, 694-705.
- Welty, J.R., Wicks, C.E., Wilson, R.E., Rorere, G.L. (2008). *Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer*, 5th Ed. pp. 452-456.
- Yarin, A. L., Koombhongse, S., Reneker, D. H. (2001a). Bending Instability in Electrospinning of Nanofibers. *Journal of Applied Physics*, **89**, 3018-3026.
- Yarin, A. L., Koombhongse, S., Reneker, D. H. (2001b). Taylor Cone and Jetting From Liquid Droplets in Electrospinning of Nanofibers. *Journal of Applied Physics*, **90**, 4836-4847.
- Yeom, Y.H., Frei, H. (2001). *Journal of Physical Chemistry A* **105**, 5334-5339.
- Zeleny J. (1914). The Electrical Discharge from Liquid Points, and a Hydrostatic Method of Measuring the Electric Intensity at Their Surfaces. *Physical Review*, **3**, 69-91

Ringraziamenti

La fine di un percorso comporta sempre emozioni contrastanti: la felicità di vivere il tanto atteso giorno che profuma di futuro e l'incertezza che si porta dietro.

C'erano tantissimi modi per terminare questo percorso di studi, io ho scelto quello che non soltanto mi ha permesso di acquisire molte nuove conoscenze, ma mi ha anche dato l'occasione di circondarmi di persone meravigliose. Mi sembra doveroso ringraziare in primis il Prof. Modesti che mi ha dato questa opportunità e che fin dal primo giorno non mi ha mai fatto sentire fuori luogo. In particolare, il mio "mentore" Carlo, che con estrema pazienza, professionalità e umiltà mi ha guidato con tenacia in questo lavoro, senza mai sottrarsi ad una mia domanda. Ringrazio Martina, punto di riferimento fondamentale, per aver risolto dubbi e mie incomprensioni. Ringrazio la Prof.ssa Lorenzetti, sempre disponibile nell'offrire aiuto, idee e spunti di riflessione interessanti. Ringrazio Denis, per la sua capacità di risoluzione di ogni problema e perché riesce in qualsiasi modo a strapparmi un sorriso. Ringrazio Romeo perché senza di lui il laboratorio di polimeri non sarebbe lo stesso. Ringrazio inoltre la Dott.ssa Pelizzo per la possibilità data di effettuare alcune analisi importanti, ai fini di questo lavoro, nel suo laboratorio.

La fine è importante certo, ma il cammino lo è ancor di più, e per questo devo tutto a mia madre, mio padre e mia sorella, i miei più grandi sostenitori, quelli che hanno creduto sempre nel lieto fine, molto più della sottoscritta. Come sapete già, grazie non sarà mai abbastanza.

Ringrazio l'altra parte del mio cuore: le colonne portanti Salvo, Andrea, Anto, Ricca, Sonia, Angi, Giordi, Deliuk, Flora, Nico perché non c'è passo ormai che io faccia senza sentire stretta la vostra mano.

Ringrazio Vince e Marti, perché con il vostro arrivo inaspettato, ho assaporato ancora l'emozione di scoprire e coltivare un nuovo, sincero ed indissolubile legame di amicizia.

Ringrazio infine la mia seconda famiglia, Prospero Enza e Fide perché i 960 km di distanza da casa, con voi si trasformano in una lunga ala protettrice che mi fa sentire al sicuro, sempre.

"To strive, to seek, to find, and not to yield"