

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**

**STUDIO DELL'ATTIVITA' DI SISTEMI CATALITICI
NANOSTRUTTURATI PER LA DEGRADAZIONE FOTO-
OSSIDATIVA DI COMPOSTI ORGANICI VOLATILI**

Relatore: Prof. Michele Modesti

Correlatori: Ing. Carlo Boaretti

Ing. Martina Roso

Laureando: NICOLA BANDIZIOL

ANNO ACCADEMICO 2016 – 2017

Riassunto

In questo lavoro è stato approfondito lo studio di sistemi catalitici a base di biossido di titanio, carbonato d'argento, grafene e grafene ossido su supporto polimerico nanostrutturato composto da polivinildenfluoruro. I sistemi di questo tipo sono stati fabbricati per la degradazione foto-ossidativa di composti organici volatili, nello specifico acetaldeide e metanolo.

Le prove di abbattimento sono state effettuate in un apposito reattore dotato di supporto per le membrane e per la sorgente ultravioletta; in questo modo sono state testate 8 tipologie di sistemi catalitici. Sono inoltre stati svolti test per la valutazione dell'abbattimento degli inquinanti sotto illuminazione di una lampada LED le potenzialità di tali sistemi in tali condizioni nel visibile.

La prima parte dello lavoro ha compreso la preparazione dei catalizzatori di interesse, e quindi delle membrane secondo due diversi approcci: un approccio ad unico stadio, in cui un'unica sospensione contenente tutti i componenti è stata sottoposta ad elettrofilatura, ed un approccio a due stadi in cui sul supporto nanofibroso elettrofilato è stato depositato il sistema catalitico via electro spraying. Tutte le membrane prodotte sono state caratterizzate tramite diverse tecniche analitiche (XRD, TGA, SEM, TEM).

Nell'ultima parte del lavoro è stata testata l'attività fotocatalitica delle membrane fabbricate nei confronti della degradazione ossidativa in fase gas e in discontinuo dei due simulanti sopra citati. I risultati raccolti sono stati elaborati per mettere a confronto le prestazioni dei diversi sistemi fotocatalitici.

Indice

INTRODUZIONE	9
CAPITOLO 1 - Inquinamento indoor e fotocatalisi	3
1.1 Inquinamento indoor	3
1.2 Composti organici volatili	5
1.2.1 Metanolo	7
1.2.2 Acetaldeide	9
1.3 Tecniche di rimozione dei composti organici volatili	10
1.3.1 Incenerimento	10
1.3.2 Adsorbimento	10
1.3.3 Condensazione	11
1.3.4 Biofiltrazione	12
1.3.2 Fotocatalisi eterogenea	12
1.4 Principi della fotocatalisi eterogenea	13
1.4.1 Ossidazione fotocatalitica	14
1.4.2 Degradazione fotocatalitica su TiO ₂	16
1.5 Fotocatalisi del metanolo su TiO ₂	20
1.6 Fotocatalisi di acetaldeide su TiO ₂	21
1.7 Carbonato d'argento	21
CAPITOLO 2 - Nanofibre ed electrospinning	23
2.1 Le nanofibre	23
2.1.1 Tecniche di produzione	23
2.1.1.1 Template synthesis	24
2.1.1.2 Self assembly	24
2.1.1.3 Separazione di fase	24
2.1.1.4 Drawing	24

2.1.1.5 Melt blown	25
2.1.1.6 Separazione di fibre multi-componente	25
2.1.1.7 Elettrofilatura	25
2.2 Elettrofilatura	25
2.2.1 Descrizione del processo di elettrofilatura	26
2.2.2 Meccanismo di formazione delle nanofibre	29
2.2.2.1 Avvio del getto	29
2.2.2.2 Elongazione del segmento.....	31
2.2.2.3 Regione di instabilità.....	32
2.2.2.4 Evaporazione del solvente.....	33
2.2.3 Parametri	33
2.2.3.1 Parametri della soluzione polimerica	33
2.2.3.2 Condizioni di processo	36
2.2.3.3 Parametri ambientali	38
2.2.4 Modelli teorici	39
2.2.5 Possibili strutture delle nanofibre.....	42
2.2.6 Applicazioni	44
2.2.6.1 Bioingegneria	44
2.2.6.2 Ingegneria ambientale e Biotecnologie	45
2.2.6.3 Energia ed Elettronica	45
2.2.6.4 Difesa e sicurezza.....	46
2.3 Electrospraying.....	46
CAPITOLO 3 - Materiali e metodi.....	49
3.1 Materiali	49
3.1.1 Polimeri	49
3.1.2 Solventi.....	49
3.2 Strumenti	51
3.2.1 Sonicatore.....	51
3.2.2 Apparecchiatura per l'electrospinning e l'electrospraying	53

3.3.1 Microscopio Elettronico a Scansione (SEM)	54
3.3.2 Microscopio Elettronico a Trasmissione (TEM).....	59
3.3.3 Analisi termogravimetrica (TGA).....	59
3.3.4 Gascromatografo	61
CAPITOLO 4 - Preparazione e caratterizzazione delle membrane	65
4.1 Preparazione dei nano compositi.....	65
4.1.1 Ag ₂ CO ₃	66
4.1.2 Ag ₂ CO ₃ -TiO ₂	66
4.1.3 Ag ₂ CO ₃ -GO	66
4.1.4 Ag ₂ CO ₃ -TiO ₂ -GO.....	67
4.2 Caratterizzazione dei nanocompositi	67
4.2.1 Spettroscopia in riflettanza diffusa.....	67
4.2.2 Analisi XRD.....	68
4.3 Preparazione delle membrane	72
4.3.1 Electrospinning.....	72
4.3.2 Electrospaying.....	72
4.4 Caratterizzazione delle membrane	73
4.4.1 Membrane a base PVDF-Ag ₂ CO ₃ con approccio a singolo step	73
4.4.2 Membrane a base PVDF-TiO ₂ con approccio a singolo step.....	75
4.4.3 Membrane a base PVDF-Ag ₂ CO ₃ -GO con approccio a singolo step	76
4.4.4 Membrane a base PVDF-Ag ₂ CO ₃ -TiO ₂ con approccio a singolo step	79
4.4.5 Membrane a base PVDF-Ag ₂ CO ₃ -TiO ₂ -GO con approccio a singolo step	81
4.4.6 Membrane a base PVDF-TiO ₂ con approccio a due step	83
4.4.7 Membrane a base PVDF-TiO ₂ -G con approccio a due step.....	85
4.4.8 Membrane a base di PVDF-TiO ₂ -GO con approccio a due step.....	87
CAPITOLO 5 - Degradazione foto-ossidativa di metanolo e acetaldeide	91
5.1 Introduzione ai test di attività fotocatalitica.....	91
5.1.1 Reattore	91
5.1.2 Analisi al Gascromatografo.....	94

5.1.3 Elaborazione dati sperimentali	97
5.1.3.1 Determinazione della conversione	97
5.1.3.2 Normalizzazione su grammo di catalizzatore	97
5.1.3.3 Test preliminari	98
5.2 Test di degradazione fotocatalitica con lampada UV.....	98
5.2.1 Membrane a base PVDF-Ag ₂ CO ₃ con approccio a singolo step	99
5.2.2 Membrane a base PVDF-TiO ₂ con approccio a singolo step.....	100
5.2.3 Membrane a base PVDF Ag ₂ CO ₃ -GO con approccio a singolo step.....	101
5.2.4 Membrane a base PVDF Ag ₂ CO ₃ -TiO ₂ con approccio a singolo step.....	102
5.2.5 Membrane a base PVDF Ag ₂ CO ₃ -TiO ₂ -GO con approccio a singolo step.....	104
5.2.6 Membrane a base di PVDF-TiO ₂ con approccio a due step.....	105
5.2.7 TiO ₂ -G Membrane a base di PVDF-TiO ₂ -G con approccio a due step.....	106
5.2.8 Membrane a base di PVDF TiO ₂ -GO con approccio a due step.....	107
5.3 Confronto risultati ottenuti	109
5.4 Test di degradazione fotocatalitica con lampada UV-Visibile.....	116
CONCLUSIONI	117
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	119

Introduzione

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

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

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

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

Unendo tutti gli aspetti sopra riportati nasce l'idea di progettare, testare e migliorare membrane in grado di abbattere composti organici pericolosi presenti in ambienti civili. Già molti studi

sono stati condotti per cercare di degradare i VOC ma il lavoro qui presentato si propone di migliorare i risultati ottenuti in questo campo, con l'uso di catalizzatori supportati da membrane elettrofilate.

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

1.1 Inquinamento indoor

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

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

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

Gli effetti che l'inquinamento *indoor* può avere sulla salute umana sono sia a breve che a lungo termine. Irritazione agli occhi, al naso e alla gola, mal di testa, vertigini e senso di affaticamento sono tutti esempi di conseguenze immediate all'esposizione. Questi sintomi rientrano nella cosiddetta *sick building syndrome* (SBS), termine usato per indicare il malessere che le persone accusano quando occupano un ambiente interno; questi fastidi sono

apparentemente legati al tempo trascorso in un luogo e non possono essere identificati con nessuna patologia in particolare. La causa della SBS è sconosciuta, però è stato riscontrato che le persone si sentono meglio non appena lasciano il posto in cui si trovano.

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

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

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

tradizionali a base di solventi organici. Esistono inoltre tanti altri prodotti potenzialmente pericolosi utilizzati in casa, come ad esempio gli antiparassitari, gli smacchiatori, alcuni tipi di colle, ecc., il cui utilizzo dovrebbe avvenire sempre secondo le norme di sicurezza indicate nelle confezioni. Un'azione preventiva fondamentale è comunque sempre quella di assicurare un buon ricambio d'aria negli ambienti.

1.2 Composti organici volatili

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

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

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

si riporta tale suddivisione nella tabella seguente.

Tabella 1.1 *Classificazione dei composti organici volatili secondo l'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS)*

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

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

In tabella 1.2 sono riportate le principali classi di inquinanti organici che si possono individuare nell'inquinamento *indoor*, con le relative fonti di emissione (Cheng e Brown, 2003). In tabella 1.3 (Namiesnik *et al.*, 1992) invece sono riassunte le fonti di emissione per i singoli composti organici.

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

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

Studi precedenti hanno dimostrato che la concentrazione dei VOCs all'interno degli ambienti confinati può, in alcuni casi, arrivare ad essere 5 volte superiore rispetto alla concentrazione dell'ambiente esterno (A.P. Jones, 1999). Le conseguenze sulla salute dipendono da diversi fattori, quali la frequenza delle esposizioni, la durata delle stesse, il tipo e la concentrazione di inquinante; una frequente e prolungata esposizione a composti organici volatili come benzene, p-diclorobenzene, cloroformio, metilene cloruro ecc. possono portare allo sviluppo di tumori. Date le precedenti considerazioni risulta di molto importante lo studio dell'abbattimento di questi composti in ambienti confinati con tecniche innovative.

1.2.1 Metanolo

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

Negli ambienti confinati possono essere presenti diverse fonti di emissione di metanolo, quali specialmente: sverniciatori, vernici spray (*aerosol paints*) e pitture.

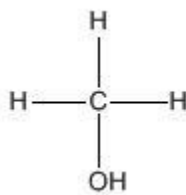


Figura 1.1 Formula di struttura del metanolo

Questo composto (frasi di rischio: R11, R23/24/25 e R39), oltre che per ingestione e per contatto con la pelle, è tossico per inalazione. La tossicità da metanolo può essere acuta o cronica. La tossicità acuta, la quale si riferisce agli effetti di una singola dose o di più dosi ravvicinate nel tempo, consiste in disturbi della vista (la vittima accusa vista annebbiata e offuscata), che possono portare anche alla cecità; possono manifestarsi inoltre problemi a livello neurologico, quali disfunzioni motorie permanenti. Al contrario ci si riferisce a tossicità cronica quando l'organismo è esposto a piccole dosi ripetute nel tempo, le quali prese singolarmente non causerebbero nessun effetto. La dose tossica è determinata dall'accumulo della sostanza nell'organismo; gli effetti cronici associati sono emicrania, stordimento e capogiri, insonnia, nausea, disturbi gastrici, congiuntiviti, disturbi della vista e cecità. La *California Environmental Protection Agency* (CalEPA), studiando gli effetti dell'inalazione di metanolo sullo sviluppo dei topi, ha calcolato un valore di riferimento per l'esposizione cronica

pari a 10 mg/m^3 ; questo valore corrisponde al livello di metanolo in corrispondenza del quale o al di sotto del quale generalmente non si manifestano effetti collaterali.

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

Il metanolo non è classificato come sostanza cancerogena; non c'è alcuna informazione relativa a possibili effetti cancerogeni, né per gli umani né per gli animali, è disponibile. In Tabella 1.5 si riportano i valori limite dei principali parametri di tossicità e sicurezza per il metanolo.

Tabella 1.4 Parametri di sicurezza e tossicità per il metanolo

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

A tale proposito si ricorda che:

- TLV-TWA (*Threshold Limit Value Time-Weighted Average*) indica la massima concentrazione media pesata nelle 8 ore lavorative da non superare per non implicare effetti negativi sulla salute dei lavoratori;
- TLV-STEL (*Threshold Limit Value Short-Term Exposure Limit*) indica il valore di concentrazione massima consentita per esposizioni di durata non superiore ai 15 minuti e per non oltre quattro volte nell'arco della giornata, intervallate da almeno un'ora di distanza l'una dall'altra;
- LD50 (*Lethal Dose 50*) rappresenta la concentrazione di una sostanza, valutata statisticamente, che si prevede determini la morte (durante l'esposizione o entro un determinato tempo consecutivo all'esposizione) del 50% degli animali esposti per un determinato periodo di tempo.

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

in seguito a reazioni fotochimiche) può essere prodotta formaldeide, un composto organico volatile del quale si sospetta la cancerogenicità, al momento non ancora accertata. Si deduce quindi come la rimozione del metanolo sia importante per gli effetti che esso può dare, ma anche per ridurre la possibile formazione di formaldeide.

1.2.2 Acetaldeide

La formula dell'acetaldeide è riportata in Figura 1.2, possiede un peso molecolare pari a 44 g/mol e una temperatura di ebollizione di 20.2 °C (P = 1 atm).

Negli ambienti confinati possono essere presenti diverse fonti di emissione di acetaldeide, quali specialmente: colle, deodoranti, combustibili, muffe formate su pelli, sigarette.

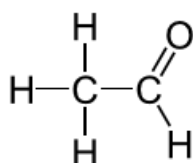


Figura 1.2 Formula di struttura dell'acetaldeide

Le frasi di rischio sono R12, R36/37, R40. Gli effetti acuti sulla salute non cancerogeni maggiori sono irritazione agli occhi, pelle e vie respiratorie. I potenziali effetti cronici sono, oltre all'irritazione della pelle, mal di testa, nausea e vomito.

L'acetaldeide è classificata come cancerogeno 2B (sospetto cancerogeno per gli esseri umani), infatti nel 1988 l'Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro ha stabilito che "ci sono prove sufficienti sulla cancerogenicità dell'acetaldeide negli esperimenti su animali". Possibili sono anche effetti mutageni e teratogeni.

In tabella 1.6 sono riportati i valori limite dei principali parametri di tossicità e sicurezza per l'acetaldeide:

Tabella 1.5 Parametri di sicurezza e tossicità per il metanolo

Parametro	Valore [ppm]
TLV-TWA	200
TLV-STEL	/
LC50 (inalazione ratto)	13300 (4h)

1.3 Tecniche di rimozione dei composti organici volatili

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. È 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 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.

1.3.2 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 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.

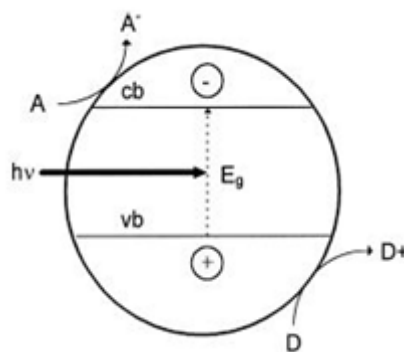


Figura 1.3 Rappresentazione schematica della fotocatalisi eterogenea su una particella di semiconduttore esposta alla luce. A è la specie accettore adsorbita; D è la specie donatore adsorbita; cb e vb sono rispettivamente le bande di conduzione e di valenza; $h\nu$ è l'energia proveniente dalla radiazione 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^-) e la lacuna formata nella banda di valenza (h^+) 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 1.4 è riportata uno schema del suddetto processo. È 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 .

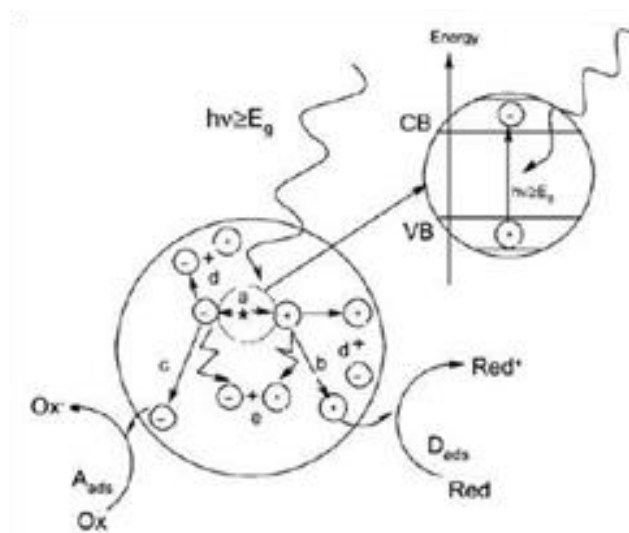


Figura 1.4 Rappresentazione schematica del processo di ossidazione fotocatalitica su di una particella di semiconduttore. (a) generazione della coppia elettrone- lacuna; (b) ossidazione della specie che dona gli elettroni (D); (c) riduzione della specie capace di accettare elettroni (A); (d) e (e) ricombinazione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

In Figura 1.5 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:

$$\lambda = \frac{hc}{E} \quad (1.1)$$

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.

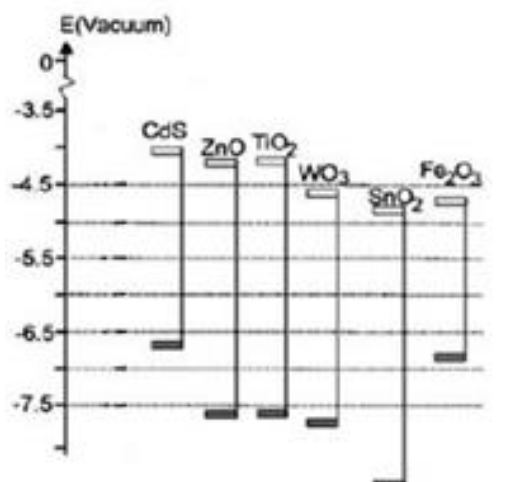


Figura 1.5 Posizioni delle bande di energia per i catalizzatori più comunemente utilizzati nei processi di ossidazione fotocatalitica. Sono riportati il livello più basso della banda di conduzione e il livello più alto della banda di valenza (Carp *et al.*, 2004)

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*:

$$r = \frac{dC_{\tau}}{dt} = \frac{kKC_{\tau}}{1+KC_{\tau}} \quad (1.2)$$

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 1.6 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.

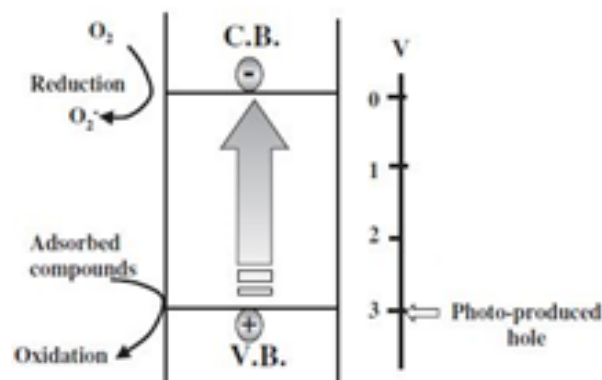
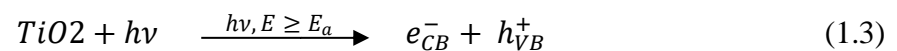


Figura 1.6 Rappresentazione schematica della struttura a bande di energia nel biossido di titanio (Hashimoto et al., 2005)

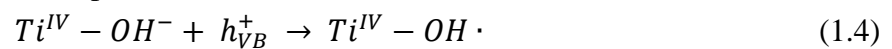
Successivamente a questo fenomeno avviene la riduzione dell'ossigeno e del composto adsorbito sulla superficie catalitica.

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 :

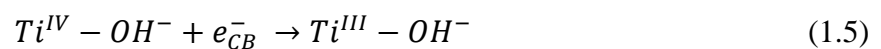
- Generazione dei trasportatori di carica:



- Intrappolamento dei trasportatori di carica:



- Intrappolamento in superficie:

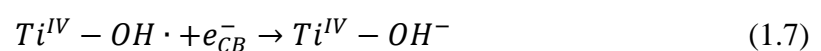


- Intrappolamento in profondità:



- Ricombinazione lacuna-elettrone:

- Elettrone libero con lacuna intrappolata:



- Lacuna libera con elettrone intrappolato:

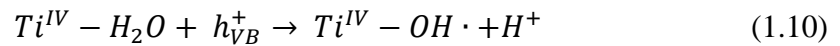


- Lacuna libera con elettrone libero:

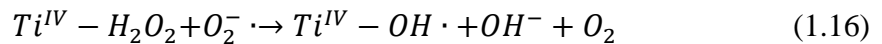
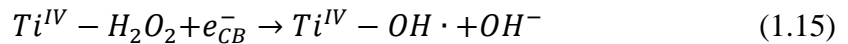
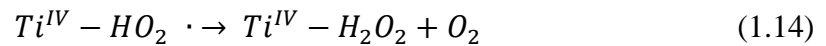
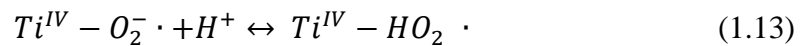
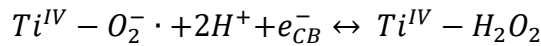


- Generazione dei radicali idrossilici nel mezzo acquoso:

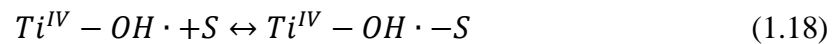
- Reazioni che coinvolgono la lacuna:



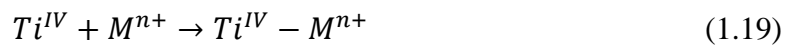
- Reazioni che coinvolgono l'elettrone:



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

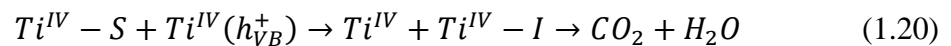


- Adsorbimento-desorbimento del riducente (per esempio uno ione metallico M^{n+})

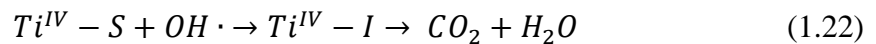
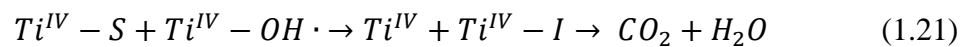


- Foto-ossidazione del riducente:

- Attacco diretto della lacuna:



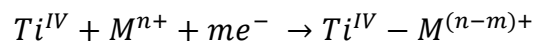
- Attacco del radicale idrossile:



- Adsorbimento-desorbimento dell'intermedio organico:

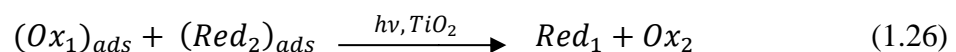


- Foto-riduzione dello ione metallico:



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 ($OH\cdot$) 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 1.7 è rappresentato graficamente il meccanismo di reazioni sopra riportato che descrive l'ossidazione dei composti organici su biossido di titanio.

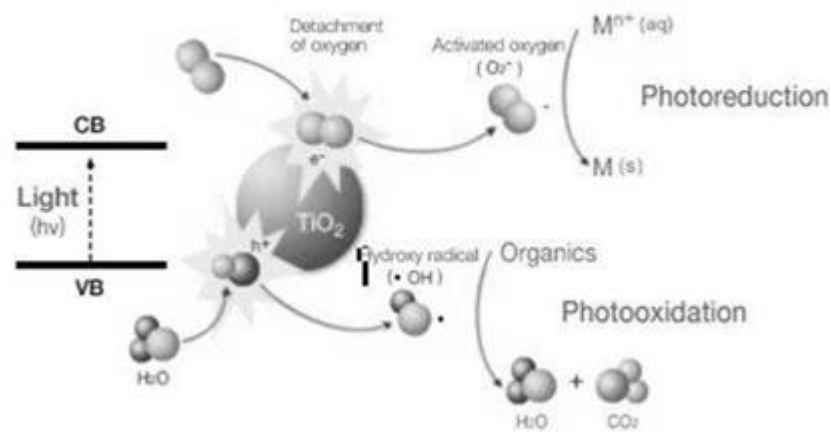
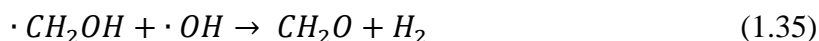
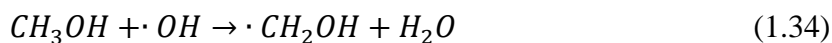
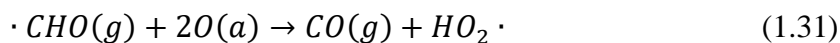
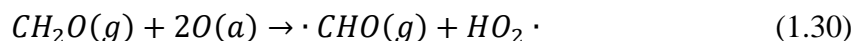
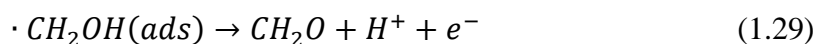
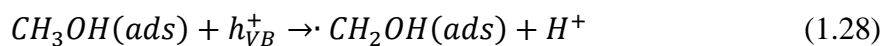
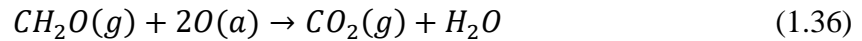


Figura 1.7 Meccanismo complessivo dell'ossidazione fotocatalitica di composti organici in presenza di radiazione UV

1.5 Fotocatalisi del metanolo su TiO₂

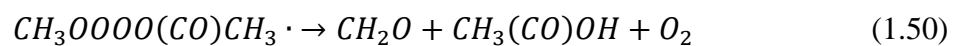
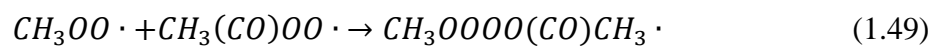
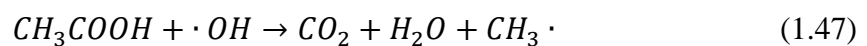
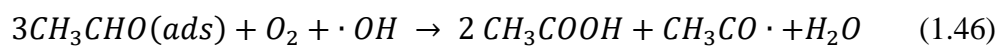
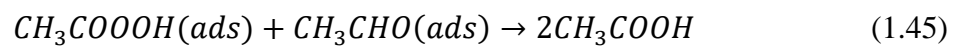
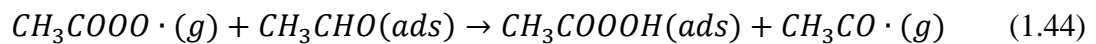
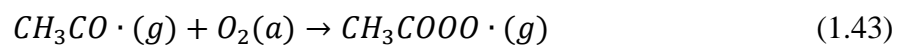
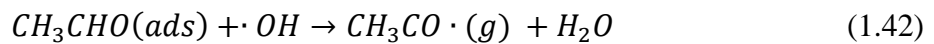
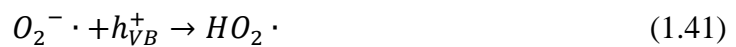
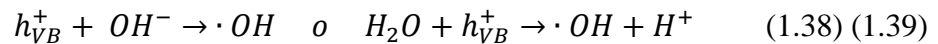
Si riporta in seguito il meccanismo di reazione che riguarda la degradazione fotocatalitica del metanolo su biossido di titanio. Come riportato da Modesti *et al.* (2013) le molecole organiche subiscono ossidazione grazie alle reazioni di trasferimento diretto della lacuna e alle reazioni di trasferimento 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.





1.6 Fotocatalisi di acetaldeide su TiO₂

Si riporta in seguito il meccanismo di reazione che riguarda la degradazione fotocatalitica dell'acetaldeide su biossido di titanio. Il meccanismo proposto (Okho et al. 1998) è il classico meccanismo di ossidazione tramite propagazione radicalica.



Il radicale metilico può a sua volta reagire con l'ossigeno per generare altre specie radicaliche coinvolte in potenziali reazioni di terminazione con la generazione di acido acetico e formaldeide. Nel caso specifico la formazione di acido acetico come intermedio di reazione, è stata rilevata nelle prove sperimentali.

1.7 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 con cui procede la fotodegradazione ossidativa promossa dal sale d'argento, 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 offre una panoramica sulle nanofibre e sulle loro principali tecniche di produzione. Attenzione particolare verrà data all' *electrospinning* e all' *electrospraying*, dei quali verranno descritti i meccanismi di funzionamento e i parametri che li governano.

2.1 Le nanofibre

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

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

2.1.1 Tecniche di produzione

Le tecniche per la produzione di nanofibre sono svariate e diverse tra loro. Le principali sono: *template synthesis*, *self assembly*, separazione di fase, *drawing*, *meltblown*, separazione di fibre

multi-componente ed elettrospinning. Di ognuna di queste si presenta di seguito una breve descrizione.

2.1.1.1 Template synthesis

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

2.1.1.2 Self assembly

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

2.1.1.3 Separazione di fase

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

2.1.1.4 Drawing

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

2.1.1.5 Melt blown

Attraverso il processo di *melt blown* si ottengono sia micro che nanofibre insieme. Con tale tecnica infatti il polimero viene soffiato attraverso la testa di un estrusore grazie a un flusso d'aria a elevata velocità, depositandosi così su di un collettore, come una rete di fibre, di dimensioni nanometriche e micrometriche. Il processo è poco costoso, però le fibre non hanno buone proprietà meccaniche perché non si può indurre una direzione preferenziale durante la formazione della fibra e si possono adoperare solamente polimeri a basso peso molecolare.

2.1.1.6 Separazione di fibre multi-componente

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

2.1.1.7 Elettrofilatura

Nel processo di elettrofilatura o *electrospinning* (descritto con maggior dettaglio nel §2.2) si applica un campo elettrico alla soluzione (o al fuso) di un polimero, situata in un contenitore con un foro. Si ha la formazione di un getto di fluido che, nel tragitto dal foro ad un collettore apposito, si assottiglia a causa della repulsione elettrostatica e dell'evaporazione del solvente. Sul collettore si raccoglie un nontessuto di fibre nanometriche. Si possono usare moltissimi tipi di polimeri e attraverso la modifica dei parametri che influenzano il processo è possibile variare la forma e la misura delle fibre. Per tali motivi, all'interno delle tecniche di produzione della nanofibre, l'elettrofilatura si rivela essere la più flessibile.

