

**UNIVERSITA' 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**

Processi di ossidazione avanzata (AOP) per l'abbattimento di  
formaldeide con membrane nanostrutturate

*Relatore: Alessandra Lorenzetti*

*Correlatore: Martina Roso*

*Laureanda: LAURA CAMPEA*

ANNO ACCADEMICO 2017 – 2018



# Riassunto

In questo lavoro di tesi sono impiegati diversi processi di ossidazione avanzata (AOPs) per la degradazione fotocatalitica della formaldeide; quest'ultima deve essere abbattuta in quanto è compresa nei materiali tossici industriali ad alto rischio (TIM) ed è presente nelle acque di scarico di molte industrie chimiche. A tal scopo, vengono analizzate tecniche differenti: il processo Photo-Fenton, la fotolisi del perossido di idrogeno e la fotocatalisi eterogenea. Quest'ultima prevede l'utilizzo del biossido di titanio, che è impiegato sotto forma di particelle con grado di cristallinità e diametro variabili.

I processi di degradazione della formaldeide adoperano membrane polimeriche nanostrutturate come supporto per i catalizzatori necessari alla reazione di fotocatalisi; sono realizzate varie tipologie di membrana che differiscono tra loro per il tipo di catalizzatore, solfato di ferro e biossido di titanio con caratteristiche morfologiche diverse, e la relativa quantità.

Per caratterizzare le membrane utilizzate, sono impiegate diverse tecniche analitiche: la microscopia elettronica a scansione (SEM) e a trasmissione (TEM) e l'analisi termogravimetrica (TGA).

Tutte le membrane sono testate nel medesimo sistema di reazione, che comprende una sorgente di radiazione ultravioletta capace di fornire l'energia necessaria al processo. Quest'ultimo è svolto in discontinuo e in soluzione acquosa. Per valutare l'andamento della concentrazione della formaldeide nel tempo, è adoperato un gascromatografo accoppiato con uno spettrometro di massa (GC-MS), in cui vengono iniettati i campioni di soluzione di processo, che hanno subito un processo di derivatizzazione.

Dai risultati ottenuti, si evince che la tecnica che permette di raggiungere la conversione maggiore della formaldeide è la combinazione del processo Photo-Fenton con la fotocatalisi eterogenea, che impiega il biossido di titanio con elevato grado di cristallinità e diametro inferiore. Vi è la possibilità di depositare sulla membrana sia il biossido di titanio che il solfato di ferro, mantenendo ottime le prestazioni e evitando un ulteriore trattamento delle *wastewater* per estrarre i catalizzatori disciolti. Infine, se si impiega anche la tecnica della sonicazione, si raggiunge l'efficienza migliore nel processo di degradazione fotocatalitica della formaldeide.



# Indice

<b>Introduzione</b> .....	1
---------------------------	---

## **CAPITOLO 1 – Formaldeide e relativi rischi**

1.1 Formaldeide .....	3
1.2 Inquinamento delle acque di scarico .....	5
1.3 Materiali tossici industriali: potenziali armi chimiche .....	7

## **CAPITOLO 2 – Processi di ossidazione avanzata (AOPs)**

2.1 Generalità su AOPs .....	9
2.2 Fotolisi del perossido di idrogeno .....	10
2.2.1 Produzione di perossido di idrogeno dalla degradazione della formaldeide ....	11
2.3 Processo Photo-Fenton .....	12
2.4 Principi della fotocatalisi eterogenea .....	14
2.5 Degradazione fotocatalitica su TiO <sub>2</sub> .....	16
2.5.1 Fotocatalisi della formaldeide su TiO <sub>2</sub> .....	19
2.6 Processo Sono-Photocatalytic-Fenton .....	20

## **CAPITOLO 3 – Nanofibre ed elettrofilatura**

3.1 Generalità sull' <i>electrospinning</i> .....	25
3.2 Descrizione del processo .....	27
3.2.1 Condizioni di processo .....	29
3.2.2 Parametri della soluzione .....	32
3.3 Meccanismo di formazione delle nanofibre .....	33

3.4 Applicazioni .....	37
3.5 <i>Electrospraying</i> .....	39

## **CAPITOLO 4 – Materiali e metodi**

4.1 Materiali .....	41
4.1.1 Materiali impiegati nelle membrane .....	41
4.1.2 Sostanze per i test di fotocatalisi .....	43
4.2 Strumenti .....	45
4.2.1 Sonicatore .....	45
4.2.2 Apparecchiatura per <i>electrospinning</i> ed <i>electrospraying</i> .....	46
4.2.3 Microscopio elettronico a scansione (SEM) .....	47
4.2.4 Microscopio elettronico per trasmissione (TEM) .....	49
4.2.5 Analisi termogravimetrica (TGA) .....	50
4.2.6 Gascromatografo con spettrometro di massa (GC-MS) .....	52
4.2.2.1 Gascromatografia .....	53
4.2.2.2 Spettrometria di massa .....	55
4.2.7 Diffrazione raggi X (XRD) .....	57
4.3 Processo di derivatizzazione .....	58

## **CAPITOLO 5 – Preparazione e caratterizzazione delle membrane**

5.1 Tipologia e caratterizzazione delle membrane per fotocatalisi .....	61
5.1.1 Membrana in PAN .....	62
5.1.2 Membrana in PAN_TiO <sub>2</sub> cristallina spray .....	64
5.1.3 Membrana in PAN_TiO <sub>2</sub> amorfa spray .....	70
5.1.4 Membrana in PAN_FeSO <sub>4</sub> spray .....	73
5.1.5 Membrana in PAN_TiO <sub>2</sub> P90 e FeSO <sub>4</sub> spray .....	76
5.2 Caratterizzazione dei nanocompositi .....	80
5.2.1 Analisi XRD .....	80
5.2.2 Analisi TGA .....	82

## **CAPITOLO 6 - Degradazione fotocatalitica della formaldeide**

6.1	Analisi dei test sperimentali di degradazione fotocatalitica .....	85
6.1.1	Set-up del processo .....	85
6.1.2	Processo di derivatizzazione .....	88
6.1.3	Analisi al GC-MS .....	90
6.1.4	Elaborazione dei dati sperimentali .....	92
6.2	Risultati della degradazione fotocatalitica con sole membrane .....	93
6.2.1	Risultati dei test preliminari .....	94
6.2.2	Risultati delle membrane PAN-TiO <sub>2</sub> amorfa spray .....	95
6.2.3	Risultati delle membrane PAN-TiO <sub>2</sub> cristallina spray .....	98
6.3	Risultati della degradazione fotocatalitica con membrane e Photo-Fenton .....	104
6.3.1	Risultati dei test fotocatalitici senza membrana .....	104
6.3.2	Risultati delle membrane PAN-TiO <sub>2</sub> amorfa spray e FeSO <sub>4</sub> .....	108
6.3.3	Risultati della membrana PAN-TiO <sub>2</sub> cristallina spray e FeSO <sub>4</sub> .....	110
6.3.4	Risultati della membrana PAN- FeSO <sub>4</sub> spray .....	114
6.3.5	Risultati della membrana PAN- TiO <sub>2</sub> P90 e FeSO <sub>4</sub> spray .....	115
6.3.6	Risultati del processo di Sono-Photocatalytic-Fenton .....	117
6.3.6.1	Risultati ottenuti con bagno ad ultrasuoni .....	117
6.3.6.2	Risultati ottenuti con sonificatore a sonda .....	119
6.4	Confronto dei risultati ottenuti .....	121
6.5	Cinetica di reazione .....	128
	<b>Conclusione</b> .....	133
	<b>Nomenclatura</b> .....	135
	<b>Elenco delle figure</b> .....	137
	<b>Elenco delle tabelle</b> .....	143
	<b>Bibliografia</b> .....	145





# Introduzione

Il terrorismo è una minaccia che negli ultimi decenni è diventata sempre più temibile e distruttiva. È ormai noto che le armi chimiche e in generale i composti tossici sono impiegati dai terroristi nei loro attacchi. Per tale ragione i materiali tossici industriali, definiti TIM (*Toxic Industrial Materials*), sono oggetto di discussione in molti Stati, poiché si vuole analizzare e ottimizzare le condizioni di uso e di smaltimento di queste sostanze chimiche pericolose. I TIM sono composti di uso comune nell'industria chimica caratterizzati da un'elevata tossicità; tale proprietà, unita all'ampia disponibilità e alla facile reperibilità, rende questa tipologia di sostanze un mezzo impiegato negli attacchi terroristici.

Tale problematica ha portato i governi di molti Paesi a introdurre normative restrittive sul commercio di questi materiali e sulla sicurezza nelle industrie chimiche, che avendo un gran quantitativo di materiali tossici, costituiscono un bersaglio sensibile per possibili azioni terroristiche e necessitano pertanto di adeguati sistemi di abbattimento. Per limitare la diffusione di tali sostanze, occorre trattare anche le acque di scarico delle industrie, che potrebbero contenere i composti tossici in concentrazioni elevate.

Negli ultimi anni i processi di ossidazione avanzata (AOPs) sono ritenuti i trattamenti più efficaci per la rimozione di tali specie dalle acque, in quanto permettono una completa mineralizzazione anche dei composti organici più refrattari, evitando di avere grossi residui da smaltire. Tra le specie radicaliche più diffuse nei processi di ossidazione avanzata, i radicali ossidrilici hanno un ruolo di primaria importanza, infatti possiedono un potere ossidante molto elevato (2.8 V).

Tra i TIM più pericolosi è compresa la formaldeide: composto chimico sospetto cancerogeno caratterizzato da un'elevata tossicità, di cui si fa ampio uso in vari settori dell'industria chimica (resine sintetiche, isolanti, vernici, tessuti). Per la degradazione di tale sostanza, sono applicabili diversi AOPs: la fotocatalisi del perossido di idrogeno, il processo Photo-Fenton, la fotocatalisi eterogenea ed infine la Sono-Photocatalytic-Fenton. In tutte queste tecniche viene impiegata la radiazione ultravioletta come fonte di energia necessaria per l'abbattimento dell'aldeide in soluzione acquosa.

La fotocatalisi eterogenea è ritenuta il metodo più efficace per la degradazione di diverse specie chimiche. L'impiego di questa tecnica, unito ad uno studio approfondito nel settore

delle nanotecnologie, consente di ottenere delle nanostrutture in grado di fornire elevate prestazioni dal punto di vista dell'abbattimento di sostanze tossiche. Infatti, le dimensioni nanometriche delle strutture realizzabili consentono l'ottenimento di un'elevata superficie specifica, grazie alla quale si assiste ad un miglioramento delle performance specifiche.

In questo lavoro di tesi vengono prodotti e testati diversi sistemi catalitici a base di biossido di titanio e solfato di ferro, supportati da membrane polimeriche nanostrutturate realizzate tramite le tecniche di *electrospinning* ed *electrospraying*.

Il presente lavoro di tesi è costituito da sei capitoli, che si distinguono come segue:

- Nel capitolo 1 è riportato il problema dei TIM usati come armi a scopo terroristico e la necessità di abbattere tali sostanze dannose nelle acque di scarico. In particolare, fra i materiali tossici industriali viene analizzata la formaldeide.
- Il capitolo 2 descrive i diversi processi di ossidazione avanzata impiegati per degradare la formaldeide. I sistemi catalitici più efficaci comprendono l'uso del biossido di titanio e del solfato di ferro.
- Nel capitolo 3 si descrivono i processi utilizzati per la produzione delle membrane, evidenziando i parametri che, a seconda dei casi, regolano il processo.
- Il capitolo 4 illustra i materiali impiegati per produrre le membrane. Inoltre, sono descritte le tecniche impiegate per le analisi necessarie a caratterizzare le membrane o a valutare i risultati ottenuti dal processo di fotocatalisi.
- Il capitolo 5 comprende una descrizione della fase di preparazione e caratterizzazione delle diverse tipologie di membrana.
- Il capitolo 6 descrive le modalità di svolgimento degli esperimenti di fotodegradazione e riporta i relativi risultati ottenuti.

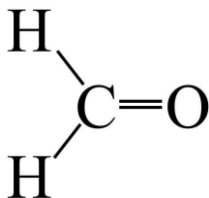
# Capitolo 1

## Formaldeide e relativi rischi

In questo capitolo è effettuata una panoramica sulla tossicità della formaldeide e sui rischi che il suo utilizzo comporta. Infatti tale composto fa parte dei Materiali Tossici Industriali, o TIM, ed inoltre è presente in notevole quantità nelle acque di scarico delle industrie.

### 1.1 Formaldeide

La formaldeide è un composto organico con temperatura di ebollizione pari a  $-19.2\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $P = 1\text{ atm}$ ) e un peso molecolare di  $30.03\text{ g/mol}$ ; la sua struttura molecolare è illustrata nella seguente figura.



**Figura 1.1** *Formula di struttura della formaldeide*

Come detto, la formaldeide appartiene ai TIM e fra essi è nella categoria dei composti ad alto rischio. In condizione ambiente è un gas incolore, che determina un'azione irritante sulle vie respiratorie e sugli occhi.

Quest'aldeide è un prodotto molto diffuso e si impiega in vari settori: produzione di isolanti, resine sintetiche, vernici, colle, tessuti, carta, lubrificanti, esplosivi e lavorazione del legno; si trova sia allo stato gassoso in ambienti domestici e lavorativi, sia in ambiente acquoso, generalmente nelle acque di scarico provenienti da produzione, utilizzo e smaltimento dei prodotti contenenti formaldeide.

È un composto organico molto solubile in acqua e per tale ragione provoca l'irritazione delle mucose con cui entra in contatto; sono coinvolti quindi gola, naso e vie respiratorie. Inoltre provoca arrossamenti degli occhi, che sono anche soggetti a congiuntivite e tumefazione delle palpebre.

L'agenzia USEPA, *United States Environmental Protection Agency*, ha classificato la formaldeide come una sostanza sospetta cancerogena per l'uomo; inoltre è mutagena per gli

organismi che sono esposti ad alte concentrazioni. Reagisce con DNA e RNA e danneggia le cellule dei microrganismi con cui viene in contatto, causandone la morte. Può anche inibire la crescita aerobica dei batteri a concentrazioni più basse.

Se la formaldeide è presente in soluzione acquosa con una concentrazione superiore al 25% in peso, viene caratterizzata dalle frasi di rischio R23/24/25, che corrispondono rispettivamente a tossicità per inalazione, per contatto con la pelle e per ingestione; inoltre è classificata anche con i rischi R34 (ustioni), R40 (possibilità di effetti irreversibili) e R43 (sensibilizzazione per contatto con la pelle).

Come limite di concentrazione della formaldeide in aria, l'Organizzazione Mondiale della Sanità ha stabilito il limite massimo di 0.1 ppm.

Ci sono poi importanti parametri di tossicità e sicurezza da valutare:

- TLV-STEL (*Threshold Limit Value Short-Term Exposure Limit*)  
Valore massimo consentito per esposizioni brevi, non oltre 15 minuti, e occasionali, non oltre quattro ore di esposizione durante la stessa giornata, intervallate da almeno un'ora l'una dall'altra.
- LC<sub>50</sub> (Concentrazione letale media)  
Concentrazione del composto tossico, che si preveda causi la morte del 50% degli animali esposti per un periodo di tempo determinato.
- IDLH (*Immediately Dangerous to Life and Health*)  
Massima concentrazione del composto tossico a cui può essere esposta una persona in buona salute per 30 minuti, senza subire danni irreversibili alla salute o senza che ne venga impedita la fuga.

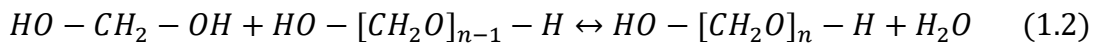
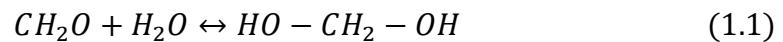
La tabella seguente riporta i valori di questi tre parametri per la formaldeide.

**Tabella 1.1** Parametri di tossicità riguardanti l'esposizione alla formaldeide

Parametro	Valore (ppm)
TLV-STEL	2
LC <sub>50</sub>	325
IDLH	20

Commercialmente la formaldeide è contenuta nella soluzione di formalina, in cui sono presenti anche acqua e metanolo; quest'ultimo è necessario per stabilizzare la formaldeide allo stato liquido in condizioni ambiente. Se non ci fosse, la formaldeide tenderebbe ad

idratarsi, essendo un composto polare, e formerebbe prima glicole metilenico (reazione (1.1)) e in seguito polioossimetilene (paraformaldeide) (secondo la reazione (1.2)), che è un composto insolubile a basse temperature (Maurer, 1986).



## 1.2 Inquinamento e trattamento delle acque di scarico

Come detto in precedenza, molte attività industriali utilizzano la formaldeide come sostanza chimica fondamentale, es. nella produzione di glicole etilenico, resine sintetiche, carta, medicine e droghe. Inoltre la formaldeide è anche usata come disinfettante per uccidere batteri e funghi. Le resine sintetiche, come le resine fenolo-formaldeide (PF), sono prodotti chimici usati come adesivi in diverse applicazioni, come la lavorazione del legno (Tomitaa e Hse, 1998; Schmidt *et al.*, 2006). Durante la produzione e l'applicazione di questi prodotti, alcune quantità dei composti primari, come la formaldeide, possono fluire nelle acque reflue dell'impianto. Pertanto, l'acqua di scarico deve essere trattata in modo efficiente prima di essere scaricata nell'ambiente, preferibilmente usando una tecnica capace di rimuovere simultaneamente la miscela di contaminanti.

La formaldeide è inclusa nell'elenco delle priorità CERCLA di sostanze pericolose ed è un materiale tossico per la salute umana e ambientale.

L'atto definito *Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act* (CERCLA), comunemente noto come *Superfund*, è stato approvato dal Congresso americano l'11 dicembre 1980; questa legge stabilisce una tassa sulle industrie chimiche e petrolifere e inoltre fornisce un'ampia autorità federale per rispondere direttamente ai rilasci o emissioni di sostanze pericolose che possono mettere in pericolo la salute pubblica o l'ambiente.

La legge autorizza due tipi di azioni a seguito di un incidente industriale:

- Traslochi a breve termine, dove possono essere intraprese azioni per affrontare rilasci che richiedono una pronta risposta.
- Azioni di rimedio a lungo termine, che riducono in modo permanente e significativo i pericoli associati a rilasci o minacce di rilascio di sostanze pericolose che sono gravi ma non immediatamente pericolose per la vita. Per depurare le acque di scarico sono impiegati sia trattamenti biologici, sia chimici. I primi sfruttano l'abilità dei

microorganismi di assimilare materia organica e nutrienti presenti nei reflui; in questo modo i composti solubili in acqua vengono rimossi. Sono tipologie di trattamenti comunemente usati per le acque urbane e industriali, data la semplicità e il basso costo del processo. L'applicazione di questa tecnica implica che il contaminante sia degradabile e che esso non sia nocivo per il microorganismo utilizzato.

Diversamente dai trattamenti biologici, negli ultimi venti anni, sono stati sviluppati dei processi che utilizzano delle reazioni chimiche per il degrado dei contaminanti dell'acqua. Quelli che hanno sviluppato una notevole maturità tecnica sono i processi ossidativi. Gli agenti ossidanti attivi sono radicali contenenti ossigeno; nella maggioranza dei casi si usa il radicale ossidrilico. Gli agenti ossidanti effettivamente introdotti di solito sono aria, ossigeno, perossido di idrogeno, o ozono, che tramite opportune reazioni sono fonte dei radicali  $\text{OH}\cdot$ . Ciò che differenzia un processo da un altro, e che distingue tutti questi approcci dalla via microbica, è la natura delle acque reflue e la misura in cui i suoi componenti devono essere degradati. Le condizioni di reazione generalmente più drastiche e l'uso di reagenti più aggressivi rendono i metodi chimici superiori in prestazioni rispetto ai metodi biochimici. Nel confronto metodologico tra i vari processi degradativi, vari metodi chimici devono essere presi in considerazione, soprattutto dai seguenti punti di vista:

- Costi energetici, non solo per quanto riguarda i livelli di temperatura richiesti nella reazione, ma anche per quelli richiesti in tutta la durata del processo e per qualsiasi energia spesa nella fase di separazione, in particolare nel caso di diluizione delle acque reflue.
- Flussi di rifiuti irregolari e modalità di gestione dei volumi delle acque di scarico. I processi microbici funzionano meglio quando i volumi e le concentrazioni sono relativamente costanti. Viceversa grandi fluttuazioni, soprattutto con valori più alti di concentrazione, possono spesso essere gestite con il processo chimico.

Le tecniche di degradazione dei rifiuti chimici includono i processi che seguono, elencati in ordine crescente di temperatura e pressione operativa:

- Ossidazione umida a pressione atmosferica con perossido di idrogeno, ozono o aria, e con ossido di ferro o biossido di titanio come catalizzatore.
- Ossidazione a umido a bassa pressione con aria, su un catalizzatore ferro-chinone.
- Ossidazione ad umido ad alta pressione con aria, usando rame come catalizzatore.

- Ossidazione termica, che comporta l'evaporazione dell'acqua e la combustione del residuo.

Non esiste un processo migliore, che è chiaramente caratterizzato da un massimo ecologico ed un minimo economico.

Ciò che è richiesto è una vasta indagine sperimentale allo scopo di stabilire i limiti e le possibilità di impiego associate a ogni singolo caso, ottenendo la base per dei confronti metodologici.

### **1.3 Materiali tossici industriali: potenziali armi chimiche**

In questo paragrafo vengono descritti i materiali tossici industriali, detti TIM, di cui la formaldeide fa parte, con riferimento al rischio che vengano utilizzati come arma terroristica. La TIM's *Hazard Index List* (Lista degli Indici di Rischio dei Materiali Tossici Industriali) è stata redatta nel 1998 dall'*International Task Force-25* (ITF-25) della NATO allo scopo di definire i composti chimici industriali che sono dei potenziali rischi nelle operazioni militari delle forze dell'*Intelligence* di Regno Unito, Stati Uniti e Canada.

La lista include circa un centinaio di sostanze chimiche con applicazioni e impieghi in ambiente sia industriale che domestico; le specie sono selezionate in base ai dati di tossicità di ognuna ed ai criteri di rischio istituiti dalla ITF-25.

Quest'ultimi classificano le sostanze chimiche con riferimento alle tecniche di produzione, alle condizioni di stoccaggio e trasporto, alla pressione di vapore e alla tossicità:

- Sostanze ad alto rischio sono quelle caratterizzate da elevato livello di tossicità, grande volatilità e ingente quantità prodotta.
- Sostanze a medio rischio hanno alcune proprietà associate alla categoria di alto rischio e altre caratteristiche tipiche della classe a basso rischio.
- Sostanze a basso rischio non costituiscono un pericolo per l'ambiente e per l'uomo in condizioni standard.

Nella tabella presentata in seguito sono riportate esempi di sostanza per ogni classe di rischio

**Tabella 1.2** Esempi di sostanze presenti nel TIM's Hazard Index List

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

I TIM sono materiali di facile reperibilità e disponibilità e pertanto possono essere usati a scopo terroristico in sostituzione delle armi chimiche e biologiche (*Chemical Warfare Agents*, CWAs). Quest'ultime, appena rilasciate nell'ambiente, colpiscono un gran numero di persone a causa della loro tossicità, che provoca una risposta immediata se la sostanza viene inalata o entra in contatto con la pelle. Viceversa se i TIM vengono usati a scopo terroristico provocano danni soprattutto a lungo termine; infatti l'attacco di un impianto chimico potrebbe danneggiare le strutture dello stesso, causando un rilascio di sostanze tossiche nell'ambiente. Nel caso in cui l'impianto colpito si trovi nelle vicinanze di un centro urbano, gli effetti sulla salute della popolazione potrebbero essere gravi e irrimediabili e sarebbero provocati anche dall'inquinamento del territorio, oltre che dal contatto diretto con il composto tossico. Dagli studi di Bennet *et al.*, si evince che dal 1960 al 2001 i TIM sono stati utilizzati maggiormente rispetto alle armi chimiche negli attacchi terroristici.

Per poter evitare che episodi del genere avvengano, è necessario impiegare un piano di sicurezza all'interno di ogni impianto industriale, che garantisca un livello elevato di protezione sia delle persone che dell'ambiente circostante. Occorre cercare di minimizzare l'uso delle sostanze altamente tossiche ed eventualmente prevedere un piano di smaltimento di tali composti; pertanto è importante attuare dei trattamenti per degradare i TIM, in modo da evitare sia i rischi dovuti direttamente alla tossicità della sostanza sia quelli relativi ad un eventuale attacco terroristico. Con questa tesi si vuole studiare la degradazione fotocatalitica della formaldeide, considerata un materiale tossico industriale ad alto rischio, in quanto è molto volatile, tossica, sospetta cancerogena e viene prodotta e stoccata in grandi quantità.



# Capitolo 2

## Processi di ossidazione avanzata (AOPs)

La presenza di composti tossici nelle acque di scarico, in particolare della formaldeide, è un problema rilevante e di interesse comune. Negli ultimi decenni sono stati sviluppati dei trattamenti per la rimozione degli inquinanti organici dalle acque, essi sono definiti processi di ossidazione avanzata (AOPs); tali tecniche garantiscono la degradazione anche delle specie organiche più refrattarie, senza dover smaltire in seguito nessun residuo.

### 2.1 Generalità su AOPs

I processi di ossidazione avanzata sono classificati in base a come le specie radicaliche sono generate: processi con reagenti chimici, processi fotolitici ed infine processi fotocatalitici. Nel caso dei processi che utilizzano reagenti chimici, i composti radicalici sono generati a partire da una reazione tra alcuni ossidanti, senza l'uso di agenti fisici promotori; invece, per quanto concerne i processi fotolitici, la produzione degli agenti radicalici è ottenuta dalla combinazione della radiazione UV e del visibile con i reagenti chimici. Infine i processi fotocatalitici sono compiuti in fase eterogenea, utilizzando materiali semiconduttori, come il biossido di titanio, che sono in grado di generare specie radicaliche se illuminati dalla radiazione ultravioletta di appropriata lunghezza d'onda.

Gli AOPs presentano il vantaggio principale, in confronto agli altri processi di ossidazione catalitica e termica, di generare i composti radicalici a pressione e temperatura ambiente con un risparmio notevole in termini di consumo energetico. I processi di ossidazione avanzata sono caratterizzati da due fasi: la generazione di composti altamente reattivi e le reazioni di ossidazione di tali specie con gli inquinanti organici. I radicali sono molecole con un numero dispari di elettroni sull'orbitale più esterno: la presenza dell'elettrone libero consente a questi composti di reagire velocemente con delle specie che sono donatori di elettroni, come gli inquinanti organici delle acque di scarico.

Nei processi di ossidazione avanzata, i radicali ossidrilici e solfato sono utilizzati come agenti ossidanti e, in quanto ossidanti forti, vengono impiegati nella rimozione di composti organici dalle acque di scarico. Il radicale ossidrilico è la specie ossidante maggiormente utilizzata

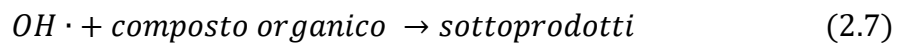
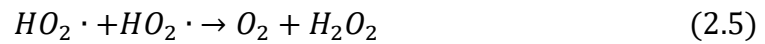
perché è molto reattivo, poco selettivo e reagisce con numerose specie, con una costante di reazione di  $10^8$ - $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ; inoltre ha un potere ossidante molto elevato (2.8 V). I radicali  $\text{OH}\cdot$  hanno una vita media di circa  $10 \mu\text{s}$  (Arslan *et al.*, 2002), tempo molto breve ma sufficiente a garantire la loro azione ossidante. Reagiscono con i composti organici, producendo radicali  $\text{R}\cdot\text{-OH}$ , che diventano radicali organo-perossidici ( $\text{ROO}\cdot$ ) in presenza di ossigeno. I vari composti radicalici continuano a reagire tra loro e così vengono generate; specie più reattive, come il perossido di idrogeno; il processo si conclude con la completa degradazione chimica dei composti organici presenti. La generazione dei radicali ossidrili è catalizzata dalla combinazione di agenti ossidanti, come l'acqua ossigenata, con radiazione ultravioletta o con specifici catalizzatori, quali il biossido di titanio o ioni  $\text{Fe}^{2+}$ . Tali processi sono analizzati singolarmente nei paragrafi successivi.

## 2.2 Fotolisi dell'acqua ossigenata

Importante processo di ossidazione è quello che sfrutta la combinazione tra la radiazione ultravioletta e l'acqua ossigenata; è un processo in cui la generazione di composti radicalici è ottenuta attraverso una reazione di fotolisi del perossido di idrogeno. Tale reazione comporta la rottura di un legame chimico in una molecola a seguito di irraggiamento con radiazione elettromagnetica, in questo caso ultravioletta. Assorbendo la radiazione, si raggiunge un livello elettronico di energia superiore a quello dello stato fondamentale; se tale eccitazione porta in uno stato la cui energia decresce monotonamente in funzione della distanza di legame senza presentare un minimo, la molecola tende a dissociarsi. Nella maggior parte dei casi la dissociazione è di tipo omolitico, per cui si formano due radicali liberi, che possono dare luogo a reazioni successive, innescando un meccanismo a catena. Per quanto concerne il caso analizzato, la radiazione UV interagisce con la molecola di acqua ossigenata, portando alla dissociazione del legame O-O e alla conseguente formazione di due radicali ossidrili (Baxendale *et al.*, 1956):



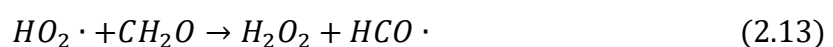
I radicali prodotti sono molto reattivi e pertanto reagiscono subito con le specie presenti nella soluzione, dando luogo al possibile meccanismo di reazione rappresentato dalle seguenti equazioni (Buxton *et al.*, 1988, Christensen *et al.*, 1982, Koppenol *et al.*, 1978, Weinstein e Bielski, 1979, Beck *et al.*, 1969):



L'ultima espressione rappresenta l'ossidazione del composto organico da parte dei radicali ossidrilici a dare sottoprodotti; il processo degradativo della formaldeide, con i conseguenti sottoprodotti, si ritiene possa essere equivalente a quello riportato nel paragrafo §2.5.1.

### 2.2.1 Produzione di perossido di idrogeno dalla degradazione della formaldeide

Come già sottolineato, il perossido di idrogeno è importante nel processo di fotolisi, e in generale anche nella fotocatalisi, perché è fonte diretta dei radicali ossidrilici, responsabili del processo di degradazione della formaldeide in anidride carbonica e acqua. Pertanto è importante notare che, secondo gli studi di Bufalini *et al.*, il perossido di idrogeno è un prodotto di foto-ossidazione della formaldeide; la formazione di  $H_2O_2$  è espressa da una sequenza di reazioni che coinvolgono la fotolisi della formaldeide:



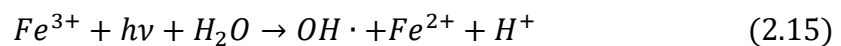
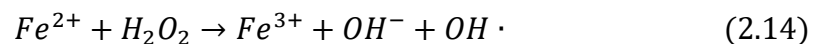
Dal meccanismo di reazione descritto, si deduce che una piccola percentuale di acqua ossigenata si forma a partire dalla formaldeide, grazie all'irraggiamento della radiazione

ultravioletta; resta da capire se la quantità prodotta di perossido di idrogeno è sufficiente a permettere la degradazione della formaldeide attraverso l'azione dei radicali ossidrilici.

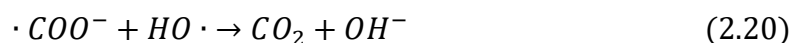
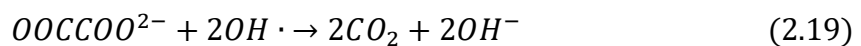
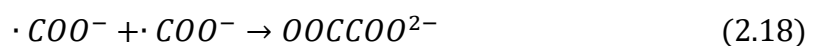
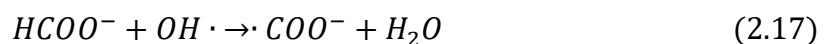
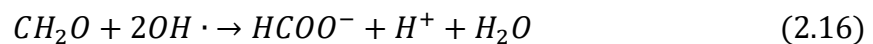
### 2.3 Processo Photo-Fenton

Nel 1894, lo studioso H. J. H. Fenton comprese che alcuni metalli di transizione avessero un'azione catalitica per la produzione del radicale ossidrilico, che è una specie molto reattiva e capace di interagire con diversi composti organici. Fonte di questo tipo di radicali è il perossido di idrogeno; pertanto la reazione con il perossido di idrogeno catalizzata con ioni di ferro  $Fe^{2+}$  viene definita processo Fenton.