2.2 Elettrofilatura

I primi studi riguardanti l'*electrospinning* risalgono al 1914 e furono effettuati da Zeleny, che per primo descrisse tale processo nella letteratura tecnica. Il primo brevetto riguardante un processo per la produzione di fibre, fibre micrometriche di acetato di cellulosa, partendo da una soluzione attraverso mezzi elettrostatici risale invece al 1934 per merito di Formhal. Da allora in avanti sono stati condotti diversi studi sull'argomento, che hanno posto le basi per la filatura elettrostatica. Tra questi sono degni di nota quelli di Baumgarten nel 1971, che fu il

primo ad ottenere fibre con diametri minori di un micrometro attraverso metodi elettrostatici, e quelli di Larrondo e Manley, che nel 1981 produssero fibre da una soluzione di polietilene e da polipropilene fuso. Tuttavia è soprattutto grazie ai lavori degli ultimi 20 anni che è stato possibile acquisire una conoscenza approfondita e una piena comprensione della tecnica. Determinanti sono stati gli studi di Hohman *et al.* (2001a e 2001b) sulla fluidodinamica e quelli di Shin *et al.* (2001) e di Spivak e Dzenis (1998) sull'elettrostatica associate all'*electrospinning*. Ed è in questi anni che vengono condotti diversi studi sull'influenza che i parametri della soluzione, quali viscosità (Doshi e Reneker, 1995) e conducibilità (Hayati *et al.*, 1987), e i parametri di processo, quali distanza (Doshi e Reneker, 1995; Jaeger *et al.*, 1998 e Reneker *et al.*, 2000) e voltaggio applicato (Deitzel *et al.*, 2001a, Doshi e Reneker, 1995) hanno su diametro delle fibre, instabilità del getto e formazione di perline (gocce). L'iniziale scarso successo dell'*electrospinning* è riconducibile alla limitata resa del processo, al basso orientamento a livello molecolare, con conseguenti proprietà meccaniche non soddisfacenti e all'elevata distribuzione dei diametri delle fibre prodotte. Conseguentemente, anche oggi, l'informazione scientifica e le tecnologie correlate alla caratterizzazione del prodotto risultano limitate. Tuttavia negli ultimi anni, speciali richieste per applicazioni innovative in svariati campi (dal militare al medicale) hanno stimolato nuovi studi e rinnovato l'interesse per questo processo, dando vita ad una consistente ripresa delle attività di ricerca.

2.2.1 Descrizione del processo di elettrofilatura

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

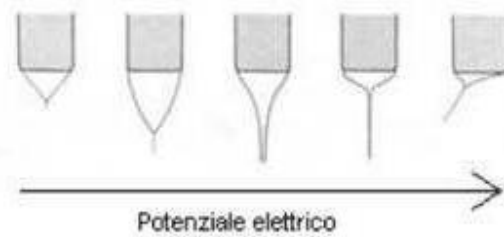


Figura 2.1 Evoluzione del cono di Taylor all'aumentare del potenziale elettrico

Incrementando ancora il voltaggio, un getto carico esce dalla punta del cono ed ha inizio il processo di *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 processo prende il nome di *electrospraying*. Utilizzando invece polimeri fluidi, le forze viscoelastiche stabilizzano il getto permettendo la formazione di finissimi filamenti carichi. L'elevata densità di carica sulla superficie del getto, causa una forte instabilità di carica e fa sì che la fibra elettrofilata oscilli velocemente (il movimento è assimilabile a quello di una frusta). Le frustate sono talmente veloci da dare l'impressione che dalla singola goccia si diramino molte nanofibre; in realtà, fotografie del getto dimostrano che la fibra è una sola e la rapidità con cui la fibra si muove crea un effetto ottico per cui le fibre sembrano molteplici. La rete di nanofibre depositata sul collettore è composta da un'unica nanofibra che si dispone su di esso in maniera del tutto casuale. Si forma così un non tessuto di fibre con diametri dell'ordine dei nanometri che sono ampiamente inferiori al diametro delle fibre estruse con forze meccaniche.

Il solvente (in genere presente in soluzione in percentuale superiore all'80%) invece evapora nel tragitto dall'ago al collettore. Sarebbe auspicabile scegliere solvente, distanza tra ago e collettore e temperatura, tali da assicurare che la fibra filata sia del tutto secca nel momento in cui raggiunge il collettore e che quindi il solvente sia evaporato completamente. Eventuali cariche residue presenti sulla nanofibra vengono scaricate al contatto con il collettore (collegato alla messa a terra) e la membrana di nanofibre può essere staccata dal collettore. In Figura 2.2 è riportato uno schema del processo di elettrofilatura.

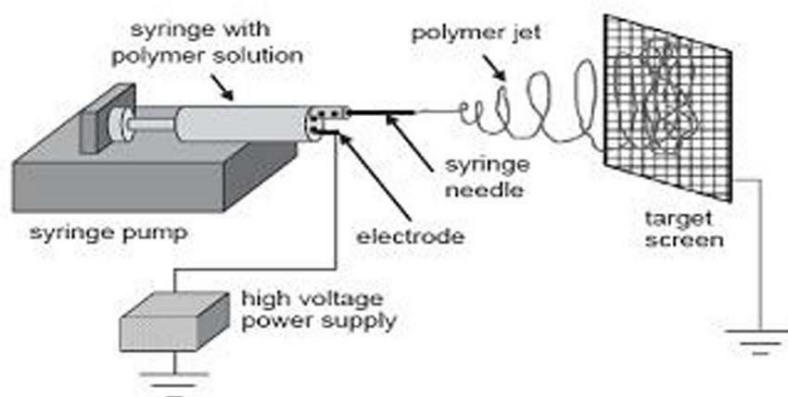


Figura 2.2. Rappresentazione schematica del processo di *electrospinning*

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

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

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

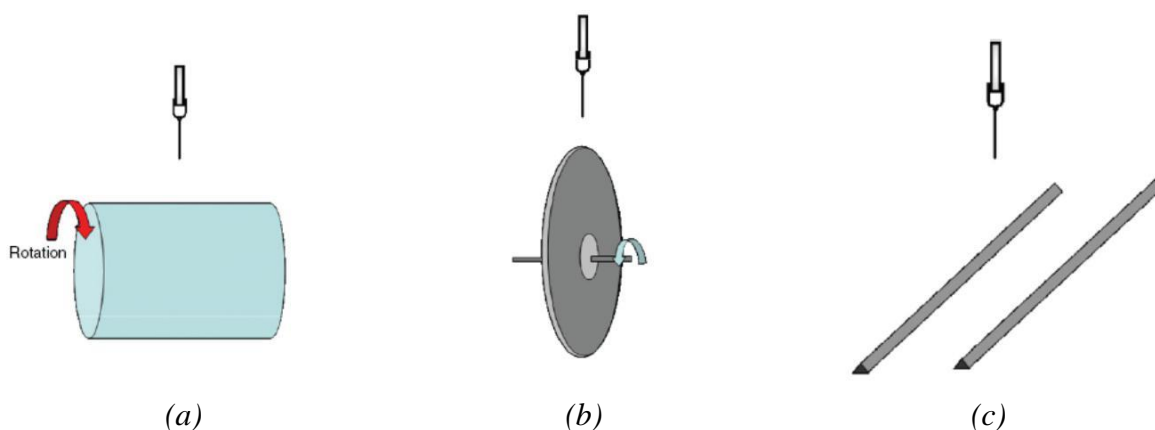


Figura 2.3. Rappresentazione schematica di vari tipi di collettore: (a) collettore cilindrico rotante, (b) collettore a disco rotante, (c) collettore ad elettrodi paralleli.

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

2.2.2 Meccanismo di formazione delle nanofibre

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

2.2.2.1 Avvio del getto

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

1. Generazione della goccia

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

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

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

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

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

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

In questo caso il raggio della goccia risulta:

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

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

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

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. La goccia così stirata assume la forma di un cono, dal quale parte un sottile getto di liquido (Taylor, 1964). Questo cono prende il nome da chi l'ha scoperto e viene detto cono di Taylor; si forma in corrispondenza del voltaggio critico V_C , espresso dalla (2.6):

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

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

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

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

2.2.2.2 Elongazione del segmento

Il getto si forma non appena si oltrepassa il valore del voltaggio critico: la sua formazione è pressoché istantanea. La forza di repulsione delle cariche superficiali accumulate nel getto, dal momento che il campo elettrico ha una specifica direzione, ha essa stessa una direzione. In particolare ha una componente assiale che provoca l'allungamento del getto nel suo transito verso il collettore (la direzione del campo elettrico infatti è dall'ago della siringa verso il collettore). Uno studio condotto da Buer *et al.* (2001) dimostra che la velocità del getto

aumenta mano a mano che ci si allontana dal cono di Taylor; di conseguenza, il diametro del getto diminuisce, sia per effetto dello stiramento del getto sia per effetto dell'evaporazione del solvente. Il getto pertanto, accelerando sempre di più verso il collettore, si assottiglia sempre di più. In questa prima fase, il getto è stabile, e la sua stabilità è dovuta ai concatenamenti tra le catene polimeriche: il regime di moto è di tipo laminare.

2.2.2.3 Regione di instabilità

Il getto, che per il tratto iniziale è dritto, diventa instabile e nel suo transito verso il collettore si incurva e manifesta un andamento ondulatorio e oscillatorio. L'incurvarsi del getto fa sì che l'area superficiale aumenti: la densità delle cariche pertanto diminuisce. Diversi studi sono rivolti alla modellazione del getto sotto l'effetto del campo elettrico (Reneker et al., 2000; Yarin et al., 2001a, 2001b, Spivak et al., 2000): il movimento a colpo di frusta è dato dalla concorrenza tra diverse forme di instabilità, quali instabilità di Raleigh, instabilità simmetrica rispetto all'asse, instabilità con incurvature. In particolare, la tipologia di instabilità che si ottiene dipende dal campo elettrico: campi elettrici intensi favoriscono instabilità a colpo di frusta (whipping mode). In questo caso la direzione preponderante delle forze repulsive che si instaurano all'interno del getto non è assiale. I movimenti del getto, paragonabili a colpi di frusta, sono racchiusi all'interno di uno spazio di forma conica, e sono arrangiati simmetricamente rispetto all'asse lungo il quale giace il tratto dritto del getto. In questa fase, sia la velocità di aumento dell'area superficiale sia la velocità di evaporazione del solvente sono piuttosto elevate; il diametro del getto in questo modo viene ulteriormente ridotto. La fase dell'instabilità a frusta (whipping instability) è pertanto quella maggiormente responsabile nella riduzione delle dimensioni delle nanofibre durante il processo di elettrofilatura. In questo stadio, le forze che agiscono sul getto sono: la forza di gravità, la forza elettrostatica (allunga il getto e lo spinge verso il collettore), le forze repulsive di Coulomb (introducono l'instabilità e "movimenti a frusta"), le forze viscoelastiche (si oppongono alla frammentazione del getto nel campo elettrico), le forze di tensione superficiale (lavorano in opposizione allo stiramento del getto), le forze di attrito tra la superficie del getto e l'ambiente circostante (aria o gas che siano). La combinazione di tutte queste forze determina il diametro del getto. La descrizione quantitativa del processo risulta particolarmente difficile, dal momento che la maggior parte di queste forze variano molto velocemente nel tempo a causa dell'evaporazione del solvente e della dissipazione delle cariche. Di conseguenza, i modelli matematici che si hanno a disposizione circa la fase di instabilità non sono pienamente soddisfacenti. In Figura 2.4 si può vedere la forma del getto con il cono di Taylor, il tratto rettilineo e la zona di instabilità.

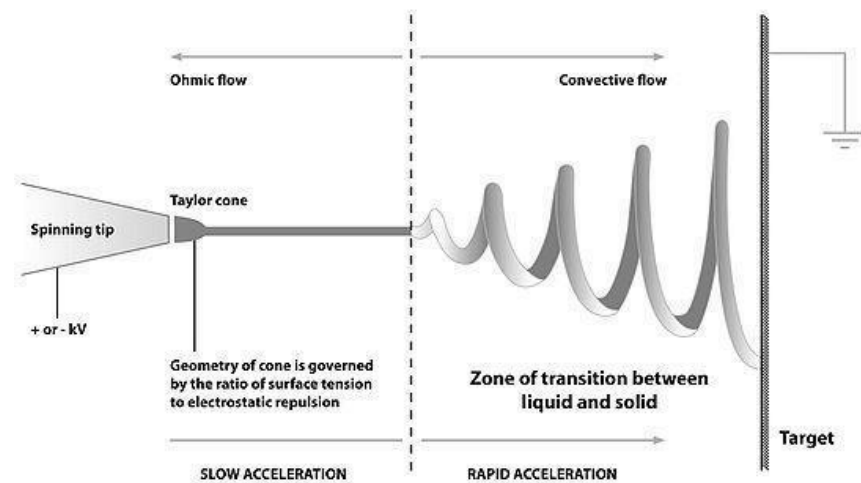


Figura 2.4 Rappresentazione del getto. Si osservi in particolare il cono di Taylor e la regione di instabilità (*whipping instability*)

2.2.2.4 Evaporazione del solvente

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

2.2.3 Parametri

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

2.2.3.1 Parametri della soluzione polimerica

III parametri legati alle proprietà della soluzione polimerica sono quelli che hanno un peso maggiore nel processo di elettrospinning. Il peso molecolare del polimero e la natura del

solvente, la viscosità, la tensione superficiale e la conducibilità della soluzione, sono pertanto determinanti per la riuscita del processo e per la produzione di fibre con le caratteristiche desiderate. Di seguito vengono illustrati brevemente i singoli parametri di soluzione e viene data ragione del perché essi risultino così importanti nell'ambito dell'elettrofilatura.

1. Peso molecolare e viscosità

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

2. Tensione superficiale

Perché il processo di elettrospinning possa iniziare, è necessario che la soluzione caricata per effetto del campo elettrico sia in grado di vincere la sua tensione superficiale. Tuttavia, anche una volta formato il getto la tensione superficiale può svolgere un ruolo negativo. Si ricordi innanzitutto che la tensione superficiale ha come effetto la diminuzione dell'area superficiale per unità di massa. Nel caso di una soluzione poco viscosa, le interazioni tra le molecole di solvente e le catene polimeriche sono scarse; pertanto ci sono una grande quantità di molecole di solvente libere, che tendono ad agglomerarsi tra loro per effetto della tensione superficiale. Questo non succede nel caso di soluzioni più viscosate, dove le interazioni tra solvente e polimero sono più significative. Quando la soluzione viene stirata sotto l'effetto del campo

elettrico, le molecole di solvente vengono distribuite sulle catene polimeriche (a loro volta interagenti attraverso gli *entanglements*): in questo modo si riduce la tendenza delle molecole di solvente a interagire tra loro per formare agglomerati, effetto della tensione superficiale. Partire da soluzioni caratterizzate da tensione superficiale bassa, favorisce la formazione di fibre lisce. Per abbassare la tensione superficiale si può intervenire scegliendo solventi a bassa tensione superficiale, oppure introducendo dei tensioattivi in soluzione.

3. Conducibilità

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

4. Natura del solvente

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

2.2.3.2 Condizioni di processo

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

1. Voltaggio

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

2. Portata

La portata determina il quantitativo di soluzione disponibile per l'elettrospinning nell'unità di tempo. Voltaggio e portata sono strettamente correlati: in funzione del voltaggio applicato è necessario impostare un determinato valore di portata se si vuole mantenere costante e stabile il cono di Taylor. All'aumentare della portata ci si aspetta che il diametro delle fibre aumenti, dal momento che maggiore è il volume di soluzione da filare nell'unità di tempo. Questo però non è sempre vero; se la portata è uguale alla velocità con cui la soluzione è 'tirata' dal getto

(determinata dalla forza del campo elettrico e quindi dal voltaggio), all'aumentare della portata aumenta il numero di cariche. In questo caso, lo stiramento del getto è maggiore e le fibre prodotte hanno diametri minori, in contrasto con quanto detto precedentemente. Se si lavora con portate maggiori, a causa del maggiore volume di soluzione da trattare, il tempo necessario perché il solvente evapori del tutto è più alto. Se la velocità con cui il getto si sposta verso il collettore è molto elevata, e quindi il tempo impiegato per raggiungere il collettore è molto piccolo, il solvente non ha il tempo sufficiente per evaporare. Le fibre pertanto, quando si depositano sul collettore e entrano in contatto con le fibre già depositate, si fondono insieme e si sciolgono, proprio a causa del solvente residuo. Per questo motivo è quindi preferibile lavorare con portate più basse, in modo tale da consentire al solvente di evaporare completamente.

3. Tipo di collettore

Il collettore generalmente è una piastra di materiale conduttore, che viene messa a terra per garantire che la differenza di potenziale tra l'ago e il collettore stesso sia stabile e costante. Se venisse scelto un materiale non conduttore, le cariche presenti sulla superficie del getto tenderebbero ad accumularsi molto velocemente sul collettore, con conseguente crollo della differenza di potenziale e quindi del numero di fibre depositate. Inoltre, a causa delle cariche accumulate sul collettore si creano delle forze di repulsione che ostacolano la deposizione di nuove fibre. Ne risulta un *mat* di fibre molto rado rispetto a quello che si ottiene nel collettore messo a terra, dove le cariche che si depositano vengono dissipate non appena toccano il collettore. Anche nel caso di un collettore conduttore si può verificare quello che succede nel caso di un collettore non conduttore: quando lo strato di nanofibre depositato diventa consistente, si ha lo stesso fenomeno di accumulo di cariche e l'insorgenza di forze repulsive che impediscono il depositarsi di nuove fibre. Spesso vengono scelti collettori caratterizzati da un disegno (*pattern*): le linee del *pattern* presente sul collettore diventano le linee preferenziali lungo le quali si depositano le fibre. La rete di fibre depositata riproduce quindi il *pattern* del collettore. C'è poi la possibilità di scegliere tra collettori statici e in movimento.

I collettori rotanti permettono di ottenere fibre maggiormente allineate. Inoltre danno più tempo al solvente per evaporare, oltre a velocizzare l'evaporazione stessa.

4. Diametro dell'ago

Aghi con diametro interno più piccolo riducono la tendenza a formare goccioline lungo le fibre e consentono di ottenere fibre con diametri ridotti. Questo accade perché nel caso di aghi con

diametro interno piccolo la tensione superficiale della soluzione sulla punta dell'ago aumenta ed è necessaria quindi una forza di Coulomb più grande per rompere la goccia e formare il getto (a parità di voltaggio applicato). L'accelerazione del getto pertanto diminuisce e la soluzione dispone di più tempo per essere stirata prima di raggiungere il collettore. Tuttavia, con aghi troppo piccoli talvolta non è possibile riuscire a far uscire una goccia di soluzione dalla punta.

5. Distanza tra la punta dell'ago e il collettore

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

2.2.3.3 Parametri ambientali

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

1. Umidità

Se l'umidità dell'ambiente è elevata, sulle fibre si possono formare dei pori le cui dimensioni dipendono dallo stesso grado di umidità. Questo accade perché il getto, a causa

dell'evaporazione del solvente, si raffredda e al contatto con la sua superficie il vapore acqueo presente nell'aria può condensare. I pori sono dovuti all'evaporazione dell'acqua e del solvente. L'umidità incide anche sulla velocità di evaporazione del solvente: quando l'umidità è molto bassa il solvente evapora in fretta; l'evaporazione del solvente può essere anche maggiore della velocità con cui la soluzione polimerica fuoriesce dall'ago. Se si verifica questo, l'ago si ottura nel giro di pochi minuti. Infine l'umidità influenza anche la distribuzione delle cariche, ma questo è un problema ancora da studiare.

2. Tipo di ambiente

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

3. Temperatura

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

4. Pressione

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

2.2.4 Modelli teorici

Come già detto precedentemente, Taylor ha introdotto il concetto di voltaggio critico e ne ha determinata la formulazione. Il voltaggio critico è quindi quel valore di voltaggio in corrispondenza del quale, tenendo costanti tutti gli altri parametri, la goccia di soluzione

polimerica presente sulla punta dell'ago viene deformata fino a formare un cono (cono di Taylor) e rimane in equilibrio sotto l'azione del campo elettrico e della tensione superficiale. Il voltaggio critico è dato dalla (2.6):

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

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

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

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

$$d = \eta^{0.5} \quad (2.7)$$

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

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

1. Conservazione della massa

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

$$m = \rho\pi D^2(dz) \quad (2.8)$$

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

$$\rho\pi D^2 v(dt)|_z - \rho\pi D^2 v(dt)|_{z+dz} = 0 \quad (2.9)$$

dove v è la velocità del liquido. Dalla (2.9) segue la (2.10):

$$\frac{\partial D^2}{\partial t} + \frac{\partial v D^2}{\partial z} = 0 \quad (2.10)$$

2. Conservazione della quantità di moto

Per la quantità di moto si ha:

$$\rho \pi D^2 v^2 (dt)|_z - \rho \pi D^2 v^2 (dt)|_{z+dz} + p \pi D^2 (dt)|_z - p \pi D^2 (dt)|_{z+dz} = 0 \quad (2.11)$$

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

$$\frac{\partial v}{\partial t} + v \frac{\partial v}{\partial z} = -\frac{1}{\rho D^2} \frac{\partial p D^2}{\partial z} \quad (2.12)$$

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

$$\frac{d\rho\pi v D^2}{dz} = \rho g \pi D^2 + \frac{d[\pi D^2(-p+\tau_{zz})]}{dz} + \frac{\gamma}{D} 2\pi D D' + 2\pi D(t_t - t_n D') \quad (2.13)$$

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

3. Conservazione della carica

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

$$I = \pi D^2 K E + 2\pi D v \sigma \quad (2.14)$$

con I corrente elettrica, K conduttività del liquido, E componente verticale del campo elettrico, σ densità superficiale di carica. Le forze che agiscono sul getto devono soddisfare la seconda legge di Newton. Reneker *et al.*, (2000) suggeriscono un modello che però non tiene conto dell'instabilità del getto:

$$m \frac{d^2 p}{dt^2} = f_C + f_E + f_V + f_S + f_A + f_G \quad (2.15)$$

Di seguito sono descritte le espressioni per le forze che rientrano nell'equazione sopra riportata (2.16)-(2.21).

Forza di Coulomb:

$$f_C = \frac{e^2}{l^2} \quad (2.16)$$

Forza elettrica:

$$f_E = -\frac{eV}{L} \quad (2.17)$$

Forza viscoelastica:

$$f_V = \frac{d\sigma_v}{dt} = \frac{G}{l} \frac{dl}{dt} - \frac{G}{\eta} \sigma_v \quad (2.18)$$

Tensione superficiale:

$$f_S = \frac{\alpha \pi D^2 k}{\sqrt{(x_i^2 + y_i^2)}} [i|x|\text{sign}(x) + j|y|\text{sign}(y)] \quad (2.19)$$

Forza di attrito con l'aria:

$$f_A = 0.65 \pi D \rho_{aria} v^2 \left(\frac{2vD}{v_{aria}} \right)^{-0.81} \quad (2.20)$$

Forza gravitazionale:

$$f_G = \rho g \pi D^2 \quad (2.21)$$

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

2.2.5 Possibili strutture delle nanofibre

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

Per esempio quando è necessario disporre di superfici elevate, diventano utili nanofibre porose. L'umidità dell'ambiente riveste un ruolo importante per la produzione di fibre porose (si rimanda al §2.2.3.3), ma non è l'unico parametro che entra in gioco: significativi sono, infatti, anche il tipo di polimero e il solvente impiegati. Durante la fase di evaporazione del solvente la soluzione diventa instabile dal punto di vista termodinamico e si ha la formazione di due fasi distinte, l'una ricca di polimero, l'altra povera di polimero. La fase ricca solidifica molto

in fretta e va a formare la matrice all'interno della quale si creano i pori originati dalla fase povera di polimero (la cui solidificazione è più lenta).

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

Le fibre ramificate si ottengono quando getti secondari più piccoli si sviluppano dal getto principale, oppure quando il getto si rompe in più getti. Questo accade perché durante la fase di stiramento e di evaporazione del solvente, la forma e la quantità di carica per unità superficiale presente nel getto vengono modificate; ne consegue che l'equilibrio tra le forze elettriche e la tensione superficiale non è più rispettato e il getto diventa instabile. Questa instabilità porta al diramarsi di uno o più getti dimensioni inferiori a quelle del getto principale. Le fibre elicoidali vengono prodotte a partire dalla miscela di due polimeri differenti, dei quali uno dei due è conduttore. Quando la fibra viene depositata sul collettore, le cariche del polimero conduttore risalgono sulla superficie della fibra: in questo modo si crea uno squilibrio tra le forze elettrostatiche repulsive e le forze viscoelastiche. Quello che accade è che la struttura della fibra viene modificata nel tentativo di ritornare a una situazione di equilibrio tra le forze, si formano in questo modo fibre elicoidali (Kessick e Tepper, 2004).

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

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

2.2.6 Applicazioni

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

2.2.6.1 Bioingegneria

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

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

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

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

2.2.6.2 Ingegneria ambientale e Biotecnologie

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

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

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

Inserendo all'interno delle nanofibre particelle di catalizzatore, le membrane di nanofibre possono essere anche utilizzate nell'ambito della fotocatalisi. Inoltre, sempre a questo scopo, si possono realizzare membrane puramente ceramiche. Il processo di fotocatalisi è stato dettagliatamente trattato nel Capitolo 1 del presente lavoro.

2.2.6.3 Energia ed Elettronica

Come è ben noto, grandi sforzi sono stati fatti nella ricerca nel campo dell'energia pulita e delle energie rinnovabili. Si pensi per esempio ai generatori eolici e solari, alla batteria a idrogeno e alle batterie polimeriche. Studi recenti si sono rivolti a creare delle batterie costituite da membrane di nanofibre polimeriche come una nuova tipologia di generazione di energia. Le nanofibre diventano utili a questo scopo dal momento che godono di una struttura porosa

dovuta alla rete di fibre stesse e di un'elevata area specifica (poco ingombro per elevate superfici disponibili). Pertanto diversi studiosi hanno lavorato alla progettazione e realizzazione di batterie a polimeri usando nanofibre di polimeri conduttori.

2.2.6.4 Difesa e sicurezza

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

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

2.3 Electrospaying

Il processo di electrospaying è, per molti aspetti, simile all'electrofilatura poiché anch'esso si basa sull'utilizzo di un potenziale applicato al fine di generare un getto elettricamente carico. La differenza sostanziale consiste nel fatto che, mentre nell'electrospinning il getto viene stirato generando sottili fibre sul collettore, nell'electrospaying 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'electrospaying prevede, a seguito dell'induzione di carica impartita da un generatore di tensione, l'emissione di un getto liquido da un orifizio nel momento in cui la repulsione tra le cariche sovrasta la tensione superficiale.

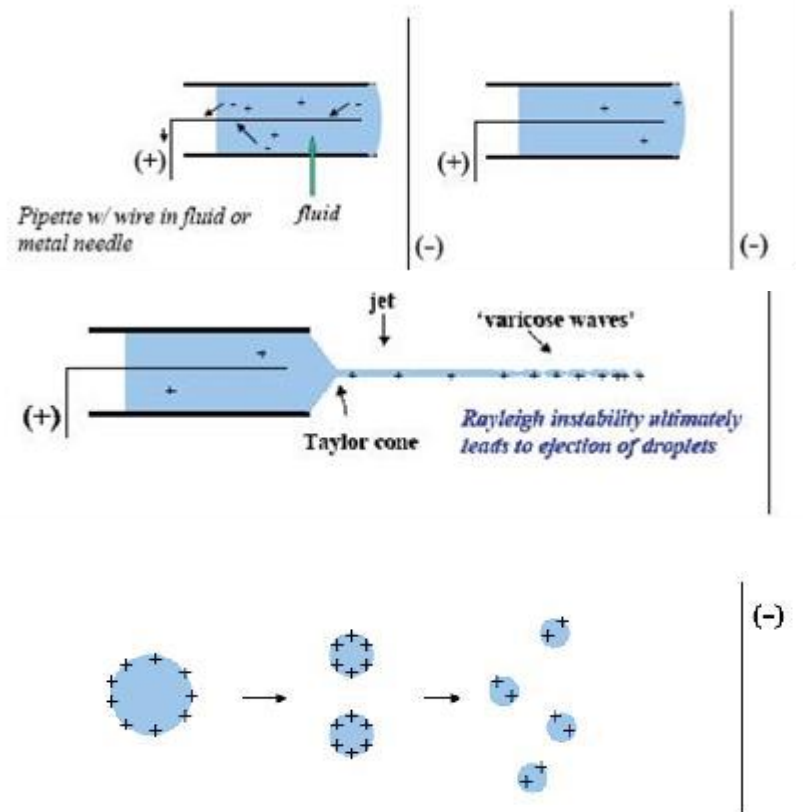


Figura 2.5 Fasi del processo di electrospinning. (a) induzione della carica elettrica, (b) formazione del getto liquido, (c) frammentazione delle gocce

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

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

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

instabile e che dà vita a gocce di dimensione minore.

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

produrranno una maggior frammentazione e una migliore uniformità di distribuzione delle particelle.

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

Capitolo 3

Materiali e metodi

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

3.1 Materiali

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

3.1.1 Polimeri

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 polivinilidenfluoruro (PVDF). Il PVDF 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.

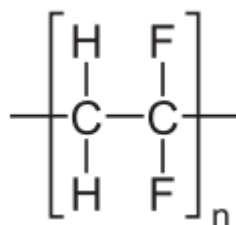


Figura 3.1 Struttura chimica del PVDF

3.1.2 Solventi

Come solventi per il processo di electrospinning sono stati utilizzati la N-N-dimetilformammide (DMF) e l'acetone (rapporto ponderale 60/40), che permettono di ottenere

una soluzione polimerica in grado di distribuirsi in modo omogeneo sul collettore; l'aggiunta di acetone riduce la tensione superficiale (§2.2.3) della soluzione polimerica facilitando l'elettrofilatura, come indagato in tesi precedenti (Zanderigo 2010-2011). Inoltre con questi solventi si riescono a produrre fibre di dimensioni ridotte. Per la preparazione della sospensione dell'elettrospraying invece è stato scelto l'etanolo che, rispetto ad altri solventi come per esempio il metanolo, è un composto meno aggressivo nei confronti delle nanofibre polimeriche. Le formule di struttura dei tre solventi sono mostrate in Figura 3.3.