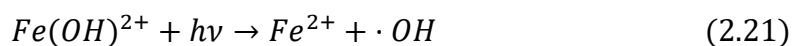
La degradazione degli inquinanti organici avviene grazie alla produzione di radicali ossidrilici ( $\cdot OH$ ) e idrogeno ( $\cdot H$ ), che attaccano in maniera aggressiva e non selettiva tutte le specie organiche presenti in soluzione. Generalmente, i radicali ossidrilici sono formati secondo la reazione (2.1), che combina l'azione dei raggi UV con il perossido di idrogeno. Tuttavia con l'aggiunta di ioni ferrosi al sistema, i radicali possono essere anche ottenuti dalla reazione tra lo ione del metallo ferroso e il perossido di idrogeno (eq. 2.14). Inoltre con la radiazione UV, si verifica un riciclo degli ioni ferrosi mediante la riduzione di ioni ferrici (eq. 2.15); in questo modo aumenta la concentrazione di ioni ferrosi in soluzione e quindi la reazione di ossidazione viene accelerata, grazie ad una maggiore generazione di radicali idrossilici (Ghaly *et al.*, 2001).



Il processo degradativo della formaldeide in un sistema Photo-Fenton è il seguente (Jiantao *et al.*):



Il processo Photo-Fenton è influenzato notevolmente dal pH a cui esso avviene; infatti una diminuzione del pH favorisce la reazione, in particolare valori compresi tra 2 e 4 limitano le reazioni di terminazione e inibizione dei radicali, rendendo tali specie più reattive verso i composti da degradare (Gan e Kiat, 2012). Inoltre a pH elevati il catalizzatore  $Fe^{2+}$  è disattivato a  $Fe^{3+}$  e ciò porta ad una conseguente precipitazione di ossidi di ferro e una diminuzione nella produzione di radicali; questo comporta una riduzione dell'efficacia del processo degradativo. Nonostante la reazione sia favorita da pH acidi, pH troppo bassi sono da evitare, in quanto l'eccessiva concentrazione di ioni  $H^+$  inibisce la produzione dei radicali  $\cdot OH$ , rallentando inoltre la reazione tra  $Fe^{3+}$  e  $H_2O_2$ . Inoltre a pH minori di due, la specie ionica più presente è  $Fe^{3+}$ , che assorbe l'ultravioletto in una regione relativamente ristretta. Viceversa a pH uguali a tre, gli ioni  $Fe(OH)^{2+}$ , ottenuti da idrolisi degli ioni  $Fe^{3+}$ , sono i composti maggiormente presenti ed essi assorbono la radiazione in una regione più vasta dell'ultravioletto. La fotochimica della specie  $Fe(OH)^{2+}$  stabilisce come tale composto generi uno ione  $Fe(II)$  e un radicale ossidrile secondo la seguente reazione:



Tale reazione è molto importante per il processo Photo-Fenton, perché è ciò che lo differenzia dal processo Fenton: infatti si riesce a produrre il radicale ossidrile in assenza di  $H_2O_2$ . Inoltre, grazie alla radiazione ultravioletta, si produce  $Fe(II)$ , reagente del processo ossidativo, a partire da  $Fe(III)$  (eq. 2.1.5). Il risultato è una reazione più veloce che impiega meno perossido di idrogeno e solfato di ferro, poiché la specie  $Fe^{2+}$  non rimane intrappolata come  $Fe(III)$ .

Il processo Fenton viene condotto normalmente ad una temperatura compresa tra i  $20^\circ C$  e  $30^\circ C$ ; pertanto è consolidata la procedura di lavorare in condizioni ambiente, evitando di superare la soglia dei  $57^\circ C$ . Oltre tale temperatura infatti, la volatilizzazione del perossido di idrogeno è favorita, con una conseguente riduzione dell'efficacia della reazione di ossidazione (Gan e Kiat, 2012).

Per quanto riguarda la concentrazione di  $Fe^{2+}$  da utilizzare nel processo, si considerano gli studi di Jiantao *et al.*, per cui la quantità ottimale di catalizzatore è di 22,4 ppm; con questa concentrazione sono ottenuti i valori più alti di velocità di reazione iniziale e di conversione finale di formaldeide. Gli ioni ferro sono aggiunti in soluzione utilizzando il solfato ferroso. Inoltre la quantità di  $H_2O_2$  da immettere in soluzione deve essere in eccesso rispetto allo stechiometrico (da 100 a 10000 mg/l), in modo tale che la velocità di reazione aumenti e che

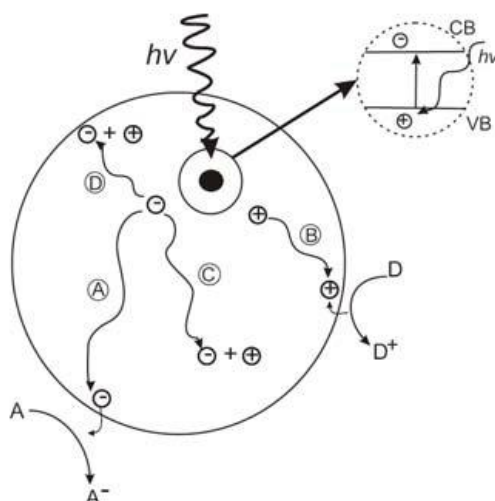
si sofferma alle reazioni di degradazione ossidativa che non coinvolgono l'inquinante analizzato, ma altri composti organici presenti in soluzione.

Infine la durata ottimale del processo di ossidazione dipende dal composto organico da trattare e dalla concentrazione dei vari reagenti presenti in soluzione; generalmente i tempi di reazione maggiormente utilizzati vanno da una ad alcune ore. Però, osservando la variazione di colore della soluzione trattata, si può valutare il progredire della reazione: infatti se il processo avanza positivamente e si stabilizza, il colore della soluzione passa da una tinta giallo chiaro ad una più trasparente.

## 2.4 Principi della fotocatalisi eterogenea

Con fotocatalisi eterogenea si intende quel processo in cui il catalizzatore è in una fase diversa dal mezzo di reazione e dalle specie reagenti presenti; inoltre è necessaria una radiazione elettromagnetica affinché il processo si attivi, in particolare il catalizzatore viene attivato da un fotone di una ben determinata lunghezza d'onda.

Il processo prevede che il materiale in questione, molto spesso un semiconduttore, assorba l'energia di un fotone per promuovere un elettrone, trasferendolo dalla banda di valenza alla banda di conduzione; com'è noto, la banda di valenza contiene molti elettroni mentre quella di conduzione è vuota. La differenza di energia esistente tra i due livelli (*band gap*) è la stessa che il fotone deve al minimo possedere per attivare il trasferimento elettronico. In questo modo si ha la creazione di una lacuna positiva (*hole*) nella banda di valenza e di una carica negativa (elettrone) nella banda di conduzione. Le due cariche separate hanno vita molto breve (pochi nanosecondi) e sono soggette a ricombinazione nel bulk della particella o sulla superficie del catalizzatore (percorsi C e D nella Figura 2.1), ottenendo come prodotto finale calore. Se sul semiconduttore però sono adsorbiti dei sistemi redox, le due cariche possono interagire con essi muovendosi sulla superficie del semiconduttore. In particolare, come si nota dall'immagine, il catalizzatore svolgerà sia la funzione di donatore (percorso A), sia la funzione di accettore di elettroni (percorso B); in questo caso le reazioni redox hanno luogo.



**Figura 2.1** Rappresentazione schematica del processo di fotocatalisi su una particella di semiconduttore irradiata da raggi UV. A è la specie adsorbita che funge da accettore di elettroni. D è la specie adsorbita che funge da donatore di elettroni.  $h\nu$  è la radiazione ultravioletta, mentre VB e CB corrispondono rispettivamente alla banda di valenza e a quella di conduzione.

Il potenziale di riduzione degli elettroni corrisponde nella banda di conduzione al livello di energia inferiore, mentre il livello energetico superiore nella banda di valenza corrisponde al potenziale di ossidazione delle lacune. Affinché il processo di fotocatalisi abbia inizio, deve avvenire l'adsorbimento dei composti reagenti sullo strato superficiale del catalizzatore semiconduttore e ciò avviene se si verificano le seguenti condizioni. Innanzitutto va definita l'energia caratteristica degli elettroni e delle lacune con il nome di potenziale di banda piatta ( $V_{fb}$ ); poi si considera il potenziale di ossidoriduzione delle particelle adsorbite. Se questo è più positivo del  $V_{fb}$  della banda di conduzione, allora la specie subisce la riduzione dagli elettroni contenuti nella banda; viceversa, se il potenziale di ossidoriduzione è più negativo del  $V_{fb}$  della banda di valenza, allora le particelle sono ossidate dalle lacune della banda di valenza.

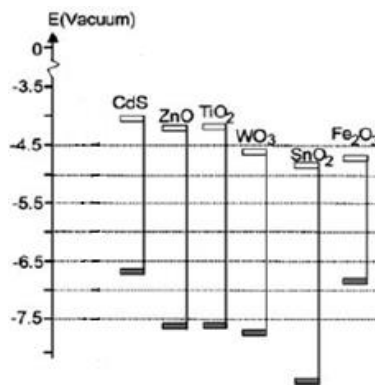
Nel caso in cui si parli di ossidazione fotocatalitica degli inquinanti, le lacune sfruttano la formazione dei radicali ossidrilici per ottenere l'ossidazione dei composti organici, mentre gli elettroni della banda di valenza generano radicali superossidi.

Per ogni catalizzatore semiconduttore esiste la soglia di *band gap*, che corrisponde all'energia minima da superare per avere la reazione di ossidoriduzione; noto il suo valore, si può ricavare la lunghezza d'onda necessaria ad attivare il processo fotocatalitico, secondo la seguente espressione:

$$\lambda = \frac{h c}{E} \quad (2.22)$$

$h$  è la costante di Planck,  $\lambda$  corrisponde alla lunghezza d'onda,  $E$  è rappresentativo dell'energia del fotone e infine  $c$  è la velocità della luce nel vuoto.

Vi sono differenti catalizzatori semiconduttori impiegati nella fotocatalisi eterogenea: ZnO, WO<sub>3</sub>, CdS, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>; nella figura sottostante sono riportati i valori di *band gap* di ognuno.



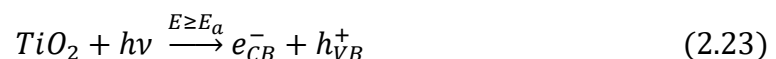
**Figura 2.2** Band gap dei più comuni catalizzatori semiconduttori. Sono rappresentati i livelli più alti della banda di valenza e quelli più bassi della banda di conduzione (Carp *et al.*, 2004)

Il biossido di titanio è il catalizzatore maggiormente usato, dato il suo basso costo, la facilità di reperibilità e l'assenza di tossicità; inoltre è altamente stabile nei mezzi acquosi e lo è sia in soluzioni acide che alcaline. Ha un valore di *band gap* uguale a 3.2 eV, a cui corrisponde la lunghezza d'onda di 388 nm; tale valore appartiene al range dell'ultravioletto ed è il valore massimale che la radiazione può assumere (Wang *et al.*, 2007).

## 2.5 Degradazione fotocatalitica su TiO<sub>2</sub>

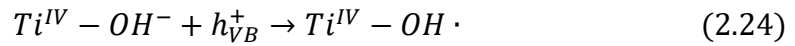
In questo paragrafo è riportato il meccanismo di degradazione che avviene attraverso l'uso del biossido di titanio; le reazioni proposte da R. Vinu, Giridhar e Madras rappresentano il processo di ossidazione fotocatalitica completo. Ti<sup>IV</sup> indica la superficie che ha funzionalità di coordinazione quattro, tipica del biossido di titanio.

- Generazione dei trasportatori di carica, elettroni e lacune:

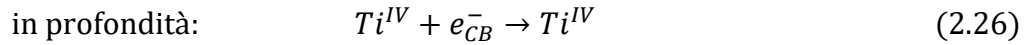
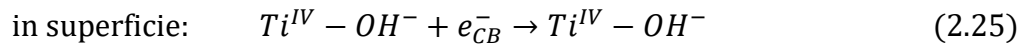




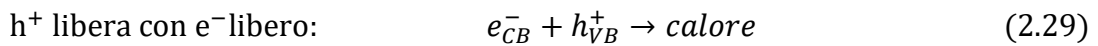
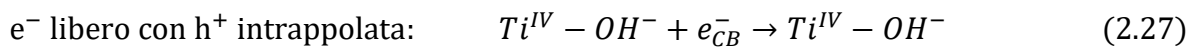
- Intrappolamento delle lacune:



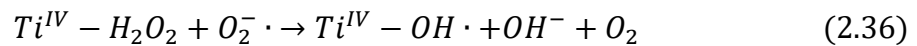
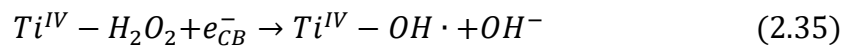
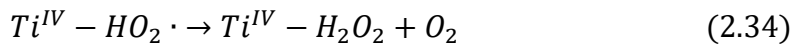
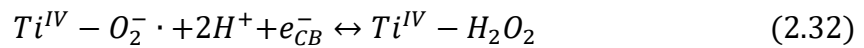
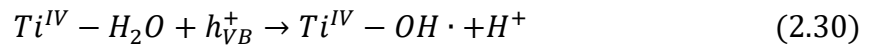
- Intrappolamento degli elettroni:



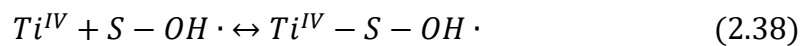
- Ricombinazione lacuna elettrone:



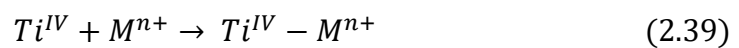
- Generazione dei radicali ossidrili:



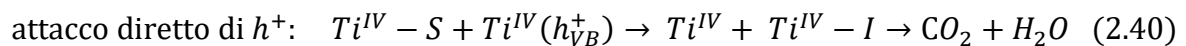
- Adsorbimento-desorbimento del riducente (S come substrato organico):

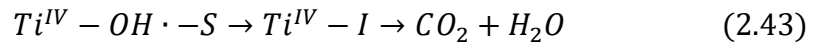
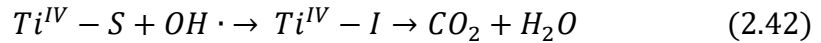
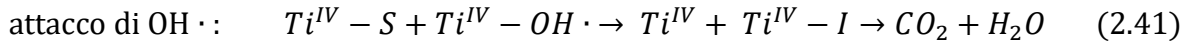


- Adsorbimento-desorbimento dell'ossidante (M come ione metallico):



- Foto-ossidazione del riducente:

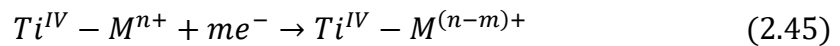




- Adsorbimento e desorbimento dell'intermedio organico:

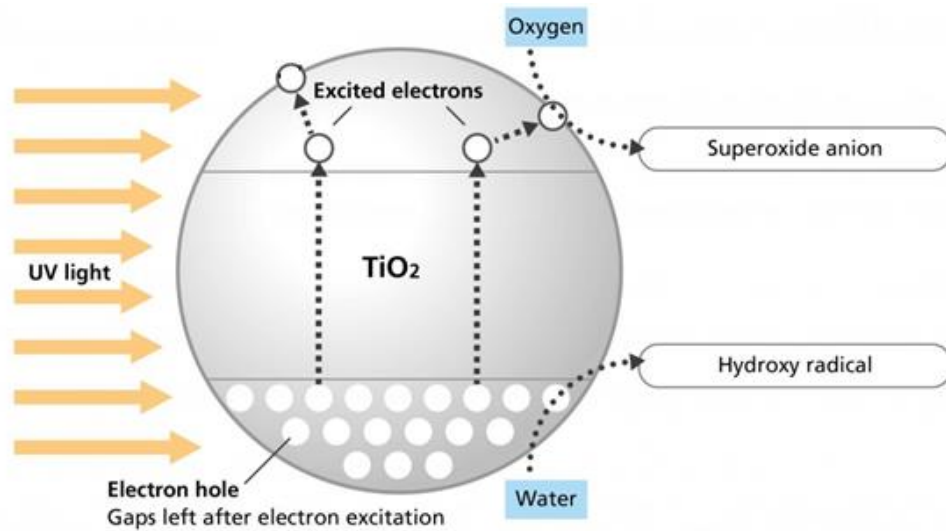


- Foto-riduzione dello ione metallico:



Le reazioni (2.24), (2.25) e (2.26) descrivono rispettivamente l'intrappolamento della lacuna con i gruppi idrossilici presenti sulla superficie del biossido di titanio, quello degli elettroni sulla superficie del catalizzatore e infine quello degli elettroni nella profondità della banda di conduzione. Le tre reazioni di ricombinazione lacuna/elettrone, che avvengono sia sulla superficie del biossido di titanio sia nel mezzo di reazione, sono competitive con gli step di trasferimento di carica superficiale e quindi influiscono negativamente sull'efficienza del processo fotocatalitico. La reazione (2.30) mostra come i radicali ossidrilici siano prodotti dall'interazione tra le lacune e l'acqua adsorbita sulla superficie del catalizzatore; viceversa le reazioni (2.31)-(2.36) spiegano la formazione delle specie superossido, idroperossido e idrossilica grazie alla presenza degli elettroni. Dal momento che i radicali attivi sono presenti nel sistema di reazione, i reagenti sono adsorbiti sulla superficie del biossido di titanio, reazioni (2.37)-(2.39). Grazie all'attacco dei radicali ossidrilici e degli elettroni nella banda di conduzione, avviene rispettivamente l'ossidazione della specie riducente e la riduzione di quella ossidante. Infine l'inquinante organico si degrada, attraverso degli intermedi I, in anidride carbonica e acqua; secondo la reazione (2.44), avviene il desorbimento dell'intermedio, che consente la liberazione dei siti attivi del catalizzatore. Se sono presenti degli ioni metallici nel sistema, essi vengono ridotti dagli elettroni presenti nella banda di conduzione (reazione (2.45)).

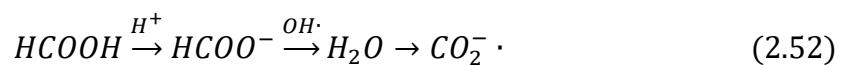
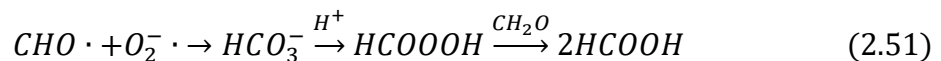
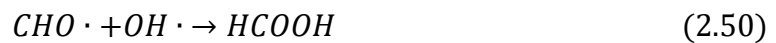
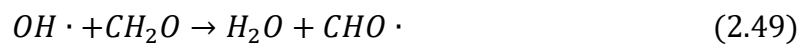
Nella Figura 2.3 è rappresentato schematicamente il meccanismo di reazione del processo fotocatalitico che sfrutta l'azione catalitica del biossido di titanio.



**Figura 2.3** Schema del meccanismo di reazione del processo di degradazione fotocatalitica con  $TiO_2$  e radiazione UV

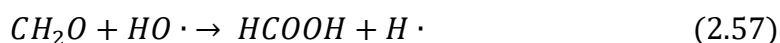
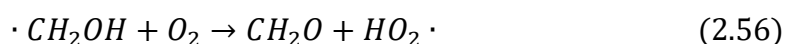
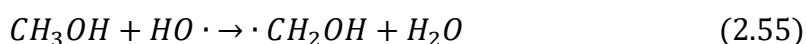
### 2.5.1 Fotocatalisi della formaldeide su $TiO_2$

In questo studio, il composto organico da abbattere è la formaldeide in fase acquosa, pertanto è riportato il suo meccanismo di degradazione attraverso l'attività catalitica del biossido di titanio. Le equazioni di seguito sono ricavate dallo studio di Yang *et al.*, compiuto nell'anno 2000.

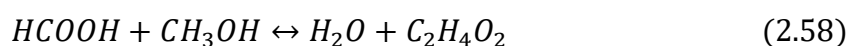


Dopo la formazione della coppia lacuna/elettrone data dalla radiazione UV, si formano sia il radicale ossidrilico sia quello superossido; ha dunque inizio il processo di ossidazione della formaldeide. Il prodotto dell'ossidazione completa è l'anidride carbonica, ma l'intermedio più importante è l'acido formico; quest'ultimo può rimanere sulla superficie del catalizzatore, disattivando i siti attivi. Tuttavia, con un'illuminazione UV prolungata, anch'esso viene ossidato a CO<sub>2</sub>.

In parallelo a questo processo avviene anche l'ossidazione del metanolo, che è presente nel sistema di reazione in quanto è in soluzione con la formaldeide nella formalina, usata nella preparazione della soluzione di processo. Secondo gli studi di Nieto *et al.*, la degradazione del metanolo ha inizio quando si realizzano le reazioni (2.46) e (2.47); il processo continua come segue:



Si può notare che il processo passa attraverso la formazione di due importanti intermedi: la formaldeide e l'acido formico. Inoltre in letteratura (Shale-Demessie *et al.*, 2008) è riportato un altro prodotto della degradazione del metanolo, il formiato di metile, la cui formazione potrebbe essere data da una reazione reversibile di esterificazione tra l'acido formico e il metanolo.



Data la complessità del meccanismo di reazione delle specie presenti nella soluzione di processo, i risultati sperimentali ottenuti nei vari test risultano non di facile interpretazione.

## 2.6 Processo Sono-Photocatalytic-Fenton

La reazione fotocatalitica che fa uso della radiazione ultravioletta e del biossido di titanio come catalizzatore è da anni studiata per la degradazione dei prodotti chimici in acqua, attraverso la formazione di radicali ossidrilici. D'altra parte, in studi più recenti, si è scoperto che TiO<sub>2</sub> può fungere da sono-catalizzatore; ciò vuol dire che le particelle di biossido di titanio generano radicali ·OH durante l'irradiazione con ultrasuoni (US) anche senza irradiazione UV. Tale processo è definito reazione sonocatalitica (US / TiO<sub>2</sub>). L'irradiazione

dell'acqua con ultrasuoni causa cavitazioni, in cui milioni di piccole bolle collassano fino a raggiungere temperature di 5000 K e pressioni di 100 MPa, con conseguente generazione di microjets ad alta velocità (effetto fisico) e di radicali  $\text{OH}\cdot$  a causa della pirolisi dell'acqua (effetto chimico). L'energia ultrasonica dissipata in soluzione, che causa la conseguente cavitazione, produce energia di onde vibrazionali e sollecitazioni di taglio, oltre alle alte pressioni e temperature locali. Questi sono i principali fattori che causano il degrado dei composti inquinanti.

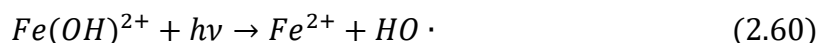
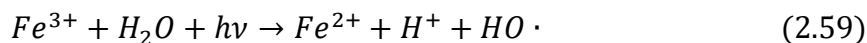
Nella sonolisi in fase acquosa ci sono tre potenziali siti per l'attività sonochimica: (i) la regione gassosa della bolla di cavitazione dove le specie volatili e idrofobiche sono facilmente degradate attraverso reazioni pirolitiche e reazioni che coinvolgono i radicali ossidrilici formati attraverso la sonolisi dell'acqua; (ii) l'interfaccia liquido-liquido in cui sono localizzati i radicali e pertanto in questo caso predominano le reazioni radicali, benché le reazioni pirolitiche possono anche verificarsi, in misura minore; (iii) il *bulk* liquido in cui può avvenire l'attività sonochimica secondaria principalmente a causa dei radicali liberi sfuggiti all'interfaccia. Va sottolineato che i radicali potrebbero combinarsi, producendo perossido di idrogeno, che può a sua volta reagire con l'idrogeno per rigenerare gli stessi radicali.

Le particelle solide, incluse le particelle di  $\text{TiO}_2$ , agiscono come nuclei aggiuntivi che aumentano il numero di bolle di cavitazione sotto irradiazione US, promuovendo la generazione di radicali ossidrilici. Inoltre, l'innalzamento termico del biossido di titanio a temperature estremamente elevate, causato dalle implosioni delle bolle di cavitazione, porta ad una ulteriore generazione di radicali.

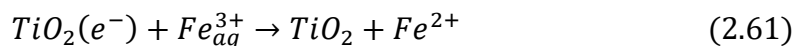
Anche la reazione di Fenton è un AOP frequentemente utilizzato. Inoltre, molti ricercatori hanno studiato l'accoppiamento della reazione di Fenton con tipologie diverse di radiazioni e catalizzatore per un degrado efficiente di composti pericolosi: Photo-Fenton (UV + Fenton), Sono-Fenton (US + Fenton), Sono-Photo-Fenton (US + UV + Fenton), Photocatalytic-Fenton (UV +  $\text{TiO}_2$  + Fenton), e Sono-Photocatalytic-Fenton (US + UV +  $\text{TiO}_2$  + Fenton). Dato che l'ultimo processo è la combinazione di tutti gli elementi, viene considerato il più completo ed efficace; pertanto è soggetto ad un'analisi più approfondita.

È necessario analizzare le ragioni della generazione dei radicali  $\text{OH}\cdot$  con l'uso combinato del processo sono-fotocatalitico e della reazione Fenton. Secondo la teoria di Ninomiya *et al.*, il primo processo non solo genera i radicali ossidrilici, ma supporta anche la reazione di Fenton,

attraverso due fattori. Il primo fattore è la produzione di  $H_2O_2$ , derivata dalla ricombinazione dei radicali ossidrilici generati durante la reazione sono-catalitica. Questo perossido di idrogeno può essere un'altra fonte per guidare la reazione di Fenton. Il secondo fattore è la rigenerazione dello ione  $Fe^{2+}$  da quello  $Fe^{3+}$  formato nella reazione di Fenton; tale processo avviene grazie all'irraggiamento US attraverso due differenti reazioni. Nel primo caso, la sonoluminescenza potrebbe contribuire alla rigenerazione di  $Fe^{2+}$  con le seguenti reazioni:



Nel secondo caso, gli ioni  $Fe^{3+}$  possono agire come accettori di elettroni sulla superficie delle particelle di  $TiO_2$ .



La cattura di elettroni in questa reazione può impedire la ricombinazione di coppie elettrone-lacuna sulla superficie del catalizzatore  $TiO_2$ , lasciando le lacune disponibili per formare il radicale  $\cdot OH$  con le molecole di acqua adsorbite. Inoltre  $Fe^{3+}$  può agire non solo come un sito di intrappolamento temporaneo di elettroni fotoindotti, ma anche come un sito di cattura superficiale di lacune foto-indotte, prolungando la loro durata.

Per quanto riguarda invece la combinazione della sonolisi e della fotocatalisi si può notare che la degradazione sono-fotocatalitica generalmente si verifica più velocemente di quanto avviene durante i vari processi individuali a condizioni operative simili.

Come analizzato da Abdollahi *et al.*, sembra esserci un effetto sinergico tra gli ultrasuoni e l'irradiazione ultravioletta in presenza di semiconduttori, poiché le costanti di velocità del processo combinato sono maggiori della somma delle costanti di velocità dei singoli processi.

In conclusione, l'effetto sinergico dell'accoppiamento della fotocatalisi con la sonolisi può essere attribuito a diversi motivi: (1) aumento della produzione di radicali ossidrilici nella miscela di reazione attraverso la degradazione per sonolisi di  $H_2O$  e  $H_2O_2$ ; (2) azione disaggregante sulle particelle di  $TiO_2$ , aumentando così l'area superficiale e il numero dei siti di attività catalitica; (3) trasferimento avanzato di radicali tra la fase liquida e l'interfaccia solido-liquido.

Altri vantaggi dell'utilizzo delle onde sonore nei processi di fotocatalisi sono i seguenti: mantenere pulita la superficie di  $TiO_2$ ; aumentare la superficie specifica del catalizzatore,

riducendo la dimensione delle particelle; promuovere il trasferimento di massa alla superficie delle particelle del biossido di titanio; aumentare la dispersione di  $\text{TiO}_2$  in soluzione e infine interrompere la ricombinazione di elettroni eccitati e lacune sul fotocatalizzatore. Inoltre, la produzione e la stabilità delle cavità sono aumentate dalla presenza di particelle di  $\text{TiO}_2$ , che fungono da nuclei di cavità, promuovendo così la produzione di specie attive.

Per tutte queste ragioni si vuole testare il processo Sono-Photocatalytic-Fenton sulla degradazione della formaldeide con membrane nanostrutturate, in modo da verificarne l'efficienza.





# Capitolo 3

## Nanofibre ed elettrofilatura

Le fibre nanometriche possono essere generate dal processo di *electrospinning*, il quale sfrutta un getto di una soluzione polimerica caricata elettrostaticamente; le fibre hanno un diametro minore di 100 nm e una lunghezza che può raggiungere alcuni chilometri.

Sul piano industriale ci sono molte applicazioni per le fibre polimeriche, ad esempio si possono utilizzare come rinforzanti per materiali nanocompositi.

Gli studi compiuti sul processo di *electrospinning* sono necessari a determinare gli aspetti fondamentali della tecnica, allo scopo di ottenere una buona comprensione della funzionalità superficiale, della struttura e della morfologia delle nanofibre; questo permette di stabilire le condizioni ottimali per il processo di elettrofilatura.

In questo capitolo sono descritte le proprietà e la struttura del prodotto finale, oltre che i dettagli e i parametri caratterizzanti il processo. Infine è riportata una variante della tecnica di *electrospinning*, chiamata *electrospraying*, utilizzata per depositare il catalizzatore sopra le fibre polimeriche.

### 3.1 Generalità sull'*electrospinning*

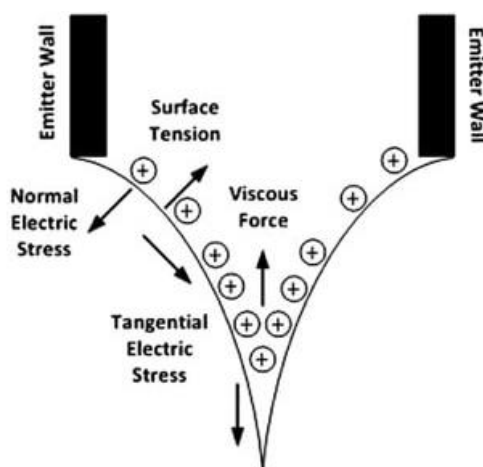
A differenza di quanto avviene per le tecniche di filatura tradizionale (come *wet spinning*, *melt spinning*, *dry spinning* e *gel spinning*), il processo di *electrospinning* permette di ottenere fibre con un diametro nanometrico, attraverso l'applicazione di un campo elettrico ad alto potenziale che genera un flusso di soluzione a partire da un ago tubolare.

Le nanofibre sono molto sottili e presentano diametri piccoli ed area superficiale specifica elevata; sono caratterizzate da diverse proprietà, quali ad esempio la porosità, il peso e la resistenza, che variano in base al polimero utilizzato.

Questa tecnica di filatura permette di aggiungere alla soluzione polimerica piccole particelle insolubili, che in seguito vengono inglobate nelle nanofibre, una volta asciutte; ciò determina la possibilità di unione di diversi tipi di polimeri con particelle che ne possono modificare alcune proprietà. Il processo di *electrospinning* può essere applicato ad una vasta gamma di

polimeri, che comprendono quelli utilizzati nello *spinning* tradizionale (poliolefine, poliammidi, poliesteri, aramidi, ...), ma anche polimeri fotonici e conduttori.

Il processo di *electrospinning* consiste nell'applicazione di un campo elettrostatico che genera una carica sulla superficie della soluzione polimerica, mantenuta all'estremità di un ago tubolare attraverso l'azione della tensione superficiale. La repulsione reciproca tra le cariche indotte produce una forza opposta a quella superficiale e pertanto, aumentando l'intensità del campo elettrico, avviene l'allungamento della superficie emisferica della soluzione polimerica presente sulla punta dell'ago; ciò produce il cosiddetto *cono di Taylor*, raffigurato nella figura sottostante.



**Figura 3.1** Cono di Taylor e forze agenti su di esso

Quando la forza repulsiva, data dal campo elettrico, diventa maggiore in modulo della tensione superficiale, si genera un flusso di soluzione dalla punta del cono di Taylor; il getto è caratterizzato da un certo valore di carica elettrica e dunque la sua traiettoria è determinata dal campo elettrostatico. Nel tragitto che separa la punta dell'ago dal collettore, il solvente evapora, facendo sì che la fibra polimerica aderisca casualmente sul collettore metallico. Mentre il flusso polimerico attraversa lo spazio d'aria prima della deposizione, il diametro della fibra si assottiglia a causa dell'evaporazione del solvente e dell'allungamento del getto.

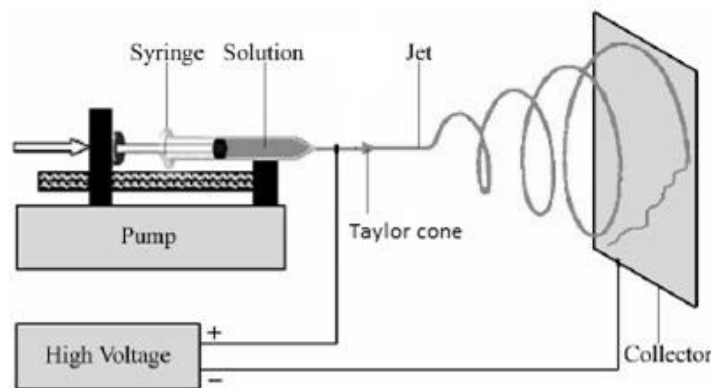
Il processo è influenzato da diversi fattori, come le proprietà della soluzione (conduttività, viscosità, tensione superficiale), i parametri di processo (potenziale elettrico in punta, pressione idrostatica nell'ago, distanza tra ago e collettore) e i parametri ambientali (umidità, temperatura). Variando questi fattori, è possibile ottenere fibre con un alto rapporto area superficiale/volume a partire da diversi polimeri solubili. Grazie alle dimensioni

nanometriche di queste fibre, si ottengono prestazioni meccaniche elevate e una buona flessibilità nelle funzionalità superficiali.

### 3.2 Descrizione del processo

In questo paragrafo è descritto il set-up del processo e sono elencati i parametri della soluzione e le condizioni di processo che caratterizzano la tecnica dell'*electrospinning*.

Per realizzare tale processo, sono necessari tre elementi fondamentali: una siringa dotata di ago con un piccolo diametro, un collettore in metallo e un generatore di alta tensione. Infatti serve avere un valore molto elevato di potenziale elettrostatico per permettere la fuoriuscita della soluzione polimerica dall'ago, che costituisce il primo elettrodo. Una pompa volumetrica collegata alla siringa consente l'uscita della soluzione dalla punta dell'ago con una portata prestabilita. La tensione impartita dal generatore produce una forza elettrostatica che è maggiore della tensione superficiale e delle forze viscoso della soluzione polimerica; pertanto si genera un getto dall'orifizio che è direzionato verso il secondo elettrodo, costituito dal collettore metallico, generalmente messo a terra. In seguito è presente uno schema del processo di produzione delle fibre.



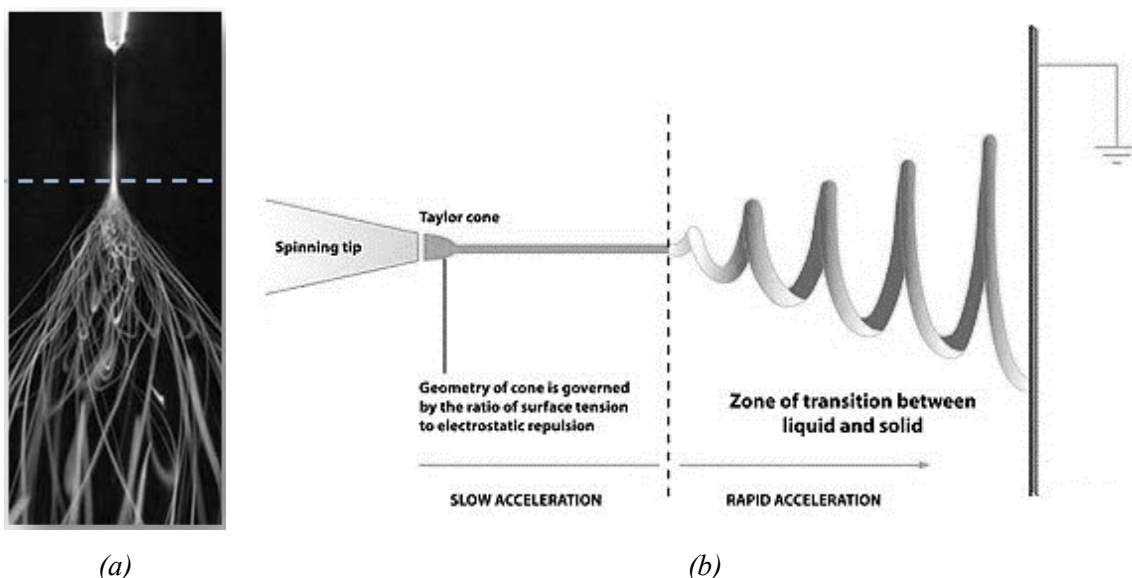
**Figura 3.2** Schema del processo di produzione di nanofibre tramite *electrospinning*

Durante il processo, il flusso elettricamente carico è accelerato e assottigliato a causa del campo elettrico generato; intanto il solvente evapora e così la fibra solidificata si deposita sul collettore, formando una rete interconnessa di fibre.

È necessario scegliere il solvente, la temperatura d'ambiente e la distanza ago/collettore adatti per permettere alla fibra elettrofilata di depositarsi completamente secca sul collettore.

Nel caso in cui ci siano delle cariche residue sulla nanofibra, esse sono scaricate una volta che il filamento entra in contatto con il collettore metallico che, come detto, è messo a terra. Se la soluzione polimerica possiede un basso peso molecolare, il flusso è instabile e, prima di depositarsi sul collettore, si trasforma in uno spray di piccole gocce caricate elettrostaticamente. Questo processo è definito *electrospraying* ed è analizzato nel dettaglio al paragrafo §3.5.

Viceversa, se il fluido è composto da una soluzione polimerica ad alto peso molecolare, le forze viscoelastiche rendono stabile il getto, consentendo la generazione di un filamento carico con un diametro nanometrico (Figura 3.3 (b)). Si può notare che la fibra elettrofilata oscilla continuamente; ciò avviene a causa dell'elevata densità di carica presente sulla superficie del flusso, che genera una grande instabilità di carica. Tali movimenti sono talmente rapidi da dare l'illusione che vi siano numerose nanofibre uscenti da una singola goccia posta sull'estremità dell'ago (Figura 3.3 (a)).



**Figura 3.3** Confronto tra l'illusione prodotta dal processo di *electrospinning* (a) e il reale andamento del getto (b)

Generalmente il processo di *electrospinning* è effettuato a temperatura ambiente e pressione atmosferica; tuttavia, la soluzione polimerica da elettrofilare potrebbe essere tossica a causa del polimero o del solvente e perciò in questi casi è necessario condurre il processo in ambienti dotati di sistema di aspirazione.

È importante analizzare le condizioni di processo che caratterizzano la tecnica dell'*electrospinning* ed i parametri che la soluzione polimerica da elettrofilare deve rispettare.

### 3.2.1 Condizioni di processo

In seguito sono riportati le condizioni di processo che caratterizzano la tecnica dell'*electrospinning*.

- *Differenza di potenziale (DDP)*

La differenza di potenziale prodotta dal generatore induce il movimento delle cariche presenti nella soluzione polimerica e questo induce una certa forza elettrostatica. Se il voltaggio supera un valore critico, la forza elettrostatica prodotta risulta maggiore della tensione superficiale della soluzione e consente pertanto la formazione del *cono di Taylor*. In base alla portata impostata sulla pompa volumetrica, si adatta il valore della differenza di potenziale affinché il cono si mantenga stabile. A causa delle forze di repulsione generate nella soluzione e del campo elettrico prodotto tra l'ago e il collettore, il getto è stirato e si assottiglia. Pertanto il voltaggio influisce direttamente sul diametro della fibra che viene prodotta dall'elettrofilatura. In generale, un voltaggio maggiore produce un campo elettrico più intenso, aumentando quindi lo stiramento della fibra e diminuendone il diametro. Tuttavia, se la differenza di potenziale è troppo elevata, causa un'accelerazione del getto tale da ridurre notevolmente il tempo con cui il getto transita verso il collettore; ciò riduce il tempo per l'elongazione delle fibre. Ne conseguono fibre caratterizzate da diametri elevati e da ingrossamenti, causati dalla mancata evaporazione completa del solvente.

- *Portata*

La portata definisce la quantità di soluzione sospinta nell'unità di tempo per il processo di *electrospinning*. Se la portata aumenta, il quantitativo di soluzione disponibile nell'unità di tempo aumenta e dunque aumenta il diametro delle fibre generate. Questo non avviene quando la portata impostata è uguale a quella con cui la soluzione è estratta dall'ago a causa della d.d.p.; in tal caso l'aumento della portata determina l'aumento del numero di cariche e pertanto lo stiramento del flusso è maggiore. Per tale ragione si ottengono fibre con un diametro inferiore. Come accennato prima, la differenza di potenziale e la portata sono due

grandezze strettamente legate: infatti a seconda del voltaggio è necessario modificare il valore della portata per mantenere stabile il *cono di Taylor*.

Se si lavora con una portata elevata, il volume di soluzione da depositare è maggiore e pertanto è richiesto più tempo per l'evaporazione completa del solvente. Potrebbe essere dunque che ad alte portate il tempo impiegato per raggiungere il collettore sia troppo breve e che di conseguenza il solvente non abbia il tempo necessario per evaporare. Quando le fibre si depositano sul collettore, entrano in contatto con il solvente residuo e da esso vengono sciolte. È importante quindi valutare con attenzione il valore della portata e della d.d.p. da impostare.

- *Tipologie di collettore*

Il collettore è messo a terra per garantire che la differenza di potenziale generata tra i due elettrodi, l'ago e il collettore, sia costante e stabile. Il materiale di cui è composto il collettore è metallico per evitare che le cariche presenti sulla fibra si accumulino su di esso, facendo diminuire drasticamente la differenza di potenziale e dunque la quantità di fibre depositate. Inoltre l'eventuale accumulo di cariche sul collettore produrrebbe un ostacolo verso la deposizione di nuove fibre.

Tuttavia, è possibile che, quando si deposita una grande quantità di materiale sul collettore, ci sia un accumulo di cariche e che si generino delle forze repulsive che ostacolano un'ulteriore deposizione di fibre.

Esistono sia collettori statici che dinamici; quelli rotanti in particolare permettono che le fibre siano maggiormente allineate, nel caso di collettore cilindrico, oppure che si dispongano in maniera uniforme, nel caso di piastra rotante.

- *Diametro dell'ago*

La dimensione dell'ago influenza il diametro delle fibre prodotte: in particolare se l'ago ha un diametro interno piccolo, le fibre generate hanno una sezione ridotta. Tale fenomeno è dovuto alla tensione superficiale della soluzione sulla punta dell'ago, che aumenta più il diametro dell'ago diminuisce. Pertanto, la forza di Coulomb necessaria a rompere la goccia è maggiore, a parità di voltaggio applicato. Di conseguenza l'accelerazione del getto diminuisce e la fibra ha a disposizione un tempo maggiore per assottigliarsi prima di depositarsi sul collettore. Bisogna fare attenzione però che aghi di diametro troppo piccolo non permettano la fuoriuscita delle soluzioni eccessivamente viscosi, in cui è disciolto molto polimero.

- *Distanza tra la punta dell'ago e il collettore*

Spostando i due elettrodi e quindi variando la distanza tra ago e collettore, cambia la forza del campo elettrico e anche il tempo che la fibra impiega a depositarsi. Quando lo spazio tra gli elettrodi si riduce, il valore del campo elettrico aumenta e analogamente l'accelerazione del getto. Di conseguenza il tempo di percorrenza della distanza ago/collettore diminuisce e perciò il solvente non evapora più completamente; si creano così difetti sulla membrana e fusioni tra le fibre depositate sul collettore. Detto ciò, è chiaro che la distanza influisce notevolmente sulla morfologia delle fibre prodotte.

Se invece la distanza ago/collettore aumenta, le fibre hanno più tempo di essere assottigliate e pertanto si ottengono filamenti con un diametro inferiore. Tuttavia, se il valore della distanza aumenta eccessivamente, il campo elettrico risulta insufficiente e lo *stretching* delle fibre è minore; dunque, superato un certo volume critico della distanza, non avviene più alcuna deposizione di fibre sul collettore.

- *Caratteristiche ambientali*

L'interazione tra l'ambiente circostante e la soluzione polimerica può determinare variazioni sulla morfologia delle fibre prodotte. I parametri maggiormente importanti sono: umidità relativa, temperatura e pressione.

*Umidità relativa.* A causa di un'umidità elevata, lungo le fibre si possono creare dei pori, le cui dimensioni dipendono dal grado di umidità presente. Data l'evaporazione del solvente, il getto si raffredda e pertanto sulla sua superficie può condensare il vapore acqueo presente nell'aria; i pori sono prodotti dall'evaporazione sia del solvente sia del vapore acqueo.

Inoltre l'umidità influisce anche sulla velocità di evaporazione del solvente: se l'umidità è ridotta, il solvente evapora più velocemente. Se tale velocità risulta maggiore della velocità con cui la soluzione fuoriesce dalla punta dell'ago, il processo è interrotto a causa dell'otturazione dell'ago.

*Temperatura.* L'innalzamento della temperatura rende il polimero maggiormente solubile nel solvente, riducendo la viscosità della soluzione polimerica; inoltre provoca l'aumento della velocità dell'evaporazione del solvente. Se ad alte temperature la viscosità è minore, le forze coulombiane esercitano sul flusso uno *stretching* maggiore, riducendo il diametro delle fibre.

*Pressione.* Una pressione ridotta non favorisce il processo di *electrospinning*, in quanto la soluzione polimerica è risucchiata verso l'esterno e dunque si generano forti instabilità nel getto, causando la variazione della portata impostata sulla pompa volumetrica. Se la pressione

diminuisce eccessivamente, sull'estremità dell'ago inizia a bollire la soluzione polimerica e pertanto il processo si blocca, in quanto le cariche vengono dissipate immediatamente.

### 3.2.2 Parametri della soluzione

È importante analizzare i diversi parametri della soluzione e spiegare come essi influenzano la morfologia delle fibre e le condizioni di processo.

- *Peso molecolare e viscosità*

C'è una stretta correlazione tra il peso molecolare del polimero da solubilizzare e la viscosità della una soluzione polimerica: infatti maggiore è il PM, maggiore risulta la viscosità della soluzione. Ancora, se il polimero compare nella soluzione in concentrazioni elevate, la soluzione è caratterizzata da un grande valore di viscosità. Per realizzare una nanofibra, è necessario che la soluzione abbia una viscosità elevata tale da evitare la formazione di gocce e il passaggio al processo di *electrospraying*. Il getto si mantiene coeso, senza gocce, grazie agli *entanglements* che si generano tra le catene polimeriche aventi una lunghezza minima. Il numero dei legami è proporzionale alla lunghezza della catena polimerica, che è tanto più elevata quanto maggiore è il peso molecolare del polimero.

- *Tensione superficiale*

Il processo di elettrofilatura inizia quando la forza data dal campo elettrico vince la tensione superficiale della soluzione sulla punta dell'ago. È noto che per effetto della tensione superficiale, si ha la diminuzione dell'area superficiale per unità di massa. Tale aspetto influisce sulla formazione delle nanofibre: se la soluzione è poco viscosa, le interazioni tra le catene polimeriche e il solvente sono scarse e di conseguenza molte molecole del solvente sono libere. Per effetto della tensione superficiale quindi, tali molecole tendono ad unirsi tra loro, formando agglomerati con area superficiale minima. Tale fenomeno non avviene nel caso di soluzioni polimeriche viscosi, dove le interazioni tra polimero e solvente sono molto forti. Durante il processo, il getto è stirato per effetto del campo elettrico e perciò le molecole di solvente si distribuiscono lungo le catene polimeriche; in tal modo diminuisce la tendenza delle molecole del solvente a generare agglomerati, causati dalla tensione superficiale. Soluzioni polimeriche che hanno una bassa tensione superficiale favoriscono la produzione di nanofibre lisce; affinché ciò avvenga è necessario usare solventi con bassa tensione superficiale o introdurre tensioattivi in soluzione.



- *Conducibilità elettrica della soluzione*

Il processo di *electrospinning* avviene grazie alla repulsione delle cariche sulla superficie della soluzione; pertanto maggiore è la sua conducibilità, maggiore risulta il numero di cariche presenti nel getto. Per tale ragione lo *stretching* è più intenso e dunque le fibre sono caratterizzate da un diametro minore. Per aumentare il valore di conducibilità elettrica è sufficiente aggiungere alla soluzione un piccolo quantitativo di sale, scelto in base alla mobilità degli ioni, che a sua volta dipende dalle loro dimensioni (ioni più grandi hanno una mobilità minore). Se la mobilità è elevata, gli ioni sono più liberi di muoversi e perciò lo stiramento del getto aumenta in maniera significativa. Tuttavia, nel caso in cui si superi un valore critico di conducibilità, si genera l'instabilità del getto a causa della presenza di un numero eccessivo di cariche. È necessario quindi lavorare dentro un prestabilito range di conducibilità, dipendente dal sistema polimero-solvente, per riuscire ad ottenere fibre lisce e sottili.

- *Natura del solvente*

Le caratteristiche del solvente, quale ad esempio la costante dielettrica, influisce sulla morfologia delle nanofibre. Infatti maggiore è il valore di tale proprietà, maggiore risulta l'area di deposizione, in quanto viene incrementata la zona di instabilità; di conseguenza il percorso ago-collettore aumenta e il getto viene stirato maggiormente. Perciò si generano fibre lisce e con un ridotto diametro. Oltre alla costante dielettrica, un'altra importante caratteristica da valutare è la solubilità del polimero in soluzione, in quanto determina le interazioni che si possono generare tra il polimero e il solvente.

### 3.3 Meccanismo di formazione delle nanofibre

Il processo dell'*electrospinning* comporta la trasformazione della soluzione polimerica in fibre solide nanometriche, uscenti da un tubo capillare di dimensione millimetrica; per capire questo meccanismo è necessario considerare le forze che entrano in gioco. Come detto in precedenza, nel momento in cui le forze elettrostatiche diventano maggiori della tensione superficiale della soluzione, si crea un getto uscente dall'ago e diretto sul collettore metallico messo a terra.

Secondo Reneker e Fong (2001), il processo si suddivide in tre stadi:

- Formazione del getto;

- Elongazione del segmento;
- Regione di instabilità;
- Evaporazione del solvente e solidificazione del getto.

I tre differenti stadi sono analizzati singolarmente, sottolineando gli aspetti principali di ognuno di essi.

- *Formazione del getto*

È noto che le forze elettrostatiche permettono che flussi sottili di liquidi di diversa natura siano condotti attraverso aghi, cavi o tubicini di diametro ridotto.

Una volta impostata la portata sulla pompa volumetrica, il fluido comincia a fuoriuscire dalla punta dell'ago e si formano le prime gocce, che, in assenza di campo elettrico, cadono per effetto della forza gravitazionale (Figura 3.4 (A)). Pertanto le uniche forze agenti sulla goccia sono la tensione superficiale e la forza di gravità.

Il fluido continua a gocciolare anche con valori di tensione troppo bassi.

Quando viene generata una differenza di potenziale tra gli elettrodi sufficientemente elevata, la forza di gravità e la forza elettrica si oppongono alla tensione superficiale e dunque diminuisce il valore del diametro della goccia, il quale la mantiene in equilibrio sull'estremità dell'ago.

Aumentando ancora il voltaggio e raggiungendone il valore critico, si riduce ulteriormente il valore del diametro e si raggiunge la condizione di instabilità della goccia. A questo punto avviene una separazione di carica all'interno della goccia della soluzione: l'ago è caricato positivamente, pertanto sulla superficie della soluzione si accumulano cariche positive, mentre quelle negative si spostano verso l'interno (Figura 3.4 (B)).

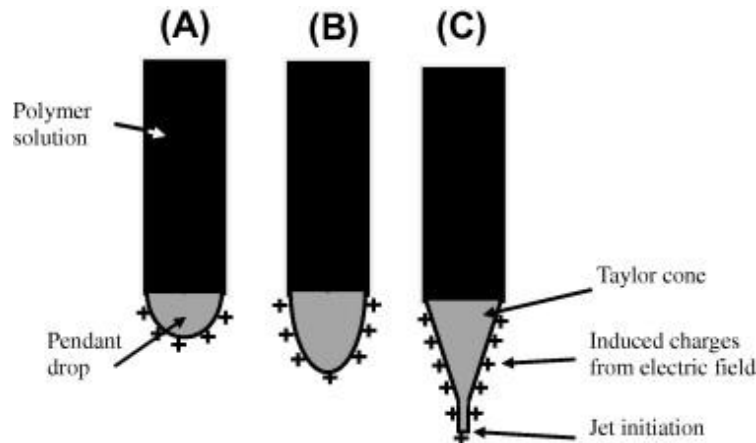
Tale fenomeno termina quando all'interno della goccia si raggiunge la condizione di stabilità, equivalente ad un valore del campo elettrico nullo.

La separazione di carica genera una forza che si oppone alla tensione superficiale. La goccia rimane stabile fin tanto che la tensione superficiale, che tende a trattenere le cariche e agisce verso l'interno, è maggiore della forza repulsiva data dalle cariche accumulate sulla superficie, che è rivolta verso l'esterno e tende a far muovere le cariche lungo le linee del campo elettrico.

Quando la carica superficiale supera il valore critico imposto dalla condizione di Rayleigh, la goccia che esce dall'estremità dell'ago assume una forma conica e in seguito si formano i primi getti di soluzione polimerica. Il cono diventa stabile e viene definito *cono di Taylor*

quando si raggiunge un equilibrio tra la tensione superficiale della soluzione viscosa e le forze elettrostatiche date dal campo elettrico; il cono prodotto ha un angolo semi-verticale di  $49.3^\circ$  (Figura 3.4 (C)).

Nella figura seguente è raffigurato il processo di formazione del *cono di Taylor* descritto.



**Figura 3.4** Formazione del cono di Taylor

Dall'analisi effettuata, si può affermare che le soluzioni con un'elevata tensione superficiale richiedono valori più grandi di differenza di potenziale; analogamente accade se si considerano soluzioni con basse conducibilità e elevata viscosità.

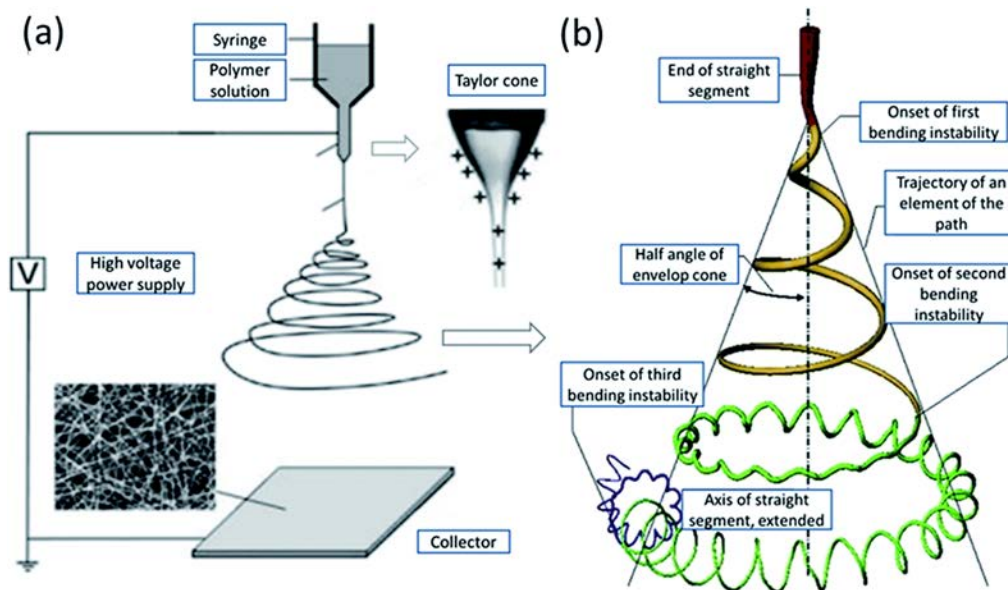
- *Elongazione del segmento*

Quando si supera il valore critico del voltaggio, si genera un getto che è direzionato secondo la forza di repulsione tra le cariche accumulate; tale direzione è concorde con quella del campo elettrico. Dagli studi di Buer *et al.* (2001), è noto che la velocità del getto incrementa più ci si allontana dal *cono di Taylor*; pertanto il diametro del getto diminuisce sia a causa dello stiramento sia per effetto dell'evaporazione del solvente. In questo stadio il flusso di soluzione è stabile e questo avviene grazie agli *entanglements* tra le catene del polimero.

- *Regione di instabilità*

Nel primo tratto il getto è stabile, mentre in seguito possiede un andamento oscillatorio e ondulatorio; a causa di tale movimento l'area superficiale aumenta e pertanto la densità di carica sul getto diminuisce. Diversi studi (Reneker *et al.*, 2000; Spivak *et al.*, 2000; Yarin *et al.*, 2001) sono stati eseguiti per comprendere l'andamento del getto all'interno del campo elettrico. Ad esempio, un campo elettrico con un'intensità elevata favorisce l'instabilità a colpo di frusta (Figura 3.3 (a)); in tal caso la direzione preferenziale delle forze repulsive non è assiale. I movimenti del getto avvengono all'interno di uno spazio conico, entro cui si

dispongono in maniera simmetrica rispetto all'asse su cui giace il tratto lineare del getto. Nella figura sottostante è presente uno schema del processo di electrospinning (a) e un dettaglio della regione di instabilità (b).



**Figura 3.5** Schema del processo di electrospinning (a) e dettaglio della regione di instabilità (b)

In questa fase l'evaporazione del solvente avviene in maniera molto rapida e dunque questa fase influenza maggiormente la riduzione del diametro delle fibre. Tuttavia, le dimensioni dei filamenti nanometrici sono la conseguenza di molteplici forze:

- forza di gravità;
- forze repulsive di Coulomb, che inducono l'instabilità e i colpi di frusta;
- forza elettrostatica, che assottiglia il getto e lo conduce verso il collettore;
- forze viscoelastiche, che ostacolano la frammentazione del getto;
- tensione superficiale, che si oppone allo stiramento del getto;
- forze di attrito tra l'ambiente (aria o gas) e la superficie del getto.

La maggior parte di queste forze varia velocemente a causa della dissipazione delle cariche e dell'evaporazione del solvente; pertanto è difficile definire un modello teorico che descriva la regione di instabilità nel processo di *electrospinning*.

- *Evaporazione del solvente e solidificazione del getto*

Come detto in precedenza, il solvente evapora durante il tragitto che collega l'ago al collettore. Con condizioni ottimali di processo, sul collettore si depositano solamente le fibre polimeriche, senza alcun residuo di solvente; se così non fosse, le fibre verrebbero disciolte

non appena entrate in contatto con il solvente presente sul collettore. La velocità con cui il solvente evapora dipende da diversi fattori, tra cui la sua tensione di vapore e la distanza del collettore dall'ago.

Insieme al tempo che il getto impiega per percorrere lo spazio tra l'ago e il collettore, la velocità di evaporazione del solvente è un parametro importante in quanto influenza il diametro delle fibre.

### 3.4 Applicazioni

Ci sono differenti campi di applicazione per le nanofibre: bioingegneria, elettronica ed energia, sicurezza e difesa ed infine ingegneria ambientale e biotecnologie.

Per ogni tipologia viene fatta una breve descrizione.

- *Bioingegneria*

In questo campo di applicazione, le nanofibre possono essere impiegate con diversi scopi. Un esempio è la ricostruzione dei tessuti: infatti, se immerse opportunamente nella coltura cellulare, le nanofibre permettono una buona crescita e proliferazione delle cellule. Quest'ultime poi sono depositate su supporti nanostrutturati, o *scaffolds*, e sono impiantate nel corpo umano per ricostruire e riparare il tessuto lesionato.

Dato che generalmente il tessuto umano è composto da una struttura fibrosa, è possibile impiegare le nanofibre come supporto, rispettando la morfologia del corpo umano.

Da diversi studi emerge che il processo dell'*electrospinning* è eseguito comunemente per la produzione degli *scaffolds* per la ricostruzione di tessuti cartilaginei, vascolari, ossei e nervosi. Un altro campo in cui vengono sfruttate le proprietà delle nanofibre è la medicazione delle ferite, per cui sono necessari requisiti come la permeazione dei gas e la protezione da disidratazione e infezioni. Pertanto, il fine di questa applicazione è quello di raggiungere un buon compromesso tra proprietà di barriera ed elevata porosità.

Inoltre è possibile utilizzare le nanofibre per il rilascio dei farmaci, in quanto possono fungere da trasporto per portare e rilasciare il farmaco. Per realizzare ciò, è necessario inserire il principio attivo nella soluzione polimerica, che poi viene elettrofilata con la tecnica dell'*electrospinning*. Importante in questa applicazione è il tempo e la velocità di rilascio del farmaco, determinati dal quantitativo presente del principio attivo, dal diametro delle fibre e dalla distribuzione che il principio possiede all'interno della nanofibra.

- *Elettronica ed energia*

Negli ultimi anni sono diventati fondamentali gli studi sull'energia pulita e sulle risorse rinnovabili.

Una nuova ricerca indaga il comportamento delle batterie costituite da membrane polimeriche nanostrutturate come nuova fonte di energia rinnovabile.

Le membrane composte da nanofibre risultano utili a tal scopo grazie alla loro porosità e ad un'elevata area specifica, che determina un ingombro minimo su ampie superfici disponibili.

- *Sicurezza e difesa*

Nell'ambito della difesa e sicurezza, le nanofibre sono impiegate nell'abbigliamento protettivo per agenti biologici e chimici ed inoltre nella progettazione di sensori, come sensori ottici e chimici, sensori di gas e biosensori.

Per contrastare attacchi terroristici legati all'uso di composti tossici, le membrane nanostrutturate sono utilizzate per intrappolare e degradare le particelle delle sostanze che danneggiano l'organismo umano; un esempio sono le maschere con filtri per il gas nervino.

Per quanto riguarda invece i sensori, le nanofibre sono impiegate per trasformare input chimico-fisico in segnali elettrici, ottenendo una misura quantitativa della sostanza da rilevare.

- *Ingegneria ambientale e biotecnologie*

In questo ambito, le nanofibre sono utili nella produzione di membrane per la filtrazione di aria o acqua inquinata e per la neutralizzazione di batteri.

Per quanto riguarda il primo aspetto, è possibile filtrare l'aria da particelle solide, come virus o polveri, e liquide, quali umidità e smog.

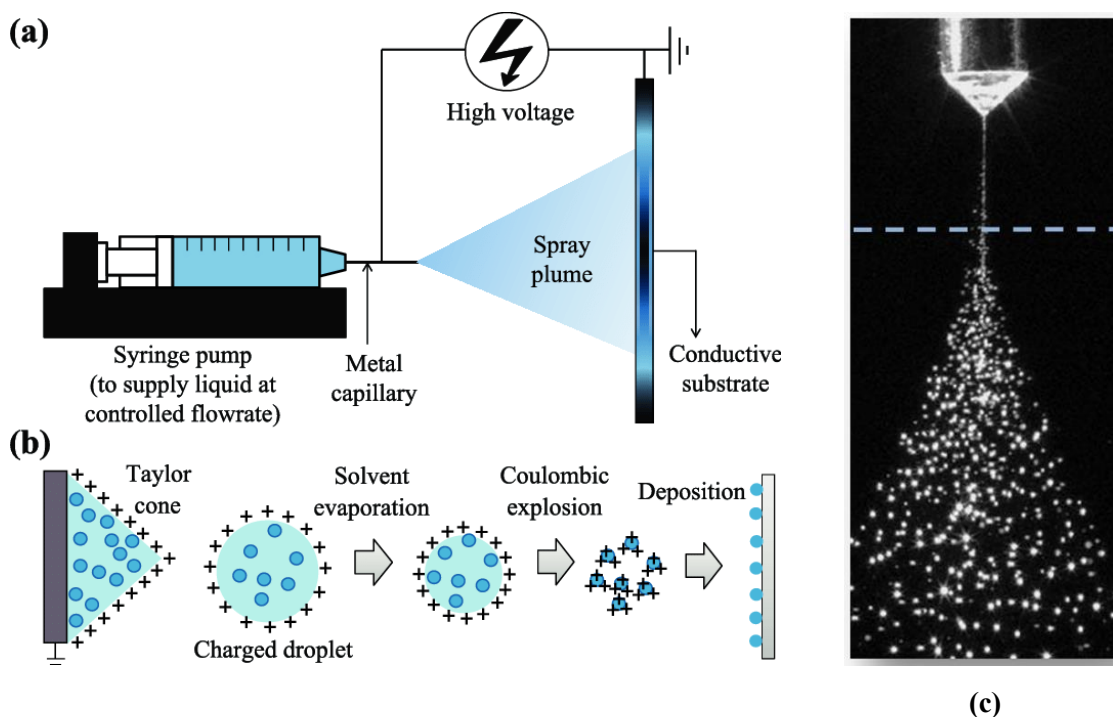
Essendo particelle di dimensioni ridotte, è necessario che le membrane abbiano una struttura composta da pori molto piccoli. Affinché le membrane abbiano una buona efficienza di filtrazione, è importante che mantengano un'elevata permeabilità ai gas e pertanto che abbiano basse perdite di carico; le nanofibre sembra che soddisfino tale requisito.