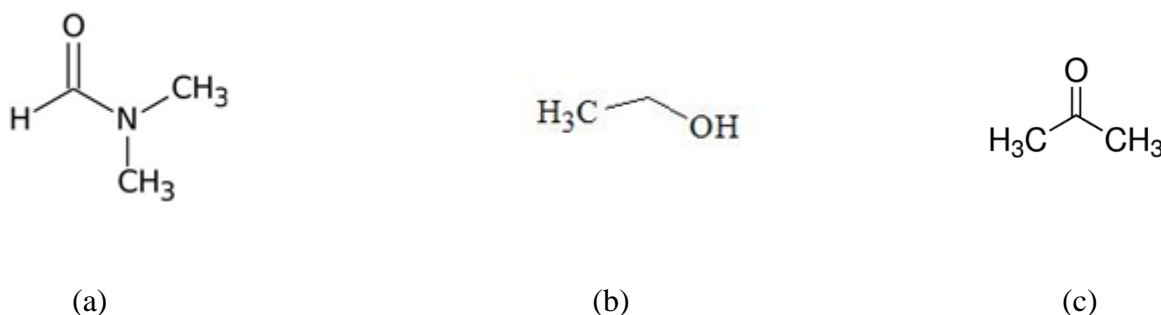


Figura 3.3 Formule di struttura dei solventi utilizzati: (a) *N,N*-dimetilformamide, (b) etanolo, (c) acetone

La scelta del solvente è di fondamentale importanza perché esso deve far sì che le condizioni di conducibilità elettrica, viscosità e tensione superficiale della soluzione da sottoporre all'elettrospinning siano ottimali.

La DMF e l'acetone sono stati forniti da Sigma-Aldrich, mentre l'etanolo utilizzato è stato fornito da Carlo Erba. Le principali caratteristiche dei solventi utilizzati sono:

- DMF:
 - peso molecolare: 73.09 g/mol;
 - temperatura di ebollizione: 153 °C;
 - densità: 0.944 g/cm³;
 - viscosità: 0.92 cP (a 20 °C);
 - tensione superficiale: 37.10 mN/m (a 20 °C);
 - costante dielettrica: 36.7 (25 °C);
 - tensione di vapore: 0.380 kPa (a 20 °C).
- Acetone:
 - peso molecolare: 58.08 g/mol;
 - temperatura di ebollizione: 56 °C;
 - densità: 0.791 g/cm³;

- viscosità: 0.32 cP (20 °C);
- tensione superficiale: 23.7 mN/m (20 °C);
- costante dielettrica: 20.7 (25 °C)
- tensione di vapore: 24.53 kPa;
- Etanolo:
 - peso molecolare: 46.07 g/mol;
 - temperatura di ebollizione: 78.29 °C;
 - densità: 0.79 g/cm³;
 - viscosità: 0.107 mP (a 20 °C);
 - tensione superficiale: 21.97 mN/m (a 20 °C);
 - costante dielettrica: 24.5 (25 °C);
 - tensione di vapore: 5.8 kPa (a 20 °C).

3.2 Strumenti

In questa sezione vengono brevemente descritti gli strumenti utilizzati nella preparazione delle soluzioni, nella produzione delle membrane e nella loro caratterizzazione.

3.2.1 Sonicatore

Il sonicatore è uno strumento che sfrutta gli ultrasuoni, ossia le onde sonore di frequenza superiore ai 19 kHz, per vari scopi. Ad esempio vengono impiegati per pulire oggetti quali lenti o gioielli, per preparare i campioni per analisi NMR (*Nuclear Magnetic Resonance*), per disperdere i soluti in determinati solventi, per rompere membrane cellulari ed estrarne il contenuto e per originare reazioni (sonochimica). Nel presente lavoro è stato utilizzato per velocizzare la dispersione delle particelle di biossido di titanio (P25) nell'etanolo e per evitare la formazione di agglomerati di particelle (*clusters*).

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

Il sonicatore adoperato è un *ultrasonic probe* ed è costituito da tre componenti principali: un generatore di corrente, un *converter* e una sonda o puntale (*probe*). Il generatore di corrente amplifica i 50/60 Hz della corrente alternata di rete ai 20 kHz della corrente ad alta energia. Il

converter, applicando tale corrente ad un cristallo piezoelettrico, converte l'energia elettrica in piccole vibrazioni meccaniche. Tali vibrazioni longitudinali sono amplificate dal puntale e trasmesse al liquido sottoforma di onde ultrasoniche che consistono in un'alternanza di zone in compressione e zone in depressione. Queste variazioni di pressione fratturano il liquido nelle zone in depressione a causa della pressione negativa, creando milioni di bollicine microscopiche (cavità). Con l'avanzare del fronte d'onda le bollicine sono sottoposte ad una pressione positiva, oscillano ed eventualmente si accrescono fino ad una dimensione instabile di circa 100 μm di diametro. Alla fine tali bolle implodono creando milioni di onde d'urto e turbini. Durante il collasso, le bollicine si riscaldano intensamente tanto che al loro interno si possono raggiungere temperature di 5000 $^{\circ}\text{C}$ e pressioni vicine alle 500 atm. I tempi di vita delle bollicine sono di pochi microsecondi e la soluzione complessiva va incontro a riscaldamenti e raffreddamenti con velocità superiori a 109 K/s. Sebbene questo fenomeno, conosciuto con il nome di cavitazione, duri pochi microsecondi e la quantità di energia rilasciata da ogni bolla sia minima, l'energia cumulativa di milioni di bolle è estremamente alta.



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

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

3.2.2 Apparecchiatura per l'electrospinning e l'electrospraying

I principali componenti che costituiscono l'impianto per il processo di elettrospinning e di elettrospraying sono:

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

Nella Figura 3.7 si può osservare uno schema relativo ad un tipico impianto per l'elettrofilatura.

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

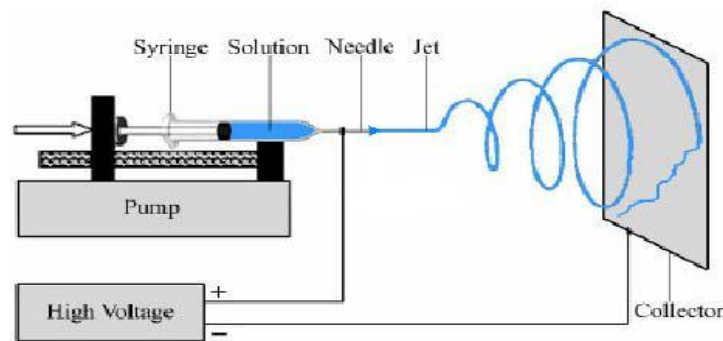


Figura 3.7 Schema dell'impianto impiegato per l'electrospinning

Lo schema relativo all'elettrospraying è sostanzialmente simile, varia solamente la disposizione dei componenti: la pompa è in posizione verticale con l'ago della siringa rivolto verso il basso in direzione perpendicolare al collettore, posto orizzontalmente su un piano. La configurazione per l'elettrospraying è del tutto simile alla precedente, variando i parametri di processo e aggiungendo un flusso d'aria ausiliario nell' ago della siringa che aiuta il getto a raggiungere l'elettrodo senza disperdersi nell'ambiente.

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

3.3 Metodi di caratterizzazione ed analisi e strumenti di misura

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

membrana, analisi a diffrazione di raggi X (XRD), per la determinazione dello stato di ossidazione dell'argento dopo gli abbattimenti degli inquinanti e la determinazione della forma cristallina del TiO₂ inviato dall'Università "Federico II".

Per il monitoraggio della degradazione fotocatalitica del metanolo verrà invece sfruttata la tecnica della gascromatografia (GC).

3.3.1 Microscopio Elettronico a Scansione (SEM)

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

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

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

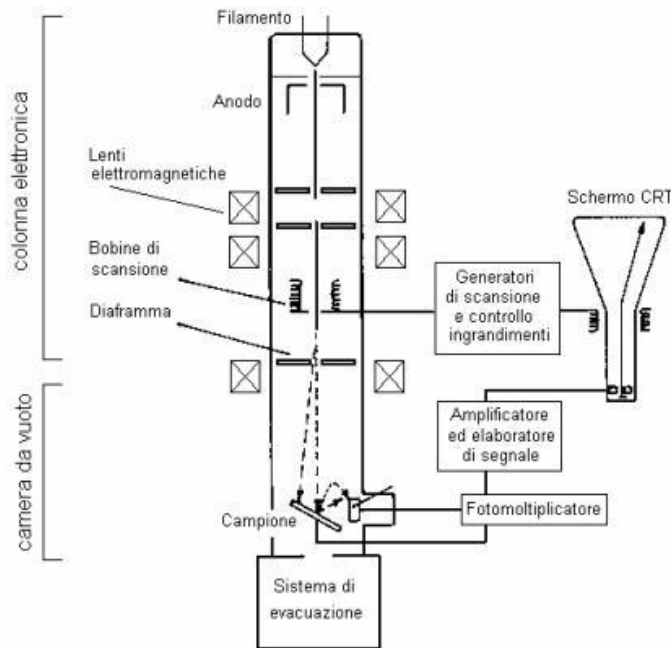


Figura 3.9 Schema generale di un SEM

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

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

La sorgente elettronica posta in cima alla colonna è costituita da un filamento, solitamente di tungsteno o di esaboruro di lantanio (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 ricoprire un'area predefinita. Il fascio, infine, focalizzato dalla lente finale, esce dalla colonna e va a colpire il campione all'interno della camera da vuoto. Come gli elettroni del fascio penetrano all'interno del campione, essi perdono energia che viene riemessa dal campione sotto varie forme. Ogni tipo di emissione è potenzialmente un segnale dal quale creare un'immagine.

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

La regione del campione da cui si originano i segnali di interazione con il fascio e da cui questi escono per venire rivelati è chiamata volume di interazione (Figura 3.10). La forma e le dimensioni di tale volume dipendono dalle caratteristiche del fascio incidente e dalla composizione del campione e, spesso, risultano essere più estese del diametro del fascio, determinando così il limite di risoluzione, che nel caso del microscopio utilizzato è di 50 Å.

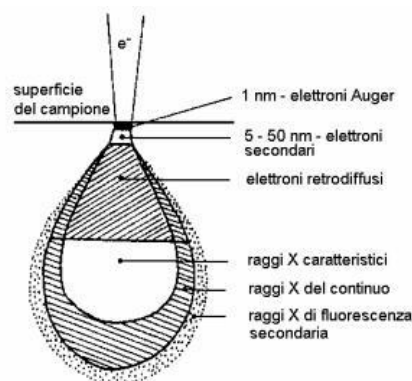


Figura 3.10 Zone del campione in cui si originano alcuni tipi di segnale prodotti dall'interazione del fascio con il campione.

A differenza del microscopio ottico, che fornisce un'immagine reale del preparato in esame, il SEM, grazie alla scansione del fascio elettronico, restituisce un'immagine virtuale a partire dai segnali emessi dal campione. La scansione infatti consente al fascio di colpire la superficie del campione linea per linea, fino a coprire l'area da esaminare, e i segnali così generati variano di intensità, punto per punto, in funzione delle anisotropie morfologiche, chimiche e strutturali del campione. Tali segnali vengono raccolti dagli appositi rivelatori e da analogici sono poi convertiti in segnali digitali per poter essere elaborati in maniera opportuna.

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

La serie di operazioni che l'operatore deve compiere per ottenere la migliore analisi possibile, che può essere un'immagine tridimensionale o un'analisi chimica a seconda del rivelatore utilizzato, è detta "controllo delle funzioni dello strumento". Ad eccezione di poche operazioni che possono essere compiute anche meccanicamente dall'operatore (come ad esempio il movimento del campione) il controllo dello strumento è completamente automatizzato ed avviene attraverso alcuni software specifici installati su diversi computer. Le più intuitive tra queste operazioni riguardano direttamente il campione: il suo posizionamento, la sua distanza dall'uscita del fascio (*Working Distance*), la posizione del 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 equipaggiato con tre diversi rivelatori che permettono quindi l'acquisizione di tre tipi diversi tra i segnali citati precedentemente:

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

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

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

chimica delle diverse parti che compongono il campione. In particolare, risulteranno relativamente più chiare le parti composte da un materiale a peso atomico medio elevato e più scure le parti a peso atomico medio inferiore. Il caso estremo è il nero che corrisponde a non emissione (parti vuote del campione).

A differenza dei primi due tipi di segnale la radiazione X non fornisce un'immagine legata ad un contrasto topografico (SE) o compositivo (BSE) dell'area interessata dalla scansione. Lo scopo della microanalisi RX è infatti quello di ottenere un'analisi chimica puntuale di un oggetto in esame. Proprio per tale motivo la scansione del fascio viene interrotta e quindi quest'ultimo può essere posizionato a piacere su un punto qualsiasi dell'area da analizzare.

L'immagine risultante sarà pertanto uno spettro di raggi X da cui si può risalire alla composizione chimica del materiale analizzato, visto che ogni picco dello spettro è riconducibile ad una ben precisa specie atomica.

La radiazione X deriva dalla ionizzazione dell'atomo nelle orbite più interne da parte del fascio incidente. L'atomo ionizzato potrà riacquisire la stabilità scendendo a livelli energetici inferiori sia mediante l'occupazione della lacuna da parte di elettroni più esterni, con concomitante emissione del fotone X corrispondente, sia mediante l'emissione di un altro elettrone che ha assorbito l'energia appena liberata (elettrone Auger). Le radiazioni X così emesse sono caratteristiche dell'atomo che le ha prodotte e ne consentono il riconoscimento.

Poiché il bombardamento elettronico genera non solo lo spettro caratteristico, ma anche uno spettro continuo (radiazione di fondo), dovuto all'interazione fra gli elettroni primari e i nuclei degli atomi, è necessario far uso di opportuni sistemi di rivelazione (spettrometro EDS, in tal caso) che permettano di analizzare e separare le diverse energie delle radiazioni, per poterne poi fare una misura, da cui infine sarà possibile ricavare la composizione del campione.

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

3.3.2 Microscopio Elettronico a Trasmissione (TEM)

Il microscopio elettronico a trasmissione (TEM) impiega un fascio di elettroni diretto sul campione da analizzare e viene prodotto da un filamento di tungsteno riscaldato situato nella parte alta della colonna sotto vuoto costituente il microscopio. Questo fascio è accelerato verso il basso dello strumento grazie ad una differenza di potenziale elevata (75-120 kV) ed è condensato da una serie di lenti elettromagnetiche al fine di attraversare il campione in una zona opportunamente assotigliata (100nm o meno). Questa zona del campione non deve superare un certo spessore per permettere ad alcuni elettroni di passare attraverso di esso; in questa fase alcuni elettroni vengono assorbiti ed altri deviati in corrispondenza di disuniformità di arrangiamento atomico del cristallo. In seguito all'attraversamento del campione il fascio è focalizzato su una lente obiettivo e poi allargato e proiettato su di uno schermo fluorescente. Le zone che risultano scure sono quelle dove gli elettroni hanno subito deviazioni e non sono riusciti ad arrivare allo schermo; in questo modo si riesce a ricostruire la morfologia del campione analizzato.

3.3.3 Analisi termogravimetrica (TGA)

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

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

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

Nella termobilancia il campione è posto nel forno, mentre il resto è isolato termicamente. Una variazione nella massa del campione produce una deflessione del giogo che va ad interporre un otturatore tra la lampada ed uno dei due fotodiodi. La conseguente variazione di corrente del fotodiodo viene amplificata e inviata ad una bobina situata tra i poli di un magnete permanente. Il campo magnetico generato dalla corrente nella bobina riporta il giogo nella sua posizione originale. La corrente amplificata dai fotodiodi viene misurata e tradotta in massa o perdita di

massa tramite il sistema di elaborazione. Il forno opera solitamente nel range compreso tra temperatura ambiente e 1500 °C, con una velocità di riscaldamento che può essere variata da poco più di zero fino a 200 °C al minuto.

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

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



Figura 3.11 TGA Q600 della TA Instruments

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

3.3.4 Gascromatografo

La gascromatografia è una tecnica che permette di effettuare una separazione analitica dei componenti. Tramite questa tecnica è possibile analizzare campioni gassosi, liquidi o solidi.

Le limitazioni della cromatografia in fase gassosa sono rappresentate dal fatto che il campione deve essere volatile in un intervallo di temperatura compreso tra l'ambiente e circa i 300 °C, ossia la temperatura comunemente raggiunta dai forni degli strumenti in commercio e compatibile con le colonne cromatografiche usate, e dal fatto che questa analisi è puramente quantitativa, da cui si ricava la quantità di sostanza immessa ma, se ignota, non si riesce ad arrivare con certezza assoluta alla sua identità.

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

Gli elementi principali che costituiscono un gascromatografo sono:

- una camera di iniezione;
- una colonna;

- un detector.

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

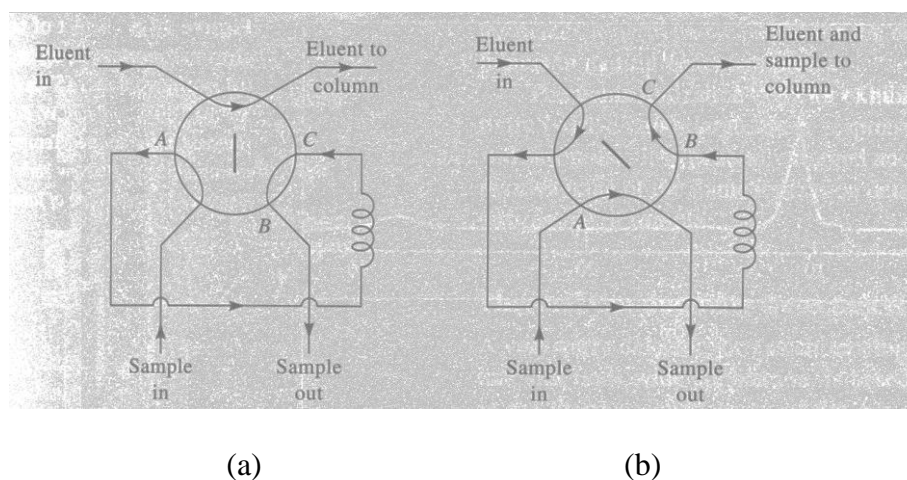


Figura 3.12 Valvola di loop: (a) il loop è in posizione di carico, il gas carrier non passa dal loop (loop escluso) e il campione può essere caricato; (b) il loop è in posizione di analisi, il gas carrier passa attraverso il loop e trascina con sé il campione da analizzare

Nella Figura 3.12 si vedono le 2 posizioni della valvola di *loop*. In Figura 3.12a il gas di trasporto (indicato con *eluent*) entra e esce senza passare nel loop, il quale si trova in posizione di carico (viene caricato il campione da analizzare), mentre in Figura 3.12b il *loop* si trova in posizione di analisi e il campione caricato viene trascinato dal gas di trasporto nel GC. Il *loop* che è stato utilizzato nelle prove condotte in questo lavoro è da 500 μl .

La colonna è costituita da una fase stazionaria e da una mobile. La fase stazionaria è generalmente costituita da un liquido non volatile supportato su una polvere che riempie una colonna ("colonna impaccata") oppure distribuito come film, sottile spesso qualche micron,

sulla parete interna di una colonna (“colonna capillare”). Tale liquido può variare a seconda dell’applicazione, ossia dal tipo di composti che si intendono analizzare; per le prove svolte si è utilizzata la colonna capillare polare “BP20”, di cui la fase stazionaria è composta da polietilene glicole ed è specifica per la ritenzione di alcoli, chetoni, aldeidi e polioli. La fase mobile è invece un gas, detto anche *carrier*. Generalmente vengono scelti gas chimicamente inerti, a bassa viscosità ed ottenibili ad elevata purezza (99.9%), come ad esempio l’elio o l’azoto. Come già detto, il campione all’interno della colonna viene separato nelle sue componenti in funzione di quanto queste siano affini alla fase stazionaria (solitamente per polarità). Tuttavia, per migliorare la separazione, si può agire sulla temperatura della colonna, che può essere mantenuta costante o fatta variare secondo un gradiente desiderato mediante un programma di temperatura.

Quando il campione esce dall’estremità finale della colonna viene raccolto da un rivelatore o detector. A seconda del principio fisico utilizzato per rivelare le sostanze, i detector si distinguono in rivelatori a conducibilità termica (TCD), rivelatori a ionizzazione di fiamma (FID) e in rivelatori a cattura di elettroni (ECD). Per lo studio effettuato il rivelatore è di tipo FID, dove il gas di trasporto in uscita dalla colonna è mescolato ad idrogeno e ossigeno e poi viene combusto. Nella fiamma, quando una sostanza viene eluita, si producono ioni che vengono raccolti sulla superficie del detector producendo una corrente elettrica che, amplificata, rappresenta il segnale del detector. Il diagramma che rappresenta il segnale generato dal detector in funzione del tempo (fissato a zero l’istante in cui il campione è stato immesso nella colonna) è il cromatogramma del campione. Quest’ultimo si presenta come una sequenza di picchi di varia ampiezza ed altezza distribuiti lungo l’asse del tempo. Dal tempo di ritenzione di ogni picco è possibile dedurre l’identità del composto eluito, mentre dall’area o dall’altezza dei picchi le concentrazioni dei vari composti presenti nel campione analizzato.

Capitolo 4

Preparazione e caratterizzazione delle membrane

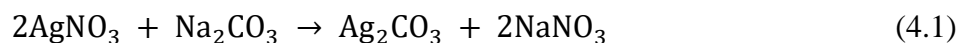
Nel seguente capitolo vengono descritti i metodi di preparazione e i risultati della caratterizzazione dei sistemi catalitici messi a punto e delle membrane prodotte. Le membrane sono state ottenute attraverso due diversi approcci: la prima consiste nell'elettrofilatura di un'unica sospensione multicomponente 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, sfruttando il polimero non 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. Il secondo approccio consiste nella deposizione del sistema catalitico tramite electro spraying su una membrana preparata precedentemente. È stata adottata questa soluzione per i sistemi catalitici recapitati da forniti dall'Università di Napoli, le cui quantità limitate non erano sufficienti per seguire la prima via di produzione proposta.

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 ed il grafene ossido. Si riportano di seguito i nanocompositi sintetizzati e per ognuno se ne descrive la modalità di preparazione.

4.1.1 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 30 ml di Na_2CO_3 (0.1 M). Ad essa si aggiungono goccia a goccia e nei 20 minuti successivi, 90 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).

Con questo metodo si ottengono sperimentalmente circa 0.8 grammi di carbonato d'argento, cioè la quantità necessaria per l'electrospinning di sei membrane.

4.1.2 $Ag_2CO_3 - TiO_2$

Si descrive 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 3 g di TiO_2 sono dispersi in 63.5 ml di acqua distillata e mescolati con una soluzione di 32 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, 95.4 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%.

Con questa procedura si ottengono sperimentalmente 3.8 grammi di catalizzatore.

4.1.3 $Ag_2CO_3 - GO$

Per questo sistema catalitico si parte da una sospensione di grafene ossido (0.028 g) in 40 ml di acqua distillata ottenuta per sonicazione (30 minuti, amplitudine 40%). In seguito 1.698 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, 40 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.

Il risultato ottenuto sperimentalmente equivale a 1.1 grammi di catalizzatore.

4.1.4 Ag_2CO_3 - TiO_2 -GO

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

Inizialmente si crea una sospensione di grafene ossido (0.0078 g di GO in 20 ml di acqua distillata), mettendo in sonicazione per 60 minuti (ampiezza 40%). Si prepara al contempo una soluzione di Na_2CO_3 (5 ml, 0.1 M in acqua deionizzata) ed una soluzione di $AgNO_3$ (30 ml, 0.1 M in acqua deionizzata). Alla dispersione di GO si aggiungono 0.96 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, ampiezza 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 .

In questo modo si ottengono sperimentalmente 1.1 grammi di catalizzatore.

4.2 Caratterizzazione dei nanocompositi

I catalizzatori preparati sono stati caratterizzati in lavori precedenti, a parte quelli recapitati dall'Università "Federico II" di Napoli; qui si riportano i risultati ottenuti dall'analisi spettroscopica in riflettanza diffusa e XRD: con la prima è stato studiato il limite di assorbimento e il *band gap* dei sistemi catalitici, con la seconda lo stato di ossidazione dell'argento e le forme cristalline del TiO_2 .

4.2.1 Spettroscopia in riflettanza diffusa

In tabella 4.1 sono disponibili il limite di assorbimento e band gap dei composti fabbricati, calcolati attraverso riflettanza diffusa.

Tabella 4.1 Limite di assorbimento e band gap dei catalizzatori preparati

Composti	Limite di assorbimento	Bandgap
	[nm]	[eV]
TiO ₂	388	3.21
Ag ₂ CO ₃	480	2.31
GO-Ag ₂ CO ₃	434	2.57
Ag ₂ CO ₃ -TiO ₂	462.6	2.67
Ag ₂ CO ₃ -GO-TiO ₂	472.8	2.62
TiO ₂ -G	420	3
TiO ₂ -GO	608	2.5

Si può notare che in linea teorica i composti contenenti carbonato d'argento hanno un limite d'assorbimento che entra nel range delle lunghezze d'onda del visibile.

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 ed 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 Ag₂CO₃-GO-TiO₂ mostra un andamento piuttosto promettente, mostrando un limite di assorbimento prossimo al campo della radiazione visibile. Per quanto riguarda i sistemi dell'università "Federico II", il più promettente sembra essere il sistema col GO, mentre il catalizzatore TiO₂-G ha un *band gap* di 3eV, molto simile a quello del biossido di titanio da solo.

4.2.2 Analisi XRD

L'analisi XRD per i composti prodotti nel laboratorio di Padova contenenti carbonato d'argento è servita per valutare lo stato di ossidazione dell'argento dopo l'impiego della membrana, in quanto è possibile la sua riduzione ad argento metallico tramite: $\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$.

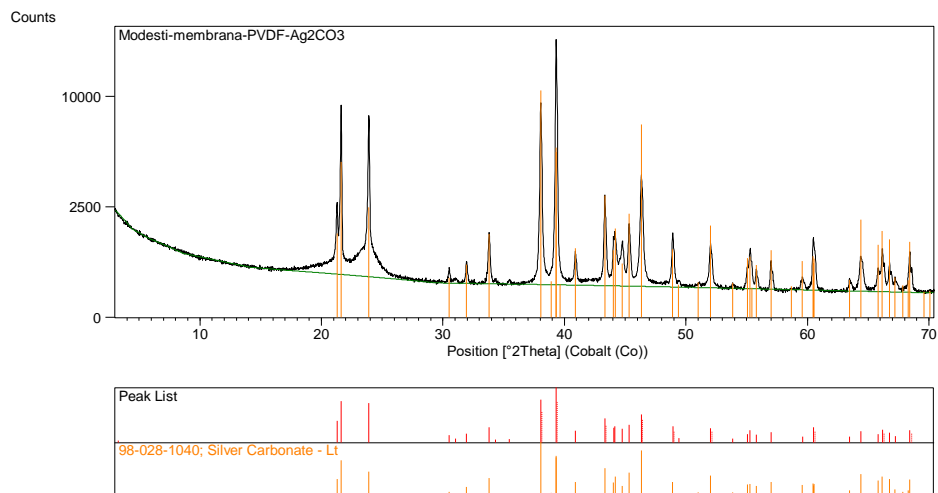


Figura 4.1 Spettro di diffrazione di Ag₂CO₃ depositato su PVDF

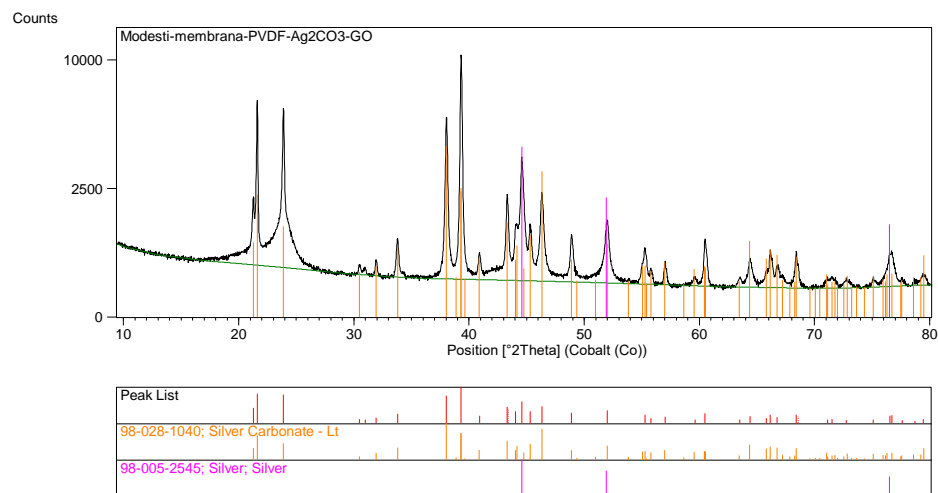


Figura 4.2 Spettro di diffrazione di Ag₂CO₃-GO depositato su PVDF

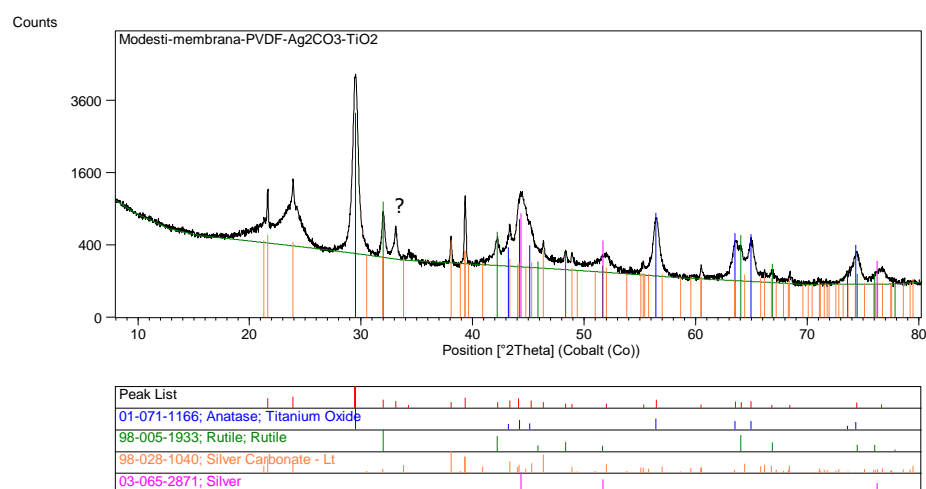


Figura 4.3 Spettro di diffrazione di Ag₂CO₃-TiO₂ depositato su PVDF

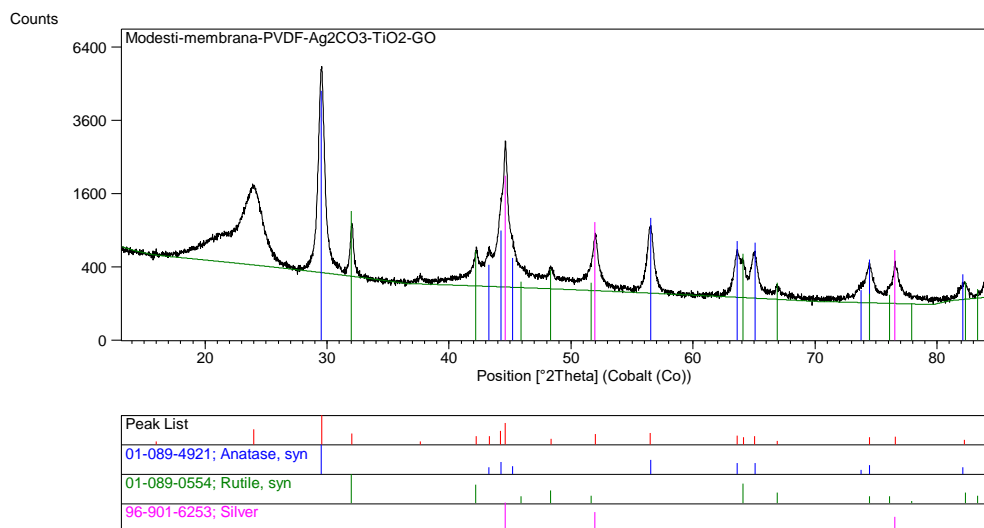


Figura 4.4 Spettro di diffrazione di Ag_2CO_3 - TiO_2 -GO depositato su PVDF

Come previsto dalla letteratura (Chengwei *et al.* 2011), l'analisi XRD dimostra che è presente argento metallico dopo l'utilizzo delle membrane. Poiché l'analisi è avvenuta dopo un considerevole lasso di tempo dal loro utilizzo, il sistema catalitico può aver continuato a ridursi dopo la reazione, spiegando dunque l'assenza di carbonato d'argento nel sistema catalitico ternario (Fig. 4.4), di cui le performance fotocatalitiche sono state considerevoli (§5.2.5). Viene riportata in Figura 5.5 l'analisi XRD del catalizzatore senza membrana, effettuata prima della deposizione.

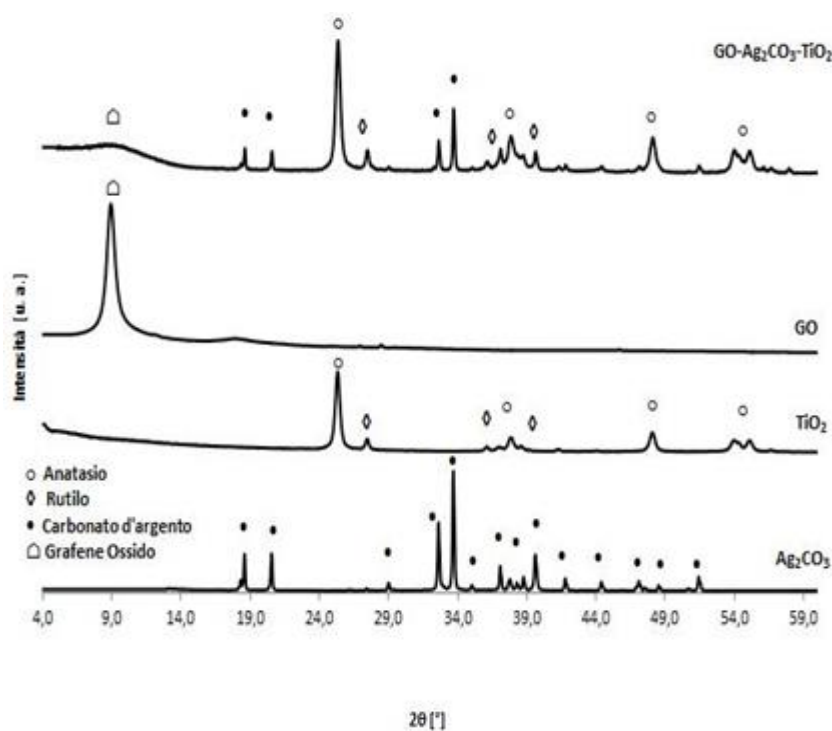


Figura 4.5 Spettro di diffrazione di TiO_2 - Ag_2CO_3 -GO prima della deposizione su PVDF

La figura 4.5 mostra la presenza del carbonato d'argento in modo qualitativo, che poi è stato ridotto ad argento presumibilmente dopo l'esposizione prolungata ad agenti atmosferici.

Gli spettri di diffrazione in figura 4.6 e 4.7 indicano che la forma cristallina del TiO_2 non commerciale utilizzato è interamente anatasio, a differenza del TiO_2 commerciale (P25) che è composto da una miscela anatasio-rutilo (composizione 80-20, Wai Ruu Siah *et al.*, 2005)

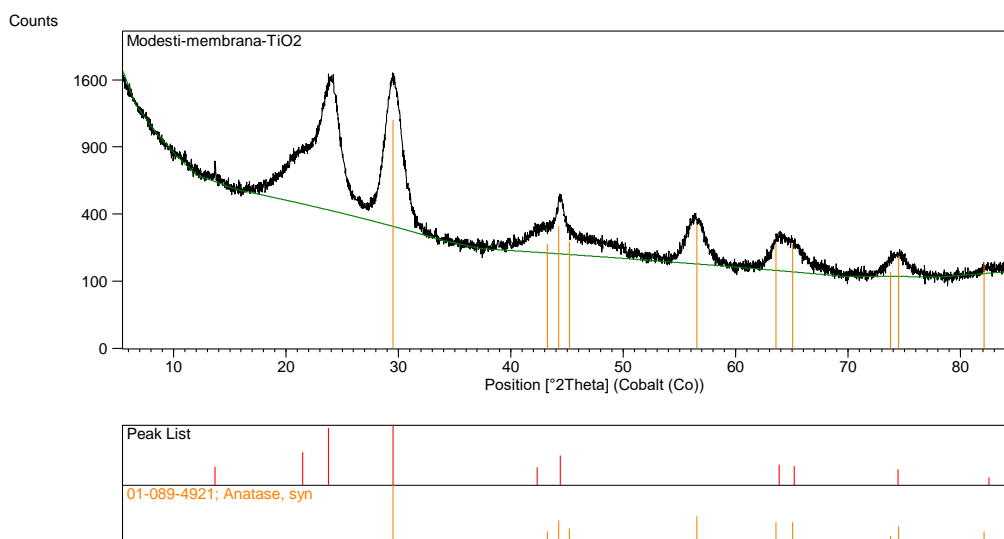


Figura 4.6 Spettro di diffrazione di TiO_2 non commerciale depositato su PVDF

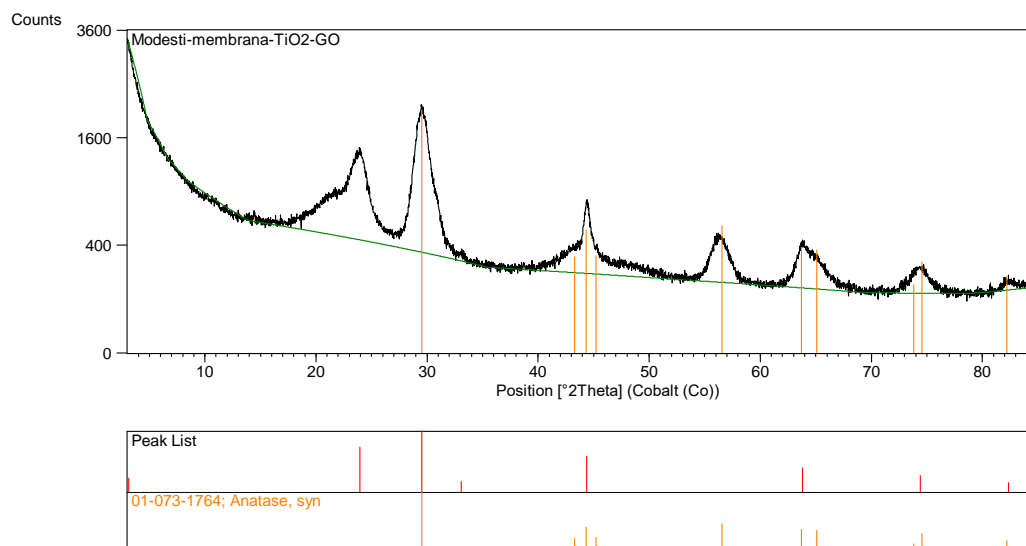


Figura 4.7 Spettro di diffrazione di TiO_2 -GO non commerciale depositato su PVDF

4.3 Preparazione delle membrane

Per la produzione delle membrane sono stati usati due approcci, a seconda della quantità di catalizzatore disponibile: “in massa”, dove è stata elettrofilata direttamente la soluzione contenente solventi, polimero e catalizzatore; “a due step”, dove prima le membrane di solo polimero sono state prodotte tramite electrospinning e i catalizzatori sono stati depositati successivamente tramite elettrospraying.

4.3.1 Electrospinning

Tramite elettrofilatura sono state fabbricate le membrane con TiO_2 , Ag_2CO_3 , $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{CO}_3$, $\text{Ag}_2\text{CO}_3\text{-GO}$, $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{CO}_3\text{-GO}$. Per tutti questi sistemi sono state utilizzate le stesse condizioni, riassunte nella tabella (4.2)

Tabella 4.2 Parametri di electrospinning per le membrane

Distanza ago collettore	Voltaggio	Umidità	Portata	Diametro interno ago	Tempo
[cm]	[kV]		[ml/h]	[mm]	[h]
15	18	50-70%	2	0.7	1.5

Anche i rapporti ponderali delle soluzioni utilizzate per l'elettrofilatura sono stati mantenuti costanti per tutti i sistemi, e sono i seguenti:

- Rapporto ponderale polimero/catalizzatore: 50/50
- Rapporto ponderale polimero/solvente: 5%
- Rapporto ponderale DMF/Acetone: 60/40
- Quantità effettive: 0.8 g PVDF, 0.8 g catalizzatore, 9.6 g DMF, 6.4 g Acetone

4.3.2 Electrospraying

Tramite electrospinning sono stati depositati su membrane in PVDF fabbricate precedentemente i seguenti sistemi catalitici: TiO_2 (non commerciale), $\text{TiO}_2\text{-grafene}$, $\text{TiO}_2\text{-grafene-ossido}$. I rapporti grafene/titania e grafene ossido / titania valgono 1/10. Le condizioni operative sono riassunte in tabella (4.2):

Tabella 4.3 Parametri di electro spraying per le membrane

Distanza ago collettore	Voltaggio	Umidità	Portata	Diametro interno ago	Tempo
[cm]	[kV]		[ml/h]	[mm]	[min]
12	15	30-40%	8	0,7	14

4.4 Caratterizzazione delle membrane

Tutte le membrane prodotte sono state caratterizzate attraverso TGA (isoterma a 30°C per 15 minuti e poi rampa a 20°C/min fino a 900°C), utile a verificare la quantità di caratterizzazione sulla membrana e SEM, tramite il quale si è vista la morfologia delle fibre. Per molti sistemi è stata approfondita ulteriormente la caratterizzazione con un'analisi TEM, attraverso la quale è stata osservata nel dettaglio la disposizione del catalizzatore sulle nanofibre delle membrane.

4.4.1 Membrane a base PVDF-Ag₂CO₃ con approccio a singolo step

Viene trattata la caratterizzazione delle membrane in PVDF con carbonato d'argento fabbricate in soluzione unica polimero-catalizzatore.

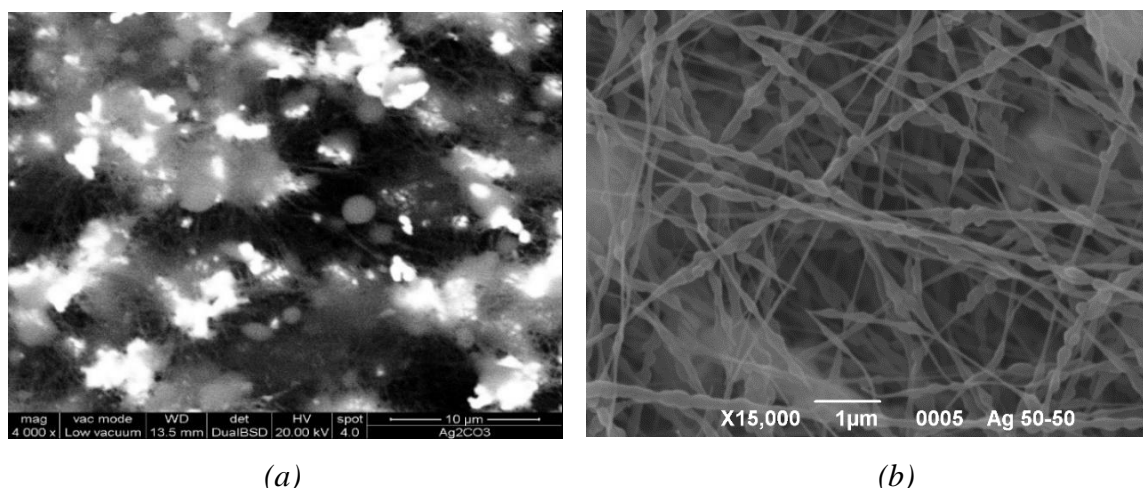


Figura 4.5 Analisi al SEM della membrana PVDF Ag₂CO₃

In figura 4.5 viene mostrata l'analisi al SEM: si notano le fibre globulari in figura 4.5 (b), caratteristiche del PVDF di cui non è stato possibile ottenere una fibra lineare senza ingrossamenti. In figura 4.5 (a), che rappresenta l'analisi degli elettroni retrodiffusi della

membrana, vengono evidenziati i globuli di carbonato d'argento (chiaro) che risulta disperso omogeneamente nella membrana.

In Figura 4.6 è riportata la curva termogravimetrica della membrana PVDF Ag₂CO₃. 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.

La curva ha un andamento costante orizzontale fino a 200°C, per poi iniziare a scendere a causa della degradazione dei gruppi carbonato appartenenti al catalizzatore. Il secondo calo della massa del campione avviene a circa 470°C quando il PVDF inizia a degradarsi: alla fine della prova rimane un residuo composto da argento.

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, a conferma di quanto visto con l'analisi degli elettroni retrodiffusi. Dai pesi residui percentuali viene calcolata la quantità di catalizzatore 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 4.4 si presentano le rispettive quantità di catalizzatore.

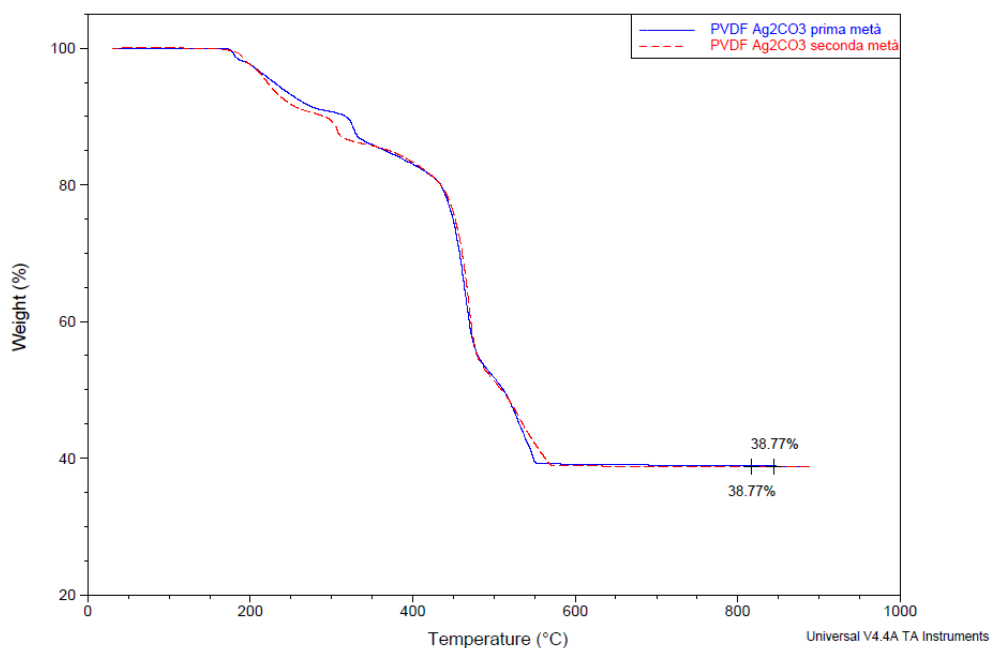


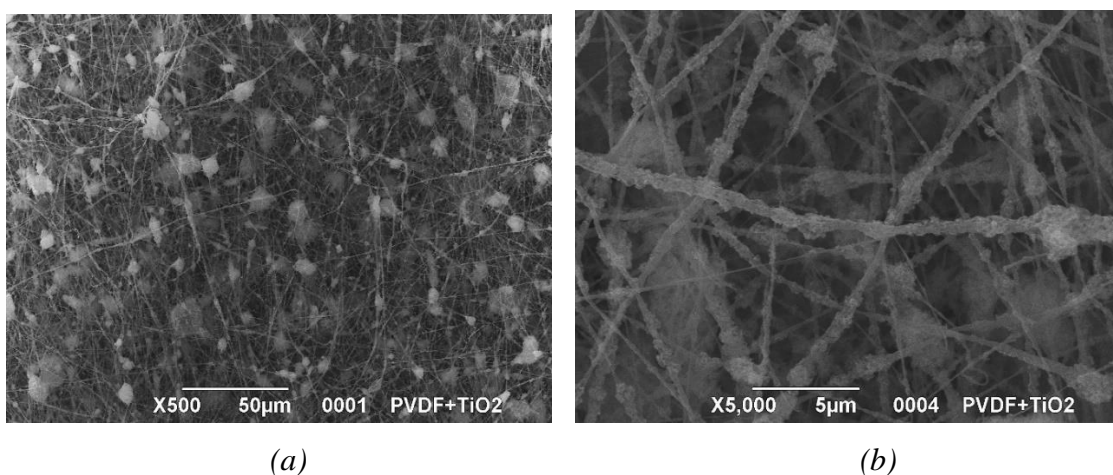
Figura 4.6 Analisi termogravimetrica della membrana PVDF Ag₂CO₃

Tabella 4.4 *Quantità di catalizzatore risultante dall'analisi termogravimetrica della membrana PVDF- Ag_2CO_3*

Tipologia di membrana	Catalizzatore su una singola membrana	Catalizzatore su un set di membrane	Catalizzatore per unità di superficie
	[mg]	[mg]	[mg/cm ²]
PVDF Ag_2CO_3	118.66	593.29	1.80

4.4.2 Membrane a base PVDF- TiO_2 secondo con a singolo step

È possibile osservare la struttura della membrana in PVDF-titania in figura 4.7

**Figura 4.7** *Analisi al SEM della membrana PVDF TiO_2*

Si nota nel particolare della fibra (Fig. 4.7 b) che la superficie è estremamente rugosa e frastagliata, segno che è stata ottenuta una buona copertura del catalizzatore. In Figura 4.7 b si notano gli agglomerati di PVDF mostrati anche in Figura 4.6 caratteristici del PVDF in queste condizioni di elettrofilatura.

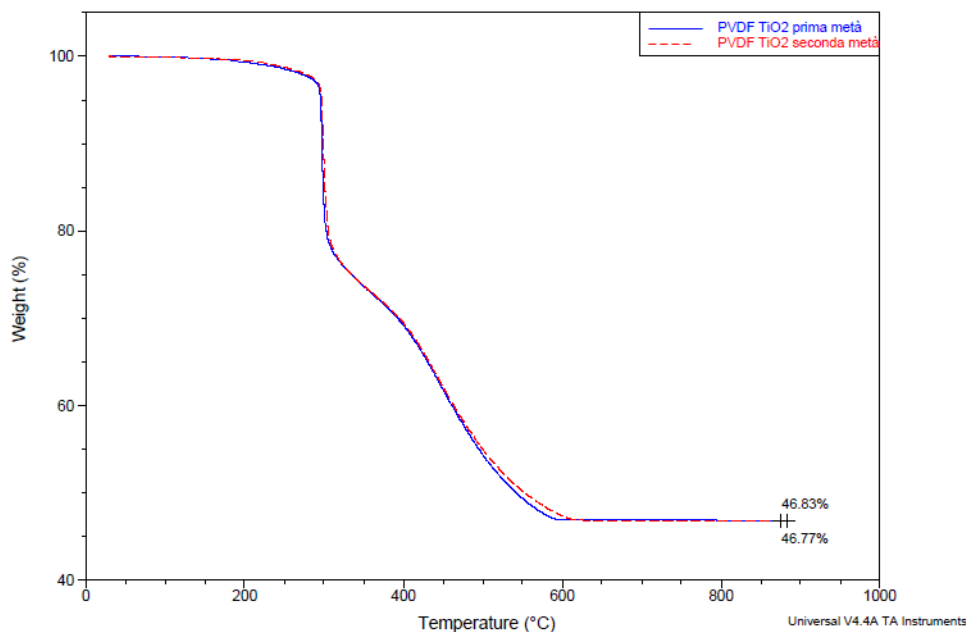


Figura 4.8 Analisi termogravimetrica della membrana PVDF TiO₂

Analogamente al caso precedente, si riporta il termogravigramma relativo alla membrana PVDF-TiO₂ (Figura 4.8) e le relative quantità calcolate di catalizzatore sono presentate in Tabella 4.5. La perdita di peso è dovuta solo alla degradazione del polimero che lasciando un residuo di biossido di titanio vicino al 50%, fornisce un riscontro sulle proporzioni dei materiali usati per la produzione della membrana.

Tabella 4.5 Quantità di catalizzatore risultante dall'analisi termogravimetrica della membrana PAN-GO-TiO₂

Tipologia di membrana	Catalizzatore su una singola membrana	Catalizzatore su un set di membrane	Catalizzatore per unità di superficie
	[mg]	[mg]	[mg/cm ²]
PVDF TiO ₂	140.65	703.25	2.13

4.4.3 Membrane a base PVDF-Ag₂CO₃-GO con approccio a singolo step

Rispetto al primo caso è stato aggiunto grafene ossido come co-catalizzatore, che però non si nota nelle immagini che mostrano le analisi al SEM, nonostante la sua presenza sia confermata dal diverso colore dei due catalizzatori (figura 4.10). Come con la membrana contenente solo carbonato d'argento, si notano nelle zone più chiare presenti in Figura 4.9 gli agglomerati di catalizzatore sparsi omogeneamente lungo la superficie della membrana.

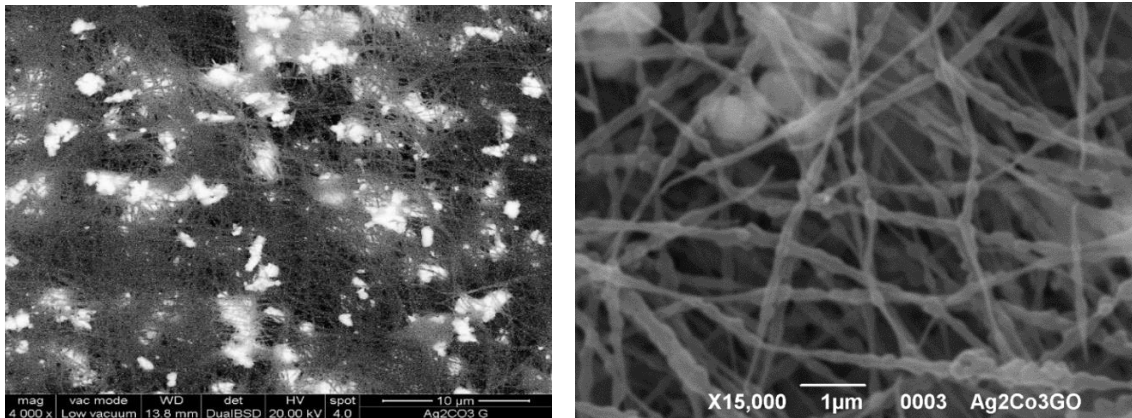


Figura 4.9 Analisi al SEM della membrana PVDF $\text{Ag}_2\text{CO}_3\text{-GO}$



Figura 4.10 Polveri di $\text{Ag}_2\text{CO}_3\text{-GO}$ e Ag_2CO_3

L'analisi al TEM in Figura 4.11 mostra la fibra in lunghezza (a), ricoperta interamente da catalizzatore il quale costituisce anche la parte interna (b) come era previsto, data l'elettrofilatura della membrana da un'unica soluzione di polimero e catalizzatore. In Figura si contraddistingue il carbonato d'argento composto da grani di colore nero.

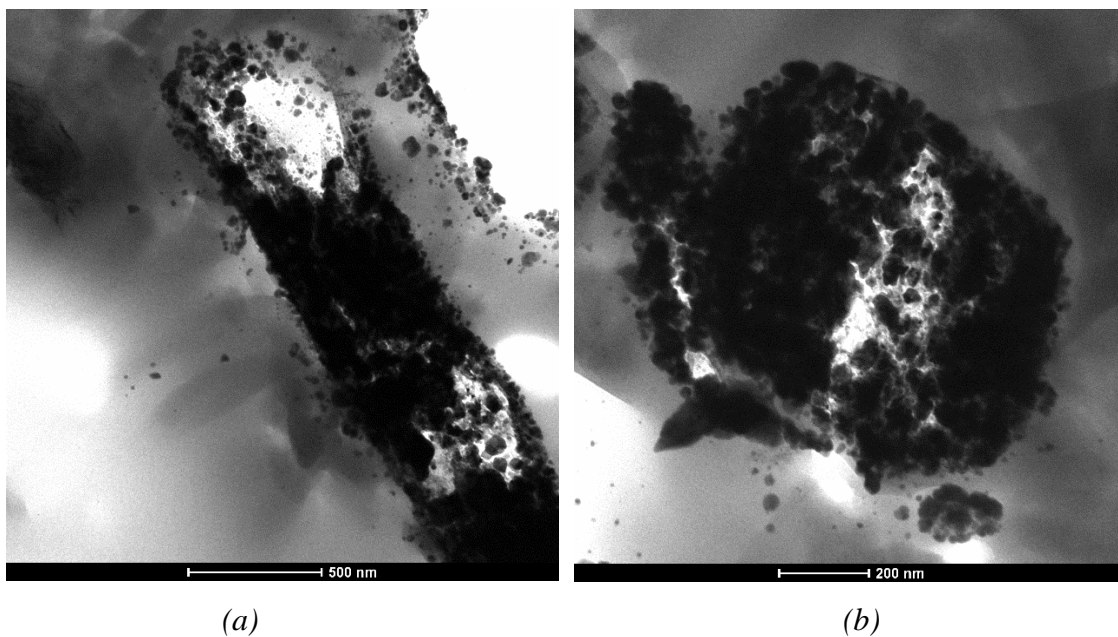


Figura 4.11 Analisi al TEM della membrana PVDF Ag_2CO_3 -GO. (a) lunghezza e (b) sezione

La TGA in Figura 4.11 mostra l'omogeneità del catalizzatore sulla membrana dato che i residui sulle due metà sono identici. Si nota anche la perdita in peso dovuta alla perdita nel campione della sua parte organica composta da grafene ossido e gruppi carbonato. In Tabella 4.6 sono mostrati i mg di catalizzatori calcolati per questo set di membrane.

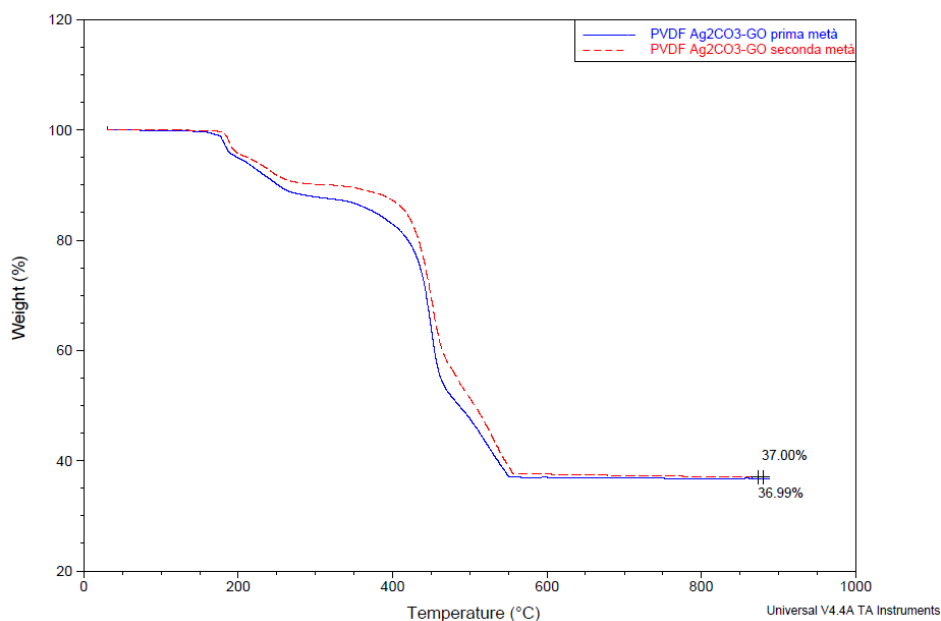


Figura 4.12 Analisi termogravimetrica della membrana PVDF Ag_2CO_3 -GO

Tabella 4.6 Quantità di catalizzatore risultante dall'analisi termogravimetrica della membrana PVDF Ag_2CO_3 -GO

Tipologia di membrana	Catalizzatore su una singola membrana	Catalizzatore su un set di membrane	Catalizzatore per unità di superficie
	[mg]	[mg]	[mg/cm ²]
PVDF Ag_2CO_3 -GO	90.32	451.62	1.37

4.4.4 Membrane a base PVDF- Ag_2CO_3 - TiO_2 con approccio a singolo step

La morfologia delle membrane contenenti biossido di titanio e carbonato d'argento è mostrata in Figura 4.12: si nota che l'argento è in minor quantità rispetto alle membrane precedenti, infatti costituisce il 30% del catalizzatore.

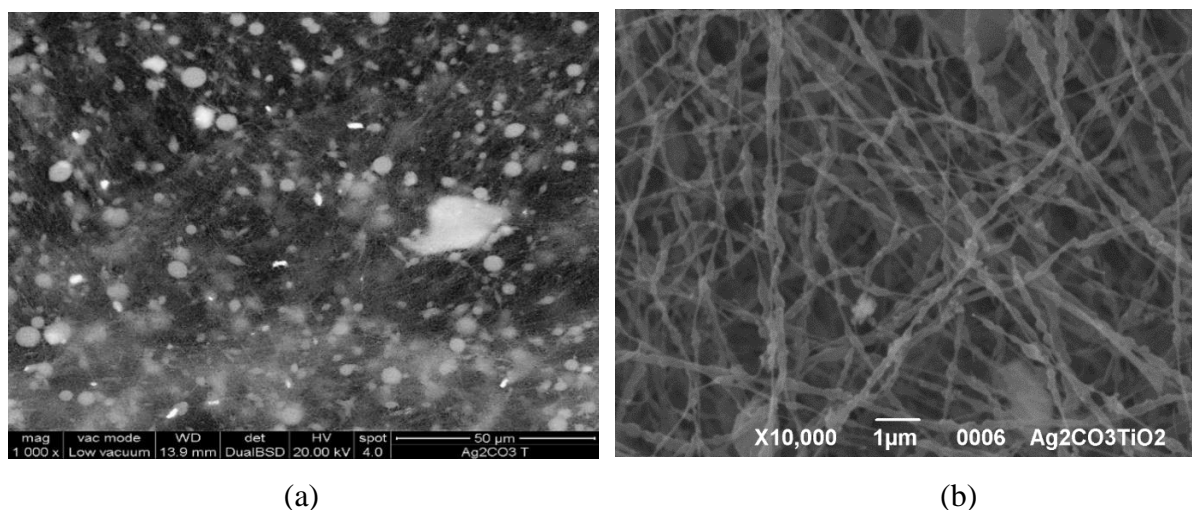


Figura 4.13 Analisi al SEM della membrana PVDF Ag_2CO_3 - TiO_2

Con l'analisi al TEM (Figura), è possibile vedere la distribuzione del catalizzatore nella fibra: è possibile distinguere i grani più grossi e scuri di carbonato d'argento da quelli più chiari e fini di biossido di titanio. Si nota una tendenza di Ag_2CO_3 a disporsi verso la superficie della fibra.