Inoltre è possibile applicare queste tipologie di membrana anche per filtrare e purificare le acque di scarico delle industrie o corsi d'acqua inquinati da composti tossici; a tale scopo bisogna depositare sulla membrana dei catalizzatori in grado di dare inizio al processo di fotocatalisi.

Invece, per poter realizzare membrane antibatteriche, è sufficiente cospargere le fibre con sostanze capaci di uccidere i batteri.

### 3.5 Electrospaying

L'*electrospraying* è un processo che impiega un'elevata differenza di potenziale per generare un getto carico elettricamente composto da particelle che si muovono nella direzione del campo elettrico. È una tecnica simile all'*electrospinning*, ma possiede una differenza sostanziale: in un caso il getto è stirato fino ad ottenere fibre sottili che si depositano sul collettore (*electrospinning*), mentre nell'altro il getto della soluzione è ridotto in particelle. Il loro diametro è molto piccolo, infatti raggiunge l'ordine dei nanometri, ed è determinato dalla tensione e dalle forze elettriche conseguenti. Il processo di *electrospraying* inizia come quello dell'*electrospinning*: a causa della differenza di potenziale imposta dal generatore, un getto della soluzione prodotta fuoriesce dall'estremità di un ago nel momento in cui la forza di repulsione tra le cariche vince la tensione superficiale che caratterizza la soluzione nell'orifizio. Come anticipato nel paragrafo §3.2, se la soluzione ha un basso peso molecolare, il getto si trasforma in uno spray di piccole particelle. La successiva evaporazione del solvente provoca la riduzione del diametro delle gocce. Le forze di repulsione coulombiane provocano un'ulteriore frammentazione delle particelle, come rappresentato nella figura seguente.



**Figura 3.6** Rappresentazione del processo di *electrospraying*. (a) schema di processo, (b) frammentazione delle gocce, (c) foto dello spray

La strumentazione necessaria al processo di *electrospraying* è analoga a quella impiegata nell'*electrospinning*:

- una siringa che contiene la soluzione da atomizzare, non più polimerica;
- un ago che funge da tubicino capillare da cui esce il getto liquido;
- una pompa volumetrica su cui impostare la portata;
- un generatore di tensione;
- due elettrodi, costituiti dall'ago e dal collettore metallico.

Le condizioni di processo dell'*electrospraying* sono analoghe a quelle che caratterizzano la tecnica dell'*electrospinning*, che sono analizzate nel paragrafo §3.2.1. L'unica differenza risiede sui parametri della soluzione: infatti quelli che causano un maggior *stretching* delle fibre ottenute per elettrofilatura generano una ulteriore frammentazione delle particelle generate nel processo di *electrospraying*.

I campi applicativi di quest'ultima tecnica sono molteplici e comprendono la produzione di materiali destinati alla microelettronica, alla nanotecnologia ed alla micromeccanica.

In questo lavoro di tesi, il processo di *electrospinning* è utilizzato per produrre una membrana che funge da supporto polimerico e la tecnica dell'*electrospraying* è impiegata per depositare sul supporto prodotto i catalizzatori per la fotocatalisi, che sono necessari per degradare la formaldeide in soluzione acquosa.



# Capitolo 4

## Materiali e metodi

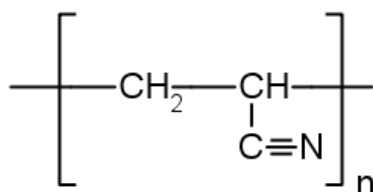
È necessario riportare i diversi materiali e strumenti utilizzati per realizzare le membrane nanostrutturate e i composti chimici impiegati per i test di fotocatalisi. Inoltre sono descritte le strumentazioni con cui sono effettuate le analisi necessarie in questo lavoro di tesi.

### 4.1 Materiali

I materiali impiegati nella fase sperimentale sono quelli necessari per realizzare le membrane: polimero come supporto, catalizzatore per il processo di fotocatalisi e solvente per disciogliere il polimero in soluzione. Inoltre vengono usate diverse sostanze chimiche per generare la soluzione di formaldeide da analizzare e per effettuare il processo di derivatizzazione, necessario a valutare il residuo dell'inquinante dopo il processo di degradazione.

#### 4.1.1 Materiali impiegati nelle membrane

Come supporto delle differenti tipologie di membrane è utilizzato il polimero poliacrilonitrile, PAN; tale materiale è depositato sotto forma di nanofibre e pertanto ha anche funzionalità di collante, in quanto permette una buona superficie di contatto tra il catalizzatore e il composto inquinante. Il PAN è caratterizzato da ottime proprietà meccaniche, maneggevolezza e una sufficiente resistenza agli UV; dunque è idoneo per essere impiegato nei test di fotocatalisi. Nella figura seguente è riportata la formula di struttura del PAN.



**Figura 4.1** Formula di struttura del PAN

Per essere depositato sul collettore metallico, il PAN deve essere solubilizzato in una soluzione liquida; il solvente utilizzato a tal scopo è la N,N-dimetilformammide (DMF).

Tale sostanza permette che il polimero rimanga a lungo in sospensione nella soluzione ed inoltre consente la produzione di fibre con un diametro ridotto. Ha proprietà tali da rendere le condizioni di viscosità, conducibilità elettrica e tensione superficiale della soluzione adatte per il processo di *electrospinning*.

La DMF è fornita da Sigma-Aldrich e possiede le seguenti caratteristiche:

- Peso molecolare = 73.09 g/mol;
- Temperatura di ebollizione = 153 °C;
- Viscosità = 0.92 cP a 20°C;
- Tensione superficiale = 37.10 mN/m a 20 °C;
- Costante dielettrica = 36.7 a 20°C;
- Tensione di vapore = 0.380 kPa a 20 °C.

Nel processo di *electrospraying* per solubilizzare i diversi tipi di catalizzatore, viene utilizzato l'etanolo, che possiede un peso molecolare di 47.07 g/mol e una temperatura di ebollizione di 78.4 °C. La sua viscosità è pari a 0.1074 cP a 20°C e dunque è inferiore rispetto a quella della DMF. Ciò conferma che per ottenere una fibra nel processo dell'*electrospinning* servono elevati valori di viscosità e peso molecolare, mentre per effettuare l'*electrospraying* tali proprietà devono avere valori bassi.

Come visto nel capitolo precedente, sul supporto polimerico in PAN ottenuto dall'*electrospinning*, sono depositati i diversi tipi di catalizzatore: biossido di titanio e solfato di ferro. Il primo inoltre è presente in tre strutture differenti: P90, P25 e P5; le caratteristiche delle tre morfologie sono riportate nella tabella seguente.

**Tabella 4.1** Proprietà delle diverse tipologie di biossido di titanio

Tipologia	Area superficiale specifica (m <sup>2</sup> /g)	Diametro medio (nm)	Morfologia
P25	50±15	21	cristallina
P90	90±20	14	cristallina
P5	130±10	5	amorfa

Le due tipologie di titania cristallina sono prodotte dalla Evonik-Degussa e commercialmente vengono definite AEROXIDE<sup>®</sup> TiO<sub>2</sub> P90 e P25. Entrambe sono composte da anatasio e

rutilio e presentano una netta prevalenza del primo materiale; per tale ragione sono cristalline e presentano attività fotocatalitica (paragrafo §5.2.1).

Il biossido di titanio P5 invece è sintetizzato in laboratorio utilizzando un processo sol-gel senza tensioattivi e a bassa temperatura (Antonello, 2010); da questo processo di ottengono delle nanoparticelle amorfe con un diametro medio di 5nm.

In base a quanto tempo il materiale è mantenuto all'interno di un bagno di olio a 70 °C sotto riflusso, il grado di cristallinità del materiale cambia: infatti se si applica solo un'ora di riflusso, si produce un materiale completamente amorfo (P5\_1h), mentre con quattro ore di processo si incrementa leggermente la percentuale di cristalli presenti nelle particelle (P5\_4h).

Ciò è evidente dalle analisi XRD riportate nel paragrafo §5.2.1.

L'altro catalizzatore impiegato nel processo di fotocatalisi è il solfato di ferro, prodotto da Sigma-Aldrich. Ha un peso molecolare di 151.908 g/mol e si presenta sotto forma di polvere verde.

Per garantire la dispersione dei catalizzatori nella soluzione di etanolo e quindi facilitare il processo di *electrospraying*, viene impiegato l'agente disperdente Dynasylan<sup>®</sup> 4144, prodotto da Evonik-Degussa. Tale sostanza è un silano, nello specifico è definito 3-metacrilossipropiltrimetossisilano (C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>Si); ha una viscosità di 2 mP e una densità a 20 °C di 1.04 g/l.

#### 4.1.2 Sostanze per i test di fotocatalisi

Come prima cosa, si riportano i composti impiegati nella preparazione della soluzione per il test di fotocatalisi: acqua distillata milliQ e formalina di Scharlau al 37% di formaldeide e 10% di metanolo in acqua.

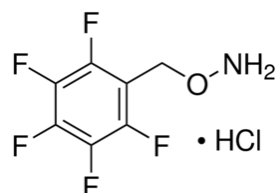
Per acidificare la soluzione si utilizza H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, che è prodotto da Sigma-Aldrich al 95% w/w ed ha un peso molecolare di 98.08 g/mol.

Nel caso in cui si debba aggiungere il solfato in soluzione, si utilizza quello descritto nel paragrafo precedente.

Per il processo di derivatizzazione, si prepara una soluzione acquosa dell'ammina pentafluorobenzilidrossilammina idroclorurata (PFBHA-HCl), prodotta da Alfa Aesar e avente peso molecolare pari a 249.57 g/mol.

Tale composto è impiegato nelle reazioni di derivatizzazione con chetoni e aldeidi ed in questo caso forma un'ossima con la formaldeide.

Nell'immagine seguente è riportata la formula di struttura dell'ammina.



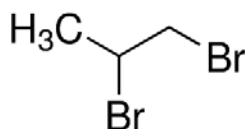
**Figura 4.2** Formula di struttura di PFBHA-HCl

Per portare a 4 il pH dei campioni da derivatizzare, si usa l'acido fosforico  $H_3PO_4$ , prodotto da Sigma-Aldrich all'85% w/w con un peso molecolare di 98 g/mol.

Quando l'ossima generato nel processo di derivatizzazione deve essere estratto dalla soluzione acquosa, è utilizzata una soluzione di esano in cui è solubilizzato lo standard interno necessario alle analisi al GC-MS; il solvente è prodotto da Sigma-Aldrich ed ha un peso molecolare di 86.18 g/mol e una temperatura di ebollizione di 69 °C. Lo standard interno è 1,2 dibromopropano e viene fornito da Sigma-Aldrich al 98% w/w; le caratteristiche di tale sostanza sono le seguenti:

- Peso molecolare = 201.89 g/mol;
- Temperatura di ebollizione = 141°C;
- Viscosità = 1.623 cP a 20°C;
- Densità = 1.937 g/ml a 25 °C;

In seguito è riportata la sua formula di struttura.



**Figura 4.3** Formula di struttura dello standard interno

È possibile descrivere gli strumenti impiegati sia nella preparazione delle membrane sia nelle successive analisi di caratterizzazione ed inoltre i dispositivi usati per valutare il risultato dei test di degradazione fotocatalitica.

## 4.2 Strumenti

In questa sezione sono elencati e analizzati singolarmente tutti gli strumenti impiegati in questo lavoro di tesi.

### 3.2.1 Sonificatore

Il sonicatore è un dispositivo che utilizza gli ultrasuoni, che sono onde sonore con una frequenza superiore ai 19 kHz, per scopi differenti: pulizia di gioielli o lenti, preparazione dei campioni per analisi NMR (*Nuclear Magnetic Resonance*), dispersione di soluti nei solventi, rottura di membrane cellulari e estrazione del contenuto.

Nel lavoro di tesi in questione, il sonicatore è impiegato per disperdere al meglio i catalizzatori nella soluzione di etanolo, in modo che non si generino degli agglomerati di particelle. Inoltre è adoperato per realizzare i test di *Sono-Photocatalytic-Fenton*, che necessitano della tecnica della sonicazione.

Le due principali tipologie di sonicatore sono il bagno ad ultrasuoni e il sonicatore a sonda, entrambi utilizzati in questo lavoro di tesi; nella figura seguente sono riportate le immagini di entrambe le tecnologie.



**Figura 4.4** Due tecnologie di sonicatore. (a) Bagno ad ultrasuoni; (b) sonicatore a sonda

I bagni ad ultrasuoni sono adatti per pulire vari oggetti, mentre non sono idonei per le dispersioni di particelle in soluzione, a causa della loro disomogenea e bassa potenza. Viceversa, il sonicatore a sonda è più versatile ed è impiegato quando sono necessarie alte densità di energia ultrasonica. È composto da tre elementi fondamentali: un *converter*, un generatore di corrente e una sonda (*probe*). Per prima cosa il generatore di corrente amplifica

i 50 Hz della corrente alternata di rete in 20 kHz. Poi il *converter* applica tale corrente ad un cristallo piezoelettrico, convertendo l'energia elettrica in energia meccanica. Infine le vibrazioni meccaniche prodotte sono amplificate dalla sonda e vengono trasmesse alla soluzione sotto forma di onde ultrasoniche; quest'ultime sono composte da un'alternanza di zone in depressione e zone in compressione. La pressione negativa presente nella zona di depressione causa una frattura del liquido, generando milioni di bolle microscopiche, dette cavità. Quando il fronte d'onda avanza verso la zona di compressione, la pressione diventa positiva e dunque le bolle aumentano di dimensione fino a raggiungere il valore instabile di 100  $\mu\text{m}$  di diametro. A questo punto le cavità implodono, originando milioni di onde d'urto e raggiungendo una temperatura di 5000 °C e una pressione di 500 atm. Il fenomeno descritto è definito cavitazione ed ha una durata di pochi microsecondi; tuttavia l'energia totale sprigionata dalla totalità delle bolle genera un rilascio di energia estremamente elevato.

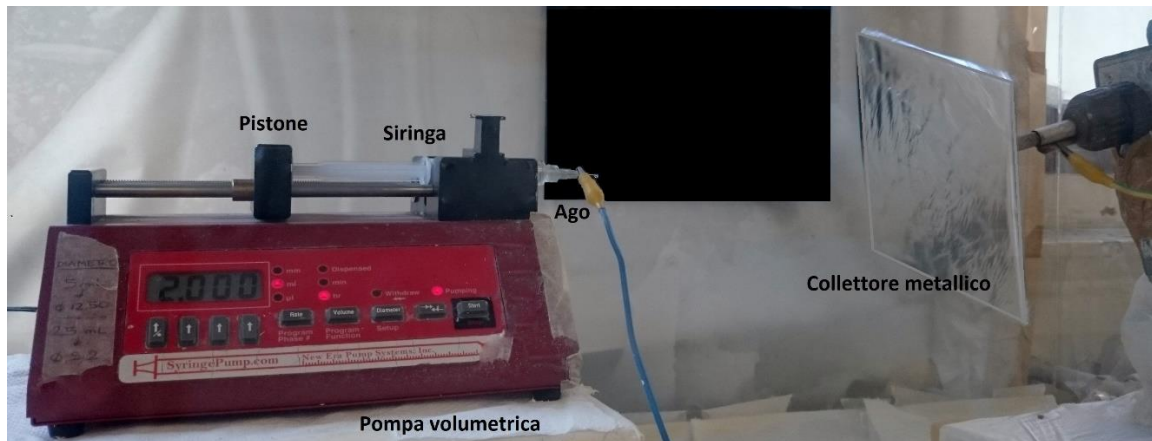
Il sonicatore a sonda utilizzato è un *ultrasonic probe* della Sonics Vibra-Cell ed è definito VC505<sup>®</sup>; ha una potenza di 500 W e la sonda ha una lunghezza di 254 mm e un diametro di 13 mm. Tale probe è adatto per trattare volumi di soluzione compresi tra i 10 e i 250 ml. Il bagno ad ultrasuoni invece è definito Bransonic<sup>®</sup> ultrasonic cleaner; ha una potenza di 70 W e una frequenza di output di 42 kHz.

#### 4.2.2 *Apparecchiatura per electrospinning ed electrospraying*

Per realizzare le diverse tipologie di membrane è utilizzato un sistema, composto dai seguenti elementi:

- Una pompa volumetrica;
- Un generatore di alta tensione;
- Una siringa in plastica da 5 ml in cui viene inserita la soluzione da elettrofilare;
- Un ago di diametro variabile che funge da primo elettrodo;
- Un collettore metallico rotante ricoperto da un foglio di alluminio, che è messo a terra e funge da secondo elettrodo;
- Il termo-idrometro HD 2301 della Delta Ohm che monitora umidità e temperatura nella cella in cui si svolge il processo;
- Una cella composta da pannelli in PC che isola l'ambiente di processo dall'esterno, in modo da mantenere le condizioni idonee di umidità e temperatura.

Nella figura seguente è riportata la foto dell'intera apparecchiatura usata nel processo di *electrospinning* o *electrospraying*.



**Figura 4.5** Apparecchiatura per il processo di *electrospinning/electrospraying*

Per deumidificare la cella nel caso in cui sia richiesto un livello minimo di umidità, si inserisce nella camera un tubo da cui è insufflata aria in pressione.

#### 4.2.3 Microscopio elettronico a scansione (SEM)

Il microscopio elettronico a scansione (SEM) è utilizzato per un'analisi morfologica di un materiale, di cui si vuole osservare la superficie e la struttura di base. Il potere risolutivo  $d$  di tale apparecchiatura, che corrisponde alla distanza minima fra due punti distinguibili, è espresso in funzione della lunghezza d'onda  $\lambda$  della radiazione utilizzata per l'analisi e dell'apertura numerica  $n \sin \alpha$ , secondo l'espressione seguente:

$$d = 0.61 \frac{\lambda}{n \sin \alpha} \quad (4.1)$$

L'apertura numerica dipende dal tipo di lente e dal mezzo in cui la radiazione si propaga e ha un valore variabile tra 0.95 e 1.40. Dunque per aumentare la risoluzione, è necessario variare la lunghezza d'onda della radiazione utilizzata nell'analisi.

Dalla teoria della natura particellare della luce, la lunghezza d'onda si può relazionare con la velocità della particella  $v$ , con la sua massa  $m$  e con la costante di Planck  $h$ , secondo la seguente formulazione:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (4.2)$$

Dal principio di conservazione dell'energia per un elettrone sottoposto ad una tensione  $V$ , è noto che:

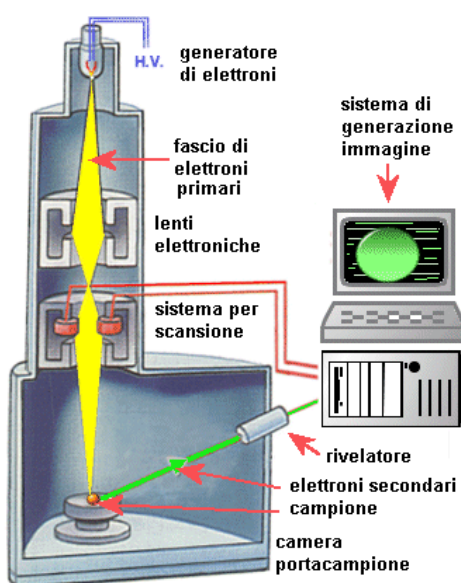
$$V = \frac{1}{2}mv^2 \quad (4.3)$$

La lunghezza d'onda caratteristica di un fascio di elettroni accelerato da una differenza di potenziale deve garantire un potere risolutivo che sia maggiore di quello di un microscopio ottico; combinando le due espressioni si ottiene:

$$\lambda = \frac{h}{m\sqrt{2Ve/m}} = \frac{12.3}{\sqrt{m}} \quad (4.4)$$

Se ad esempio la differenza di potenziale è di 100 kV, la lunghezza d'onda risultante è di 0.04 Å e il potere risolutivo di 5 Å. Il principio di funzionamento del SEM si basa sull'interazione tra il fascio di elettroni con il campione da analizzare, che genera diverse forme di energie, quali ad esempio: emissione elettronica (elettroni secondari), emissione fotonica, emissioni raggi X ed ovviamente elettroni trasmessi. Ogni tipologia di energia permette di conoscere aspetti della morfologia del materiale studiato, ma la forma maggiormente utilizzata è l'emissione di elettroni secondari.

Nella immagine seguente è rappresentato uno schema dell'apparecchiatura SEM.



**Figura 4.6** Rappresentazione schematica della struttura del SEM

Da un generatore di elettroni, diparte un fascio di elettroni primari di dimensione di 100 Å, che colpisce il campione lungo un reticolo formato da linee parallele; gli elettroni secondari

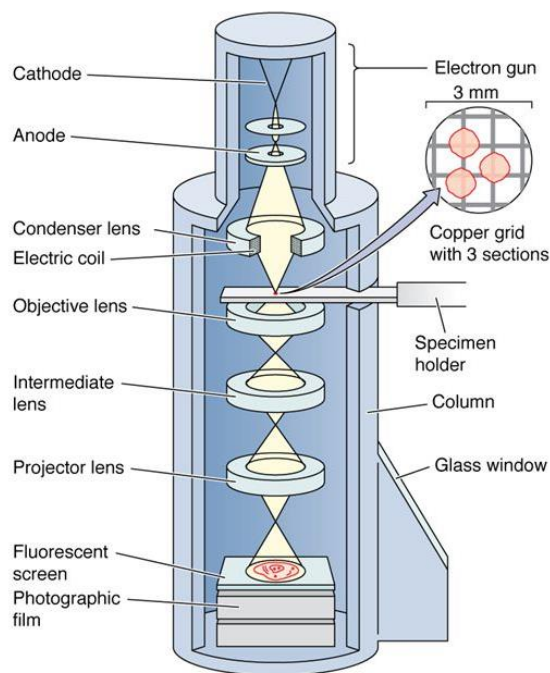


che sono emessi vengono diretti ad un rivelatore e successivamente sono trasformati in un segnale elettrico. Quest'ultimo viene amplificato e poi mostrato su un monitor, contestualmente al movimento del fascio lungo il reticolo del provino. Da questo processo si genera un'immagine che rappresenta la superficie del campione analizzato.

#### 4.2.4 Microscopio elettronico per trasmissione (TEM)

Il SEM è impiegato nello studio della superficie e della morfologia del materiale; viceversa il TEM è un'analisi che fornisce informazioni sulla struttura interna del provino.

Nella figura seguente è riportato lo schema di funzionamento di tale strumento ed in seguito viene descritto il suo principio di funzionamento.



**Figura 4.7** Schema di funzionamento del TEM

Per consentire il movimento degli elettroni, nell'apparecchio, che è formato da un tubo verticale, viene creato un vuoto dell'ordine di  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  torr. Nella parte superiore dello strumento è presente un filamento di tungsteno, il quale viene scaldato affinché emetta elettroni. Quest'ultimi sono accelerati dall'anodo fino a raggiungere il potenziale desiderato. È necessario che l'emissione di energia abbia un'intensità elevata, poiché solo in tal modo si ottiene un flusso sufficiente ad avere immagini chiare e luminose sul monitor.

Per la focalizzazione del fascio elettronico sono impiegate lenti costituite da elettromagneti; a causa della presenza di un campo magnetico, il fascio di elettroni, oltre ad avere un movimento di divergenza, ruota attorno all'asse verticale, ma tale fenomeno non disturba l'osservazione del campione. È presente inoltre uno schermo fluorescente nella parte inferiore dello strumento e questo consente di osservare l'immagine attraverso delle finestre posizionate sul tubo del microscopio.

Il campione deve avere uno spessore sufficientemente sottile per permettere agli elettroni incidenti sulla superficie del provino di attraversarlo; in questo attraversamento alcuni elettroni vengono assorbiti, mentre altri sono deviati in maniera irregolare. Sia il fascio di elettroni trasmesso sia quello diffratto attraversano una lente obiettivo, che li focalizza sul medesimo piano. Come risultato, il fascio degli elettroni diffratti viene sovrapposto a quello degli elettroni trasmessi, formando l'immagine, con un contrasto diverso.

Il fenomeno descritto assume l'ipotesi semplificativa che ci sia un unico piano su cui gli elettroni sono diffratti; in realtà, i piani utilizzati a tal scopo sono molti. Di conseguenza non vi è un unico punto di diffrazione, ma una serie di punti di diffrazione, con al centro presente il punto del fascio trasmesso.

L'immagine risultante sullo schermo rispecchia il flusso degli elettroni che colpiscono puntualmente lo schermo. La luminosità dell'immagine così ottenuta dipende dal flusso e dalla trasparenza del provino che si osserva; ad esempio, l'immagine di particelle di differente densità contenute nella matrice interna del campione appare con un segno più scuro, perché gli elettroni interferiscono con le particelle e di conseguenza vengono deviati.

#### *4.2.5 Analisi termogravimetrica (TGA)*

L'analisi termogravimetrica è realizzata seguendo due procedure: una è la termogravimetria isoterma e l'altra la termogravimetria in scansione. Il primo processo considera la variazione in peso del campione in funzione del tempo, mantenendo la temperatura costante.

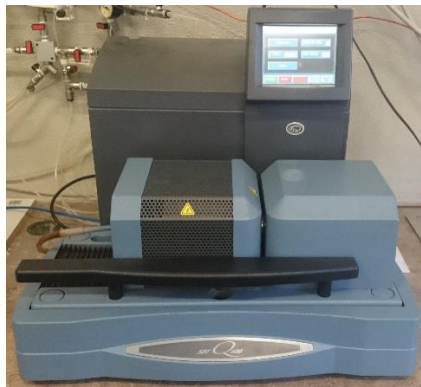
In tal modo si verifica innanzitutto la stabilità termica del campione analizzato, poi anche l'effetto di diversi gas sulla sua decomposizione, la velocità di decomposizione e le eventuali reazioni di deassorbimento o assorbimento.

La seconda tipologia di analisi valuta la variazione in peso del provino in funzione della temperatura, che cresce linearmente una volta determinata la velocità di riscaldamento.

Uno dei vantaggi più significativi dell'analisi termogravimetrica in scansione rispetto a quella in isoterma è la possibilità di valutare la risposta del campione ad un'ampia variazione di velocità di riscaldamento e temperature.

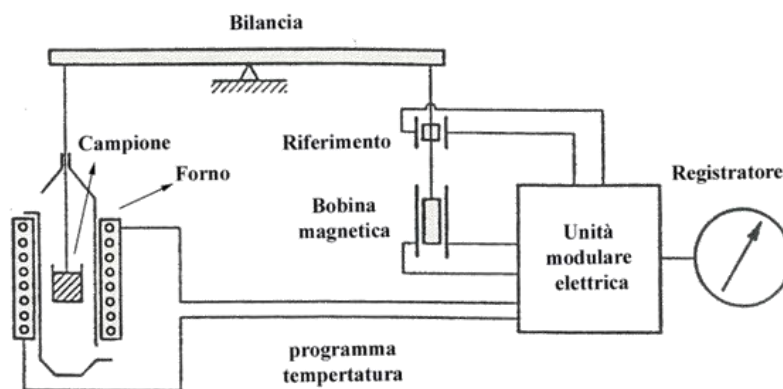
Generalmente, le temperature in un'analisi TGA variano dai 25 ai 1000°C e le velocità di riscaldamento oscilla tra 1 e 500 °C/min.

Lo strumento utilizzato in questo lavoro di tesi è raffigurato nella figura seguente:



**Figura 4.8** Foto dello strumento TGA Q6000

Tale apparecchiatura è utilizzata per effettuare analisi di termogravimetria in scansione e, analogamente agli altri dispositivi che effettuano questo tipo di analisi, è composta dagli elementi rappresentati in figura:



**Figura 4.9** Schema della struttura dell'apparecchiatura per la TGA

Lo strumento è composto da una bilancia di precisione che viene posta all'interno di un forno; esso è caratterizzato da un'atmosfera controllata, che può essere inerte (ad esempio in azoto) o ossidante (in aria). Sul piatto della bilancia viene posto il campione da analizzare.

Tramite computer, è caricato il programma termico che determina la variazione di temperatura nel tempo; il PC inoltre registra i dati forniti dalla bilancia.

Il portacampione è posizionato dentro la fornace, che sul lato esterno viene raffreddata continuamente, mentre internamente è percorsa dal gas che condiziona l'atmosfera tutto intorno al campione. La variazione di peso che viene misurata dalla bilancia è compensata dall'unità modulare elettrica, dove è presente una bobina magnetica; quest'ultima è percorsa da corrente e pertanto è in grado di generare una forza repulsiva capace di azzerare la scala della bilancia.

Il valore della corrente necessaria a compiere tale operazione è proporzionale alla perdita in peso del provino e dunque il registratore trasmette direttamente la variazione del peso in funzione di temperatura o tempo.

Dal residuo in peso del campione sottoposto ad un'analisi TGA, si possono ottenere diverse informazioni sul materiale in esame: il contenuto di composti volatili, la temperatura a cui inizia la decomposizione, la percentuale di composto inorganico presente ed infine una conoscenza generale della stabilità termica del campione.

#### *4.2.6 Gascromatografo con spettrometro di massa (GC-MS)*

È possibile combinare la tecnica gascromatografica (GC) con quella della spettrometria di massa (MS) per ottenere una determinazione quantitativa e qualitativa di una vasta tipologia di sostanze, che sono generalmente organiche e caratterizzate da un basso peso molecolare, bassa polarità e con una temperatura di ebollizione inferiore a 300°C.

Dall'utilizzo dello spettrometro di massa come rivelatore a seguito del gascromatografo, si ha il vantaggio di ottenere una migliore sensibilità rispetto a quella che si avrebbe utilizzando i detector comunemente usati dai GC; inoltre è possibile identificare il composto chimico esaminato. Pertanto i due strumenti se impiegati insieme hanno una capacità analitica nettamente superiore rispetto a quella relativa alle due metodologie utilizzate separatamente. Nella figura sottostante è raffigurato il GC-MS utilizzato in questo lavoro di tesi.



**Figura 4.10** Foto del GC-MS impiegato nelle analisi

Il GC separa le sostanze chimiche di una miscela in base alle loro differenti proprietà chimiche. Se però i composti presenti nella miscela da analizzare non sono facilmente separabili o non sono rilevabili dal gascromatografo, bisogna rendere la sostanza chimica idonea all'analisi con tale strumento. A questo scopo, viene utilizzata una tecnica molto diffusa, chiamata processo di derivatizzazione: l'analita in esame è trasformato in una sostanza che abbia una natura chimica simile e che sia rilevabile dal GC (paragrafo §4.3). Non appena i singoli composti presenti nella miscela da analizzare sono separati, essi giungono all'interno dello spettrometro, in cui sono sottoposti ad un processo di ionizzazione e una conseguente frammentazione.

#### 4.2.6.1 Gascromatografia

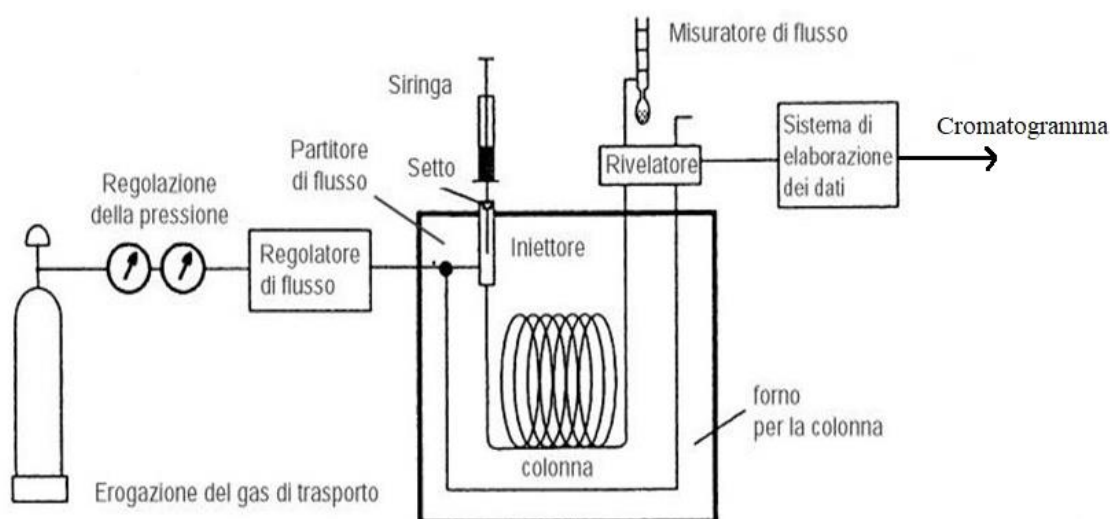
Il gascromatografo permette di separare analiticamente dei componenti presenti in una miscela; è possibile analizzare campioni sia gassosi che liquidi. Però vi è una grande limitazione nell'utilizzo di questa tecnica in fase gassosa: il campione deve avere la temperatura di evaporazione inferiore ai 300 °C, che corrisponde alla temperatura generalmente ottenuta dai forni inseriti negli strumenti in commercio.