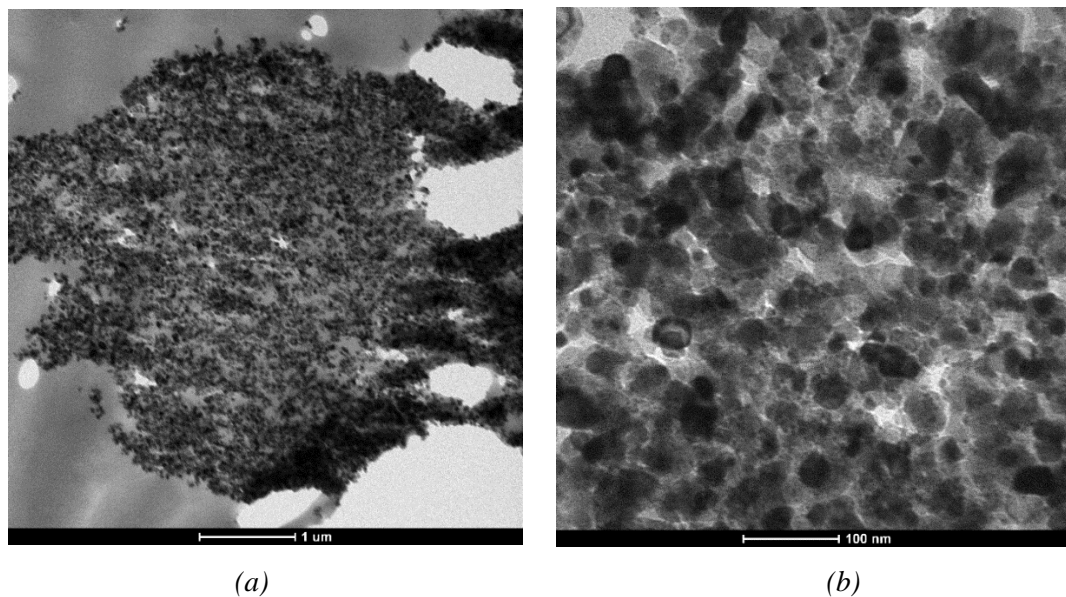


Figura 4.14 Analisi al TEM della membrana PVDF $\text{Ag}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2$

Anche su queste membrane il catalizzatore risulta disperso omogeneamente, infatti la Figura 4.13, che illustra l'analisi alla TGA, indica due residui sulle due metà della stessa membrana quasi identici. I milligrammi di catalizzatori calcolati per questo sistema sono riportati in Tabella 4.7

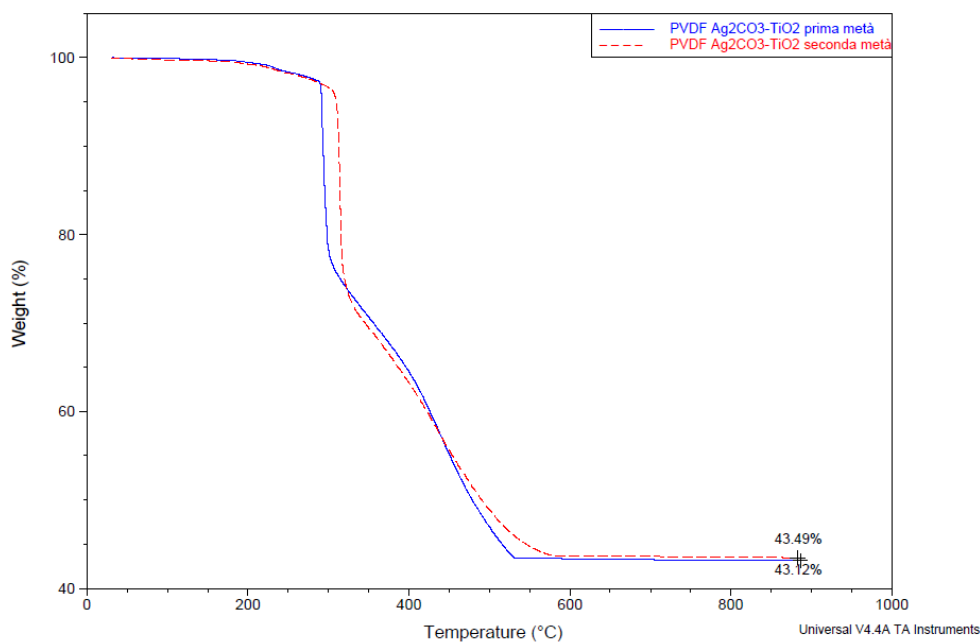


Figura 4.12 Analisi termogravimetrica della membrana PVDF $\text{Ag}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2$

Tabella 4.7 Quantità di catalizzatore risultante dall'analisi termogravimetrica della membrana PVDF $Ag_2CO_3-TiO_2$

Tipologia di membrana	Catalizzatore su una singola membrana	Catalizzatore su un set di membrane	Catalizzatore per unità di superficie
	[mg]	[mg]	[mg/cm ²]
PVDF $Ag_2CO_3-TiO_2$	128.98	624.88	1.90

4.4.5 Membrane a base PVDF- $Ag_2CO_3-TiO_2-GO$ con approccio a singolo step

La copertura di catalizzatore è mostrata in figura 4.13 dove si nota la fibra rugosa (ricoperta da TiO_2) e la disposizione degli agglomerati di carbonato d'argento che appaiono nelle zone più chiare della micrografia ottenuta dagli elettroni microdiffusi (Figura 4.13b)

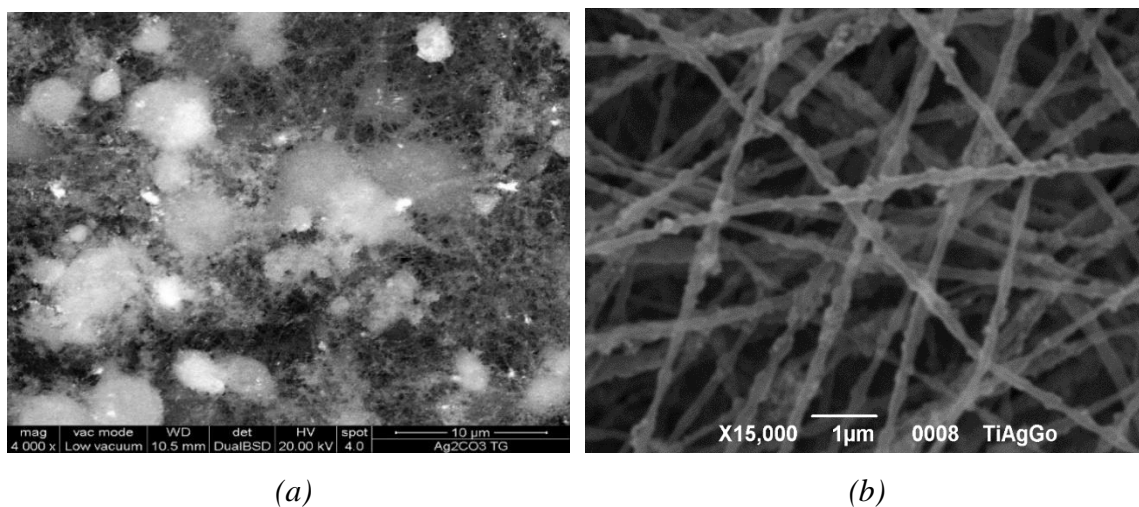


Figura 4.13 Analisi al SEM della membrana PVDF $Ag_2CO_3-TiO_2-GO$

L'analisi al TEM (Figura 4.14), come nel caso precedente, mostra la disposizione omogenea del catalizzatore all'interno della fibra con la tendenza del carbonato d'argento a stare sulla superficie di essa. È difficile individuare il grafene ossido ma si ricorda che è presente al 0.56% in peso del catalizzatore

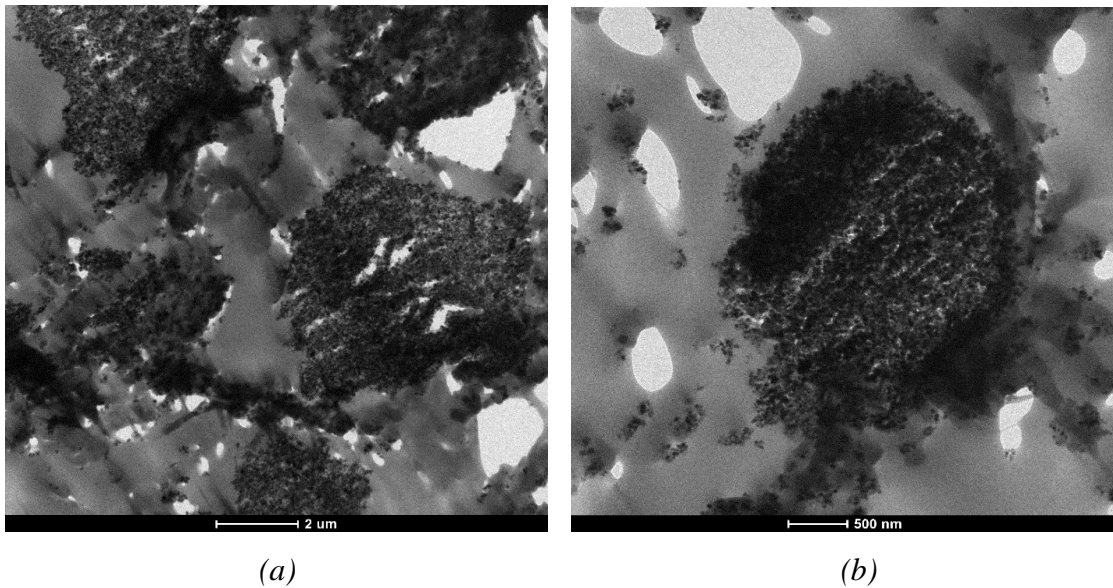


Figura 4.14 Analisi al TEM della membrana PVDF Ag_2CO_3 - TiO_2 -GO

Il termogravigramma in Figura 4.15 rappresentante la TGA su due metà della stessa membrana mostra come la disposizione del catalizzatore risulti omogeneo, le quantità sono riportate in Tabella 4.8

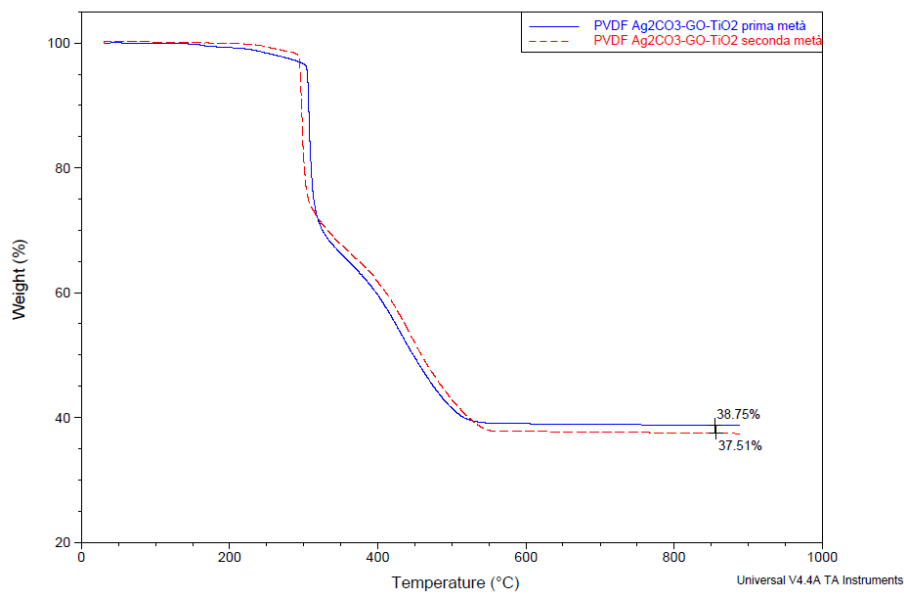


Figura 4.15 Analisi termogravimetrica della membrana PVDF Ag_2CO_3 - TiO_2 -GO

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

Tipologia di membrana	Catalizzatore su una singola membrana	Catalizzatore su un set di membrane	Catalizzatore
	[mg]	[mg]	[mg/cm ²]
PVDF Ag ₂ CO ₃ -TiO ₂ -GO	111.2	556	1.68

4.4.6 Membrane a base PVDF-TiO₂ con approccio a due step

Queste membrane sono prodotte attraverso due step: nel primo la membrana senza catalizzatore viene elettrofilata, nel secondo viene depositato il catalizzatore tramite electro spraying. Con l'analisi al SEM della membrana PVDF-TiO₂, in Figura 4.16, si nota il particolare delle fibre circondate dalla matrice di biossido di titanio; in questo caso il catalizzatore tende a creare uno strato piuttosto omogeneo sulla superficie, con la conseguente copertura del supporto fibroso.

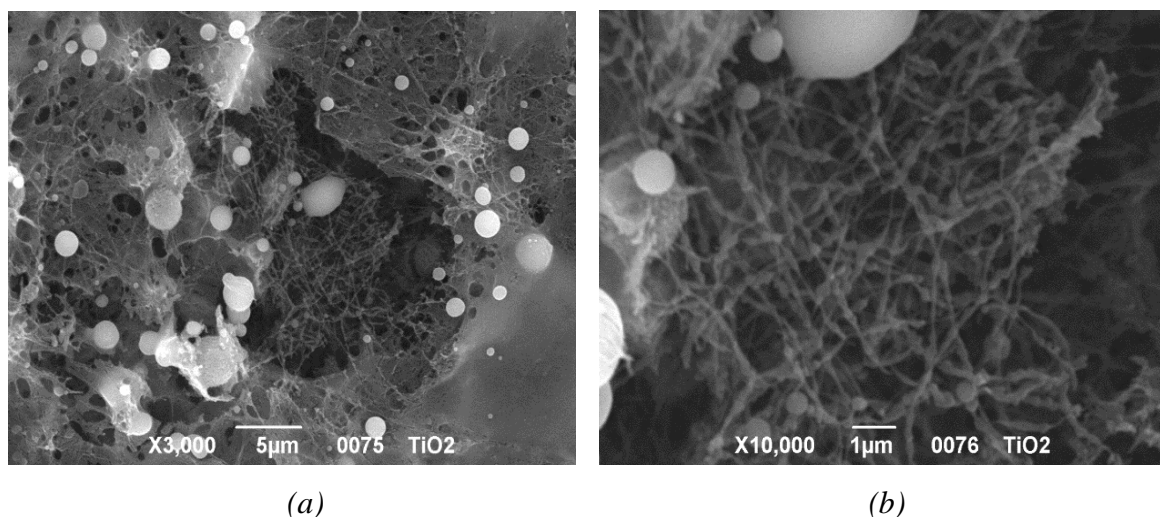


Figura 4.16 Analisi al SEM delle membrane in PVDF-TiO₂

La Figura 4.17 mostra l'analisi al TEM: la sezione della fibra, di colore più chiaro, è ricoperta da biossido di titanio, di colore nero. Il TiO₂ non commerciale ha grani più piccoli rispetto al P25, che a malapena riescono a distinguersi anche a scale nanometriche. Nell'immagine di destra è possibile individuare lo strato compatto di catalizzatore (zone più scure) visto in sezione.

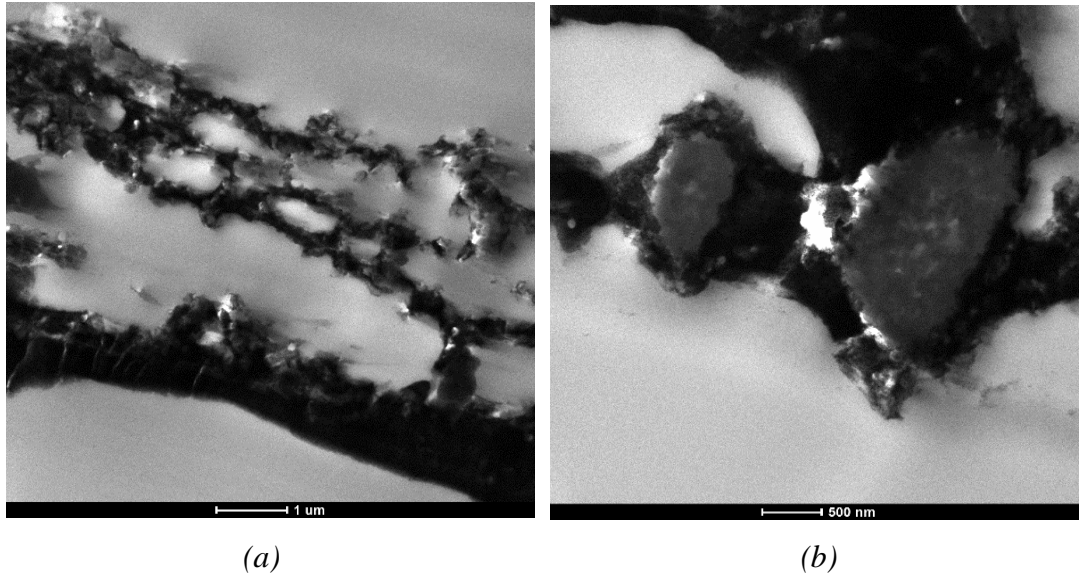


Figura 4.17 Analisi al TEM delle membrane in PVDF-TiO₂

La TGA di questa membrana mostra che la distribuzione di catalizzatore non è perfetta: infatti la tecnica dell' elettrospraying non garantisce un deposito uniforme a causa dei problemi con la direzione del getto che è difficile da puntare verso il centro o verso l'esterno. La differenza percentuale comunque risulta poco rilevante. In Tabella 4.9 vengono riportate le quantità di catalizzatore calcolate per questo set di membrane.

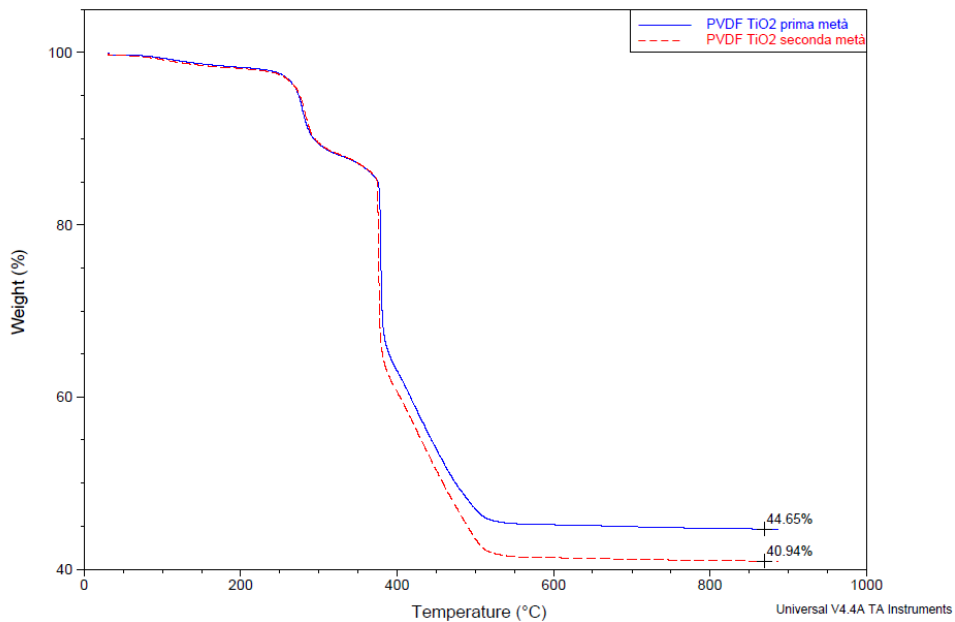


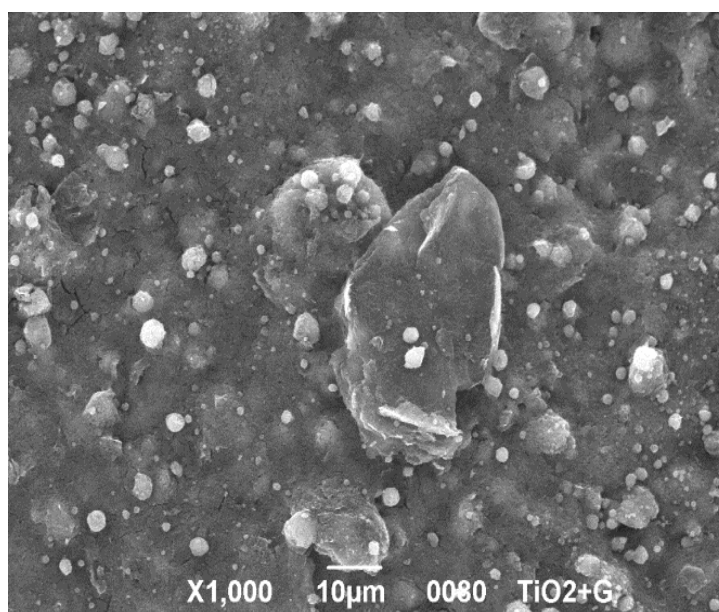
Figura 4.18 Analisi termogravimetrica delle membrane in PVDF-TiO₂

Tabella 4.9 *Quantità di catalizzatore risultante dall'analisi termogravimetrica della membrana PVDF-TiO₂*

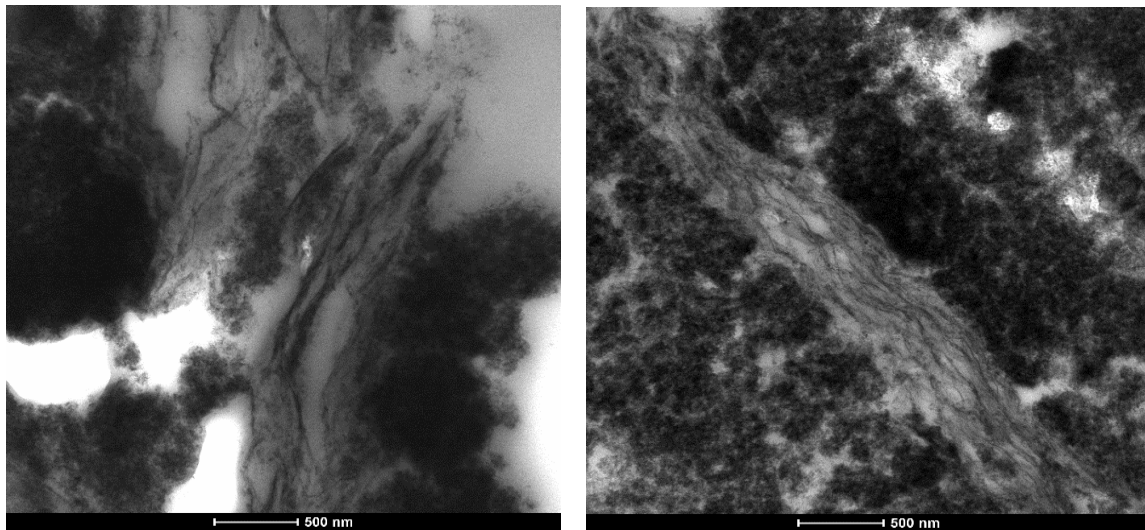
Tipologia di membrana	Catalizzatore su una singola membrana	Catalizzatore su un set di membrane	Catalizzatore per unità di superficie
	[mg]	[mg]	[mg/cm ²]
PVDF TiO ₂	92.73	463.65	1.41

4.4.7 Membrane a base PVDF-TiO₂-G con approccio a due step

In questo secondo set di membrane la copertura del catalizzatore come secondo strato sul polimero risulta più evidente. L'analisi al SEM in Figura 4.19 mostra come le fibre non siano neanche visibili perché ricoperte interamente dallo strato di catalizzatore. Si possono vedere dei grandi agglomerati che sono fogli di grafene ossido sparsi per tutto il volume di catalizzatore.

**Figura 4.19** *Analisi al SEM delle membrane in PVDF TiO₂-G*

I fogli di grafene ossido sono visibili ancora meglio nell'analisi al TEM (Figura 4.20): in alcuni casi sono a stretto contatto con il TiO₂, mentre in altri catalizzatore e cocatalizzatore sono più distanti.



(a)

(b)

Figura 4.20 Analisi al SEM delle membrane in PVDF TiO₂-G

Come nel caso precedente c'è una piccola differenza percentuale tra la quantità delle due metà della stessa membrana, ma è stata considerata non rilevante ai fini del risultato finale. La quantità media di catalizzatore su questo set di membrane è indicata in Tabella.

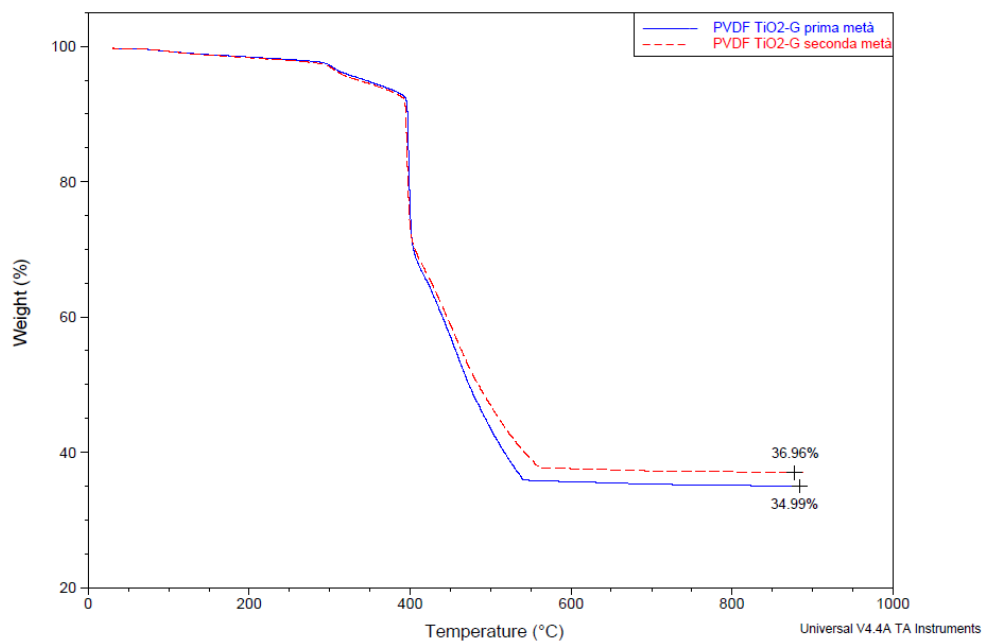


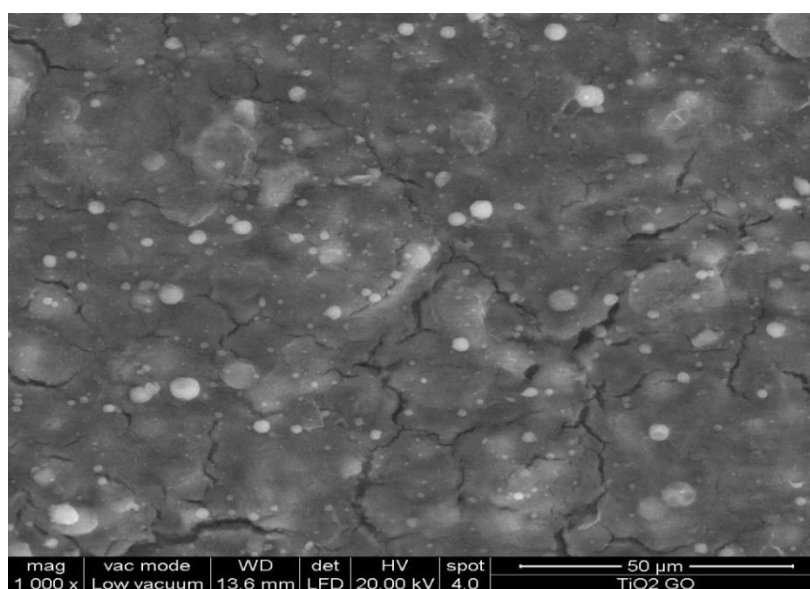
Figura 4. 21 Analisi termogravimetrica delle membrane in PVDF TiO₂-G

Tabella 4.10 *Quantità di catalizzatore risultante dall'analisi termogravimetrica della membrana PVDF-TiO₂-G*

Tipologia di membrana	Catalizzatore su una singola membrana	Catalizzatore su un set di membrane	Catalizzatore per unità di superficie
	[mg]	[mg]	[mg/cm ²]
PVDF TiO ₂ -G	122.2	611	1.85

4.4.8 Membrane a base di PVDF-TiO₂-GO con approccio a due step

Dall'analisi al SEM in Figura 4.22 si vede che, come nel caso precedente, il catalizzatore ha ricoperto la membrana tanto da non rendere visibili le fibre.

**Figura 4.22** *Analisi al SEM delle membrane in PVDF TiO₂-GO*

I due strati differenziati, polimero e catalizzatore, possono essere osservati ancora meglio con l'analisi al TEM (Figura 4.23), dove si nota distintamente lo stacco tra il biossido di titanio (zona scura) e le fibre in PVDF visibili in sezione. In Figura 4 a si distinguono anche le diverse morfologie di TiO₂ e GO: il primo si presenta in grani molti fini e compatti di colore nero, il secondo è riconoscibile per la sua struttura a fogli (trasparenti in figura). Il grafene ossido è a stretto contatto con la titania facendo intuire una buona interazione tra i due composti, anche se in Figura 4b si può vedere che alcuni fogli di GO sono staccati dal TiO₂.

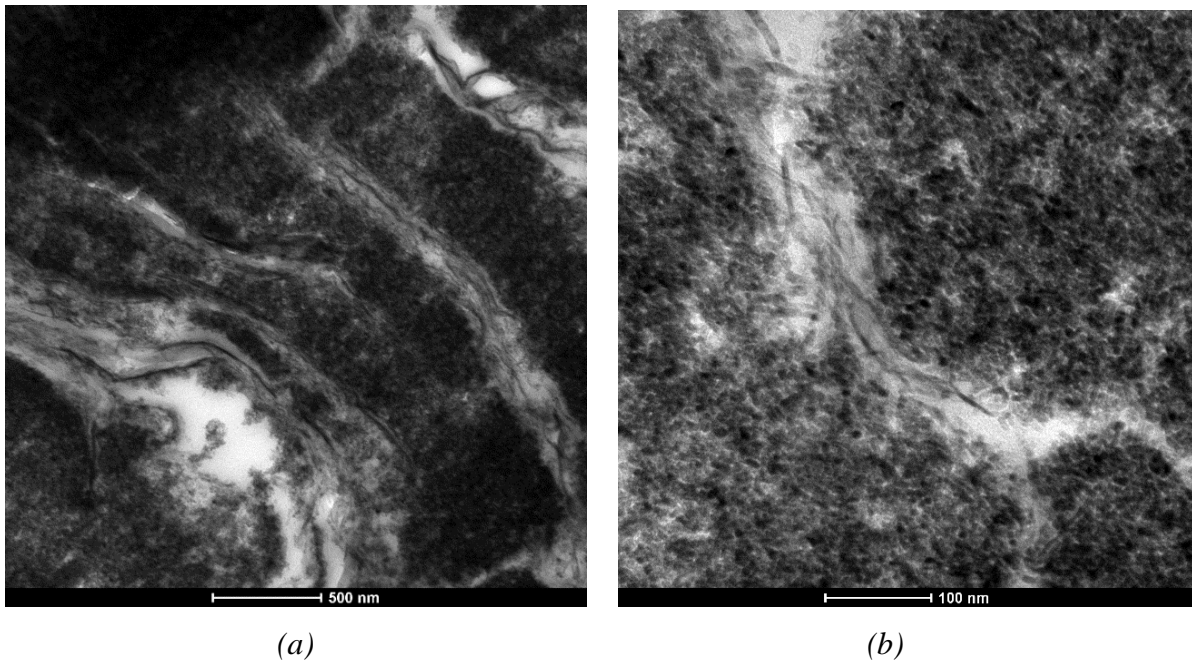


Figura 4.23 *Analisi al TEM delle membrane in PVDF TiO₂-GO*

La Figura 4.24 Mostra la TGA della membrana con le considerazioni fatte per gli altri sistemi fatti tramite elettrospraying, mentre in Tabella 4.11 sono riportati i mg di catalizzatore.

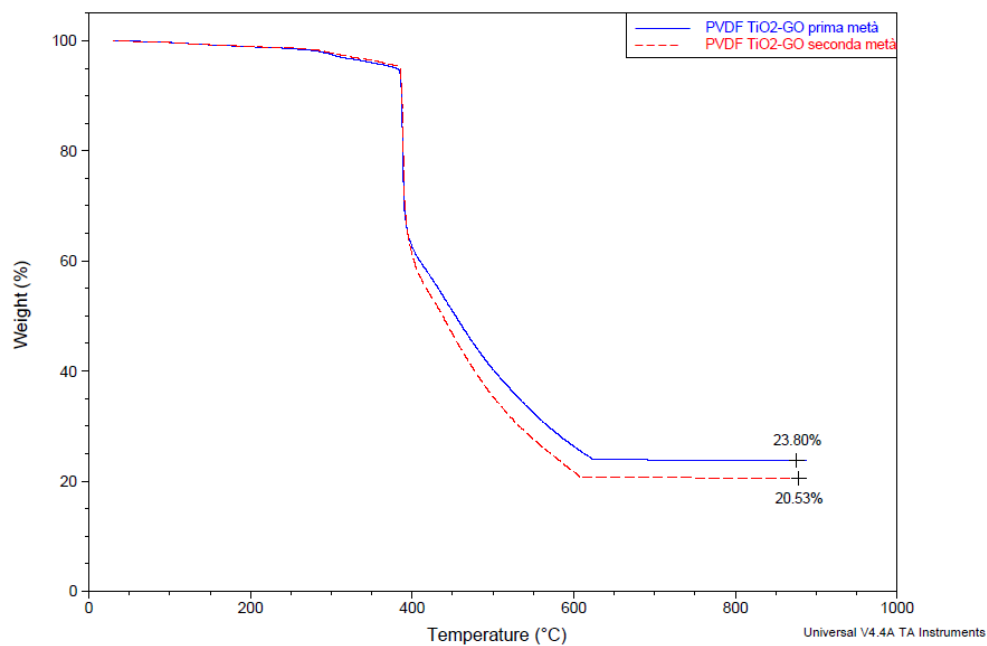


Figura 4.24 Analisi termogravimetrica delle membrane in PVDF TiO₂-GO

Tabella 4.11 Quantità di catalizzatore risultante dall'analisi termogravimetrica della membrana PVDF-TiO₂-GO

Tipologia di membrana	Catalizzatore su una singola membrana	Catalizzatore su un set di membrane	Catalizzatore per unità di superficie
	[mg]	[mg]	[mg/cm ²]
PVDF TiO ₂ GO	120.24	601.2	1.82

Capitolo 5

Degradazione foto-ossidativa di metanolo e acetaldeide

Si riportano in questo capitolo le prove sperimentali effettuate per valutare la foto-degradazione ossidativa in fase gas di metanolo e acetaldeide attraverso i sistemi catalitici descritti nel precedente capitolo. In primo luogo vengono descritti l'impianto impiegato e le metodologie per quantificare l'abbattimento dell'inquinante, in seguito vengono illustrati i risultati ottenuti dalla foto-ossidazione degli inquinanti relativi alle diverse membrane testate.

5.1 Introduzione ai test di attività fotocatalitica

Le membrane prodotte (§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 di metanolo e acetaldeide. Sono state utilizzate membrane in PVDF 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, con tempi di reazione che vanno da qualche minuto per i sistemi più veloci, a diverse ore per quelli dove la reazione procede più lentamente.

5.1.1 Reattore

Il reattore utilizzato è riportato in Figura 5.1a 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 cm³. 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 5.1b), su cui sono fissate le membrane grazie all'utilizzo di appositi anelli metallici accoppiati opportunamente e separati da una guarnizione di gomma (Figura 5.2). 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.

Per assicurare un'omogeneità di concentrazione è stato posto alla base del reattore un agitatore magnetico. La tenuta dei gas è garantita da una guarnizione interposta tra le due parti del reattore. Sono presenti tre punti da cui poter far prelievi, costituiti da una guarnizione che può essere perforata dall'ago di una siringa: un punto di prelievo è in corrispondenza della testa del reattore, uno all'altezza del fondo e uno centrale, tipicamente fra la terza e la quarta membrana (per una classica configurazione di test che prevede generalmente l'impiego di cinque membrane). Infine in ingresso ed in uscita sono presenti due rubinetti, utili per chiudere il reattore e permettere di operare in condizioni batch.

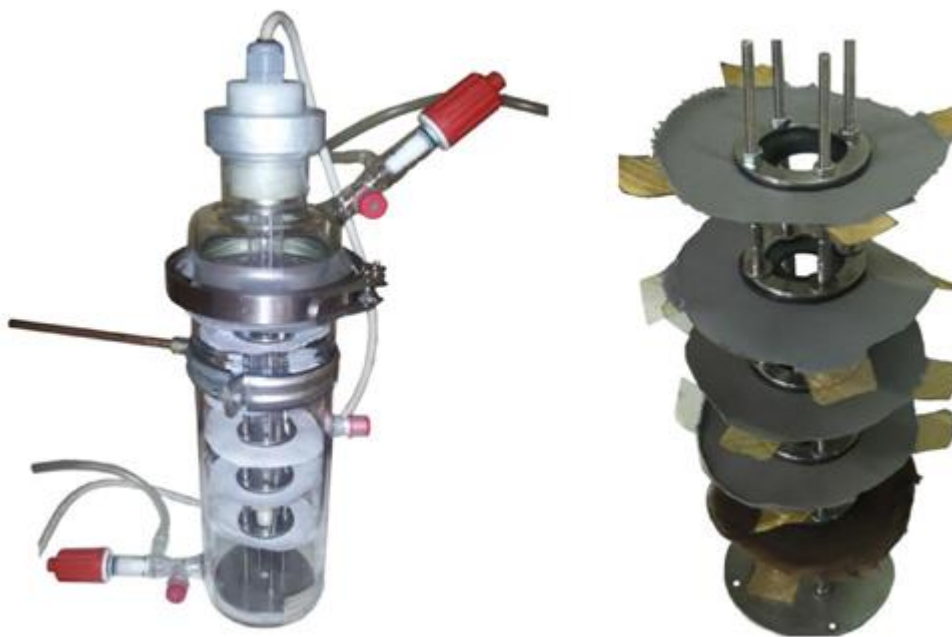


Figura 5.1 (a) Reattore utilizzato per i test e (b) particolare del castelletto con un set di membrane inserite.

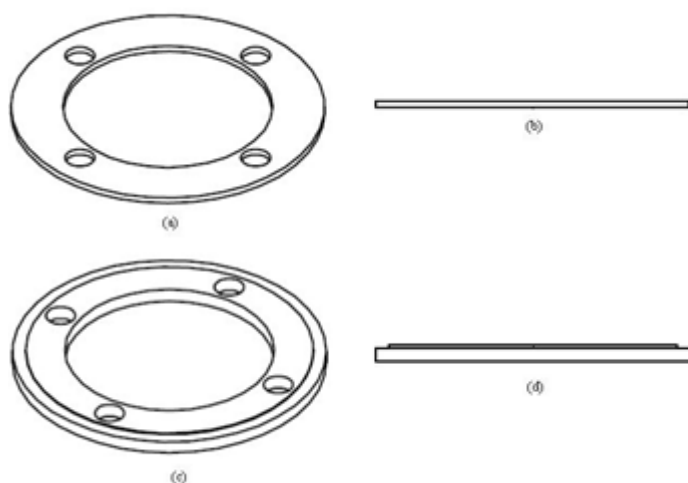


Figura 5.2 Prospetto (a) dall'alto e (b) laterale della ghiera usata per il fissaggio delle membrane; prospetto (c) dall'alto e (d) laterale della ghiera usata come supporto. Quest'ultima è costituita da uno scanso, visualizzabile nel prospetto laterale, sui sono state disposte le membrane.

Le lampade utilizzate sono due: una a che emette nell'UV e una nel visibile. La prima è l'UV-Stylo E16 prodotta dalla Light Progress, con ha una potenza di 16 W e radiazione luminosa emessa con lunghezza d'onda pari a 254 nm, rientrando quindi nello spettro degli UV-C. Per questa lampada sono state condotte misure di irradianza media in lavori precedenti; 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 .

L'altra lampada impiegata è una Sirio Tape prodotta da Sicom. È 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 5.5 La misura è puntuale su un singolo LED.

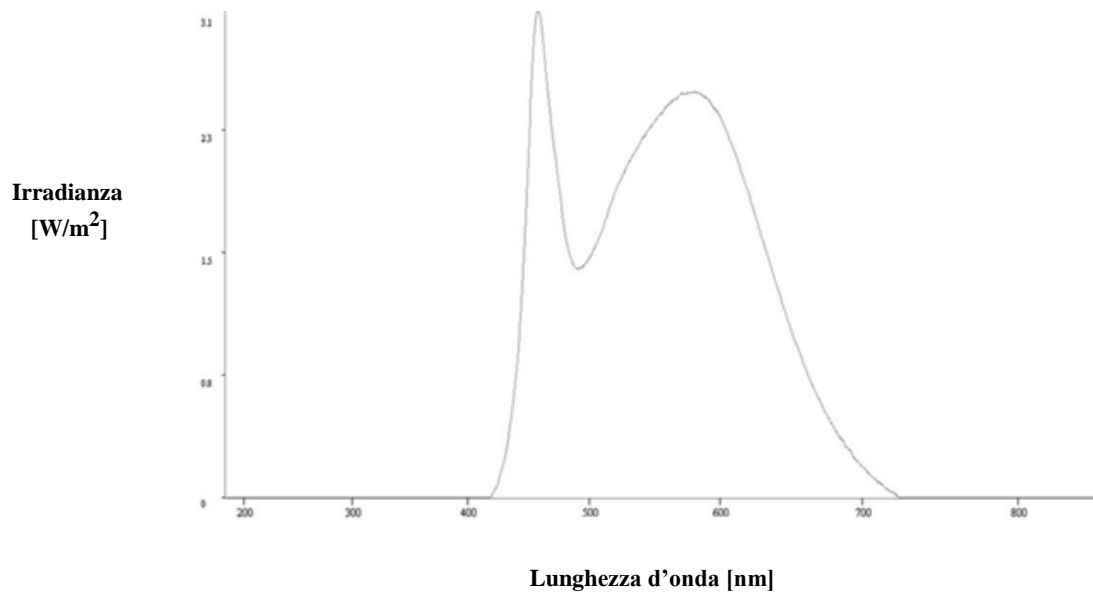


Figura 5.3 Misura dello spettro luminoso della striscia LED

Il led visibile mostra un punto di massimo del flusso luminoso ad un valore di lunghezza d'onda di 464.9 W/m². 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 Gascromatografo

I prelievi effettuati al reattore vengono analizzati con la gascromatografia. 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 18 minuti dopo di che si raggiungono i 250 °C con un incremento di 20 °C/min.

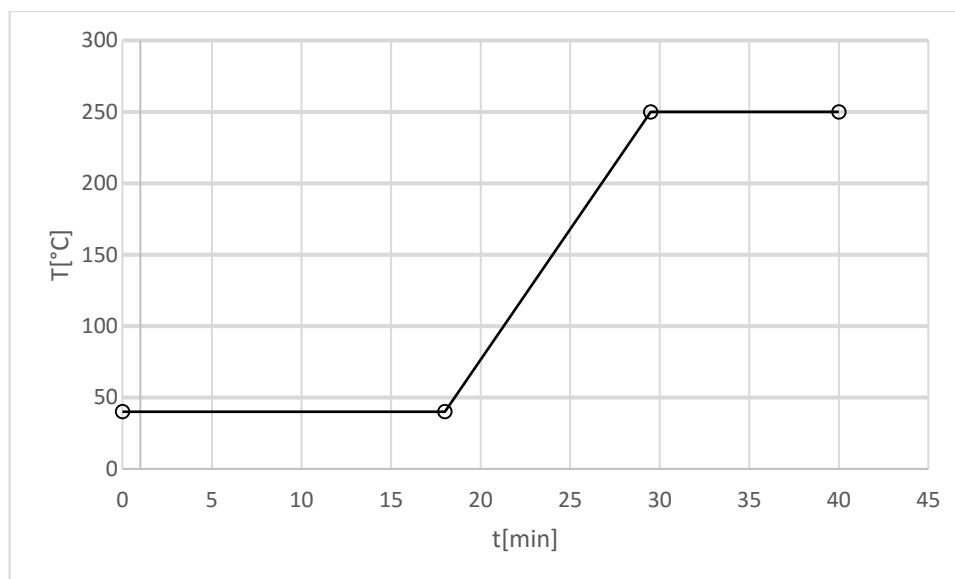


Figura 5.4 Profilo di temperatura nel tempo impostato per le analisi GC.MS

Il gascromatografo lavora con un rapporto di split pari a 1:12 (1 parte del campione immesso va in colonna, 12 vengono spurgate); ciò consente di ottenere sia una buona risoluzione dei picchi, sia un'area 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.

Per un'analisi di tipo quantitativo si è reso doveroso realizzare una retta di taratura per l'acetaldeide 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.

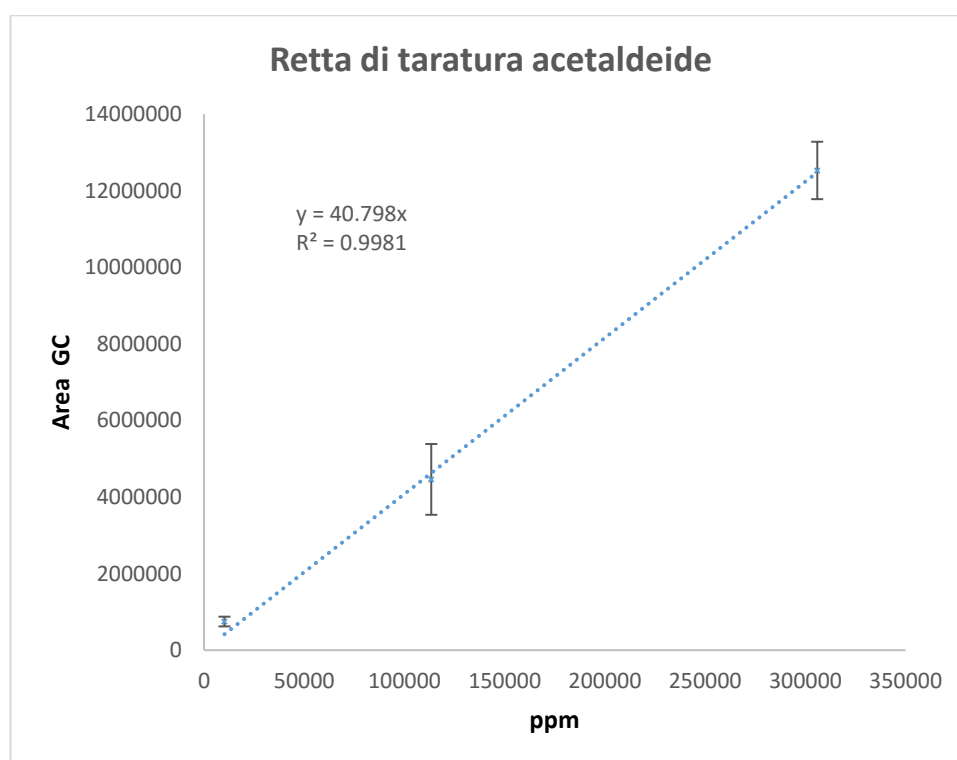


Figura 5.5 Retta di taratura per l'acetaldeide nel gascromatografo

La retta è stata costruita misurando l'area del picco relativo all'acetaldeide di tre campioni gassosi in equilibrio con il liquido puro conservati a tre temperature diverse, rispettivamente a -60°C , a -27°C ed infine a 0°C . Conoscendo la temperatura è infatti, possibile risalire alla concentrazione di acetaldeide corrispondente all'equilibrio di fase e associare a quest'ultima il valore dell'area del picco ricavato dall'analisi al GC. Le frazioni in fase gas di acetaldeide all'equilibrio vengono calcolate tramite l'equazione di Raoult-Dalton:

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

in cui y_i è la frazione del composto i (in questo caso acetaldeide) in fase vapore, P è la pressione del sistema, 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 Aspen Plus®. Dato che l'acetaldeide in fase liquida è pura si assumono x_i e γ_i pari a 1; P è stata calcolata come $p_{aria} + p_{CH_3CHO}$, dove la pressione parziale dell'aria è stata calcolata secondo la legge dei gas perfetti:

$$p = \frac{n}{V} RT \quad (5.2)$$

R è la costante dei gas perfetti ($=8.314 \text{ J/molK}$) T è la temperatura e n/V è la densità molare dell'aria, stimata a temperatura ambiente secondo la legge dei gas ideali come 41.573 mol/m^3 ; dato che il contenitore dove è stata effettuata la misura è chiuso e la quantità di moli in fase liquida di aria possono essere trascurate, questo valore è stato considerato costante. La frazione molare di acetaldeide è stata quindi calcolata come:

$$y_i = \frac{P_i^{sat}}{P} \quad (5.3)$$

Per il metanolo è stata utilizzata una retta di taratura da lavori precedenti.

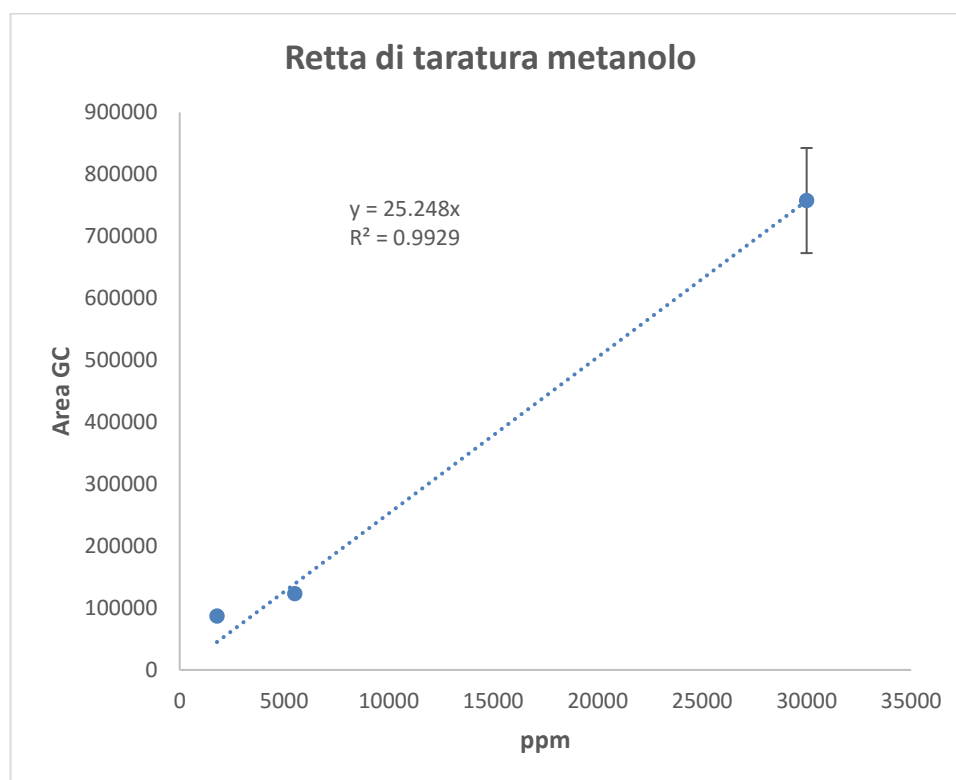


Figura 5.6 Retta di taratura per il metanolo nel gascromatografo

5.1.3 Elaborazione dati sperimentali

Vengono in seguito descritte le procedure di elaborazione dei dati. L'iniezione di inquinante nel reattore è stata effettuata dopo che è stato accertato che il reattore fosse privo di altre sostanze all'interno (per esempio da prove precedenti); la pulizia viene effettuata tramite un flusso di aria nel reattore per venti minuti e successivo controllo al gascromatografo. La concentrazione iniziale di inquinante viene stimata quando i relativi picchi al GC non variano nello spazio (testa-centro-fondo) e nel tempo (devono essere costanti le aree dei picchi a un'ora di distanza).

5.1.3.1 Determinazione della conversione

La raccolta dei dati sperimentali consiste nel monitoraggio delle aree dei picchi che escono dal GC relativi alla concentrazione di inquinante. La conversione in frazioni molare avviene tramite le rette di taratura (§5.1.2):

$$y_{CH_3CHO} = \frac{A_{CH_3CHO}}{40.798} \quad (5.4)$$

$$y_{CH_3OH} = \frac{A_{CH_3OH}}{20.24840.798} \quad (5.5)$$

Dove A_i ($\mu V \cdot \min$) è l'area del picco corrispondente alla concentrazione di inquinante.

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

$$X = \frac{y_{i,0} - y_{i,t}}{y_{i,0}} \quad (5.6)$$

in cui $y_{i,0}$ è la frazione molare di inquinante al tempo 0 (prima di accendere la lampada e far partire la reazione) e $y_{i,t}$ è la frazione molare al tempo generico t. Nei grafici dei paragrafi successivi non si usa direttamente la conversione ma viene riportato l'andamento di $1-X$ nel tempo.

5.1.3.2 Normalizzazione su 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 inquinante 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:

$$n = \frac{PV}{RT} \quad (5.7)$$

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 ($50 \text{ }^\circ\text{C}$). Si calcolano le moli iniziali e da quelle le moli reagite come:

$$n_{reag,i} = n_{i,0} - n_i \quad (5.8)$$

Dove $n_{i,0}$ rappresentano le moli iniziali e n_i le moli in un generico istante di tempo. Le moli reagite per grammo di catalizzatore si trovano quindi come:

$$\tilde{n}_{reag,i} = \frac{n_{reag,i}}{g_{cat}} \quad (5.9)$$

5.1.3.3 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: negli ultimi è stato riscontrato che l'acetaldeide reagisce con la radiazione UV: le moli reagite in questo caso sono state aggiunte ai dati sperimentali raccolti dal gacromatografo.

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. L'inquinante viene iniettato nel reattore con una siringa, con la quale viene prelevato in fase vapore da una boccetta contenente anche la fase liquida; la boccetta di metanolo viene conservata a temperatura ambiente mentre quella dell'acetaldeide, di cui la temperatura di ebollizione è 20.6°C , è tenuta in freezer. Si è cercato di mantenere la concentrazione iniziale di inquinante costante tra le varie prove prelevando sempre lo stesso volume con la siringa.

5.2.1 Membrane a base PVDF- Ag_2CO_3 con approccio a singolo step

Il set di membrane in carbonato d'argento non si è dimostrato efficace nell'abbattimento di acetaldeide. La Figura 5.7 mostra che nell'arco di 280 minuti si ottiene solo il 20% di conversione, partendo da 775 ppm.

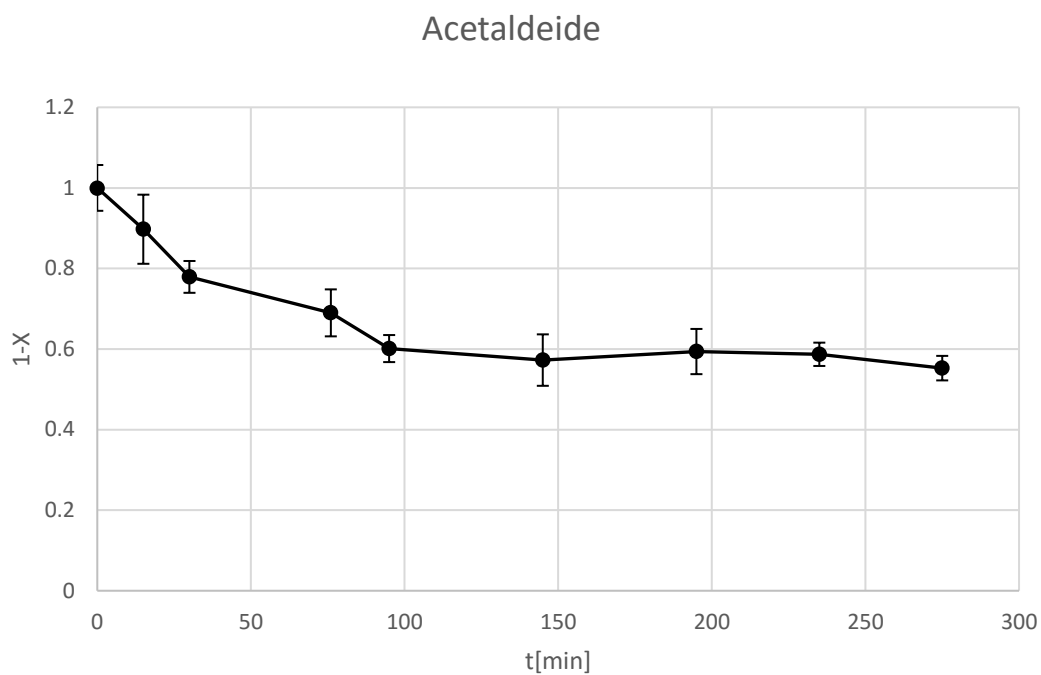


Figura 5.7 Andamento dell'abbattimento del metanolo nel tempo con il set di membrane in PVDF Ag_2CO_3 (one step)

5.2.2 Membrane a base PVDF-TiO₂ con approccio a singolo step

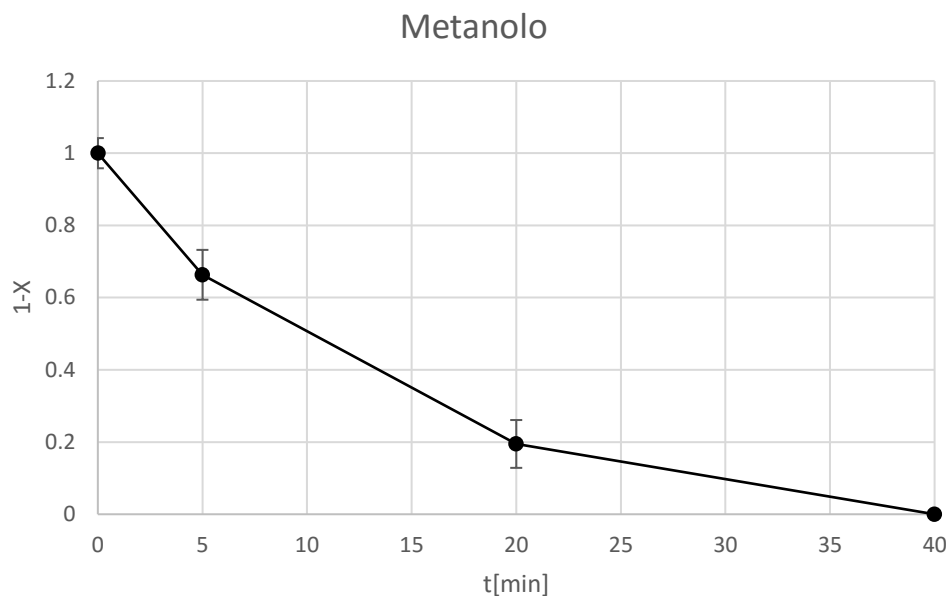


Figura 5.8 Andamento dell'abbattimento del metanolo nel tempo con il set di membrane in PVDF TiO₂ (one step)

In Figura 5.8 è riportato l'andamento dell'abbattimento del metanolo con il catalizzatore commerciale P25. La concentrazione iniziale è di 533 ppm e l'inquinante viene abbattuto completamente in 40 minuti.

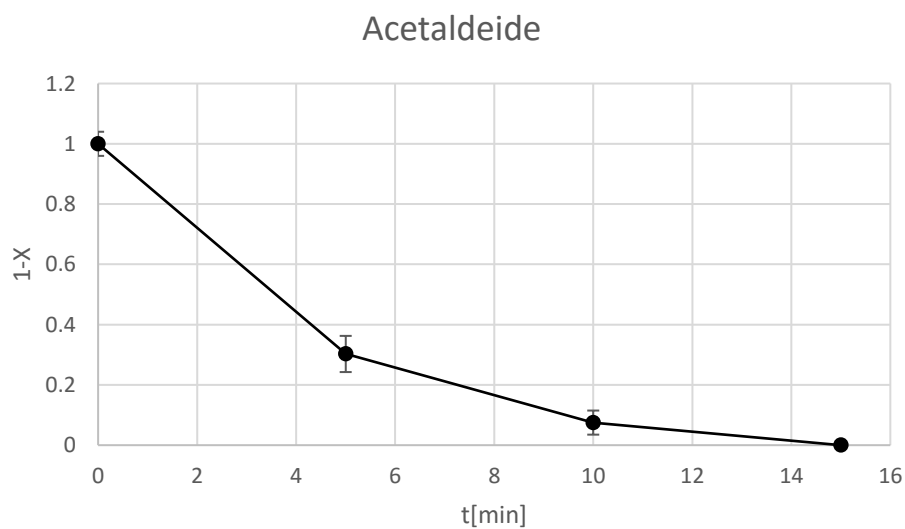


Figura 5.9 Andamento dell'abbattimento dell'acetaldeide nel tempo con il set di membrane in PVDF TiO₂ (one step)

In Figura 5.9 è riportato l'abbattimento dell'acetaldeide, che da 1337 ppm passa a 0 in 15 minuti. La frazione di acetaldeide iniziale è maggiore rispetto a quella col metanolo, ma il tempo di reazione è inferiore (15 minuti contro i 40 del metanolo), indicando che l'aldeide reagisce più velocemente.