Analogamente a tutte le diverse cromatografie, il gascromatografo effettua una ripartizione dei diversi composti sulla base dell'interazione che essi possiedono con la fase stazionaria e la fase mobile; tale interazione dipende dall'affinità delle varie sostanze con la fase mobile, che è costituita da un gas inerte (generalmente elio). Considerando con le sigle  $C_m$  e  $C_s$  le due concentrazioni di un composto rispettivamente nella fase mobile e nella fase stazionaria, è possibile ottenere il rapporto tra le due concentrazioni, definito  $K$ . Quest'ultimo è nominato

coefficiente di distribuzione ed è un'indicazione di come la sostanza interagisce con la fase mobile e con quella stazionaria. Dal valore assunto da  $K$  dipende il tempo di ritenzione, che è il tempo necessario al composto per passare attraverso l'intera fase stazionaria. Tale proprietà è più elevata se tra la fase mobile e quella stazionaria si creano delle interazioni per cui alcune sostanze sono mantenute all'interno della colonna per un tempo maggiore. Nel caso in cui l'eluente (fase mobile) incontri difficoltà a trascinare con sé alcuni composti attraverso la colonna, vuol dire che le sostanze in questione non sono affini a lui.

Gli elementi principali che compongono un gascromatografo sono: sistema di iniezione, una colonna e un rivelatore.

In figura è rappresentata la struttura del GC.



**Figura 4.11** Schema della struttura di un gascromatografo

Innanzitutto, il campione viene iniettato attraverso una siringa nella camera di iniezione, che permette di avere una vaporizzazione istantanea del campione. Utilizzando un sistema composto da resistenze variabili, è possibile determinare la temperatura alla quale si vuole vaporizzare la miscela, generalmente 250 °C.

Successivamente si può utilizzare uno split regolabile, tale da introdurre in colonna solamente una parte della miscela iniettata; questo è importante quando il segnale del detector si satura. Come già anticipato, la colonna è formata da una fase mobile e da una stazionaria. La prima fase è costituita da un gas, detto *carrier*, che è chimicamente inerte, con una bassa viscosità ed elevata purezza (ad esempio azoto o elio). La fase stazionaria invece corrisponde ad un liquido non volatile che può essere supportato in due modi differenti: su una polvere che è

posta all'interno della colonna (colonna impaccata), oppure distribuito come un film di qualche micron che ricopre la parete interna della colonna (colonna capillare).

Il campione iniettato in colonna è separato nelle sue diverse componenti in base alla sua affinità con la fase stazionaria. Per incrementare la separazione, è possibile variare la temperatura della colonna, utilizzando un gradiente impostato da un programma di temperatura.

Nel momento in cui il campione attraversa la totalità della colonna, viene analizzato da un rivelatore, o *detector*. Tali strumenti si distinguono in funzione del principio fisico impiegato per rilevare i composti; vi sono rivelatori a cattura di elettroni (ECD), a ionizzazione di fiamma (FID) ed a conducibilità termica (TCD). Il rivelatore che è utilizzato più comunemente è di tipo FID: l'eluente uscente dalla colonna è unito ad idrogeno e ossigeno ed in seguito è combusto. Se una sostanza è eluita, all'interno della fiamma si generano degli ioni che aderiscono alla superficie del detector, creando una corrente elettrica; quando quest'ultima viene amplificata, si ottiene il segnale del rivelatore.

Il diagramma ottenuto dal detector è in funzione del tempo e viene definito cromatogramma del campione. Quest'ultimo è costituito da una sequenza di picchi che hanno ampiezza e altezza variabile in base alla concentrazione di tale componente nella miscela iniziale. Inoltre dal tempo di ritenzione che caratterizza ogni picco, si può identificare la sostanza eluita.

#### 4.2.6.2 Spettrometria di massa

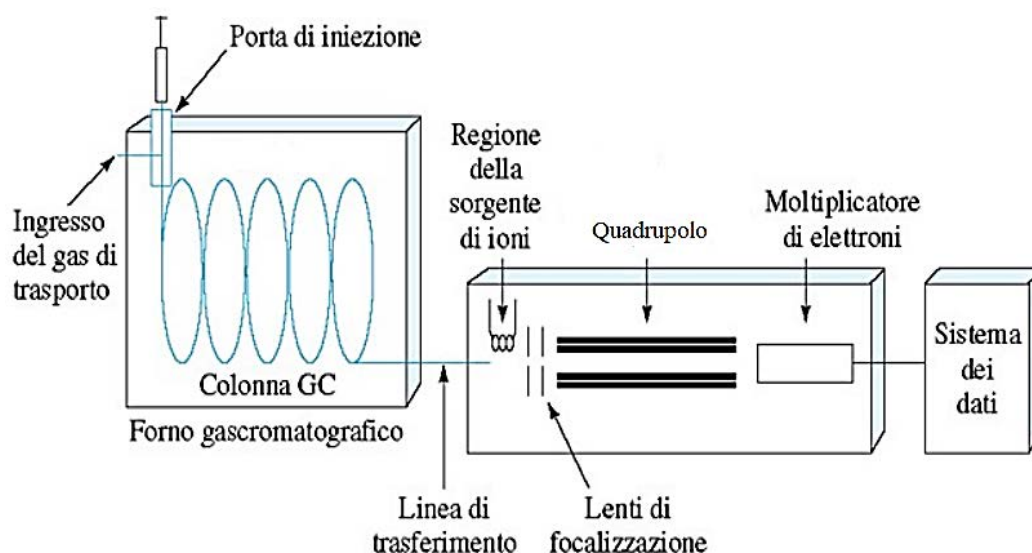
La spettrometria di massa identifica e quantifica le sostanze che compongono il campione analizzato. Il principio che caratterizza tale tecnica si basa sulla capacità di separare una miscela di ioni in base al loro rapporto massa/carica, utilizzando campi magnetici oscillanti o stabili. La ionizzazione delle componenti del campione avviene grazie ad un impatto di un fascio di energia contro il gas campione. Le molecole ionizzate sono però instabili e pertanto si frammentano in ioni più piccoli. Lo spettro di massa è il diagramma che mette in relazione l'abbondanza di ogni ione con il loro rapporto massa/carica; esso è caratterizzante di ogni sostanza, poiché dipende dalla struttura chimica e dalle condizioni di ionizzazione di ogni specifica sostanza.

Pertanto tramite apposite librerie, si possono identificare le specie chimiche presenti nel campione analizzato.

Lo spettrometro di massa è formato principalmente da tre elementi: una sorgente per la ionizzazione, un analizzatore per la separazione degli ioni (quadrupolo) ed un rivelatore.

Nella fase di iniezione si iniettano solo pochi microgrammi di campione, perché il quantitativo necessario per un'analisi è molto ridotto. La maggior parte degli analiti che viene iniettata nello strumento è in fase gassosa; infatti la componente solida residua del campione è vaporizzata tramite inserimento nel filamento di ionizzazione.

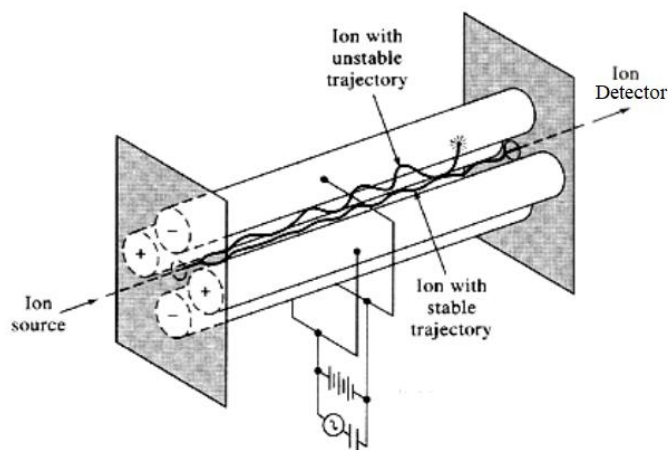
Se lo spettrometro di massa viene accoppiato al gascromatografo, si utilizza l'uscita del GC come ingresso per lo spettrometro; dunque gli ioni che sono generati dal primo strumento sono quelli che vengono analizzati nel secondo. Nella figura sottostante è illustrato l'accoppiamento GC-MS.



**Figura 4.12** Accoppiamento GC-MS

Dalla sorgente degli ioni dipende la natura e l'abbondanza dei frammenti che sono analizzati dallo spettrometro di massa; gli ioni sono generati bombardando il gas uscente dal GC con un fascio di elettroni ad alta energia. L'energia causata dal raggio di elettroni e l'instabilità degli ioni provenienti dal GC producono una rottura delle molecole in frammenti carichi positivamente o negativamente. Gli ioni molecolari che vengono scelti sono quelli che hanno una polarità positiva; i frammenti di tali ioni quindi sono accelerati tramite una placca negativa e sono focalizzati verso il quadrupolo attraverso alcune lenti. Questo analizzatore è composto da quattro barre metalliche cilindriche, che sono poste in modo che le due barre dello stesso segno siano una di fronte all'altra. Quando gli ioni percorrono lo spazio presente tra queste barre, sono separati in funzione del rapporto massa/carica. Di seguito è illustrato l'analizzatore a quadrupolo.





**Figura 4.13** Analizzatore a quadrupolo

Questo analizzatore fa in modo che solamente gli ioni di un determinato rapporto  $m/z$  raggiungano il rivelatore. Il detector è costituito da dinodi, che sono dei moltiplicatori elettronici capaci di amplificare la debole corrente prodotta dagli ioni che riescono ad uscire dal quadrupolo. I segnali elettrici così ottenuti vengono trasmessi ad un calcolatore che, con l'ausilio di un software, rappresenta in un istogramma la quantità di ioni presenti in funzione delle loro masse. Quando il gascromatografo e lo spettrometro di massa sono accoppiati, le analisi GC-MS possono essere effettuate in modalità *full scan*: ogni picco presente sul cromatogramma corrisponde ad una data sostanza che ha un determinato tempo di ritenzione. Grazie allo spettrometro di massa si analizzano tutti gli ioni associati a quei picchi e dunque è possibile ottenere informazioni sulla composizione completa dell'analita. Tuttavia, c'è la possibilità di registrare gli spettri in modalità SIM (*Selected Ion Monitoring*), per cui si scansione solamente uno specifico intervallo di masse; così facendo, si acquisiscono solamente alcuni frammenti del composto analizzato. Tale tecnica permette di avere una sensibilità di acquisizione fino a 500 volte maggiore rispetto alla modalità in *full scan*. L'analisi quantitativa si ottiene integrando il picco di ogni componente identificato nello spettro; il valore dell'area così ricavato è paragonato con l'area del picco relativo allo standard interno dello strumento, oppure è confrontato con i valori della curva di taratura ottenuta dall'analisi di miscele a concentrazione nota.

#### 4.2.7 Diffrazione raggi X (XRD)

Il fenomeno della diffrazione dei raggi X si basa sull'interazione tra la materia e la radiazione elettromagnetica ed è in relazione a due diversi fenomeni:

- l'assorbimento, per cui la materia assimila parte dell'energia della radiazione e pertanto vi è un aumento della temperatura o una transizione ad uno stato elettronico eccitato;
- la diffusione, secondo cui la radiazione, a seguito dell'impatto con la materia, viene diffusa, causando una variazione della sua direzione di propagazione.

La tecnica XRD utilizza in particolare il processo di *scattering* elastico coerente, che considera la somma delle onde elettromagnetiche diffuse dagli atomi posti sullo stesso piano reticolare. Per tale motivo, la diffrazione dei raggi X ha luogo solamente nel caso in cui ci sia nel campione un ordine strutturale, ovvero una fase cristallina. Il risultato ottenuto da questa tipologia di analisi è riportato su uno spettro di diffrazione, che ha l'angolo di diffrazione sulle ascisse e l'intensità dei picchi sulle ordinate. In questo lavoro di tesi è utilizzata la tecnica della diffrazione di polveri (XR-PD, *X ray powder diffraction*), che permette di identificare le diverse componenti presenti in un materiale solido. Per le analisi effettuate è impiegato il diffrattometro Philips Panalytical X'Pert PRO, in cui è impostato un angolo da 3° a 180° con un passo di campionamento di 0.02°.

### 4.3 Processo di derivatizzazione

Come detto, il processo di derivatizzazione è necessario per trasformare un analita in un'altra sostanza che abbia proprietà tali da consentire la sua rilevabilità tramite strumenti analitici, quali il gascromatografo. L'analita ottenuto a seguito della reazione di derivatizzazione ha proprietà strutturali simili, ma non identiche, alla sostanza di partenza.

Il processo in esame modifica la volatilità del composto da analizzare, aumentandone o diminuendone il valore a seconda delle proprietà chimiche delle sostanze; inoltre la derivatizzazione permette di ridurre l'adsorbimento del composto chimico nella colonna del GC, migliorandone la separazione, la rilevabilità ed anche la simmetria dei picchi.

Questo accade poiché il processo di derivatizzazione permette di aggiungere all'analita dei composti, atomi o gruppi funzionali, che, interagendo con il detector, migliorano il segnale identificativo.

Il reagente di derivatizzazione è quella sostanza che modifica chimicamente l'analita allo scopo di renderlo rilevabile tramite analisi GC o LC. Affinché una sostanza venga utilizzata come reagente del processo, è necessario che possieda alcuni requisiti fondamentali:

- avere una resa minima del 95 % rispetto al prodotto di derivatizzazione desiderato;

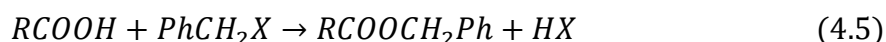
- non generare variazione nella struttura delle sostanze derivatizzate durante il processo in esame;
- non causare una diminuzione della conversione dell'analita da derivatizzare;
- produrre un composto chimico che non interagisca con la colonna del GC;
- generare un prodotto di derivatizzazione che sia stabile nel tempo.

Considerando quanto affermato in precedenza, gli obiettivi del processo di derivatizzazione sono i seguenti:

- incremento della risoluzione dello strumento;
- riduzione delle code nei picchi dei componenti maggiormente polari;
- analisi di sostanze chimiche con una volatilità non adatta per analisi cromatografica;
- diminuzione della volatilità nell'analita da identificare con l'analisi al GC;
- miglioramento dell'efficienza analitica e conseguente aumento della rilevabilità;
- stabilizzazione dei composti che devono essere analizzati dal GC. Vi sono diverse tipologie di reazioni di derivatizzazione impiegate in ambito gascromatografico; le principali sono tre: la sililazione, l'acilazione e l'alchilazione. Quest'ultima è quella adottata in questo lavoro di tesi e quindi viene descritta nel dettaglio.

L'alchilazione è una reazione di esterificazione che sostituisce alcuni atomi di idrogeno reattivi con gruppi alifatici o alifatico-aromatici.

L'equazione che segue descrive un processo generico di esterificazione.



Tale reazione è impiegata in ambito cromatografico per convertire un acido organico in un estere che abbia la capacità di produrre cromatogrammi più efficaci rispetto ad un normale acido organico.

Generalmente i prodotti ottenuti da questo processo sono meno polari rispetto alle sostanze di partenza, poiché avviene la sostituzione di un idrogeno reattivo con un gruppo alchilico.

L'alchile che deriva dal processo di derivatizzazione possiede una grande stabilità e può essere conservato anche per periodi lunghi di tempo senza che la sua integrità venga meno.

I reagenti che sono tipicamente impiegati in questi processi sono: dialchilacetali, diazoalcali, pentafluorobenzilbromuro (PFBBBr), benzilbromuro, pentafluorobenzilidrossilammina idroclorurata (PFBHA), trifluoruro di bromo (BF<sub>3</sub>) e tetrabuttilammonio idrossido (TBH).

Tali reagenti sono usati soprattutto per derivatizzare gli acidi e i loro esteri metilici (o butilici).

In particolare, per le aldeidi, quali ad esempio la formaldeide, il reagente di derivatizzazione utilizzato è la PFBHA.

Spesso nel processo di derivatizzazione, i composti carbonilici stericamente impediti e asimmetrici formano entrambi gli isomeri (E) e (Z) dell'ossima; tuttavia è possibile che la separazione delle due sostanze non sia visibile nel cromatogramma.

Ciò non accade se si utilizza la formaldeide, in quanto essa è un composto simmetrico.

Nel capitolo successivo si analizzano le membrane realizzate in questo lavoro di tesi e vengono riportati i risultati ottenuti dalle tecniche analitiche descritte.

# Capitolo 5

## Preparazione e caratterizzazione delle membrane

In questo capitolo vengono descritte le membrane che sono impiegate nella degradazione fotocatalitica della formaldeide e si riportano i parametri e i materiali scelti per la loro realizzazione. Le varie membrane differiscono tra loro per il catalizzatore depositato, mentre il supporto polimerico per il catalizzatore e la tecnica di produzione sono i medesimi, rispettivamente PAN e *electrospraying*.

### 5.1 Tipologia e caratterizzazione delle membrane per fotocatalisi

Le membrane impiegate per la degradazione della formaldeide necessitano di un catalizzatore che abbia un'attività fotocatalitica sotto l'azione dei raggi UV. A tal scopo, sono utilizzati sia il biossido di titanio sia il solfato di ferro, che, secondo quanto riportato nel capitolo 2, permettono di ottenere radicali ossidrilici, responsabili dell'abbattimento della formaldeide. La prima tipologia di catalizzatore, cioè il biossido di titanio, si trova sotto forma di particelle con dimensioni e grado di cristallinità differenti, dunque si vuole stabilire quali sono le caratteristiche che permettono di raggiungere la migliore degradazione fotocatalitica della formaldeide.

Tutte le membrane hanno come supporto del catalizzatore il polimero poliacrilonitrile (PAN), che funge inoltre da collante per le particelle di catalizzatore depositate su di esso; tale materiale ha ottime proprietà meccaniche, buona resistenza chimica e una buona resistenza ai raggi UV, dunque è idoneo per il processo di fotocatalisi.

Per la produzione delle varie tipologie di membrana è usata la stessa tecnica: l'*electrospraying*, che risulta essere quella con efficienza migliore per il set-up e le condizioni di processo utilizzati (Nardin, 2018). Infatti tale tecnica permette di depositare il catalizzatore interamente sopra il supporto di PAN; in questo modo, il catalizzatore è disposto sulla parete

esterna delle fibre e pertanto è disponibile totalmente per la fotocatalisi, essendo completamente esposto alla radiazione UV.

Il collettore su cui si deposita la membrana è costituito da un foglio di alluminio, che è fissato ad una piastra rotante metallica.

Di seguito sono riportati i parametri di realizzazione di ogni membrana e i risultati della loro caratterizzazione, ottenuti con SEM, TEM e analisi termogravimetrica.

### 5.1.1 Membrana in PAN

La membrana analizzata è quella formata solamente dal supporto in PAN e dunque è utilizzata solamente come riferimento nelle prove di fotocatalisi.

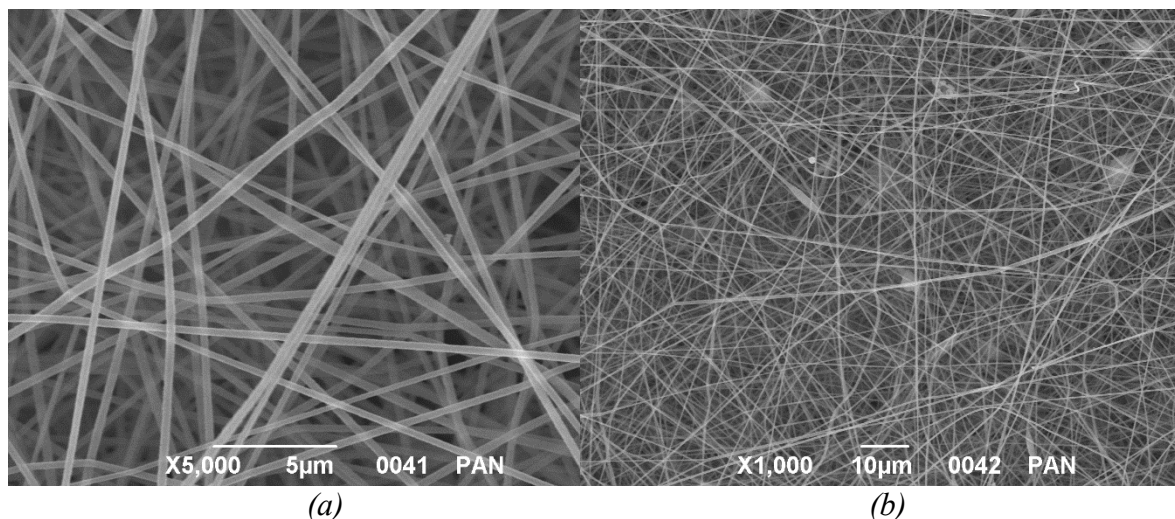
È necessario innanzitutto fare una soluzione di poliacrilonitrile in dimetilformammide (DMF) al 5% in peso; essa va agitata per 15 ore prima di poter essere utilizzata nel processo di *electrospinning*. Nella tabella sottostante sono riportati i parametri di processo utilizzati per la produzione di tale membrana.

**Tabella 5.1** Condizioni e parametri di processo per la produzione della membrana in PAN con la tecnica di *electrospinning*

Materiale	Portata (ml/h)	$\Delta V$ (kV)	Distanza (cm)	Umidità relativa (%)	Diametro ago (mm)	Tempo (min)
PAN	2	15÷20	20÷25	30÷40	0.4	120

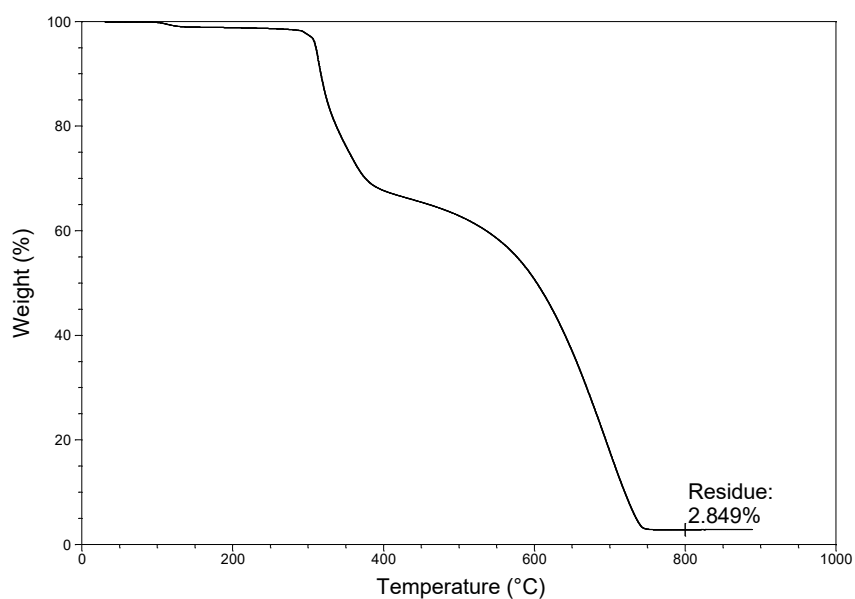
La distanza corrisponde allo spazio che è presente tra l'ago e il collettore. Il diametro dell'ago permette di ottenere delle fibre con un diametro compreso tra i 200 e i 400 nm. I valori di umidità relativa consentono di ridurre i difetti sulla membrana, dovuti alla possibile mancanza di evaporazione del solvente durante il processo di *electrospinning*. Due ore come tempo di deposizione permette di ottenere uno strato di PAN abbastanza spesso da essere facilmente separabile dal foglio di alluminio, quando la membrana deve essere usata nei test di fotocatalisi.

Per caratterizzare la membrana di solo PAN è sufficiente analizzare le immagini ottenute dal SEM, che sono riportate nella figura sottostante.



**Figura 5.1** Analisi SEM della membrana di PAN a diversi ingrandimenti

Si nota che le fibre hanno un diametro regolare e che non vi sono molti difetti, che possono essere dovuti al residuo di solvente non evaporato durante il processo. Il diametro delle fibre mediamente è di 300 nm, pertanto esse hanno un'elevata area superficiale, su cui poi viene depositato il catalizzatore. Importante è anche effettuare l'analisi termogravimetrica, in modo da capire se tutta la materia organica viene bruciata ad una temperatura fino a 1000 °C. In questo modo, nel caso in cui sia presente del catalizzatore sulla membrana da analizzare, è possibile determinarne la quantità depositata, poiché corrisponde all'unico residuo presente al termine dell'analisi. In Figura 5.2 è riportato il grafico risultante dalla TGA.



**Figura 5.2** Termogramma in aria risultante per la membrana di PAN

Come è atteso, c'è un residuo molto piccolo una volta raggiunti gli 800 °C in aria, pertanto si può affermare che tutto il materiale organico è degradato ad alta temperatura, a meno di una piccola percentuale dovuta alla precisione dello strumento.

### 5.1.2 Membrana in PAN\_TiO<sub>2</sub> cristallina spray

In questo paragrafo vengono caratterizzate le membrane in cui è depositato il biossido di titanio maggiormente cristallino, quindi i prodotti commerciali P25 e P90. La tecnica di produzione nei due casi è analoga e corrisponde alla combinazione di *electrospinning* e *electrospraying*. Il primo processo viene impiegato per ottenere il supporto in PAN, mentre il secondo è utilizzato per depositare la titania sulle fibre polimeriche.

In primo luogo si realizza e si elettrofila la soluzione di PAN in DMF, come detto nel paragrafo precedente; successivamente va preparata la soluzione di biossido di titanio per l'*electrospraying* al 5% in peso in etanolo. Una buona dispersione del catalizzatore è raggiunta dopo una sonicazione di 40 minuti (*amplitude* 40%) effettuata con il sonicatore *Probe*. Tale processo avviene all'interno di un bagno di acqua e ghiaccio, necessario per evitare un surriscaldamento eccessivo della soluzione e una conseguente evaporazione dell'etanolo. Per lo stesso scopo, c'è l'alternanza di un minuto di sonicazione con un minuto di riposo, durante il quale la sonda rimane inattiva; in questo modo si riduce l'innalzamento termico della soluzione. Al termine di questa prima fase, un agente disperdente (*Dynasylan 4144*) è aggiunto alla soluzione in quantità equivalente al 1% in peso di etanolo; tale sostanza permette di diminuire la tensione superficiale e quindi di ottenere una più efficiente dispersione del catalizzatore in soluzione. Segue una sonicazione di ulteriori 15 minuti, effettuata nelle stesse condizioni di quella precedente. La soluzione ora è pronta per essere utilizzata nell'*electrospraying*, i cui parametri sono riportati nella tabella sottostante.

**Tabella 5.2** Condizioni e parametri di processo per la produzione della membrana in PAN\_TiO<sub>2</sub> cristallina spray con la tecnica di *electrospraying*

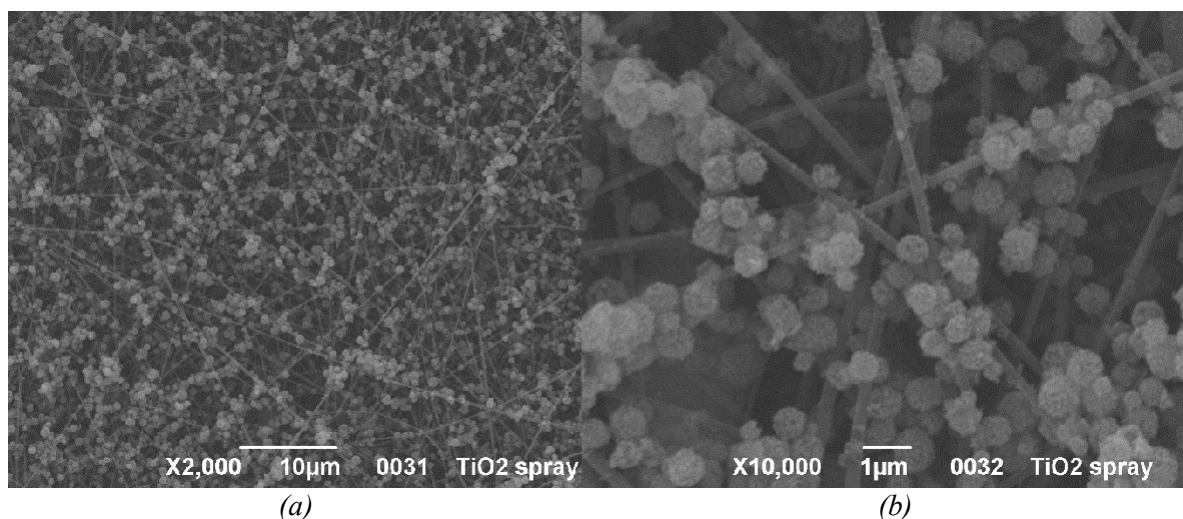
Materiale	Portata (ml/h)	$\Delta V$ (kV)	Distanza (cm)	Umidità relativa (%)	Diametro ago (mm)	Tempo (min)
TiO <sub>2</sub> cristallina spray	2	20÷23	15	20÷30	0.7	60

Le condizioni riportate in tabella e la tecnica di realizzazione della soluzione da elettrofilare sono analoghe per entrambe le tipologie di biossido di titanio cristallino. Il collettore



utilizzato in questa fase è costituito dal foglio di alluminio su cui in precedenza è depositato il supporto polimerico. La portata con cui si deposita il catalizzatore è mantenuta ad un valore basso, altrimenti si avrebbe una concentrazione di  $\text{TiO}_2$  disomogenea sulla membrana. Tale fenomeno sarebbe causato dalla differenza di spessore dello strato di PAN, che comporterebbe una differente conducibilità elettrica nei vari punti del collettore.

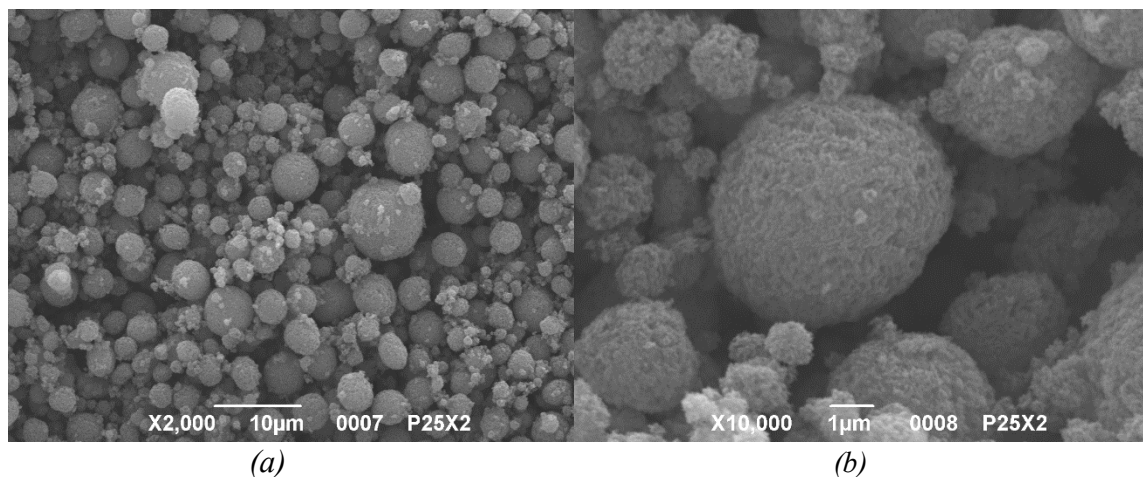
Per caratterizzare le membrane ottenute si utilizza la tecnica del SEM; prima sono riportate le immagini relative alla P25 e in seguito sono presentate quelle riguardanti la P90.