5.2.3 Membrane a base PVDF Ag_2CO_3 -GO con approccio a singolo step

Vengono presentati i risultati con il set di membrane in PVDF Ag_2CO_3 -GO.

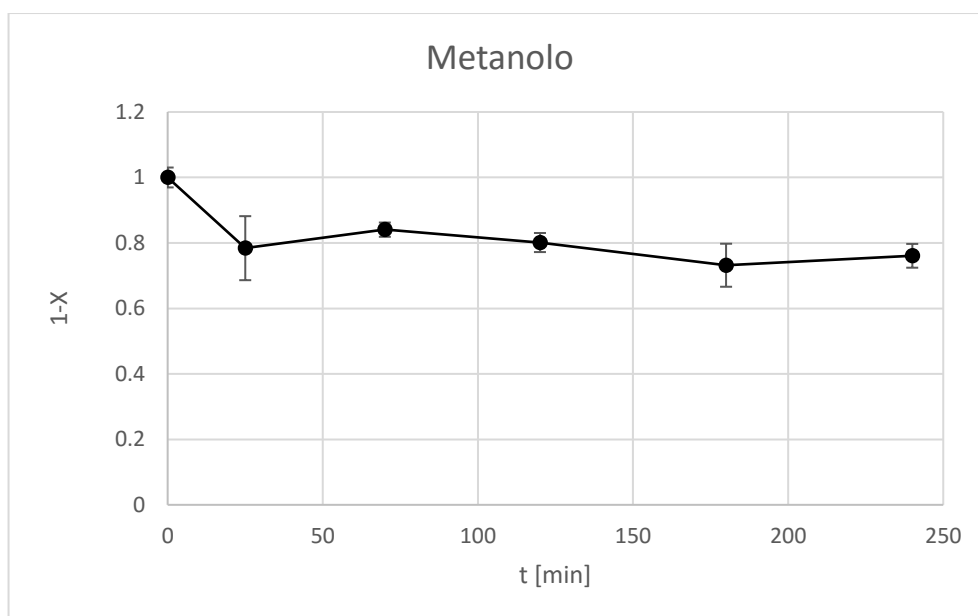


Figura 5.9 Andamento dell'abbattimento del metanolo nel tempo con il set di membrane in PVDF Ag_2CO_3 -GO (one step)

In Figura 5.9 è mostrato l'abbattimento di metanolo nell'arco di 250 minuti, partendo da una concentrazione iniziale di 1628 ppm e arrivando al 76% di conversione. È chiaro che senza la base di ossido di titanio le prestazioni dei sistemi catalitici in presenza di luce UV sono inferiori.

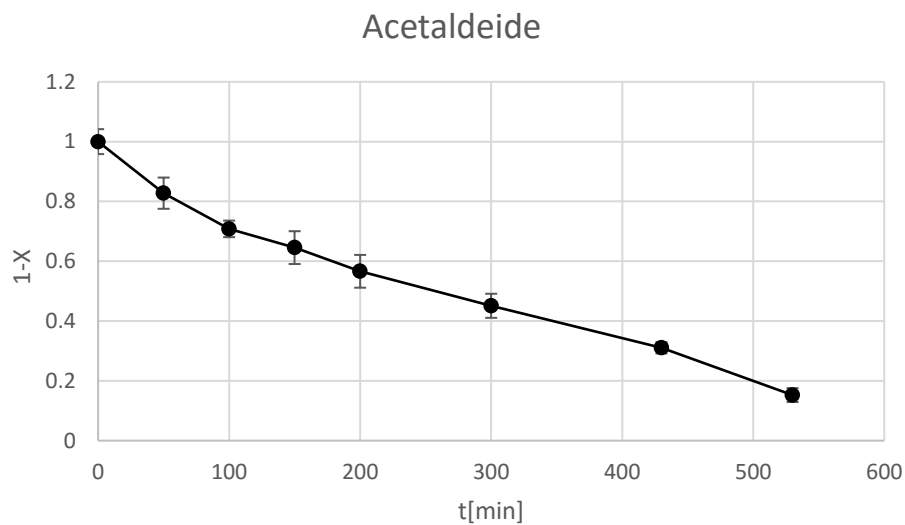


Figura 5.10 Andamento dell'abbattimento dell'acetaldeide nel tempo con il set di membrane in PVDF Ag_2CO_3 -GO (one step)

In Figura 5.10 si illustra l'abbattimento di acetaldeide nell'arco di 530 minuti partendo da una concentrazione iniziale di 1700 ppm. Anche in questo caso la reazione è molto lenta rispetto ai casi dove è presente il TiO_2 .

5.2.4 Membrane a base PVDF Ag_2CO_3 - TiO_2 con approccio a singolo step

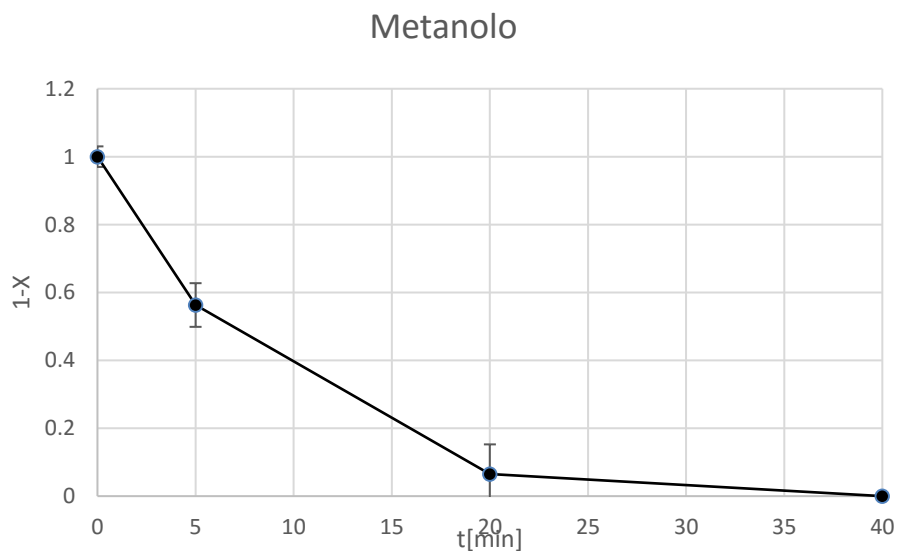


Figura 5.11 Andamento dell'abbattimento del metanolo nel tempo con il set di membrane in PVDF Ag_2CO_3 - TiO_2 (one step)

L'abbattimento del metanolo con il sistema catalitico Ag_2CO_3 - TiO_2 è indicato in Figura 5.11; la concentrazione iniziale in questo caso vale 730 ppm. Il tempo con cui l'inquinante va a zero

è lo stesso del sistema PVDF TiO₂, il confronto più approfondito tra i sistemi verrà svolta nel §5.3.

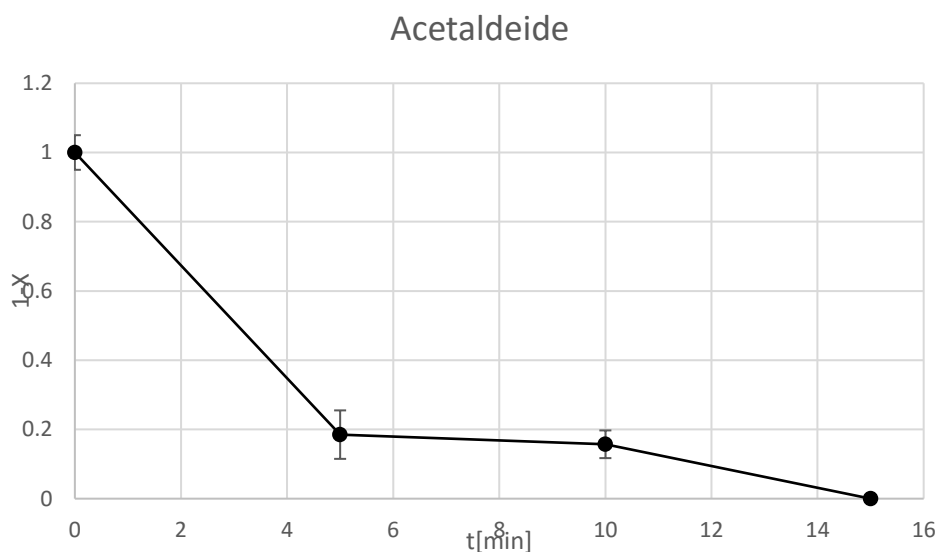


Figura 5.12 Andamento dell'abbattimento dell'acetaldeide nel tempo con il set di membrane in PVDF Ag₂CO₃-TiO₂ (one step)

Come si vede in figura 5.12 Anche il tempo per il completo abbattimento dell'acetaldeide di questo sistema è comparabile con quello della titania pura. La concentrazione di inquinante subisce un brusco calo nei primi minuti (80% di conversione nei primi 5 minuti), per poi andare a 0 in 15 minuti, partendo da 1275 ppm.

5.2.5 Membrane a base PVDF $\text{Ag}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2\text{-GO}$ con approccio a singolo step

Vengono illustrati i risultati per il set di membrane in PVDF $\text{Ag}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2\text{-GO}$.

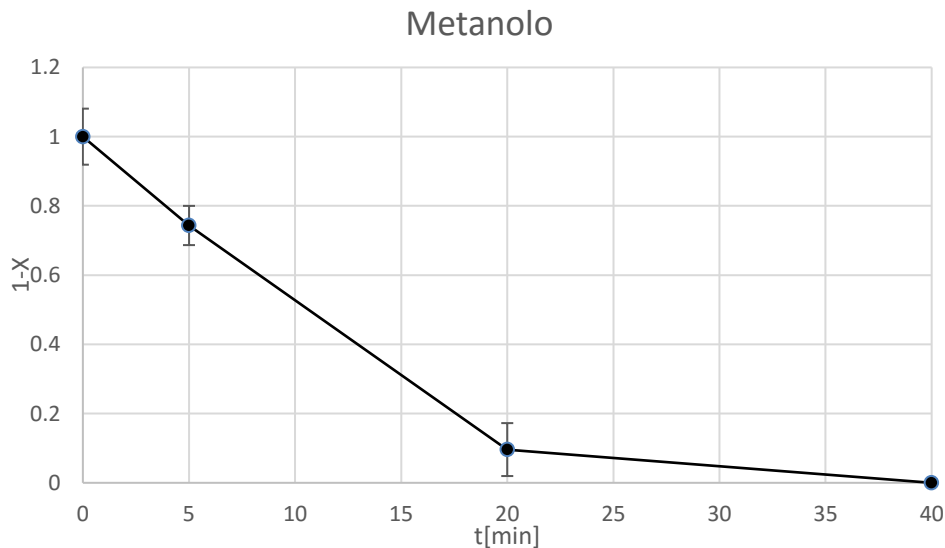


Figura 5.13 Andamento dell'abbattimento del metanolo nel tempo con il set di membrane in PVDF $\text{Ag}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2\text{-GO}$ (one step)

In Figura 5.13 viene mostrato l'abbattimento del metanolo, partendo da 629 ppm e arrivando a conversione completa in 40 min.

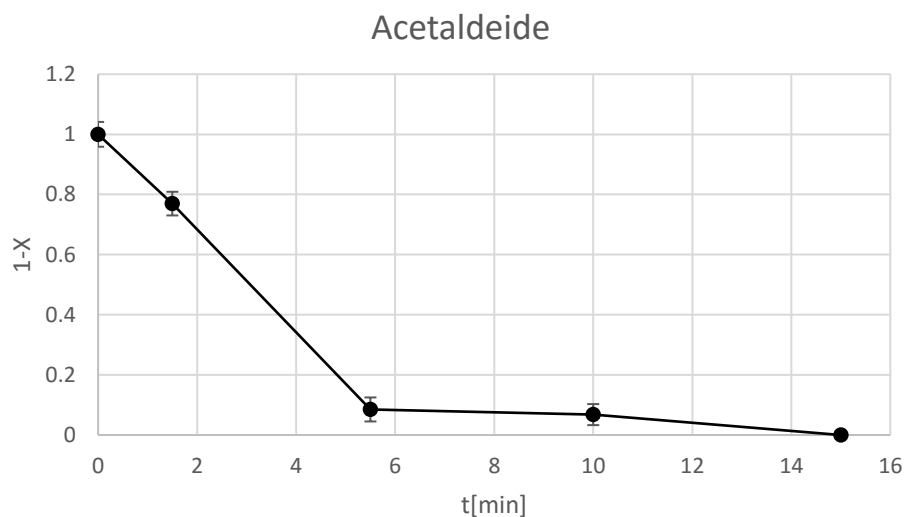


Figura 5.14 Andamento dell'abbattimento dell'acetaldeide nel tempo con il set di membrane in PVDF $\text{Ag}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2\text{-GO}$ (one step)

L'acetaldeide invece, come mostrato in Figura 5.14, viene abbattuta in 15 minuti partendo da una concentrazione iniziale di 1739 ppm, anche se la maggior parte reagisce nei primi 6 minuti (conversione del 90%).

5.2.6 Membrane a base di PVDF-TiO₂ con approccio a due step

In questo paragrafo sono riportate le performance catalitiche delle membrane prodotte mediante approccio "due step", cioè prima fabbricando il supporto a base nanofibre di PVDF, mentre in un secondo momento è stato depositato il catalizzatore tramite *electrospraying*.

In Figura 5.15 è mostrato l'abbattimento di 530 ppm di metanolo che avviene in 60 minuti, un tempo maggiore rispetto al set di membrane composte da biossido di titanio commerciale prodotte secondo approccio *one step*.

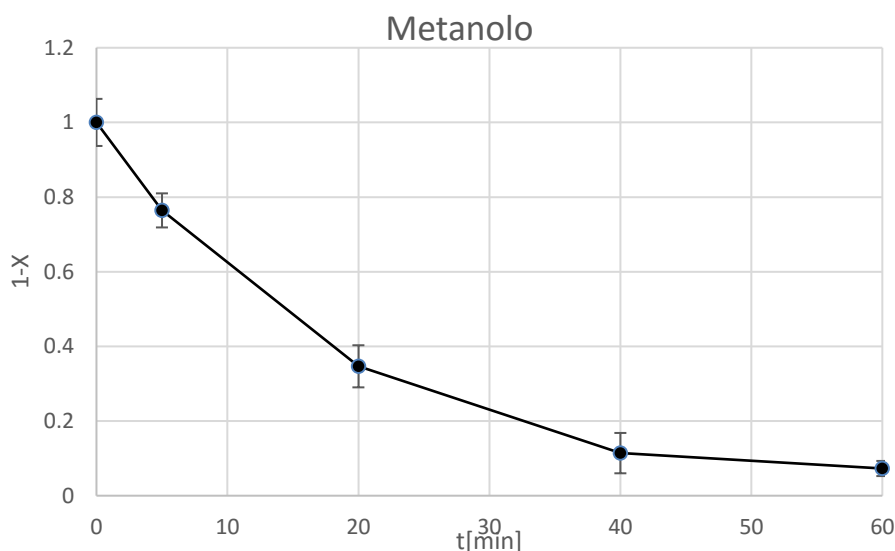


Figura 5.15 Andamento dell'abbattimento del metanolo nel tempo con il set di membrane in PVDF TiO₂ (two steps)

In Figura 5.16 è presentato l'abbattimento di 1390 ppm di acetaldeide: l'inquinante viene abbattuto completamente in 40 minuti.

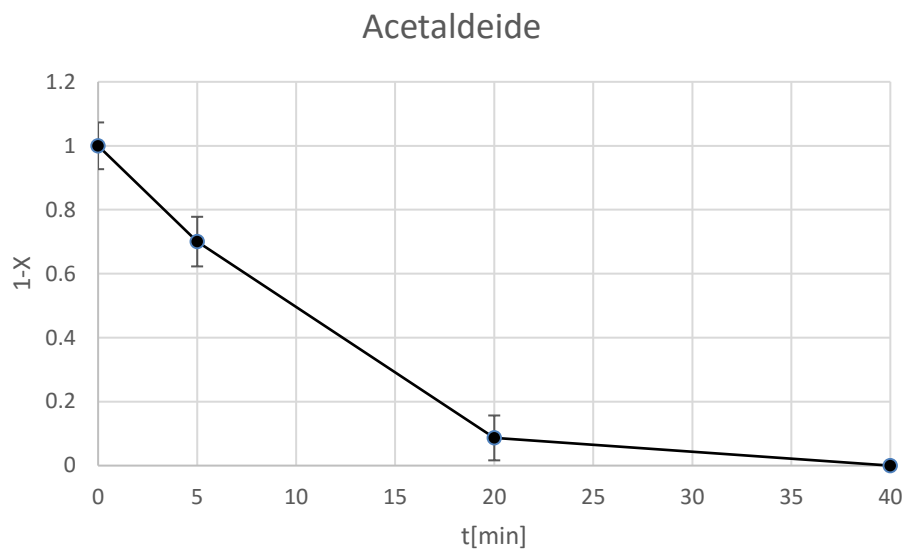


Figura 5.16 Andamento dell'abbattimento dell'acetaldeide nel tempo con il set di membrane in PVDF TiO_2 (two steps)

5.2.7 TiO_2 -G Membrane a base di PVDF- TiO_2 -G con approccio a due step

In Figura 5.17 vengono mostrate le prestazioni della membrana in PVDF con biossido di titanio e l'aggiunta di grafene; il metanolo ha una concentrazione di partenza di 577 ppm e arriva a 0 in 40 minuti.

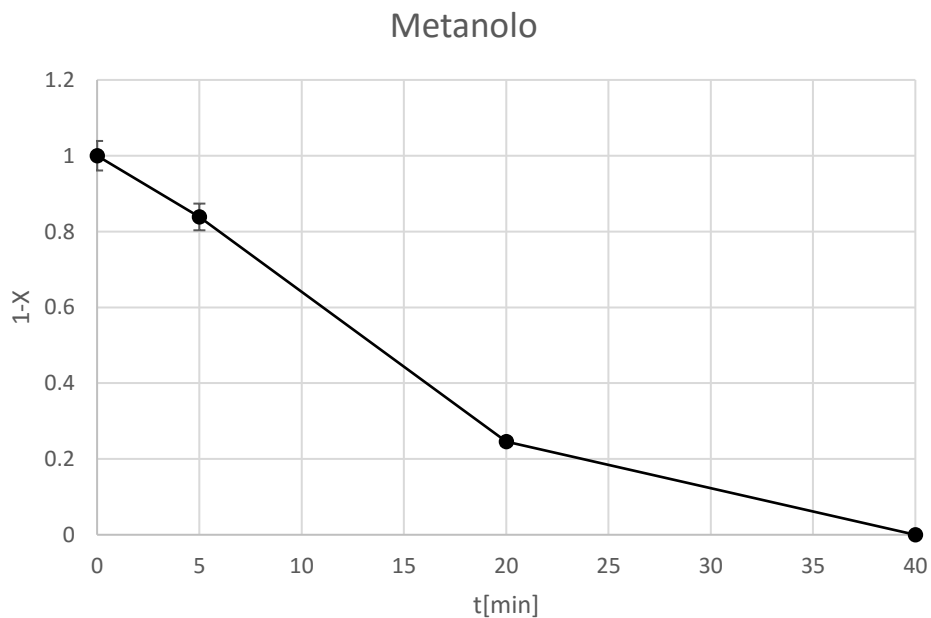


Figura 5.17 Andamento dell'abbattimento dell'acetaldeide nel tempo con il set di membrane in PVDF TiO_2 (two steps)

In Figura 5.18 viene mostrato l'abbattimento di acetaldeide: da 1260 ppm arriva a 0 in 15 minuti.

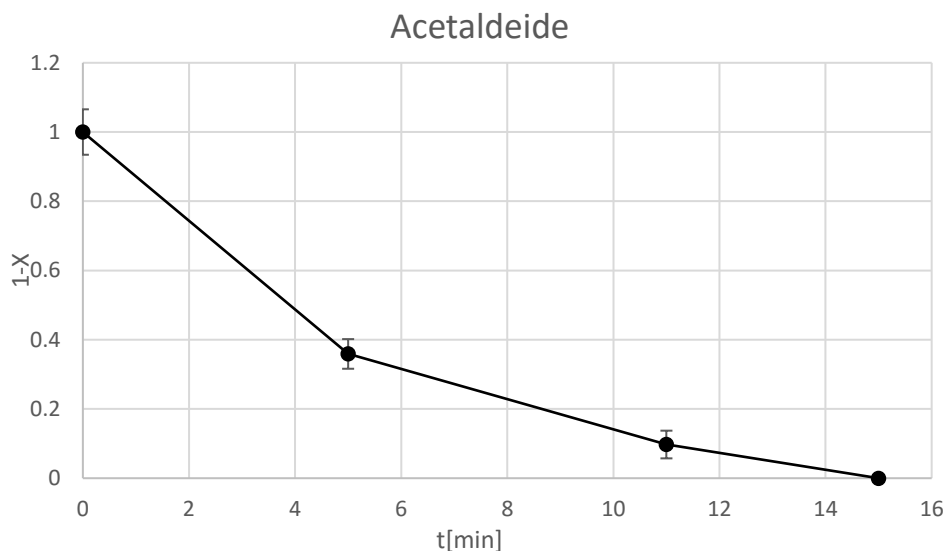


Figura 5.18 Andamento dell'abbattimento dell'acetaldeide nel tempo con il set di membrane in PVDF TiO_2 -GO (two steps)

I tempi degli abbattimenti sono confrontabili con i sistemi più performanti visti in precedenza, per un confronto più approfondito si rimanda al §5.3

5.2.8 Membrane a base di PVDF TiO_2 -GO con approccio a due step

L'ultimo sistema segue il comportamento dei precedenti fabbricati in due steps. La concentrazione iniziale di metanolo vale 659 ppm e la conversione completa viene raggiunta in 40 minuti. Già a 20 minuti viene raggiunto e superato l'80%.

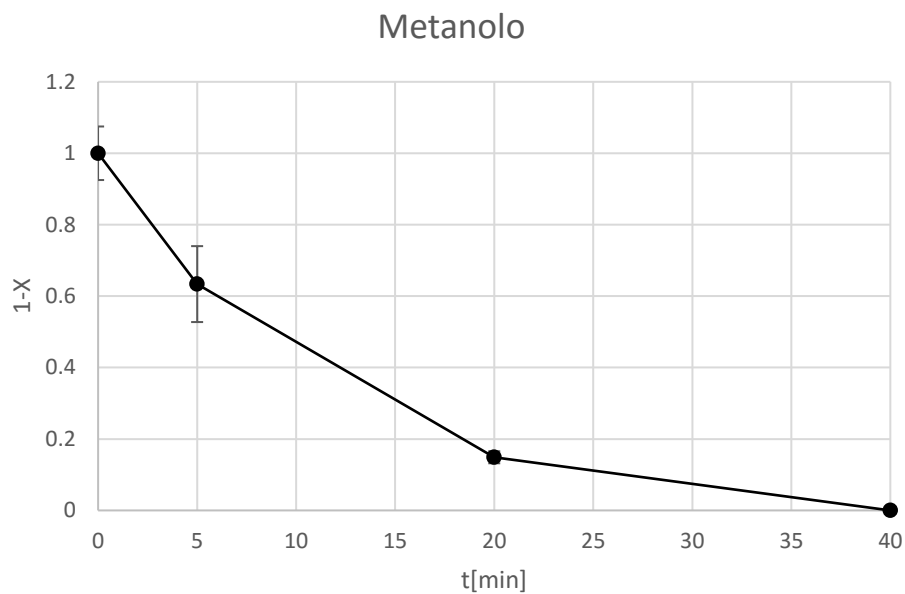


Figura 5.19 Andamento dell'abbattimento dell'acetaldeide nel tempo con il set di membrane in PVDF TiO_2 (two steps)

La conversione di 1159 ppm di acetaldeide viene raggiunta in 20 minuti, un tempo confrontabile con i casi precedenti.

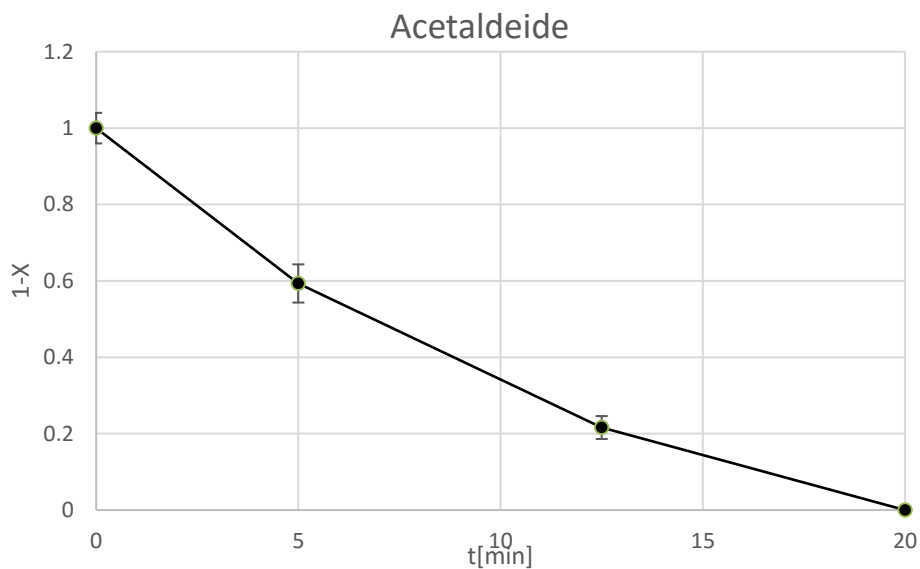


Figura 5.20 Andamento dell'abbattimento dell'acetaldeide nel tempo con il set di membrane in PVDF TiO_2 -GO (two steps)

5.3 Confronto 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.

Sono stati confrontati tra loro i sistemi catalitici prodotti da una sospensione unica composta da polimero-catalizzatore, i sistemi fabbricati tramite electrospraying e i due set di membrane composti da i due approcci differenti.

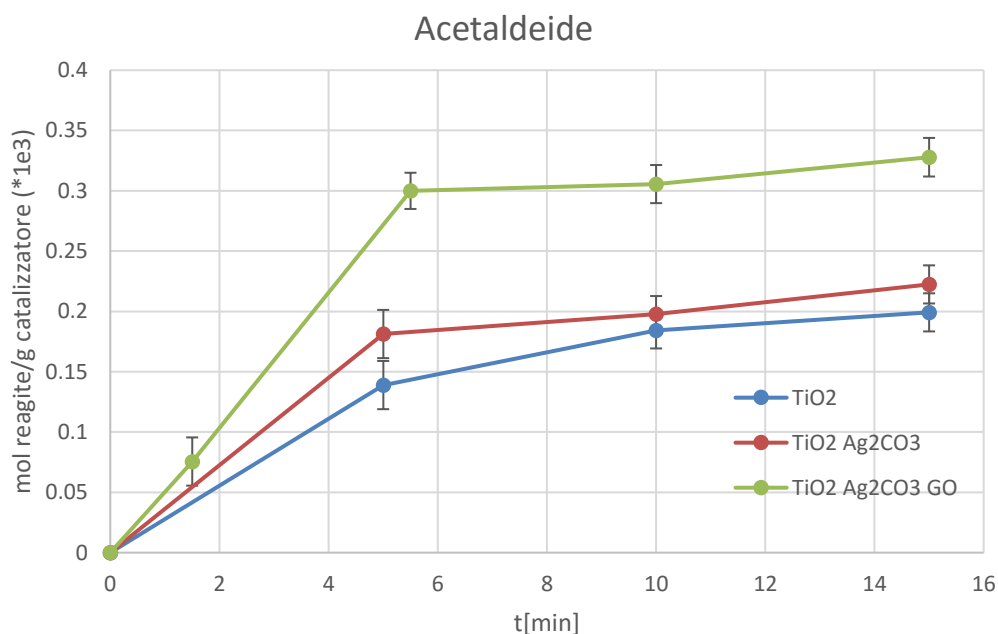


Figura 5.21 Confronto delle moli di acetaldeide reagite/grammi di catalizzatore per i set di membrane in PVDF-TiO₂, PVDF-TiO₂-Ag₂CO₃, PVDF-TiO₂-Ag₂CO₃-GO (one step)

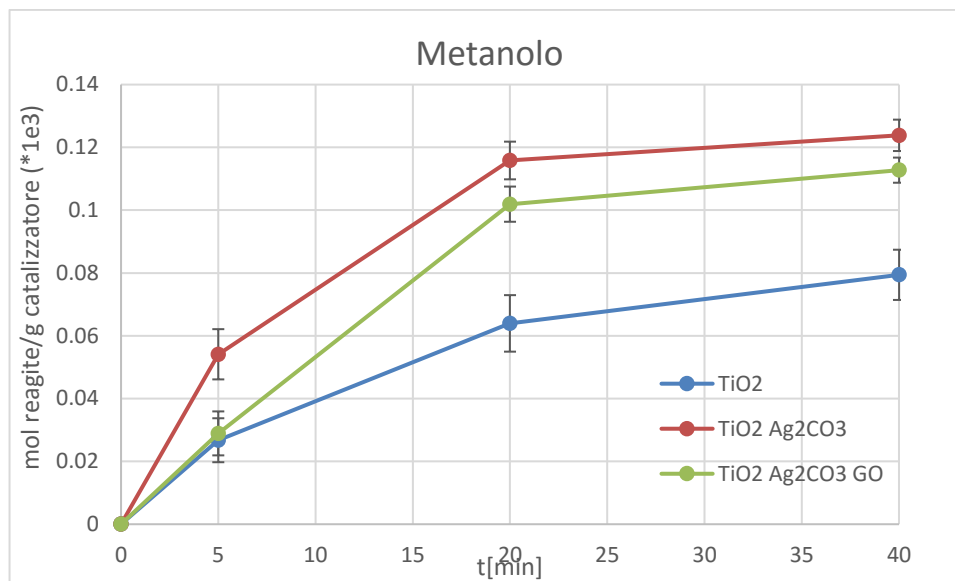


Figura 5.22 Confronto delle moli di metanolo reagite/grammi di catalizzatore per i set di membrane in PVDF-TiO₂, PVDF-TiO₂-Ag₂CO₃, PVDF-TiO₂-Ag₂CO₃, PVDF-TiO₂-Ag₂CO₃-GO (one step)

Nell'abbattimento sia di metanolo che di acetaldeide, l'aggiunta di un co-catalizzatore o un catalizzatore ausiliario al biossido di titanio è stata fonte di beneficio. In figura 5. Si osserva che con l'acetaldeide il catalizzatore più efficace in termini di moli reagite /grammi di catalizzatore è il sistema ternario, in cui alla titania vengono aggiunti grafene ossido e carbonato d'argento. La sinergia tra i catalizzatori permette così l'aumento delle moli reagite, unitamente all'elevata superficie specifica offerta dal GO, ottenendo così un miglioramento del sistema catalitico. Per spiegare ulteriormente tale sinergia, è bene ricordare che le coppie elettrone-lacuna sono generate su entrambi i catalizzatori TiO₂ e Ag₂CO₃, per effetto della radiazione UV. Tuttavia, in presenza di GO, gli elettroni fotogenerati nella banda di conduzione (CB) del TiO₂ possono facilmente trasferirsi sulla banda CB del Ag₂CO₃ ed eventualmente sul GO; lo stesso vale per le lacune che si spostano sulle bande di valenza (VB) del TiO₂ a quelle del Ag₂CO₃, consentendo quindi una ulteriore separazione di carica e quindi un rallentamento delle reazioni di terminazione dovute al riaccoppiamento elettrone-lacuna.