**Figura 5.3** Analisi SEM della membrana di PAN\_ $\text{TiO}_2$  P25 spray a differenti ingrandimenti

Si nota che le particelle di biossido di titanio si distribuiscono in maniera omogenea su tutte le fibre del supporto polimerico; inoltre le particelle formano degli agglomerati sferici uniformi di diametro medio di 600 nm. Le fibre risultano prive di difetti, con forma e dimensioni costanti su tutta la superficie del collettore.

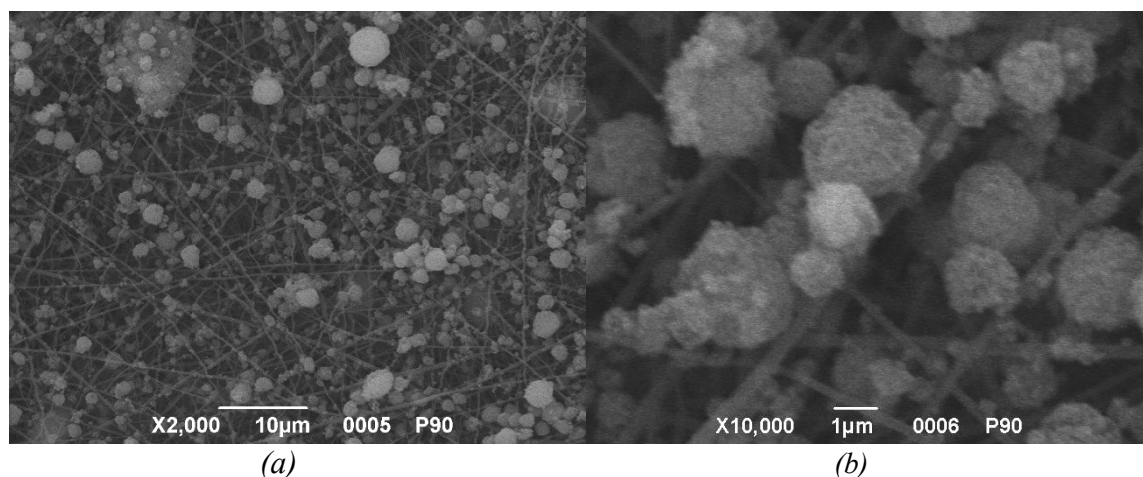
Nel caso in cui si debba realizzare una membrana su cui viene depositato il doppio del quantitativo di titania P25 (la motivazione di ciò è riportata nel paragrafo §6.2.3), è necessario solamente raddoppiare il tempo di deposizione per *electrospraying*, da 60 a 120 minuti. Il risultato del SEM per questa tipologia di membrana è raffigurato nelle immagini seguenti.



**Figura 5.4** Analisi SEM della membrana di PAN\_TiO<sub>2</sub> P25x2 spray a differenti ingrandimenti

Dalle immagini si nota che c'è un'abbondanza tale di catalizzatore da non permettere la visione delle fibre in PAN, infatti è depositata una quantità doppia di biossido di titanio. A causa dell'ingente quantitativo di catalizzatore, si formano anche dei *cluster*, composti da particelle simili o vicine tra loro, dal punto di vista della posizione o della composizione, di dimensioni fino a 4000 nm.

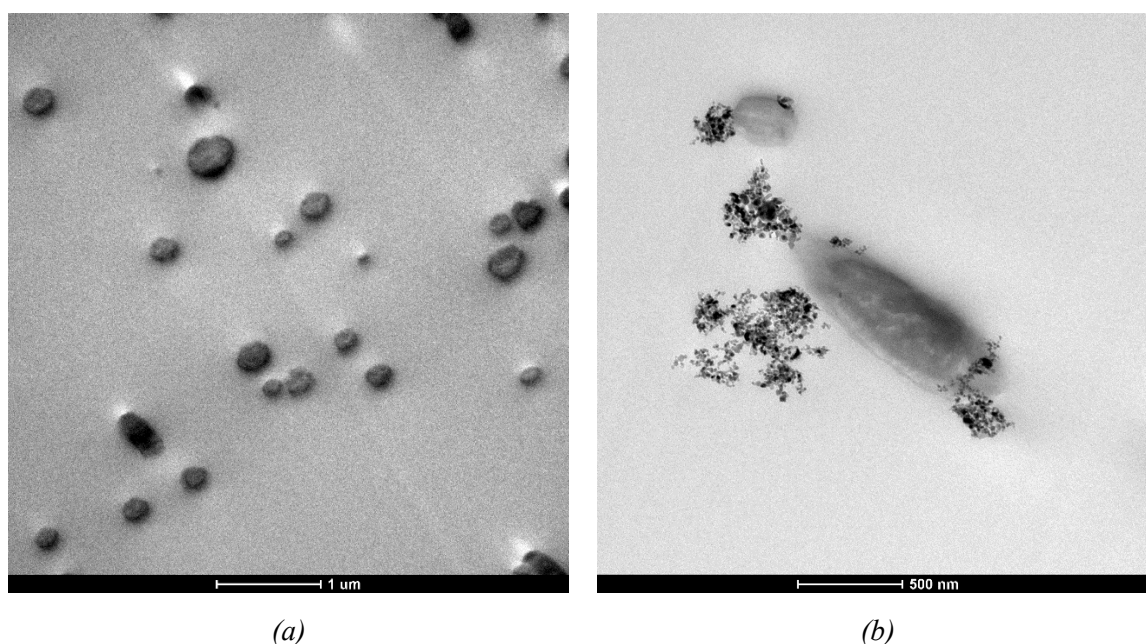
Di seguito sono riportate le immagini ottenute dal SEM della membrana su cui è deposta la P90.



**Figura 5.5** Analisi SEM della membrana di PAN\_TiO<sub>2</sub> P90 spray a diversi ingrandimenti

È evidente che le particelle di titania si distribuiscono in maniera meno omogenea rispetto a quanto avviene per le particelle di P25; inoltre non avvolgono completamente le fibre di PAN, che hanno sempre un diametro medio di 300 nm. Gli agglomerati di catalizzatore sono di dimensioni maggiori rispetto al caso precedente, infatti raggiungono un diametro medio di 3000 nm.

È possibile inoltre utilizzare l'analisi al TEM per caratterizzare le membrane ottenute con il processo dell'*electrospraying*; i campioni da analizzare sono tagliati, dopo essere stati inglobati in resina, in maniera trasversale rispetto alla lunghezza della fibra e pertanto di quest'ultime compare solamente la sezione circolare. Il risultato ottenuto con le varie tipologie di biossido di titanio, amorfo e cristallino, è analogo: nella parte interna della membrana è presente solamente la fibra di PAN, mentre sulla parte superficiale della membrana si riconoscono le particelle di titania depositate sul supporto polimerico. Perciò sono riportate le immagini relative solamente ad un tipo di catalizzatore: la titania P90 cristallina. Le immagini sono riportate nella figura seguente.

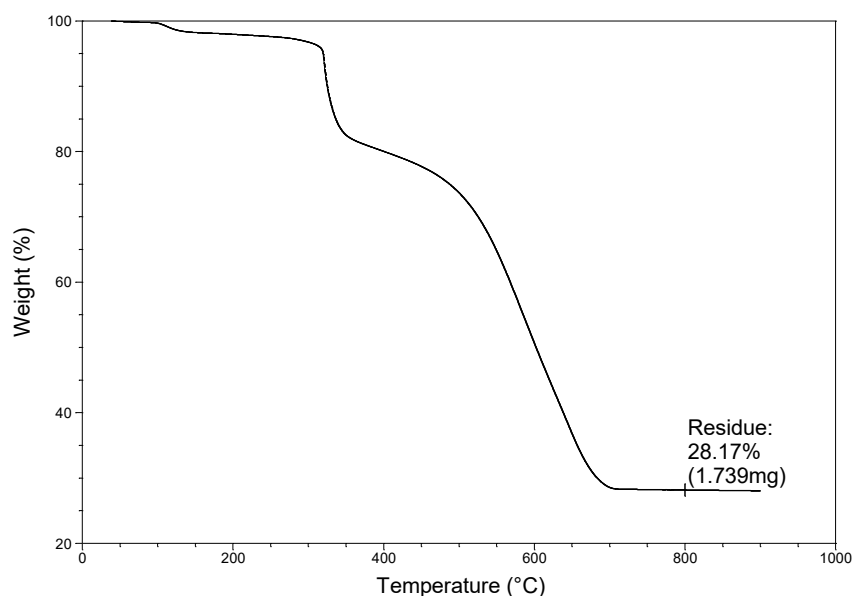


**Figura 5.6** Immagini al TEM della membrana PAN\_TiO<sub>2</sub> P90 spray. (a) Particolare dell'interno della membrana; (b) particolare della titania depositata

Si nota che le fibre di PAN presenti all'interno della membrana (Figura 5.6 (a)) non sono in contatto con la titania e pertanto sono visibili solo le loro sezioni circolari; il diametro medio è di circa 300 nm. Viceversa, sul polimero che costituisce la superficie della membrana (Figura 5.6 (b)) compaiono le particelle nanometriche di titania, che formano degli agglomerati di dimensioni variabili. La sezione della fibra di PAN non è circolare; questo perché, nella preparazione del campione di membrana da analizzare, la direzione del taglio non è stata perfettamente perpendicolare alla lunghezza della fibra.

Un'altra analisi importante da utilizzare nella caratterizzazione delle membrane fotocatalitiche è la TGA: infatti, dal residuo a 1000 °C si può determinare la quantità di

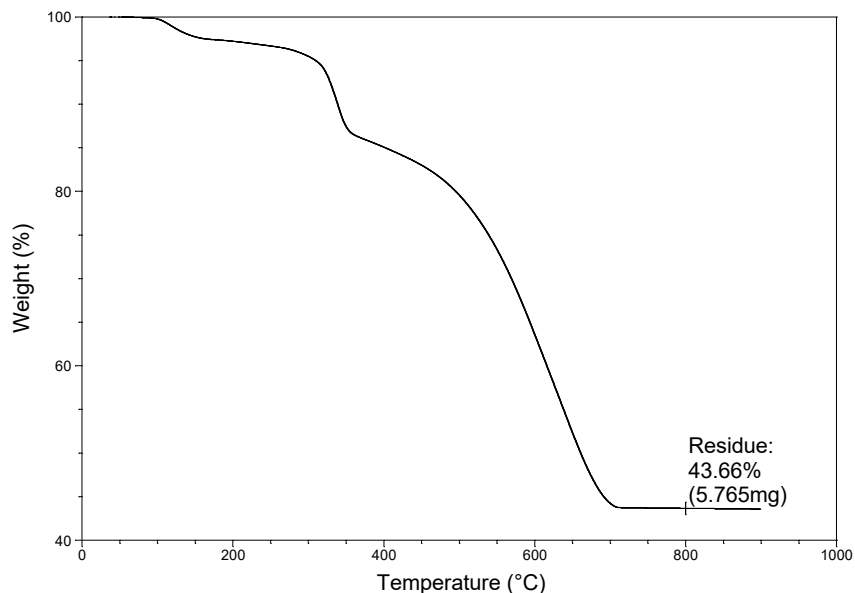
catalizzatore che è depositato sulle fibre di PAN. Quest'ultime infatti si degradano pressoché completamente ad alte temperatura, come dimostrato in precedenza, e di conseguenza il residuo ad alta temperatura (800°C) corrisponde solamente al biossido di titanio presente sulla membrana. Come per le analisi SEM, prima è riportato il risultato della membrana su cui è deposta la P25 e in seguito quello della P90.



**Figura 5.7** Termogramma risultante per la membrana di PAN\_TiO<sub>2</sub> P25 spray

Effettuando uno spray di biossido di titanio sulle fibre polimeriche, si realizza una membrana che ha una percentuale di catalizzatore del 30%; pertanto il PAN risulta essere il componente maggiormente presente dal punto di vista ponderale. In questo caso, la quantità specifica di catalizzatore per unità di superficie è di 0.136 mg/cm<sup>2</sup>.

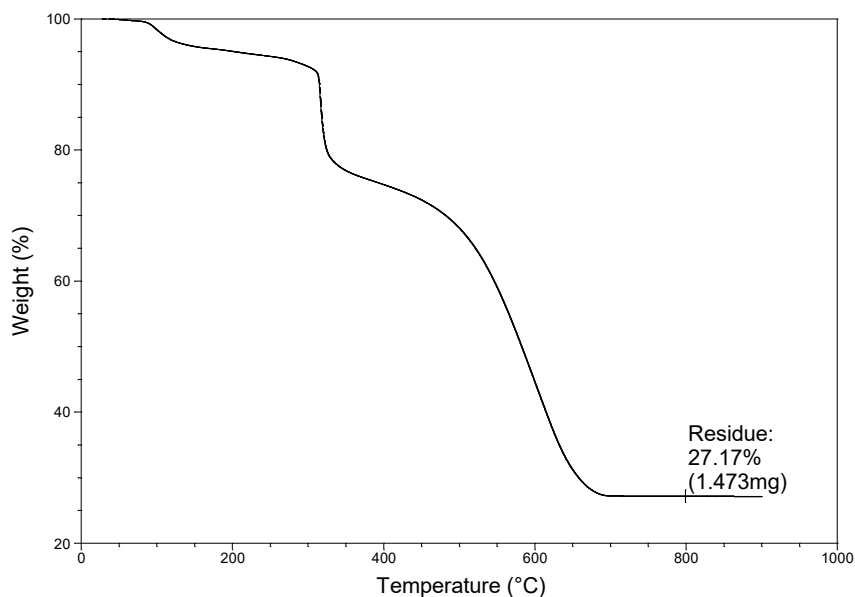
Se si considera la membrana su cui è depositato il doppio quantitativo di titania P25, si ottiene il risultato riportato in Figura 5.8.



**Figura 5.8** Termogramma risultante per la membrana di PAN\_TiO<sub>2</sub> P25x2 spray

Il valore del residuo è di 0.359 mg/cm<sup>2</sup>; si può affermare che raddoppiando il tempo di deposizione, si raddoppia approssimativamente il quantitativo di catalizzatore presente sulle fibre polimeriche. In questo caso è evidente che, nonostante il PAN sia la componente maggiormente presente sulla membrana, la sua percentuale non è più nettamente superiore a quella di biossido di titanio.

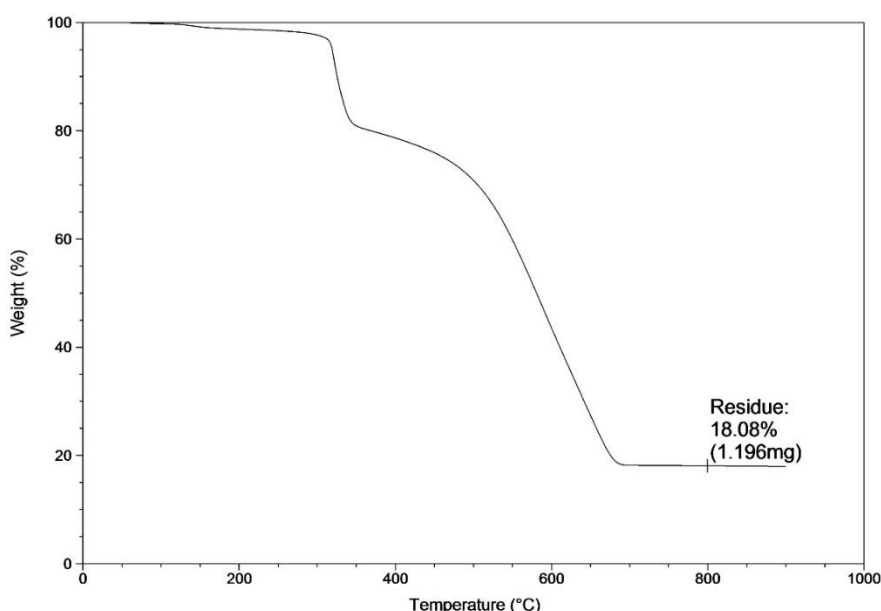
La TGA si può effettuare anche sulla membrana su cui è depositato il biossido di titanio P90; si ottiene il risultato riportato nella figura sottostante.



**Figura 5.9** Termogramma risultante per la membrana di PAN\_TiO<sub>2</sub> P90 spray

La quantità di catalizzatore depositata su unità di superficie è di  $0.143 \text{ mg/cm}^2$ . Tale valore corrisponde all'incirca al residuo ottenuto nel caso della membrana su cui è presente il biossido di titanio P25.

Si può effettuare inoltre la TGA sulla membrana dopo il suo utilizzo; in questo modo si determina la percentuale di catalizzatore che viene rilasciato dalle fibre polimeriche e che quindi rimane in soluzione. Per quest'analisi si prende parte della membrana residua impiegata nel test descritto nel paragrafo §6.2.3. Il risultato è riportato nella figura seguente.



**Figura 5.10** Termogramma risultante per la membrana di PAN\_TiO<sub>2</sub> P90 spray dopo l'uso

Dal valore del residuo e considerando l'area del frammento della membrana analizzato, si ottiene una quantità specifica di catalizzatore pari a  $0.07 \text{ mg/cm}^2$ . Ciò implica che, dopo il test, sulla membrana rimane circa il 50% del catalizzatore inizialmente presente.

### 5.1.3 Membrana in PAN\_TiO<sub>2</sub> amorfa spray

La tipologia di membrana è analoga a quella descritta in precedenza: supporto polimerico in PAN con deposizione di biossido di titanio sulla superficie; ciò che differisce è il catalizzatore, infatti esso è costituito da particelle di titania con un diametro inferiore rispetto al precedente caso, circa 5 nm. Inoltre, dalle analisi XRD presenti nel paragrafo §5.2.1, si nota come questa tipologia di catalizzatore sia nel complesso amorfa. Come prima, la soluzione di PAN in DMF è elettrofilata per due ore e in seguito viene effettuato il processo

di *electrospraying* con una soluzione di titania P5 in etanolo al 5% in peso. In questo caso non è necessario aggiungere il *Dynasylan 4144* alla soluzione; è sufficiente compiere una sonicazione di circa tre ore per disperdere completamente il catalizzatore nel solvente. I parametri di *electrospraying* sono riportati nella tabella seguente.

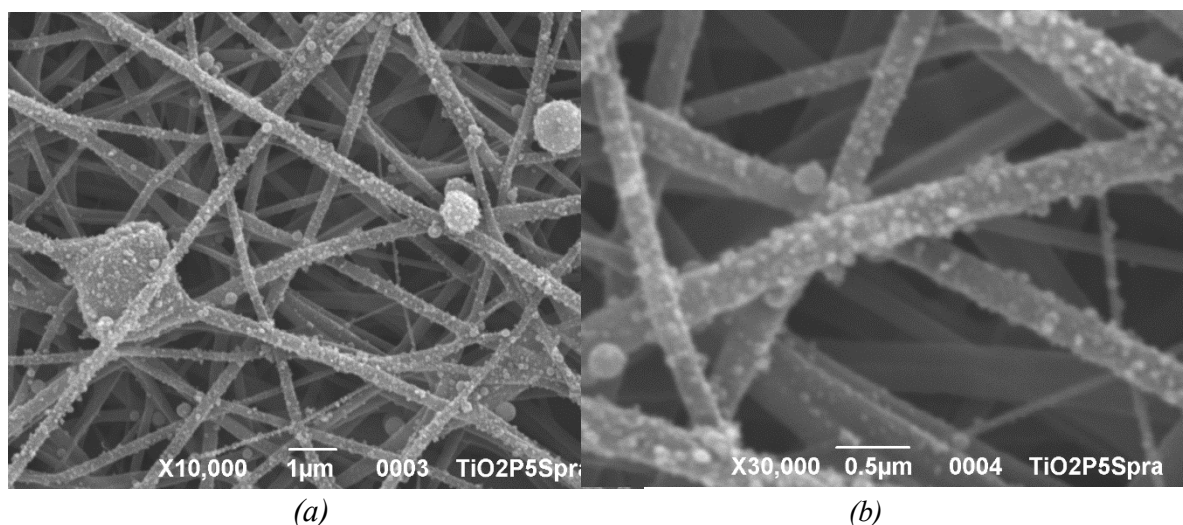
**Tabella 5.3** Condizioni e parametri di processo per la produzione della membrana in PAN\_TiO<sub>2</sub> amorfa spray con la tecnica di *electrospraying*

Materiale	Portata (ml/h)	$\Delta V$ (kV)	Distanza (cm)	Umidità relativa (%)	Diametro ago (mm)	Tempo (min)
TiO <sub>2</sub> amorfa spray	2	20÷23	15	20÷30	0.7	60

Le condizioni sono identiche a quelle impiegate nella produzione della membrana su cui è depositato il biossido di titanio cristallino.

Nel caso di titania amorfa si hanno a disposizione due tipi di materiale: quello che ha subito un riflusso di un'ora (P5\_1h) e quello ottenuto dopo 4 ore di riflusso (P5\_4h); il processo è stato descritto nel dettaglio al paragrafo §4.1.3. Entrambi i catalizzatori sono amorfi, ma il secondo ha un grado di cristallinità leggermente superiore rispetto al primo.

Pertanto vengono analizzate le immagini ottenute dal SEM solamente della P5\_4h, che è maggiormente attiva nella degradazione fotocatalitica della formaldeide.



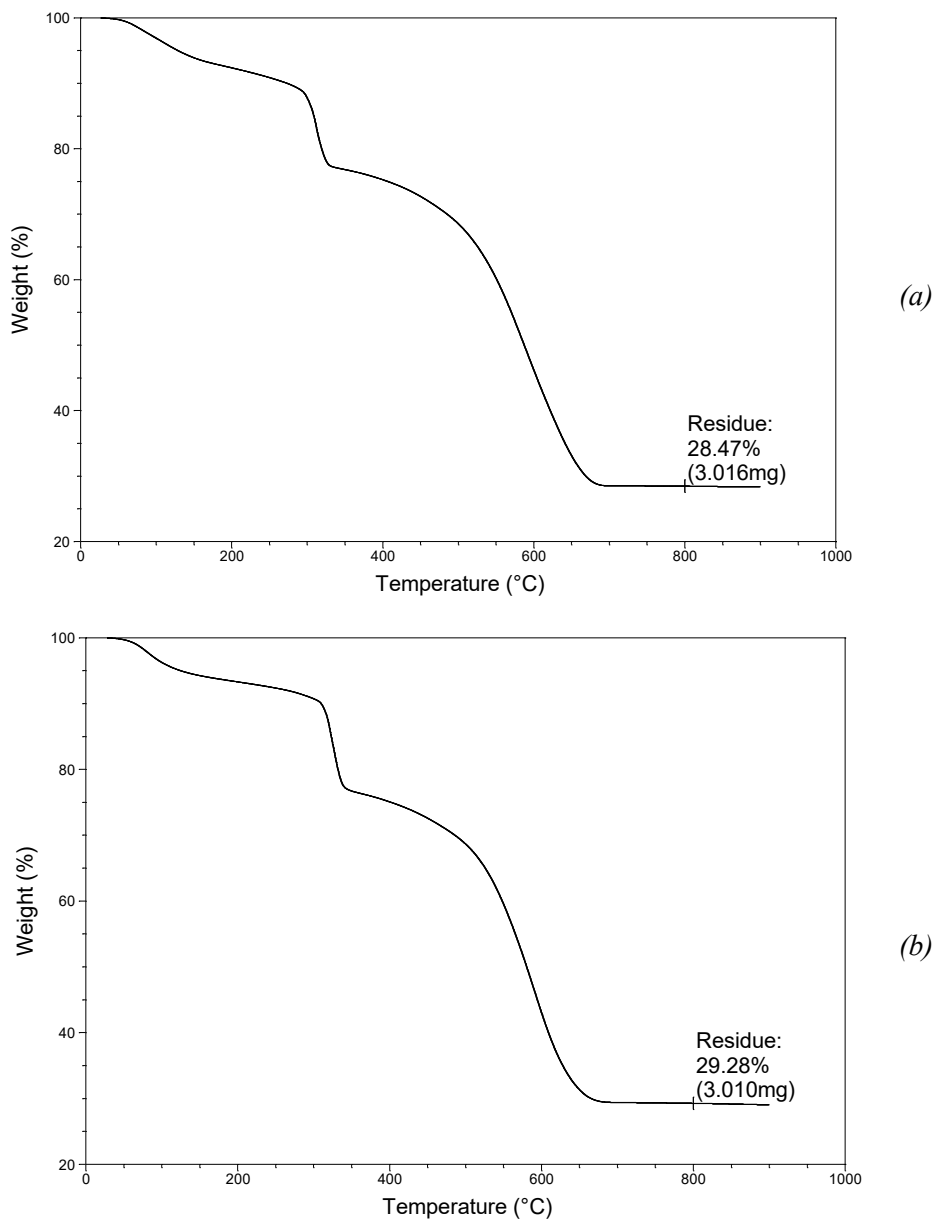
**Figura 5.11** Analisi SEM della membrana di PAN\_TiO<sub>2</sub> P5\_4h spray a diversi ingrandimenti

Gli agglomerati delle particelle di titania P5 hanno un diametro sensibilmente inferiore rispetto a quello che caratterizza la P25; questo è un vantaggio se viene considerata la

maggiore area superficiale del catalizzatore. Le fibre di PAN sono distribuite in modo omogeneo e anche in questa membrana il diametro medio è di 300 nm.

Per quanto riguarda il TEM, quanto detto per il caso del biossido di titanio cristallino si mantiene inalterato per quello relativo alla titania amorfa (Figura 5.6).

Dall'analisi termogravimetrica si evince che le due tipologie di titania amorfa, P5\_1h e P5\_4h, si depositano nella stessa maniera durante il processo di *electrospraying*; infatti è evidente dalla Figura 5.11 che il valore del residuo a 1000 °C è analogo.



**Figura 5.12** Termogramma risultante per la membrana di PAN\_TiO<sub>2</sub> P5 spray.

(a) P5\_1h (b) P5\_4h



La quantità di catalizzatore specifica nei due casi è di circa  $0.146 \text{ mg/cm}^2$ . Tale risultato è analogo a quello ottenuto con il biossido di titanio cristallino.

#### 5.1.4 Membrana in PAN- $\text{FeSO}_4$ spray

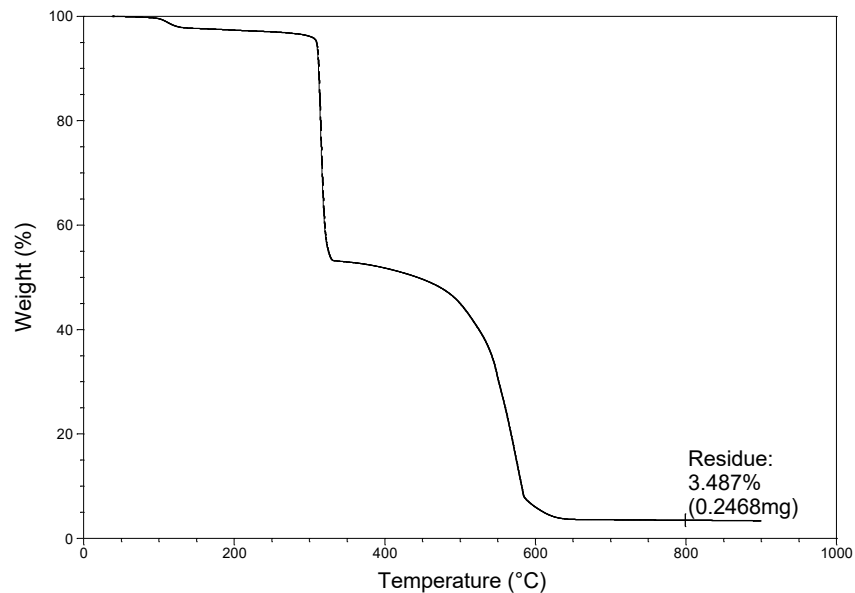
Oltre al biossido di titanio, si può utilizzare un altro catalizzatore per il processo di fotocatalisi: il solfato di ferro. Quest'ultimo in soluzione rilascia ioni  $\text{Fe}^{2+}$  che permettono di ottenere un maggior numero di radicali ossidrilici, responsabili della degradazione della formaldeide (paragrafo §2.3). La membrana relativa a tale caso è caratterizzata dal supporto polimerico in PAN, realizzato con il solito processo di *electrospinning*, e da uno spray di solfato di ferro in etanolo al 4% in peso. Tale percentuale corrisponde alla quantità di catalizzatore necessaria al processo Photo-Fenton. Secondo la procedura descritta nel paragrafo §6.1.1, vengono aggiunti nella soluzione di processo circa 5,5 mg di solfato di ferro; se si vuole depositare su una membrana da  $50 \text{ cm}^2$  la stessa quantità di catalizzatore, si ottiene una quantità specifica di circa  $0.11 \text{ mg/cm}^2$ . Inoltre se si considera il biossido di titanio, è noto che una concentrazione di 5% in peso in etanolo corrisponda ad una deposizione di circa  $0.136 \text{ mg/cm}^2$ . Con le dovute proporzioni, si ottiene per il solfato di ferro una concentrazione teorica pari al 4% in peso in etanolo. Una volta realizzata la soluzione, si procede come nel caso del biossido di titanio cristallino: 40 minuti di sonicazione, aggiunta di *Dynasylan 4144* al 1% in peso in etanolo e infine altri 15 minuti di sonicazione.

I parametri di processo dell'*electrospraying* sono riportati nella tabella seguente e sono analoghi a quelli della procedura con il biossido di titanio.

**Tabella 5.4** Condizioni e parametri di processo per la produzione della membrana in PAN- $\text{FeSO}_4$  spray con la tecnica di *electrospraying*

Materiale	Portata (ml/h)	$\Delta V$ (kV)	Distanza (cm)	Umidità relativa (%)	Diametro ago (mm)	Tempo (min)
$\text{FeSO}_4$ spray	2	20÷23	15	20÷30	0.7	60

Per verificare che si deponga sulla membrana la quantità di catalizzatore attesa è necessario fare una verifica attraverso la TGA; il termogramma è riportato nella figura sottostante.

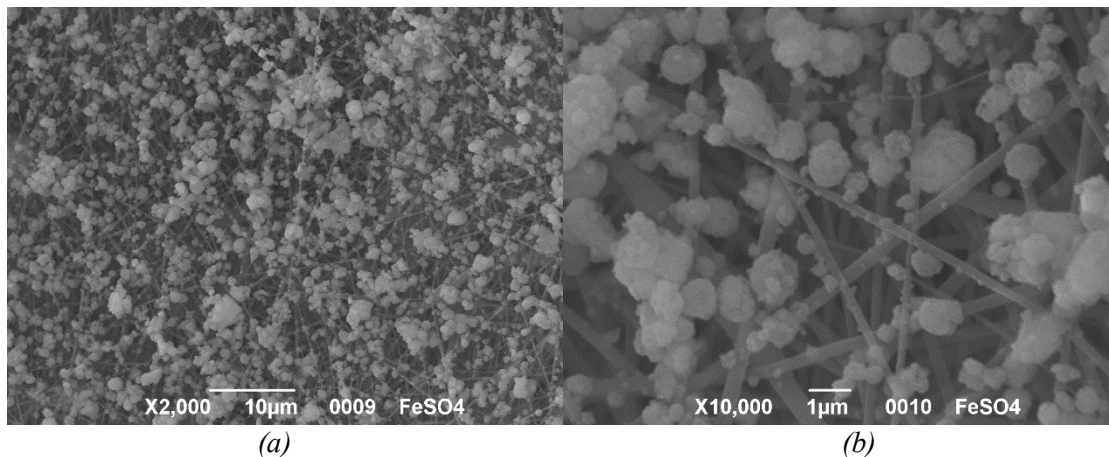


**Figura 5.13** Termogramma risultante per la membrana di PAN\_FeSO<sub>4</sub> spray

Dalla TGA effettuata sul solo catalizzatore (paragrafo §5.2.2), è noto che il solfato di ferro si degrada ad alte temperature e di conseguenza il residuo al termine dell'analisi sulla polvere corrisponde a circa il 30% della massa iniziale. Tenendo presente questa considerazione e valutando il residuo ottenuto in Figura 5.12, si determina che la quantità specifica di solfato è di 0.06 mg/cm<sup>2</sup>, che corrisponde a circa la metà di quello che si vorrebbe ottenere. Motivo di ciò potrebbe essere l'interferenza che gli ioni Fe<sup>2+</sup>, presenti nella soluzione da elettrofilare, generano nel campo elettrico durante il processo, rendendo meno efficace la deposizione del catalizzatore sul collettore.

Considerando tale risultato, quando è effettuato il test che impiega la membrana PAN\_FeSO<sub>4</sub> spray, si utilizza una membrana con una superficie di 100 cm<sup>2</sup> e non 50 cm<sup>2</sup>, come invece per il resto delle analisi.