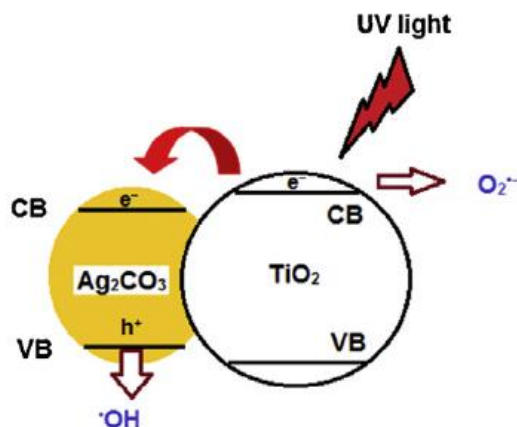


Figura 5.23 Meccanismo di trasferimento di elettroni e lacune dalle bande di TiO_2 a quelle di Ag_2CO_3

Nel caso in cui l'inquinante sia il metanolo invece risulta che il sistema più performante sia quello a base di $TiO_2-Ag_2CO_3$. Dalle immagini al TEM risulta che la presenza del grafene ossido è impercettibile nelle fibre, dove si nota invece la disposizione di carbonato d'argento lungo la sua superficie: il suo *band gap* più ridotto fa sì che con la stessa quantità di radiazione UV si generino più coppie elettrone-lacuna che aumentano quindi la quantità di specie radicaliche formate.

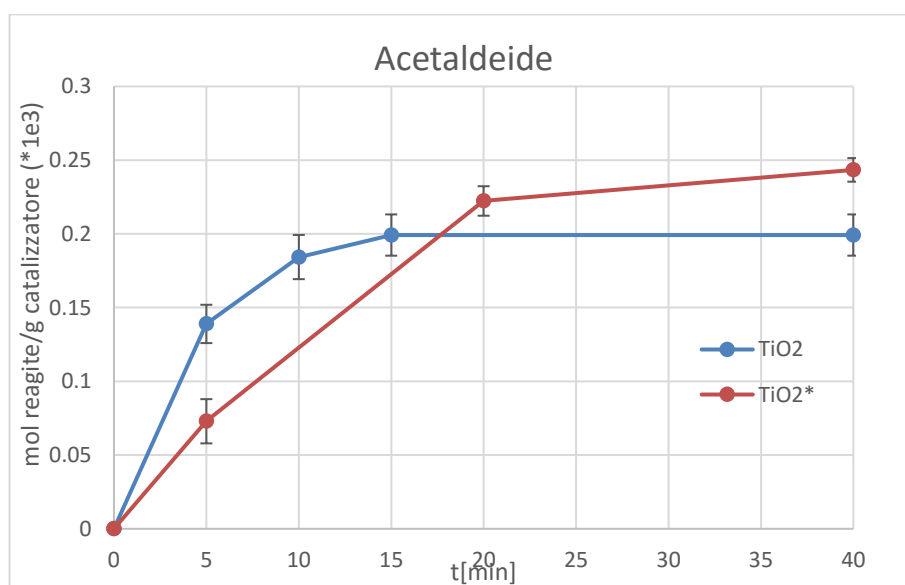


Figura 5.24 Confronto delle moli di acetaldeide reagite/grammi di catalizzatore per i set di membrane in PVDF- TiO_2 secondo i due approcci one step e two steps

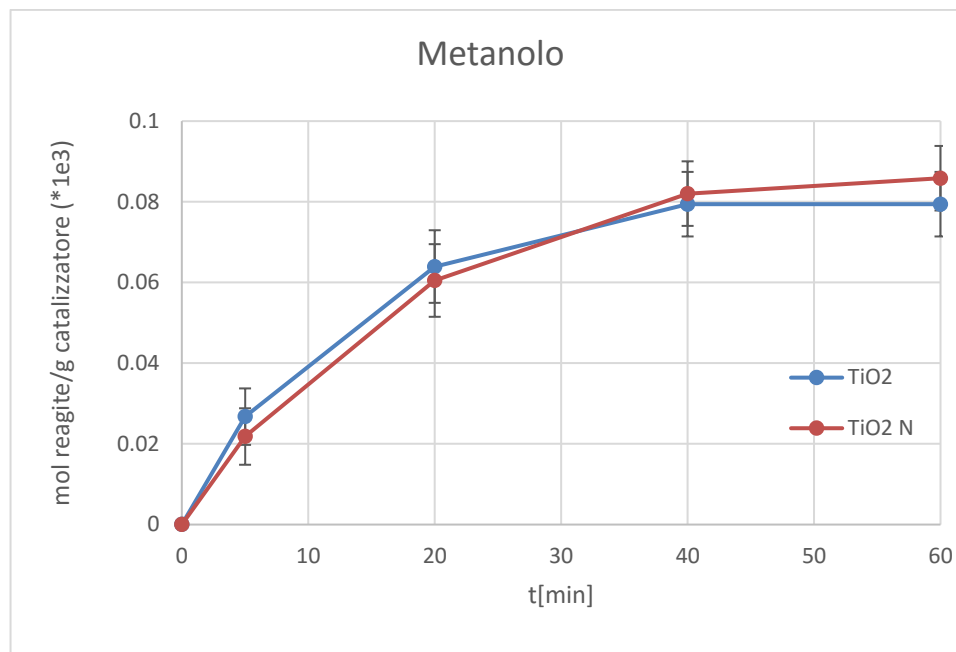


Figura 5.25 Confronto delle moli di metanolo reagite/grammi di catalizzatore per i set di membrane in PVDF-TiO₂ secondo i due approcci one step e two steps

Il comportamento dell'andamento delle moli reagite di metanolo e acetaldeide in presenza dei sistemi catalitici depositati secondo i due diversi approcci è simile: In presenza del set di membrane PVDF-P25 la reazione va più velocemente nei primi minuti ma a conversione completa, in presenza del sistema PVDF-TiO₂ non commerciale, più moli su grammo di catalizzatore. I due catalizzatori, anche se sono composti dallo stesso semiconduttore, hanno caratteristiche morfologiche diverse: il P25 è composto da anatasio – rutilo (80 – 20), mentre il TiO₂ ottenuto via sol-gel è costituito interamente da anatasio. Questa forma cristallina è la più efficiente per efficienza fotocatalitica, ma sono stati fatti degli studi (Wai Riuu Siah et. al., 2005) dove si dimostra che la sinergia tra le due forme aumenta l'efficacia della prestazione catalitica. L'altro fattore di importanza rilevante che differenzia i due catalizzatori è l'area superficiale: per il P25 vale 50 m²/g, mentre per quello non commerciale vale 120 m²/g. La maggiore area specifica del secondo si può riscontrare nelle analisi al TEM, in cui si notano i grani molto più piccoli.

Dal punto di vista delle caratteristiche intrinseche dei singoli catalizzatori, sicuramente il TiO₂ prodotto via sol-gel è caratterizzato da una superficie specifica maggiore, e tale aspetto dovrebbe favorire le migliori performance delle membrane con tale sistema. Tuttavia il tipo di approccio utilizzato fa sì che nel caso del One-step si riescano ad ottenere delle fibre estremamente porose ad elevata superficie specifica, costituite per il 70% da catalizzatore, mentre nel caso a due steps, il vantaggio legato alla presenza di un supporto fibroso viene ad

essere estremamente ridotto dalla formazione di uno strato omogeneo di catalizzatore a ricopertura delle fibre. Per riuscire a capire meglio quali fattori pesino maggiormente sull'attività fotocatalitica, sarebbe necessario produrre un ulteriore confronto con membrane a base PVDF-TiO₂ a maggiore superficie specifica prodotte via one-step.

È importante sottolineare inoltre che il confronto tra due sistemi morfologicamente diversi dal punto di vista del supporto è molto delicato. In primo luogo, in entrambi i casi non tutta la quantità di catalizzatore misurata con la TGA è effettivamente quella responsabile della reazione: nel catalizzatore preparato tramite electrospinning da una soluzione contenente sia polimero che catalizzatore, questo si posiziona naturalmente anche all'interno della membrana, non interagendo con la radiazione UV; nel caso della membrana preparata a 2 step invece, il biossido di titanio che nei primi istanti di tempo viene depositato sulla membrana può venir coperto da quello depositato alla fine del processo di elettrospraying.

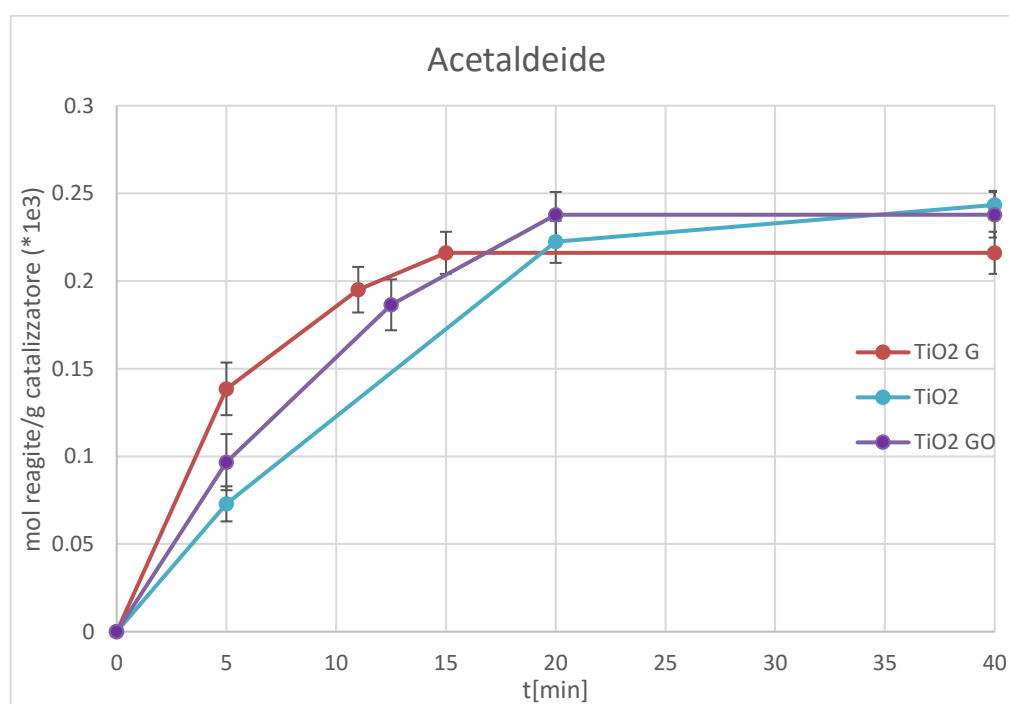


Figura 5.26 Confronto delle moli di acetaldeide reagite/grammi di catalizzatore per i set di membrane in PVDF-TiO₂, PVDF-TiO₂-G, PVDF-TiO₂-GO (two steps)

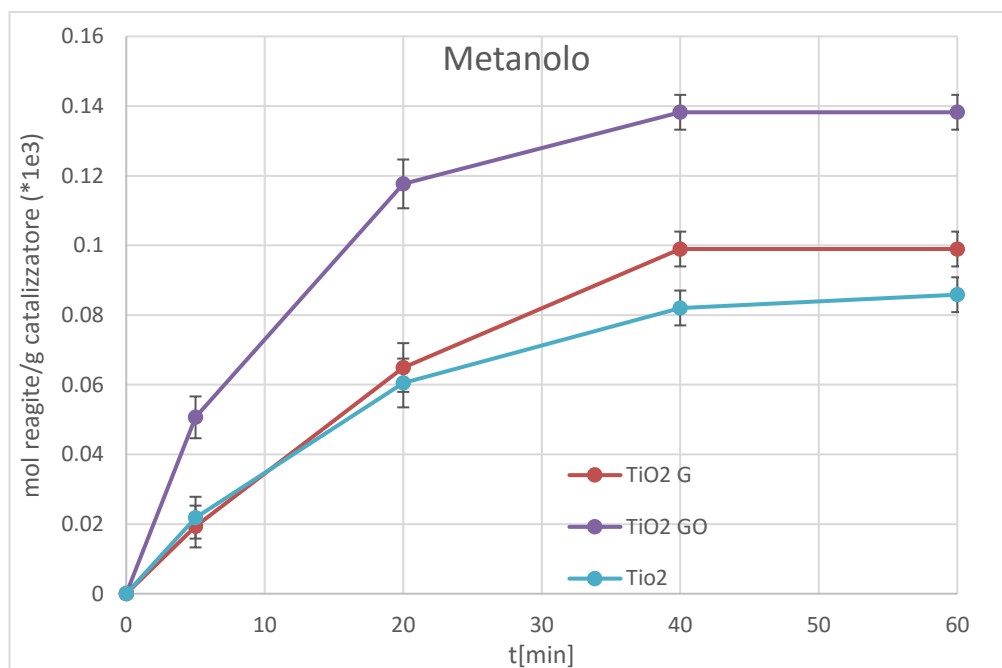


Figura 5.26 Confronto delle moli di metanolo reagite/grammi di catalizzatore per i set di membrane in PVDF-TiO₂, PVDF-TiO₂-G, PVDF-TiO₂-GO (two steps)

Il confronto tra le prestazioni dei sistemi catalitici fabbricati per electro spraying è mostrato nelle Figure 5.26-5.27. Per quanto riguarda l'acetaldeide l'andamento delle moli reagite è abbastanza simile per i tre sistemi: il valore finale è circa lo stesso, la velocità di reazione più elevata appartiene al sistema col grafene mentre la velocità inferiore è del sistema contenente solo biossido di titanio. Nella reazione del metanolo l'attività catalitica differisce di più. Il set di membrane col grafene ossido è contraddistinto da un numero nettamente superiore di moli reagite su grammo di catalizzatore: la superficie specifica ulteriore portata dal co-catalizzatore ha benefici evidenti sulla sua attività catalitica. Dal TEM poi si può notare come l'interazione tra le particelle di biossido di titanio e i foglietti di grafene ossido sia molto elevata, favorendo il trasferimento di carica degli elettroni nel processo della fotocatalisi e ritardando dunque le reazioni di terminazione.

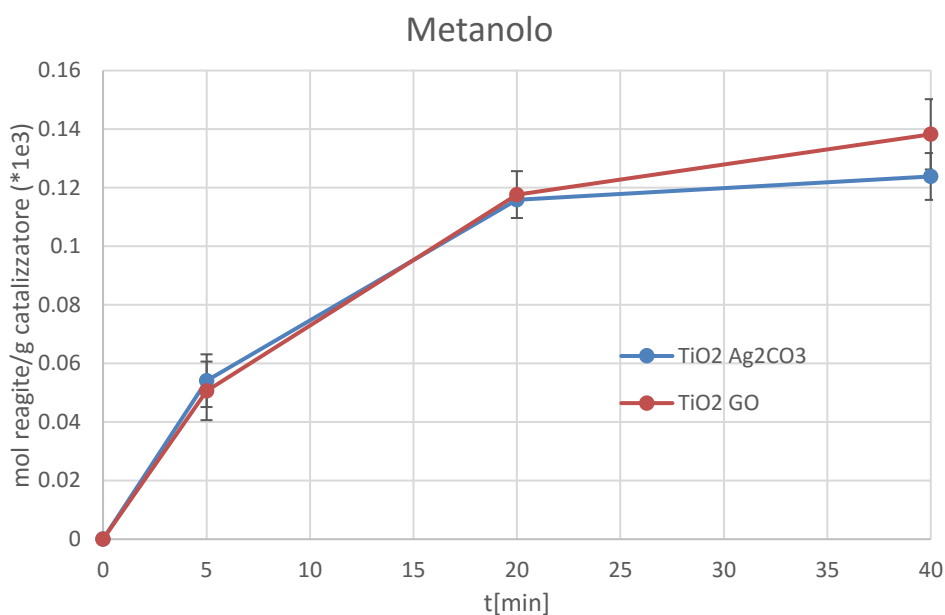


Figura 5.27 Confronto delle moli di metanolo reagite/grammi di catalizzatore per i set di membrane in PVDF-TiO₂-Ag₂CO₃ (one step), PVDF-TiO₂-GO (two steps)

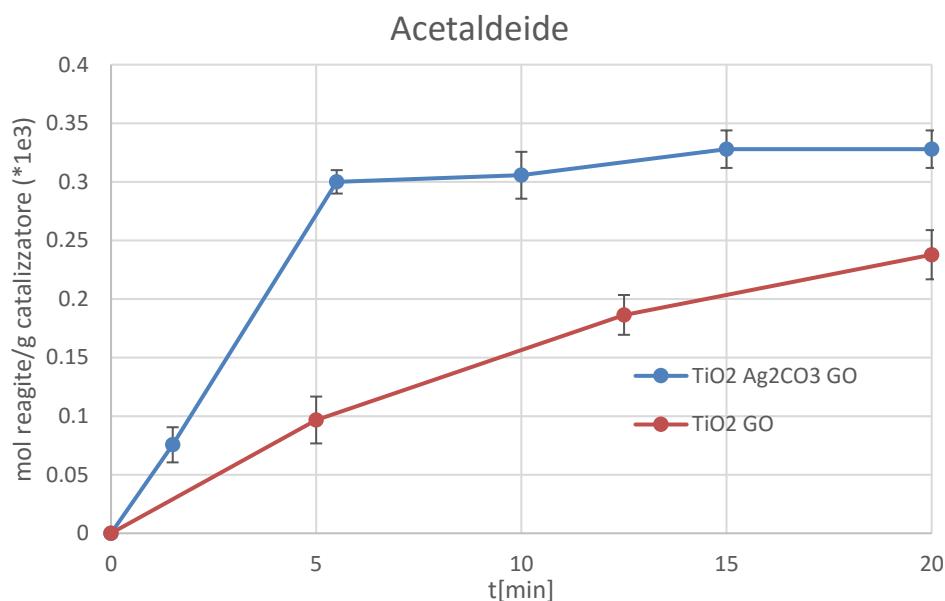


Figura 5.28 Confronto delle moli di acetaldeide reagite/grammi di catalizzatore per i set di membrane in PVDF-TiO₂-Ag₂CO₃-GO (one step), PVDF-TiO₂-GO (two steps)

Si sono confrontati infine i sistemi migliori per ogni approccio per avere un'idea di quale combinazione di catalizzatori e morfologie sia stata la più efficace nell'abbattimento di composti organici volatili, cioè i sistemi in PVDF-TiO₂-Ag₂CO₃, PVDF-TiO₂-Ag₂CO₃-GO (one step), PVDF-TiO₂-GO (two steps). Nell'abbattimento del metanolo si può vedere in

Figura che l'andamento delle moli reagite nei i sistemi PVDF-TiO₂-Ag₂CO₃ e PVDF-TiO₂-GO è praticamente simile. Nel caso dell'acetaldeide invece c'è una netta distinzione tra le prestazioni fotocatalitiche dei sistemi PVDF-TiO₂-Ag₂CO₃-GO e, PVDF-TiO₂-GO: il primo infatti è superiore in termini di attività, mostrando che l'azione combinata del carbonato d'argento che provoca un'ulteriore separazione elettrone/lacuna e del grafene ossido che aumenta la superficie specifica sorpassa l'effetto dell'interazione ristretta tra grafene ossido e biossido di titanio ottenuti via sol-gel.

5.4 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 e acetaldeide in fase gassosa, impiegando la lampada LED-visibile su tutti i set di membrane studiati e caratterizzati (§ 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 1000 ppm. Si riporta in via qualitativa che nell'abbattimento di acetaldeide col set di membrante TiO₂-GO (*two steps*), dopo 5 ore di esercizio del reattore, nel cromatogramma è comparso un picco accennato che si è ipotizzato essere il sotto prodotto di una reazione in corso, nonostante il picco dell'acetaldeide non avesse mostrato delle fluttuazioni non del tutto chiare. Ciò può implicare una cinetica di reazione molto lenta che necessita di essere studiata ulteriormente.

Conclusioni

In questo lavoro di tesi si sono prodotti, caratterizzati e testati diversi sistemi catalitici su membrane nanostrutturate al fine di migliorare l'attività foto-degradativa del biossido di titanio verso metanolo e acetaldeide. In particolare sono state testate con la lampada UV otto tipologie di membrane a base di biossido di titanio, carbonato d'argento, grafene e grafene ossido. Di queste, 5 sistemi catalitici sono stati prodotti attraverso la tecnica dell'electrospinning partendo da una soluzione unica contenente polimero e catalizzatore, in quanto lavori precedenti hanno riportato questa configurazione come quella più efficace per l'attività fotocatalitica. Il TiO_2 presente nei sistemi prodotti in questo modo (*one step*) è quello più comunemente in commercio (P25), la cui forma cristallina è costituita da un rapporto anatasio rutilo 80-20. I tre sistemi rimanenti sono stati prodotti tramite un approccio differente (*two steps*): prima è stato elettrofilato il supporto polimerico, in seguito è stato depositato attraverso la tecnica dell'electrospraying il catalizzatore. Questo approccio è stato necessario in quanto i catalizzatori utilizzati sono stati forniti dall'Università "Federico II" di Napoli e la quantità fornita non è stata sufficiente per l'approccio precedente. Il TiO_2 in questi sistemi è stato sintetizzato via sol-gel, la sua forma cristallina è costituita da solo anatasio e la sua superficie specifica è maggiore rispetto a quella del biossido di titanio commerciale.

La fase iniziale del lavoro è stata focalizzata sulla produzione dei vari nano-compositi attraverso reazioni di precipitazione. È stata effettuata poi l'elettrofilatura dei supporti in PVDF secondo gli approcci descritti in precedenza. Le nanofibre così ottenute garantiscono, grazie al loro diametro dell'ordine delle centinaia di nanometri, un'elevata superficie specifica con un conseguente aumento dei siti attivi. Il PVDF è stato scelto per la sua elevata resistenza alla radiazione UV, oltre che per il mantenimento delle sue proprietà meccaniche anche a elevate temperature e la superficie porosa.

Le membrane così prodotte sono state caratterizzate attraverso analisi al SEM, TEM, XRD, TGA.

I test di degradazione di metanolo e acetaldeide sono stati effettuati in fase gas con lampada UV e Led in un reattore batch. La concentrazione del metanolo è stata monitorata tramite una serie di campionamenti analizzati al gascromatografo, 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 sono stati confrontati tra loro i sistemi prodotti tramite approccio *one step*, tra loro i sistemi prodotti tramite approccio *two steps*, e i due sistemi contenenti solo TiO_2 .

Le performance migliori, in termini di moli reagite su grammo di catalizzatore, sono state ottenute dai sistemi a base PVDF- TiO_2 - Ag_2CO_3 -GO (*one step*) e PVDF- TiO_2 -GO (*two steps*). Il miglioramento delle performance fotocatalitiche del TiO_2 ha dato buoni risultati: da un lato l'aggiunta di Ag_2CO_3 ha permesso di ottenere una maggiore separazione delle cariche (elettrone/lacuna) con il conseguente rallentamento delle reazioni di terminazione dovute al riaccoppiamento delle stesse; grazie al suo band gap più ristretto; dall'altro la forte interazione tra GO e TiO_2 ottenuta grazie all'aggiunta del primo durante la produzione del secondo a partire dai suoi precursori via sol-gel, ha migliorato le prestazioni fotocatalitiche grazie alla maggiore superficie specifica ottenuta unita a quella fornita dal grafene ossido. Il sistema di catalizzatore ternario si è rivelato poi essere il più efficace in assoluto, soprattutto nell'abbattimento dell'acetaldeide.

Nell'ottica di rendere le tecniche finora descritte riproducibili e adeguate all'utilizzo in ambienti civili, sono stati testati tutti i set di membrane anche con la radiazione UV-visibile. Tuttavia questi non hanno portato ancora 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 PVDF- TiO_2 -GO dopo diverse ore dall'accensione della lampada è stata riscontrata nel cromatogramma la presenza di un picco che ha suggerito la presenza di una reazione in corso estremamente lenta.

Sviluppi futuri in questo ambito potrebbero concentrarsi su questo sistema catalitico per la valutazione e l'ottimizzazione dell'attività catalitica implementando carbonato d'argento nella produzione di un semiconduttore via sol-gel, 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., Ugbolue, S. C., Warner, S. B. (2001). Electrospinning and Properties of Some Nanofibers. *Textile Research Journal*, **71**, 323-328.
- Carp, O., Huisman, C.L., Reller, A (2004). Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide. Progress in Solid State Chemistry, **32**, 33-177.
- Cheng, M., Brown, S. K. (2003). VOCs Identified in Australian Indoor Air and Product Emission Environments. *Proceedings of National Clean Air Conference*, 23-27.
- Deitzel, J. M., Kleinmeyer, J. D., Harris, D., Beck Tan, N. C. (2001a). The Effect of Processing Variables on the Morphology of Electrospun Nanofibers and Textiles. *Polymer*, **42**, 261-272.
- Doshi, J., Reneker, D. H. (1995). Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers. *Journal of Electrostatics*, **35**, 151-160.
- Folli, M. (2012). Progettazione e Sviluppo di Nuove Membrane Nanostrutturate per Applicazioni Ambientali. *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica*, DPCI, Università di Padova.
- Feng, J. J. (2002). The Stretching of an Electrified Non-Newtonian Jet: A Model for Electrospinning. *Physics of Fluids*, **14**, 3912-3926.
- Gupta, P., Wilkes, G. L. (2004). Some Investigations on the Fiber Formation by Utilizing a Side – by – Side Bicomponent Electrospinning Approach. *Polymer*, **44**, 6353-6359.
- Hashimoto, K., Irie, H., Fujishima, A. (2005). TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese Journal of Applied Physics*, **44** (12), 8269-8285.
- Hayati, I., Bailey, A., Tadros, Th. F. (1987). Investigations into the Mechanism of Electrohydrodynamic Spraying of Liquids: I. Effect of the Electric Field and the Environment on Pendant Drops and Factors Affecting the Formation of Stable Jets and Atomization. *Journal of Colloid and Interface Science*, **117**, 205-221.
- Hayati, I., Bailey, A., Tadros, Th. F. (1987). Investigations into the Mechanism of Electrohydrodynamic Spraying of Liquids: II. Mechanism of Stable Jet Formation and Electrical Forces Acting on a Liquid Cone. *Journal of Colloid and Interface Science*, **117**, 222-230.
- Hohman, M. M., Shin, M., Rutledge, G. and Brenner, M.P. (2001a). Electrospinning and Electrically Forced Jets. I. Stability Theory. *Physics of Fluids*, **13**(8), 2201-2220.
- Hohman, M. M., Shin, M., Rutledge, G. and Brenner, M.P. (2001b). Electrospinning and Electrically Forced Jets. II. Applications. *Physics of Fluids*, **13**(8), 2221-2236.
- Jaeger, R., Berghoef, 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., Ugbohue, 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.
- Lauria A.,(2015). *Valutazione delle performance di membrane nanostrutturate a base di grafene/argento per la foto-ossidazione del metanolo. Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica*, DII, Università di Padova.
- Querini, N. (2013). Membrane Nanostrutturate per la Degradazione Foto-Ossidativa di Formaldeide. *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica*, DII, Università di Padova.
- Ramakrishna, S., Fujihara, K., Teo, W., Lim, T., Ma, Z. (2005). An Introduction to Electrospinning and Nanofibers. *World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.*, Singapore, p. 382.
- Rayleigh, Lord (1882). On the Equilibrium of Liquid Conducting Masses Charged with Electricity. *Philosophical Magazine*, **14**, 184-188.
- Reneker, D. H., Fong, H. (2001). *Structure Formation in Polymeric Fibers*. Eds: D. R. Salem, M. V. Sussman, Carl Hanser, München, Germany, pp. 225-246.

- Reneker, D. H., Yarin, A. L., Fong, H., Koombhongse, S. (2000). Bending Instability of Electrically Charged Liquid Jets of Polymer Solutions in Electrospinning. *Journal of Applied Physics*, **87**, 4531-4547.
- Rivaton, A., Gardette, J. L. (1999). Photodegradation of Polyethersulfone and Polysulfone. *Polymer Degradation and Stability*, **66**, 385-403.
- Roso, M., Sundarrajan, S., Pliszka, D., Ramakrishna, S., Modesti, M. (2008). Multifunctional Membranes Based on Spinning Technologies: the Synergy of Nanofibers and Nanoparticles. *Nanotechnology*, **19**, 285707.
- Shin, Y. M., Hohman, M. M., Brenner, M. P., Rutledge, G.C. (2001). Experimental Characterization of Electrospinning: The Electrically Forced Jet and Instabilities. *Polymer*, **42(25)**, 9955-9967.
- Spivak, A. F., Dzenis, Y. A. (1998). Asymptotic Decay of Radius of a Weakly Conductive Viscous Jet in an External Electric Field. *Applied Physics Letters*, **73**, 3067-3069.
- Spivak, A. F., Dzenis, Y. A., Reneker, D.H. (2000). A Model for Steady State Jet in the Electrospinning Process. *Mechanics Research Communications*, **27**, 37-42.
- Sun, Z., Zussman, E., Yarin, A. L., Wendorff, J. H., Greiner, A. (2003). Compound Core – Shell Polymer Nanofibers by Co – Electrospinning. *Advanced Materials*, **15**, 1929-1932.
- Taylor, G. (1964). Disintegration of Water Drops in an Electric Field. *Proceedings of the Royal Society*, **280**, 383-397.
- Van Krevelen, D.W., Te Nijenhuis, K. (2009). Properties of Polymers. *Elsevier B.V.*, **22**, 779-786.
- Vinu, R., Giridhar Madras (2010). Environmental Remediation by Photocatalysis. *Journal of the Indian Institute of Science*, VOL **90:2**, 189-230.
- Wang, S., Ang, H. M., Tade, M. O. (2007). Volatile Organic Compounds in Indoor Environment and Photocatalytic Oxidation: State of the Art. *Environmental International*, **33**, 694-705.
- Welty, J.R., Wicks, C.E., Wilson, R.E., Rorre, G.L. (2008). *Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer*, 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.
- Wai Ruu Siah, Hendrik, O.Lintang, Mustaffa Shamsuddin, Leny Yuliati (2005). High photocatalytic activity of anatase-rutile phases on commercial TiO₂ nanoparticles. *IOP Science*, **107**, 1077-1757.