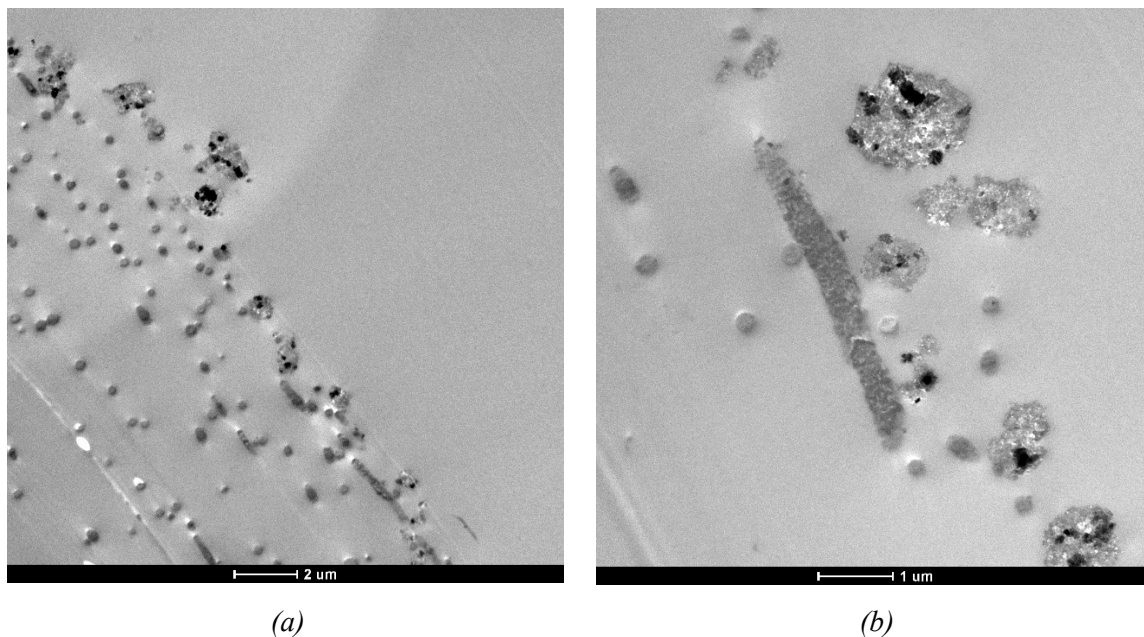
È possibile compiere l'analisi SEM sulla membrana realizzata, per determinare le caratteristiche morfologiche della stessa; i risultati sono riportati in Figura 5.13.



**Figura 5.14** Analisi SEM della membrana di PAN\_FeSO<sub>4</sub> spray a diversi ingrandimenti

È evidente che le particelle di catalizzatore si distribuiscono in maniera omogenea sulle fibre polimeriche, che quindi risultano essere ben ricoperte. Si raggiunge pertanto una buona deposizione del solfato ferroso sulla membrana, utilizzata per i test di fotocatalisi. Inoltre si nota che il catalizzatore forma degli agglomerati che non hanno una forma sferica e che hanno dimensioni tra loro parecchio differenti.

Anche in questo caso è possibile valutare la morfologia della membrana attraverso il TEM; nella figura seguente sono riportate due immagini che rappresentano la superficie della membrana ed un suo dettaglio.



**Figura 5.15** Immagini al TEM della membrana PAN\_FeSO<sub>4</sub> spray. (a) Superficie della membrana; (b) particolare del solfato depositato

Dalla prima immagine è evidente che il solfato di ferro si deposita solamente sullo strato più superficiale del supporto polimerico e questo è coerente con la tecnica dell'*electrospraying*. Dalla seconda immagine invece si nota che le particelle del catalizzatore hanno dimensioni maggiori rispetto a quelle delle fibre in PAN ed inoltre hanno una forma variabile, non più sferica come nel caso della titania. Nelle particelle di solfato sono evidenti alcune zone più scure: esse corrispondono semplicemente a zone di densità maggiore prodotte dal taglio del campione da analizzare.

### 5.1.5 Membrana in PAN\_ TiO<sub>2</sub> P90 e FeSO<sub>4</sub> spray

Rimane da considerare la membrana su cui vengono depositati entrambi i catalizzatori: il solfato di ferro e il biossido di titanio; per quanto riguarda il secondo materiale, si preferisce usare la P90 in quanto si è dimostrata più attiva nella fotocatalisi, come verrà discusso nel capitolo 6. Il supporto polimerico è quello in PAN e viene realizzato con il processo di *electrospinning* identico ai casi precedenti. Lo spray invece è ottenuto disperdendo i due catalizzatori in solvente: la titania è aggiunta con una concentrazione del 5% in peso in etanolo, mentre il solfato di ferro si trova ad una concentrazione del 10% in peso. Questo perché è noto, dal risultato ottenuto con la membrana in cui è deposto solo il solfato, che realizzando una soluzione di questo catalizzatore al 5% in etanolo si deposita sulla membrana metà della quantità desiderata. Pertanto raddoppiando la concentrazione di solfato in soluzione si dovrebbe raggiungere la quantità specifica di catalizzatore voluta.

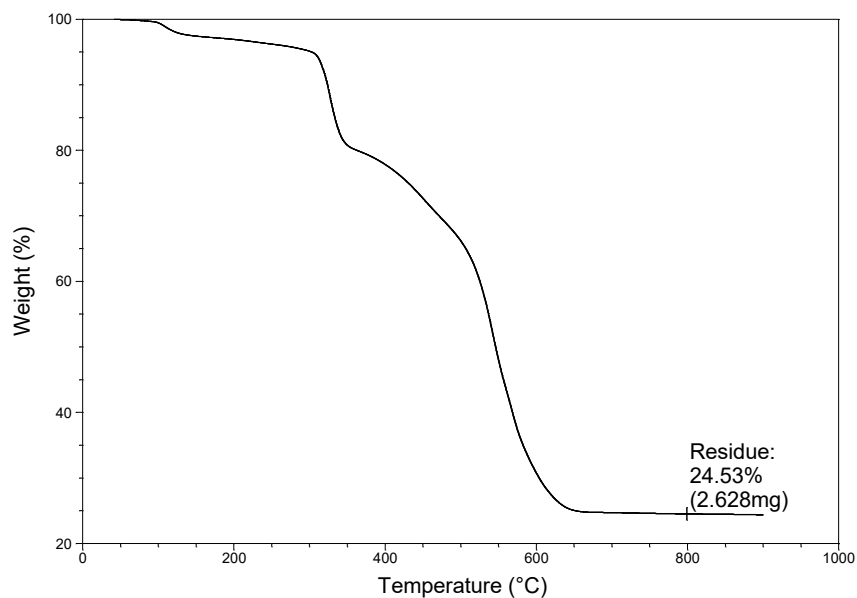
Una volta preparata la soluzione, si attua il processo di sonicazione per 40 minuti, poi si aggiunge il disperdente ad una concentrazione di 1% in peso in etanolo e infine si ripete la sonicazione per altri 15 minuti. I parametri di questo processo sono gli stessi utilizzati nel caso in cui il catalizzatore sia solamente biossido di titanio cristallino.

Le condizioni di *electrospraying* della soluzione sono riportati nella tabella seguente.

**Tabella 5.5** Condizioni e parametri di processo per la produzione della membrana in PAN\_ TiO<sub>2</sub> P90 e FeSO<sub>4</sub> spray con la tecnica di *electrospraying*

Materiale	Portata (ml/h)	$\Delta V$ (kV)	Distanza (cm)	Umidità relativa (%)	Diametro ago (mm)	Tempo (min)
TiO <sub>2</sub> P90 e FeSO <sub>4</sub> spray	2	20÷23	15	20÷30	0.7	60

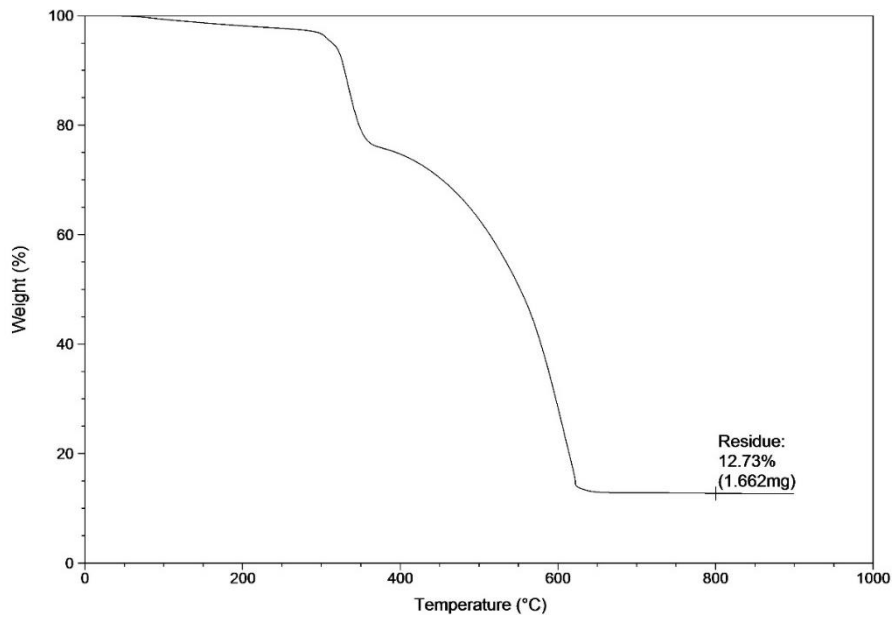
Per verificare che il quantitativo di catalizzatore depositato sia quello atteso si effettua una TGA su un frammento della membrana; il termogramma è presente in Figura 5.15.



**Figura 5.16** Termogramma risultante per la membrana di PAN\_TiO<sub>2</sub> P90 e FeSO<sub>4</sub> spray

Dal risultato ottenuto si può stabilire che il residuo totale a 1000 °C è di 0.19 mg/cm<sup>2</sup>. Si considera che il biossido di titanio si depositi analogamente a quanto avviene nel caso in cui si trovi come unico catalizzatore in soluzione e pertanto si ha una quantità specifica di titania pari a 0.14 mg/cm<sup>2</sup>. Il rimanente valore del residuo è associato al solfato di ferro. Considerando la perdita in peso che caratterizza il solfato di ferro ad alte temperature, risulta che sulla membrana è depositato il 53% di biossido di titanio e il 47% di solfato di ferro; tale valore è coerente con quanto desiderato (circa 7 mg di biossido di titanio e 6 mg di solfato ferroso per 50 cm<sup>2</sup> di membrana).

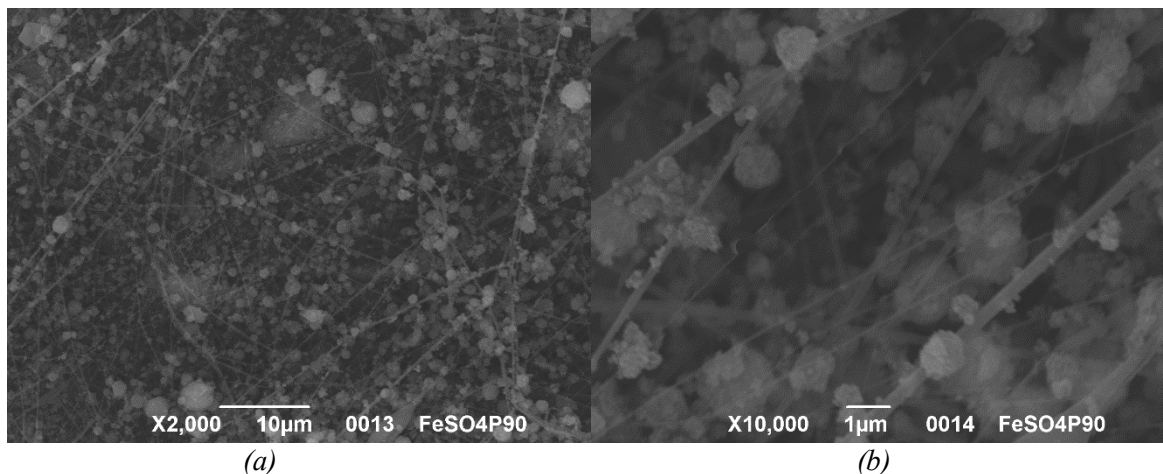
Analogamente a quanto fatto per la membrana su cui è depositata la titania P90, è possibile effettuare la TGA della membrana dopo l'utilizzo, per vedere quanto catalizzatore rimane sulle fibre polimeriche al termine del test. Il risultato dell'analisi è riportato nella figura seguente.



**Figura 5.17** Termogramma risultante per la membrana di PAN\_TiO<sub>2</sub> P90 e FeSO<sub>4</sub> spray dopo l'uso

La quantità residua dei due catalizzatori è di 0.087 mg/cm<sup>2</sup>, che corrisponde circa al 46% del quantitativo iniziale; pertanto, anche in questo caso, si può affermare che durante il processo di fotocatalisi si disperde in soluzione circa metà del quantitativo dei catalizzatori presenti.

Per un'analisi morfologica si valutano i risultati del SEM, che sono illustrati in Figura 5.17.

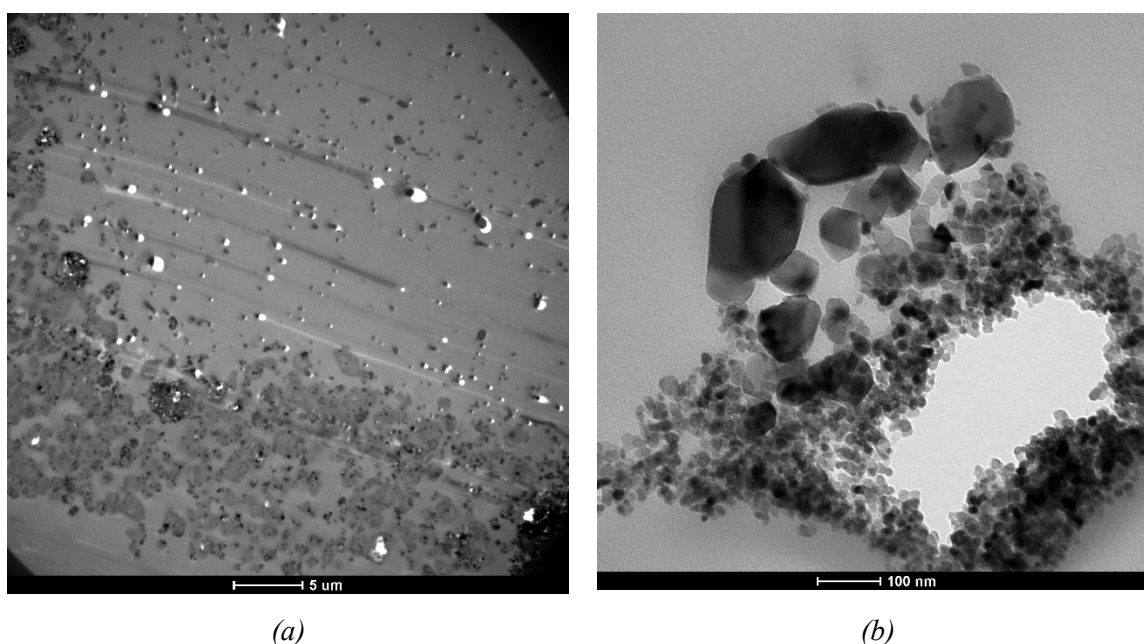


**Figura 5.18** Analisi SEM della membrana di PAN\_TiO<sub>2</sub> P90 e FeSO<sub>4</sub> spray a diversi ingrandimenti

Dalle immagini si può notare che i catalizzatori ricoprono sufficientemente le fibre, anche se in maniera ridotta rispetto a quanto accade nel caso della membrana su cui è depositato solo il solfato di ferro.

I due catalizzatori sono difficili da distinguere; si presume che gli agglomerati più sferici corrispondano al biossido di titanio, mentre quelli con una forma non regolare siano generati dal solfato di ferro. Le dimensioni degli agglomerati sono inferiori rispetto a quelle che caratterizzano le membrane in cui è depositato un singolo catalizzatore; tale differenza è evidente soprattutto per quanto riguarda la P90: si passa da un diametro medio di 3000 nm ad un valore di 1000 nm. Le fibre di PAN mantengono il diametro medio di 300 nm, come avviene con le altre tipologie di membrana.

Un'altra analisi importante da effettuare è quella al TEM, con cui si può comprendere come si depositano i due catalizzatori se presenti in un unico spray. I risultati sono riportati nella seguente figura.



**Figura 5.19** Immagini al TEM della membrana PAN\_(TiO<sub>2</sub> P90 + FeSO<sub>4</sub>) spray. (a) Foto della totalità della membrana; (b) particolare dei due catalizzatori depositati

Dall'immagine sulla sinistra si può notare lo spray dei due catalizzatori sulla superficie del supporto polimerico: all'interno della membrana vi sono solo fibre in PAN, mentre all'esterno sono presenti i due composti fotocatalitici. L'immagine sulla destra invece evidenzia la differenza che intercorre tra i due composti: il solfato di ferro ha dimensioni notevoli (fino a 200 nm) e non presenta una forma sferica, la titania P90 è rappresentata dai puntini di poche decine di nanometri e compare in agglomerati. In entrambe le foto compaiono dei buchi bianchi, che sono generati sui campioni durante la fase di preparazione al TEM.

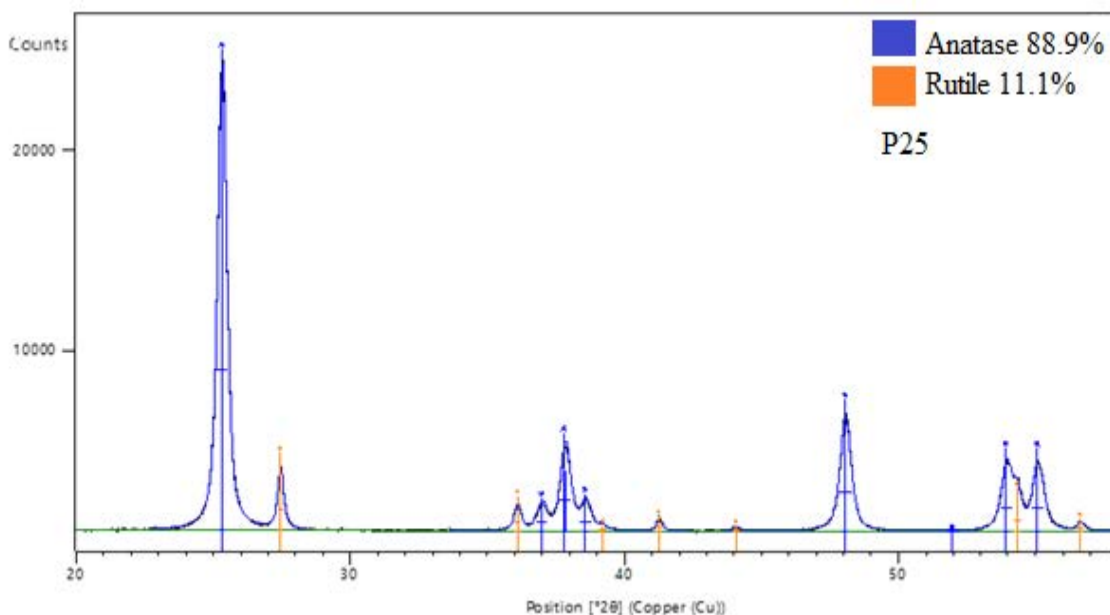
## 5.2 Caratterizzazione dei nanocompositi

Ciò che rende efficace il processo di degradazione fotocatalitica sono i catalizzatori impiegati: biossido di titanio e solfato di ferro. Il primo è presente in tre diverse morfologie: P25, P90 e P5; le prime due tipologie sono cristalline e hanno un diametro rispettivamente di 25 nm e di 15 nm. L'ultima invece è amorfa e ha un diametro di 5 nm. Per verificare il grado di cristallinità della titania è effettuata un'analisi XRD sui tre diversi campioni.

Inoltre è necessario condurre analisi TGA su un campione di titania e uno di solfato ferroso per verificare il loro livello di degradazione ad alte temperature.

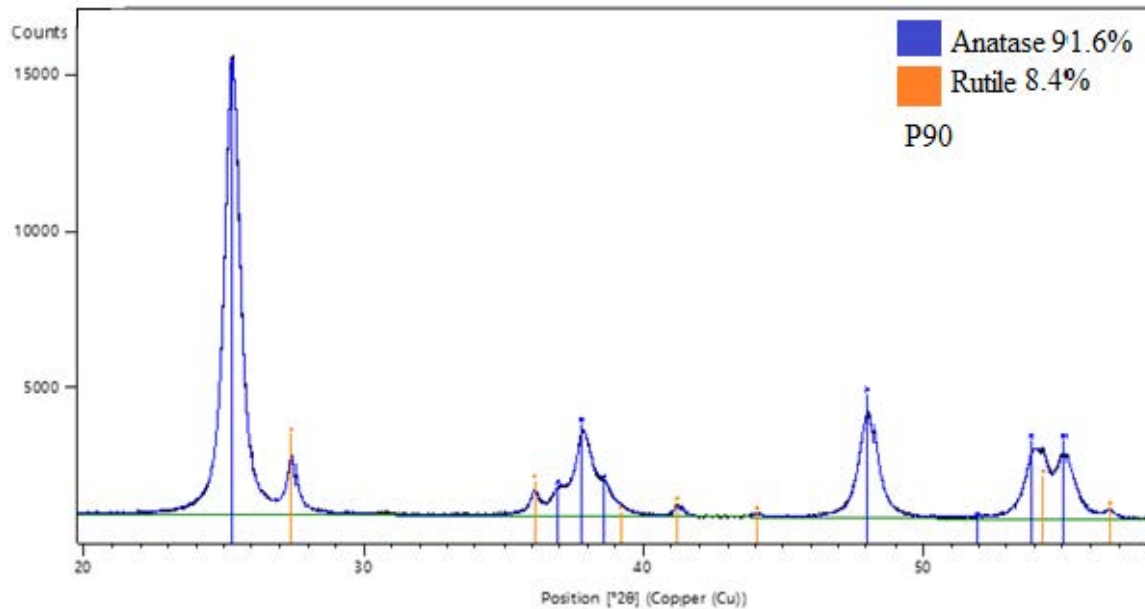
### 5.2.1 Analisi XRD

Le analisi XRD sono effettuate sui campioni delle varie tipologie di titania disponibili, in modo da verificare il loro grado di cristallinità e di conseguenza determinare quale dovrebbe essere la più attiva nella degradazione fotocatalitica. Nelle prime due figure sono riportati i risultati riferiti alla rispettivamente P25 e alla P90.



**Figura 5.20** Analisi XRD del biossido di titanio P25

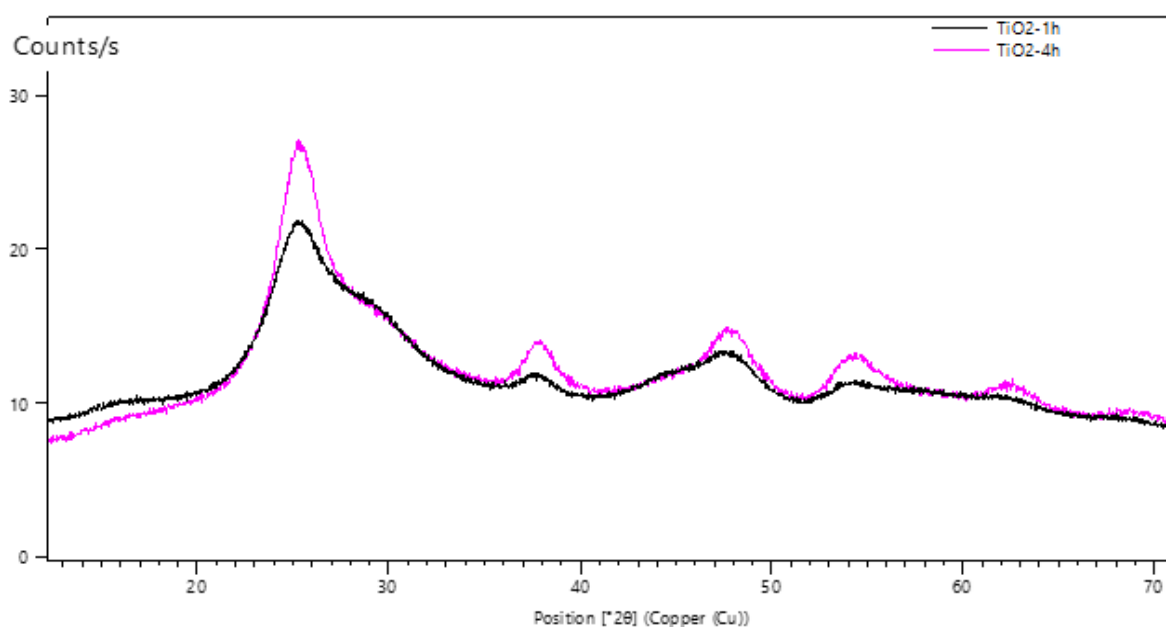




**Figura 5.21** Analisi XRD del biossido di titanio P90

È evidente che entrambe le tipologie di titania sono altamente cristalline, infatti il segnale ha elevata intensità e la forma dei picchi è stretta e allungata. Tra il rutilio e l'anatase, il componente che ha maggiori proprietà fotocatalitiche è il secondo; perciò ci si attende una buona attività fotocatalitica da entrambe le tipologie a seguito dell'elevato contenuto di anatase.

In seguito invece è raffigurato il confronto tra i risultati degli XRD delle due tipologie di titania amorfa: P5\_1h e P5\_4h.



**Figura 5.22** Analisi XRD del biossido di titanio amorfo

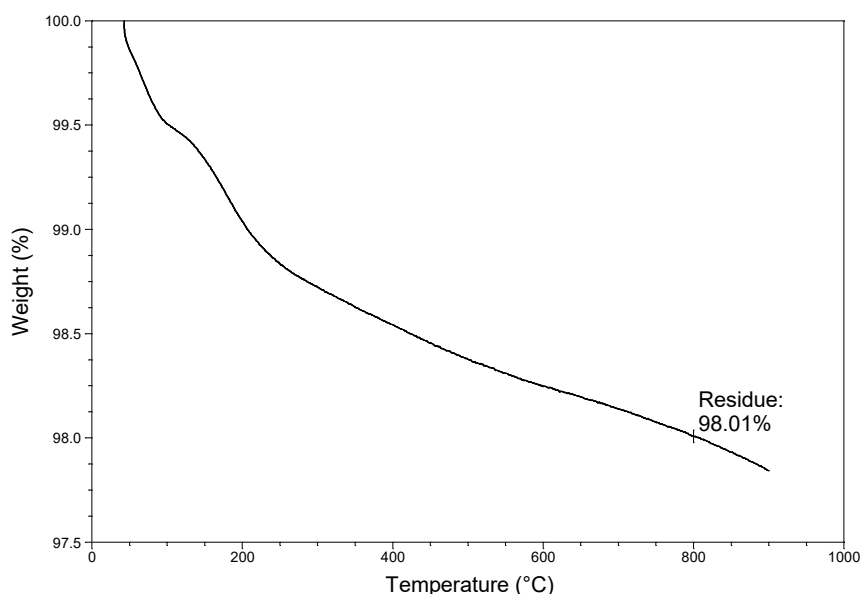
Si nota che in entrambi i casi mancano i picchi relativi alle fasi cristalline di anatasio e rutilio, dunque questi due nanocompositi sono caratterizzati da una natura amorfa. Tra la P5\_1h e la P5\_4h quella che risulta essere leggermente più cristallina è la seconda, infatti presenta alcuni picchi un po' più assottigliati.

Nonostante ciò, entrambi i nanocompositi sono testati nelle prove di degradazione fotocatalitica, per verificarne le prestazioni e determinare se il biossido di titanio amorfo può essere impiegato nel processo di fotocatalisi.

### 5.2.2 Analisi TGA

È necessario valutare il livello di degradazione che i due catalizzatori raggiungono ad alte temperature, in modo da capire se il residuo ottenuto dalle varie TGA rispecchia l'esatta quantità di catalizzatore presente all'inizio del test o se ne rappresenta solo una piccola percentuale.

In seguito è riportato il termogramma ottenuto con la polvere del biossido di titanio; è equivalente quale tipologia di titania analizzare e pertanto è scelta la P25 a titolo rappresentativo.

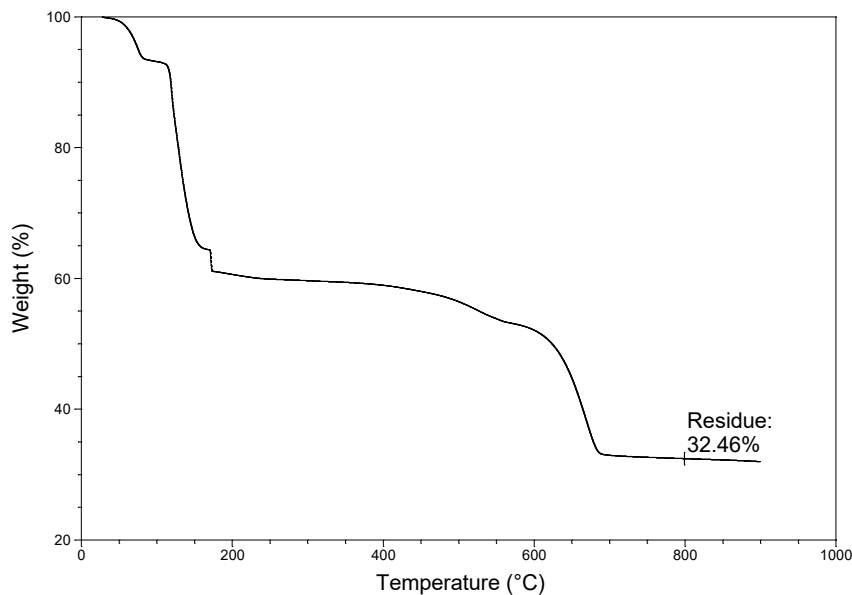


**Figura 5.23** Termogramma risultante per la polvere di titania P25

Dal grafico si nota come la titania non subisca alcuna degradazione ad alte temperature, infatti c'è solo un 2% di perdita in peso. Questo implica che il residuo dei test effettuati sulle

membrane su cui è depositato questo catalizzatore corrisponda alla totalità del biossido di titanio presente sul frammento di membrana all'inizio del test.

Inoltre è da verificare la degradazione del solfato di ferro nelle medesime condizioni; il risultato è riportato nella figura sottostante.



**Figura 5.24** Termogramma risultante per la polvere di solfato ferroso

A differenza di quanto avviene con il biossido di titanio, in questo caso il catalizzatore si degrada ad alte temperature e pertanto al termine del test il valore del residuo è solamente il 30% del quantitativo presente inizialmente. Di conseguenza quando vengono analizzate le membrane su cui è depositato il solfato di ferro, bisogna considerare che ciò che rimane alla fine della TGA è solo il 30% della quantità di catalizzatore depositato sul frammento di membrana tramite *electrospraying*.

Nel prossimo capitolo vengono effettuate le prove di degradazione fotocatalitica con tutte le tipologie di membrane descritte.



# Capitolo 6

## Degradazione fotocatalitica della formaldeide

In questo capitolo sono descritti i test sperimentali utilizzati per determinare l'abbattimento della formaldeide in fase liquida; inizialmente è introdotto il set-up dell'esperimento ed in seguito è illustrato il metodo impiegato per quantificare la degradazione dell'inquinante. Infine, sono riportati i risultati degli esperimenti effettuati, che adoperano sia membrane con biossido di titanio sia sistemi relativi al processo Photo-Fenton; il capitolo si conclude con il confronto tra le varie tecniche adottate e la ricerca di ottimizzazione del processo di abbattimento del composto organico.

### **6.1 Analisi dei test sperimentali di degradazione fotocatalitica**

Le membrane realizzate secondo il procedimento analizzato nel capitolo precedente e gli accorgimenti tecnici che sfruttano il processo Photo-Fenton sono applicati per l'abbattimento in fase liquida della formaldeide con l'azione di raggi UV. Il sistema reattivo è di tipo batch.

#### *6.1.1 Set-up del processo*

I test sperimentali vengono condotti nel set-up raffigurato in Figura 6.1; esso è costituito principalmente da una piastra Petri in cui sono collocate la soluzione acquosa di inquinante da analizzare e un'ancoretta magnetica che permette una buona miscelazione del sistema. Il tutto è irradiato dai raggi UV tramite lampada sostenuta da apposite strutture.



**Figura 6.1** Fotografia del set-up impiegato nei test di degradazione fotocatalitica

La soluzione di processo è costituita da 70 ml di soluzione di acqua distillata milliQ contenente l'inquinante ad una concentrazione di 90 ppm; tale valore è ottenuto partendo da una soluzione di formalina al 37% w/w in acqua, venduta da Sigma-Aldrich, in cui è presente anche il 15% di metanolo necessario a stabilizzare la formaldeide in ambiente acquoso a temperatura ambiente. La diluizione è ottenuta tramite pipette e matracci tarati. Importante è conservare la soluzione di formalina in frigorifero ad una temperatura non superiore a 4°C per evitare che la formaldeide si ossidi ad acido formico; per tale ragione la soluzione analitica va preparata e utilizzata lo stesso giorno, in modo da eludere una parziale ossidazione dell'inquinante e una conseguente variazione della concentrazione iniziale.

Per quanto concerne i test che sfruttano il processo Photo-Fenton, bisogna effettuare ulteriori passaggi nella preparazione della soluzione: come detto nel capitolo 2, tale sistema di reazione è favorito da pH acidi, dunque cinque gocce di acido solforico 0.2 N, prelevate con pipette Pasteur, sono aggiunte alla soluzione di formaldeide. In tal modo, partendo da un valore iniziale di 6.5, si ottiene un pH finale di 3.5: tale valore, secondo il lavoro di Jiantao *et al.*, permette la massima efficienza di degradazione della formaldeide. Nell'articolo citato è riportata inoltre la quantità di ioni ferro necessaria per un ottimo abbattimento dell'inquinante: 22.4 mg/L per una concentrazione iniziale di formaldeide di 30 ppm; con le dovute proporzioni si ottiene il valore di 5 mg di  $\text{Fe}^{2+}$  per il caso in esame, che corrispondono a circa 24 ppm. Tale quantità è inserita nel sistema utilizzando del solfato di ferro  $\text{FeSO}_4$  ed

è aggiunta nella soluzione acquosa una volta che quest'ultima è posta nella piastra Petri. L'esperimento inizia quando il sale è completamente solubilizzato nella soluzione. Nel caso di utilizzo di una membrana su cui è depositato il solfato di ferro, si fa in modo che la quantità di catalizzatore presente su di essa corrisponda a quanto affermato nell'articolo.

Per attuare il processo Photo-Fenton e se necessaria all'esperimento, l'acqua ossigenata (20 $\mu$ L) è aggiunta al sistema; Jiantao *et al.* determinano la concentrazione dell'ossidante pari a 136 mg/L, circa 400 ppm.

Come anticipato in precedenza, la soluzione da analizzare è contenuta in una piastra Petri di diametro 15 cm e altezza di 2 cm: tali dimensioni permettono di utilizzare una membrana di 50 cm<sup>2</sup>, divisa in due parti coincidenti separate dall'ancoretta magnetica, e consentono una posizione ravvicinata della lampada UV, tenuta sospesa sopra la piastra. Con una membrana di tale superficie si utilizzano 70 ml di soluzione, tale volume risulta essere il giusto compromesso tra la possibilità di effettuare più prelievi da 10 ml ciascuno e l'ottimizzazione dell'efficienza della membrana; per volumi di soluzione maggiori infatti, la limitata concentrazione di catalizzatore richiede tempi più lunghi per la degradazione della formaldeide e si pertanto preferisce un sistema in cui in alcune ore si potesse arrivare ad abbattimento molto elevato.

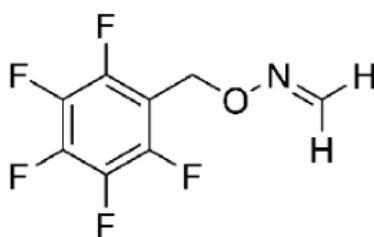
Il mescolamento della soluzione durante i test sperimentali è garantito dalla rotazione di un'ancoretta magnetica (2.0 cm x 0.6 cm), che permette all'inquinante di entrare completamente in contatto con la membrana; quest'ultima è mantenuta ferma attraverso l'utilizzo di otto pesetti in acciaio inox, posti in ciascun angolo delle due sezioni della membrana. Dopo circa 10 minuti iniziali di agitazione, la lampada UV viene accesa e inizia il processo di fotocatalisi. La lampada utilizzata è la UV-Stylo E16 (Light Progress), lunga 30 cm e caratterizzata da una potenza di emissione di 16 W e da una lunghezza d'onda di 254 nm. In lavori di tesi precedenti (Lauria, 2016) emerge che l'intensità massima di radiazione si ha al centro della lampada (dai 3 ai 21 cm di lunghezza), che pertanto è posta in modo da massimizzare l'irradianza della soluzione all'interno della piastra.

La durata del processo è di sei ore: come emergerà dai risultati ottenuti, è evidente che nelle prime quattro ore c'è l'abbattimento maggiore dell'inquinante, la cui concentrazione poi si stabilizza nelle due ore successive. Durante lo svolgimento della prova si effettuano generalmente quattro o cinque prelievi dalla soluzione acquosa di 10 ml ciascuno; i vari tempi di prelievo sono scelti di volta in volta per ottenere i campioni maggiormente rappresentativi per ogni test.

I diversi campioni sono sottoposti ad un processo di derivatizzazione, prima di essere iniettati in un GC-MS, in modo tale da permettere allo strumento di quantificare il residuo di formaldeide in soluzione in maniera ottimale.

### 6.1.2 Processo di derivatizzazione

Come detto sopra, per poter iniettare nel gascromatografo i campioni estratti dalla soluzione è necessario attuare un passaggio intermedio: la formaldeide infatti è un composto estremamente volatile ( $T_{eb} = -20^{\circ}\text{C}$ ) e dunque è difficile rilevarla tramite il GC. Esistono però i cosiddetti processi di derivatizzazione che rendono rilevabili e quantificabili composti in strumenti quali GC-MS e HPLC; essi consistono nella trasformazione della sostanza di partenza in un prodotto con caratteristiche chimiche simili, ma non uguali, permettendo una migliore rilevabilità e una maggiore separazione e simmetria dei picchi rispetto all'analita iniziale. Ci sono differenti tipi di reazione di derivatizzazione (dettagli nel paragrafo §4.3.3): per quanto riguarda aldeide e chetoni, la reazione è un'alchilazione, che è un'esterificazione in cui un atomo di idrogeno è sostituito da un gruppo alifatico o alifatico-aromatico. Nel caso in esame, il reagente usato è la pentafluorobenzilidrossilammina idroclorurata PFBHA-HCl, che, insieme alla formaldeide e secondo la reazione riportata nel paragrafo §4.3, forma la corrispondente ossima della formaldeide, rappresentata nella figura sottostante.



**Figura 6.2** *O-2,3,4,5,6-pentafluorobenzilossima della formaldeide*

Il composto ottenuto dal processo di derivatizzazione è meno volatile di quello di partenza, peso molecolare 225.12 g/mol, e dunque è facilmente rilevabili dal GC. Per poter ottenere dei risultati in cui l'errore sperimentale sia minimo, si utilizza un composto che funge da standard interno, la cui area del picco ottenuta nel GC-MS viene confrontata con quella relativa all'ossima; per normalizzare la concentrazione incognita della formaldeide, presente nei campioni da analizzare, sulla concentrazione nota dello standard. In questo modo, il risultato ottenuto non è soggetto all'imprecisione dovuta dall'iniezione manuale nel GC del campione di soluzione da analizzare. A tale scopo viene utilizzato 1,2 dibromopropano, le



cui caratteristiche sono riportate nel paragrafo §4.1.5. L'intera procedura di derivatizzazione si basa sul modello pubblicato dall'EPA (*United States Environmental Protection Agency*), che valuta la presenza di composti carbonilici in acqua potabile (Munch J.W. *et al.*, 1998) e che si sviluppa secondo i seguenti passaggi:

- Ad ogni tempo di campionamento 10 ml di soluzione vengono estratti tramite pipetta graduata e vengono inseriti in una provetta di PP da 30 ml. Se posto in frigorifero ad una temperatura di 4°C, il campione può essere analizzato anche il giorno seguente all'estrazione.
- Viene preparata una soluzione acquosa dell'ammina con una concentrazione di 15 mg/ml e, in ogni campione prelevato, va aggiunta 0.5 ml di tale soluzione. Per evitare che si formino dei sottoprodotti, la soluzione contenente l'ammina va preparata giornalmente.
- Il processo di derivatizzazione va effettuato ad un pH di 4 e a tal scopo viene aggiunta una goccia di acido fosforico 0.1 M ad ogni campione.
- Le provette contenenti l'analita vengono immerse in un bagno d'acqua termostato ad una temperatura di  $35 \pm 2$  °C per due ore.
- Dopo aver rimosso i campioni dal bagno d'acqua, si lasciano raffreddare per dieci minuti a temperatura ambiente.
- Ad ogni campione vanno aggiunte dieci gocce di acido solforico concentrato (95% Sigma Aldrich), corrispondenti a circa 0.1 ml; in tal modo si evita l'estrazione dell'ammina in eccesso insieme al prodotto di interesse e di conseguenza non si va incontro a interferenze cromatografiche al momento dell'analisi.
- A questo punto è necessario preparare una soluzione di esano contenente lo standard ad una concentrazione pari a 400 µg/L; lo standard permette di normalizzare l'area del picco dell'ossima della formaldeide e l'esano, essendo un solvente apolare, consente un'estrazione liquido-liquido. Questo processo è necessario perché nella colonna del GC non è possibile iniettare una soluzione acquosa in quanto l'acqua danneggia la fase stazionaria della stessa. Il prodotto ottenuto nel processo di derivatizzazione è apolare e dunque solubile in esano; l'analita, passando dall'acqua all'esano, può venire iniettato tranquillamente in colonna.

Ad ogni campione vanno aggiunti 2 ml della soluzione preparata. Quest'ultima può essere conservata per massimo un mese a temperatura ambiente.

- Dopo l'aggiunta dell'esano, i campioni vanno agitati manualmente per tre minuti e poi devono essere lasciati a riposo per cinque minuti, in modo da permettere una buona separazione delle due fasi (acqua e esano).
- Trascorso il tempo necessario, si preleva lo strato superiore della soluzione, corrispondente alla fase apolare con il prodotto di derivatizzazione, attraverso l'utilizzo di una pipetta Pasteur; quanto estratto è iniettato in un *vial* da otto ml, contenente 2 ml di acido solforico 0.2 N. Si mescola il tutto per trenta secondi e poi si lascia a riposo per cinque minuti. Questo ulteriore lavaggio permette di ridurre la presenza di reagente in eccesso o di altre impurità.
- Come in precedenza, si estrae la fase superiore che si è venuta a formare e si inietta in un *vial* da 2 ml vuoto. Il campione quindi è pronto per essere iniettato nel gascromatografo; può essere però tenuto in frigorifero a 4 °C per al massimo due settimane.

I campioni risultanti da questo procedimento possono essere iniettati nel GC-MS per la rilevazione della concentrazione della formaldeide presente in soluzione al momento del prelievo.

### 6.1.3 *Analisi al GC-MS*

I campioni prelevati dal sistema e soggetti al processo di derivatizzazione possono essere iniettati nel GC-MS per la rilevazione della concentrazione della formaldeide e la successiva valutazione dell'abbattimento fotocatalitico. Come primo aspetto, va determinata la programmata di temperatura del gascromatografo che permette la separazione dei picchi corrispondenti a composti differenti.

Secondo il lavoro di Munch J.W. *et al.*, è definito il profilo di temperatura presente in Figura 6.3.

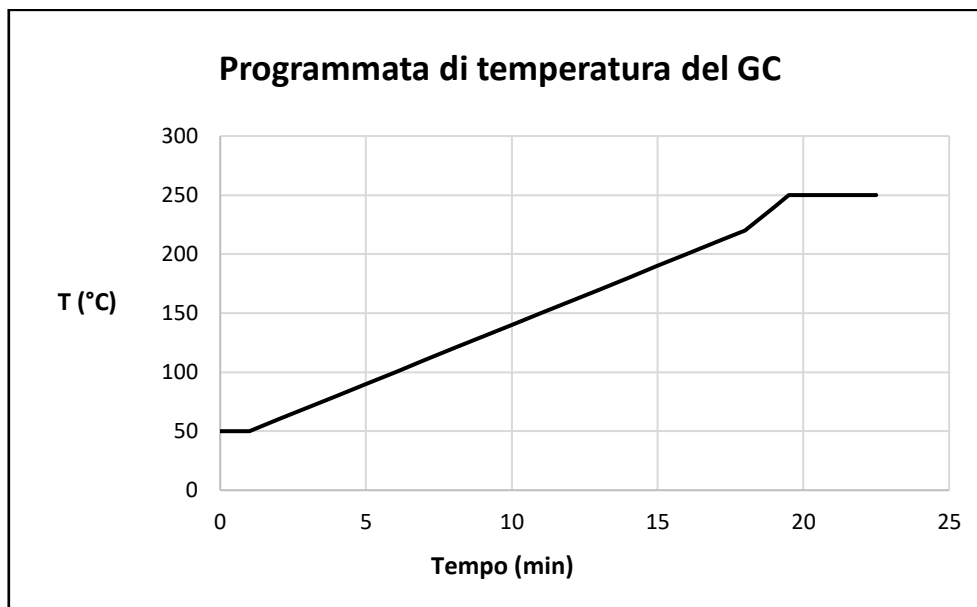


Figura 6.3 Programmata di temperatura nel GC

Il profilo di temperatura è definito inizialmente da un'isoterma di un minuto a 50 °C, poi c'è una rampa di 10 °C/min fino al raggiungimento dei 220 °C, da cui si sale fino a 250 °C con una velocità di 20 °C/min; infine si mantiene la temperatura di 250 °C per tre minuti, in modo tale da permettere la fuoriuscita dalla colonna dei composti meno volatili.

La colonna del GC viene utilizzata in condizioni di *split*, poiché così si riesce ad evitare la saturazione dei picchi, che risultano pertanto più snelli e simmetrici. Il volume da iniettare nel gascromatografo è di 1 µl, eventuali imprecisioni di iniezione sono annullate dalla presenza dello standard interno. Le analisi al GC-MS possono essere effettuate in modalità *Full Scan* o SIM: la prima permette di ottenere segnali molto intensi e picchi di area elevata perché considera tutti i frammenti nel range definito, la seconda consente di individuare uno specifico frammento. Nel caso specifico è stata adottata la modalità SIM, perché altrimenti non si riesce a determinare il picco dello standard interno e a differenziare il picco caratterizzante l'ossima da quello dell'ammina. I frammenti che caratterizzano maggiormente i due picchi ( $m/z = 161, 181, 195$ ) sono in comune a entrambi i composti, però sfruttando la tecnica SIM, si può individuare il frammento che caratterizza singolarmente ogni sostanza di interesse: PFBHA corrisponde a  $m/z = 213$ , l'ossima della formaldeide è associato a  $m/z = 225$  e infine 1,2 dibromopropano è definito da  $m/z = 121$ . Per effettuare una valutazione quantitativa della concentrazione nel tempo della formaldeide in soluzione, è necessario utilizzare una retta di calibrazione, che associa ad ogni concentrazione nota il

valore del rapporto tra area dell'ossima e area dello standard ottenute dallo strumento GC-MS; nella figura sottostante è rappresentata la curva di calibrazione.

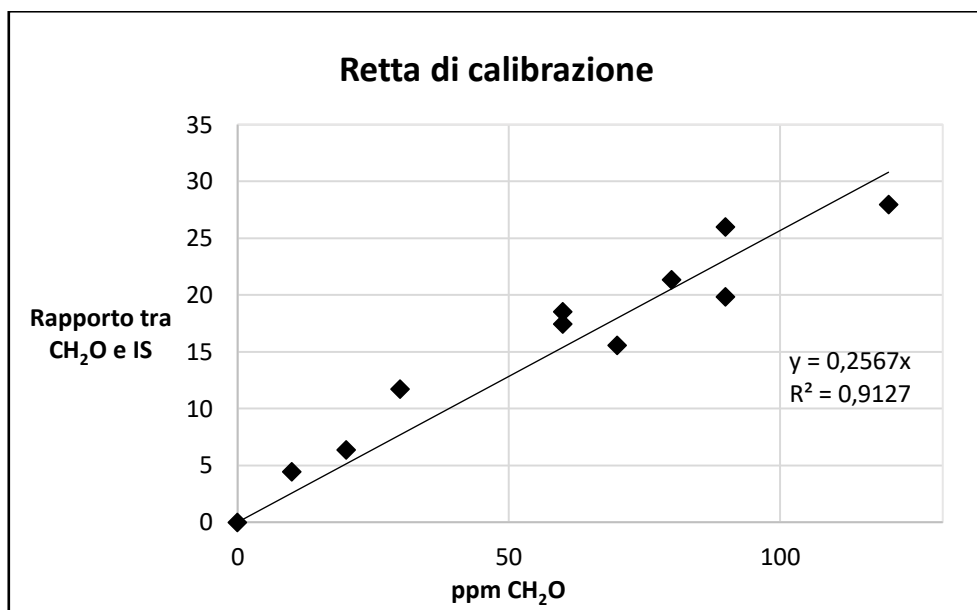


Figura 6.4 Retta di calibrazione del GC-MS per l'abbattimento della formaldeide

Per ottenere la retta di calibrazione sono preparate delle soluzioni a diversa concentrazione nota di formaldeide, che successivamente sono sottoposte al processo di derivatizzazione, analizzato nel paragrafo § 6.1.2; infine gli estratti ottenuti sono iniettati nel GC-MS. Eseguendo il *fitting* dei risultati analitici è possibile ottenere l'equazione della retta di calibrazione; quest'ultima può essere usata per determinare il valore incognito della concentrazione di formaldeide nei campioni prelevati durante i test sperimentali, partendo dall'area dei picchi generati dallo strumento.

#### 6.1.4 Elaborazione dei dati sperimentali

Come anticipato in precedenza, la soluzione da analizzare è preparata giornalmente ad una concentrazione di 90 ppm di formaldeide; essendo una procedura inevitabilmente soggetta ad errori sperimentali, si considera l'andamento della conversione per il confronto tra l'efficienza delle varie membrane. Pertanto, mentre per le singole membrane sono riportati i valori della concentrazione della formaldeide residua in soluzione, per il confronto tra membrane viene utilizzato il valore della conversione. Per poter calcolare la conversione ad ogni tempo di campionamento, è necessario valutare il residuo di formaldeide presente, sfruttando la retta di calibrazione ottenuta. Conoscendo il rapporto tra le aree dei picchi

dell'ossima e dello standard date dal GC-MS, è facilmente individuabile la concentrazione di formaldeide attraverso l'utilizzo del coefficiente angolare della retta. In questo modo si hanno tutte le informazioni per calcolare la conversione, con la seguente espressione:

$$X = \frac{C_{CH_2O,0} - C_{CH_2O,i}}{C_{CH_2O,0}} \quad (6.1)$$

in cui  $C_{CH_2O,0}$  è la concentrazione al tempo zero, equivalente a circa 90 ppm, e  $C_{CH_2O,i}$  è quella negli altri tempi di campionamento. Nei grafici che illustrano il confronto tra gli andamenti della degradazione fotocatalitica della formaldeide è rappresentato il valore (1-X) in modo che l'abbattimento dell'inquinante sia l'aspetto maggiormente evidente.

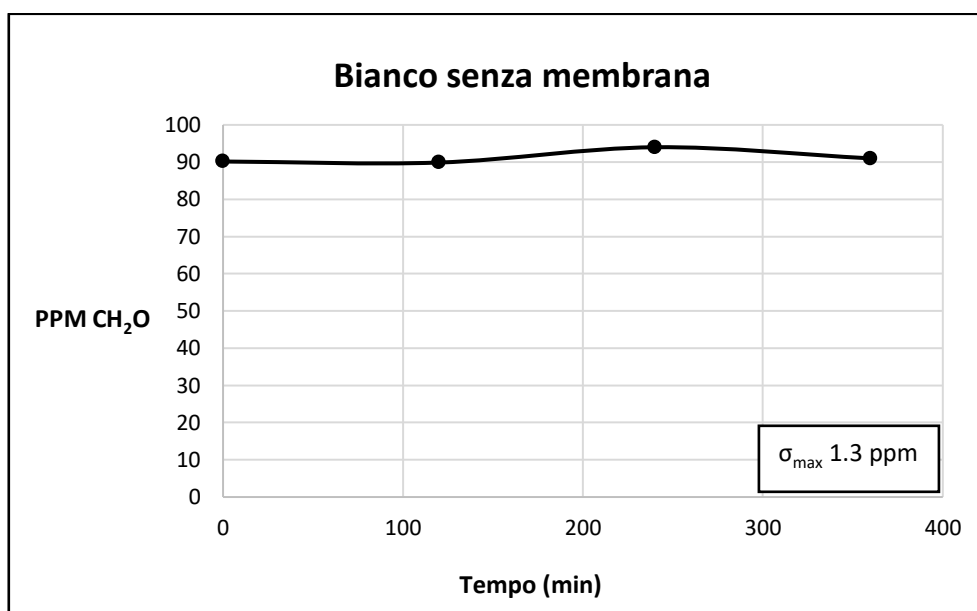
Infine, va sottolineato che non è necessario normalizzare i valori della conversione per i grammi di catalizzatore depositato sulla membrana, perché, avendo testato solamente una tipologia di membrana, la quantità di biossido di titanio è circa costante, come evidenziato anche in seguito dalle analisi TGA presenti nel capitolo 5; l'andamento infatti delle varie curve rimane equivalente e quindi si preferisce rappresentare (1-X) in modo tale che le curve partano al tempo zero dal medesimo valore.

## 6.2 Risultati della degradazione fotocatalitica con sole membrane

In questo paragrafo vengono illustrati i risultati ottenuti nei test che coinvolgono solo le membrane con biossido di titanio e non il processo Photo-Fenton, quindi né l'acqua ossigenata né il solfato ferroso sono impiegati. La lampada UV è accesa per tutte le prove effettuate, che durano sei ore ciascuna in modo tale da valutarne l'andamento completo nel tempo. I campioni di reagente prelevati subiscono prima il processo di derivatizzazione e poi vengono iniettati nel GC-MS; così è possibile ottenere il risultato dei test di degradazione fotocatalitica della formaldeide. All'inizio del paragrafo vengono descritti i sistemi che non utilizzano il catalizzatore, test, in presenza di UV, senza membrana e con membrana di solo PAN, e successivamente sono esposti sia i risultati ottenuti con le membrane contenenti biossido di titanio poco cristallino sia quelle che sfruttano un catalizzatore altamente cristallino.

### 6.2.1 Risultati dei test preliminari

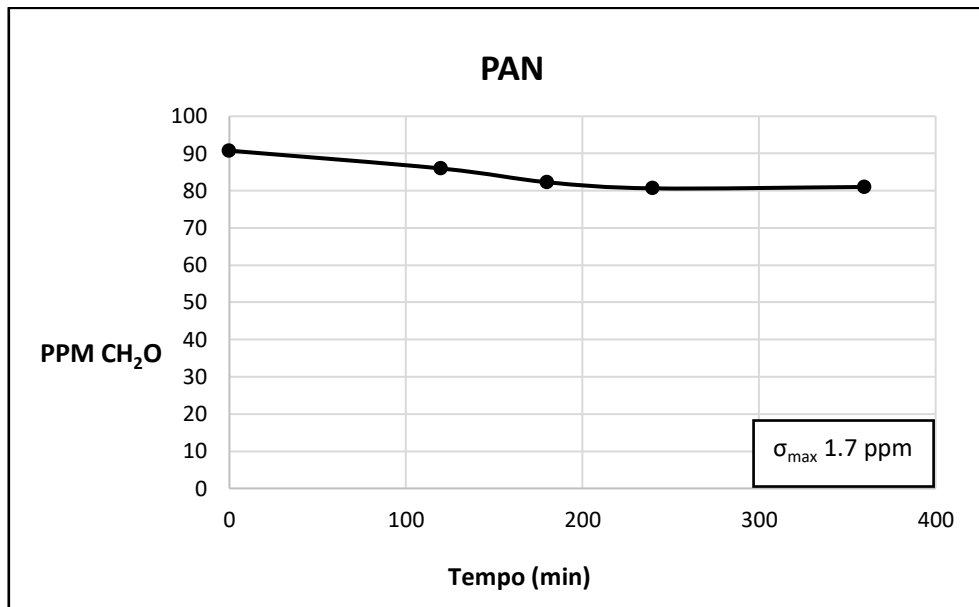
I test preliminari sono presi come riferimento per i risultati ottenuti con le membrane in cui è depositato il catalizzatore, in questo modo si può dimostrare che non ci sono altri fattori, oltre al sistema catalitico, che possono influire sui test sperimentali. La prima prova ha il set-up di processo che è costituito dalla sola soluzione a 90 ppm irradiata dalla lampada UV, senza alcun tipo di membrana. In Figura 6.5 è riportato l'andamento della concentrazione della formaldeide nel tempo.



**Figura 6.5** Andamento nel tempo della concentrazione della formaldeide senza membrana

È evidente come in assenza di membrana la formaldeide presente nella soluzione non subisce alcun tipo di degradazione, nonostante la lampada sia accesa per tutta la durata dell'esperimento.

Nella seconda prova invece la membrana di PAN è depositata sulla piastra Petri, in cui poi è inserita la soluzione da analizzare; nella figura sottostante sono riportati i risultati ottenuti in questo test.



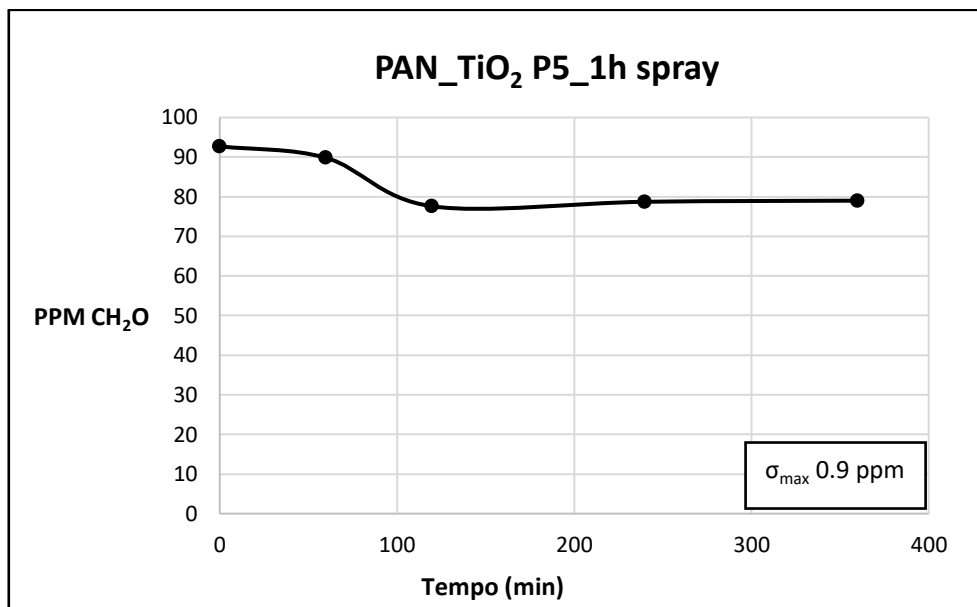
**Figura 6.6** Andamento nel tempo della concentrazione della formaldeide con membrana di PAN

In questo caso si nota una lieve diminuzione della concentrazione della formaldeide: essendo una decrescita di pochi ppm, non si può avere la certezza della causa, ma un'ipotesi potrebbe essere quella di un parziale adsorbimento delle molecole di inquinante sul substrato di PAN. Si può concludere comunque che in entrambi i test preliminari non sono rilevati fattori che possano influenzare il processo di degradazione fotocatalitica della formaldeide.

### 6.2.2 Risultati della membrana PAN-TiO<sub>2</sub> amorfa spray

Nel seguente paragrafo è illustrato il risultato dei test di degradazione fotocatalitica che utilizzano la membrana formata dal supporto in PAN e dai catalizzatori meno cristallini a disposizione: il biossido di titanio P5.

Il primo ad essere utilizzato è quello soggetto solamente a un'ora di riflusso (P5\_1h). In Figura 6.7 è riportato l'andamento dei valori di concentrazione della formaldeide nel tempo.



**Figura 6.7** Andamento nel tempo della concentrazione della formaldeide con membrana di *PAN\_TiO<sub>2</sub> P5\_1h spray*

È evidente che nel caso di titania amorfa non vi è un soddisfacente abbattimento della formaldeide in soluzione, infatti la concentrazione diminuisce solo di una decina di ppm in 6 ore. Questo avviene perché la fotocatalisi con biossido di titanio è efficace solamente nel caso in cui esso sia cristallino. Come riportato dalle analisi XRD nel paragrafo §5.2.1, il catalizzatore *TiO<sub>2</sub> P5\_1h* presenta poca fase cristallina, quindi vi è solo un leggero abbattimento dell'inquinante; tale processo probabilmente è facilitato dalle piccole dimensioni delle particelle del catalizzatore, che quindi è caratterizzato da una grande area superficiale.

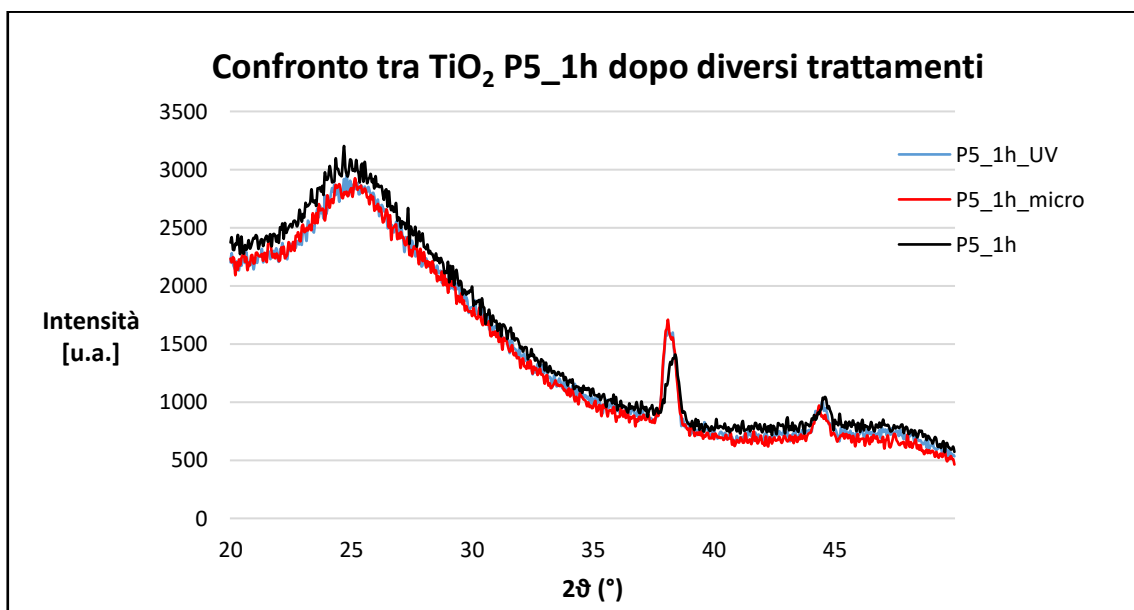
Per poter sopperire alla mancanza di fase cristallina, si cercano dei metodi per riuscire a cristallizzare la titania amorfa. Secondo studi recenti di Zywitzki *et al.* e Krylova *et al.*, le particelle di biossido di titanio possono subire un processo di cristallizzazione sotto l'azione di radiazione UV; pertanto è effettuato un test, esponendo il catalizzatore alla radiazione ultravioletta per otto ore.

Altri studi invece dimostrano come l'utilizzo delle microonde possa favorire la cristallizzazione delle particelle amorphe del biossido di titanio (Calatayud *et al.*, 2014), andando ad aumentarne l'attività fotocatalitica; secondo tale teoria, quando viene applicato il riscaldamento elettrico convenzionale per cristallizzare una polvere amorfa nanostrutturata, un aumento della cristallinità è inevitabilmente accompagnato da una diminuzione deleteria nella superficie specifica e nella porosità, che riduce la foto-attività di questo materiale. Per



evitare ciò, la sinterizzazione a microonde è applicata come alternativa di consolidamento: riducendo il tempo di riscaldamento a pochi minuti, le radiazioni a microonde promuovono la rapida cristallizzazione delle microsfero nanostrutturate, permettendo una crescita della percentuale di anatasio e mantenendo un'alta superficie specifica. Nel tentativo di provare tale teoria, la polvere di  $\text{TiO}_2$  P5\_1h è posta all'interno di un forno a microonde con potenza emessa di 700 W per dieci minuti, come riportato nell'articolo sopra citato.

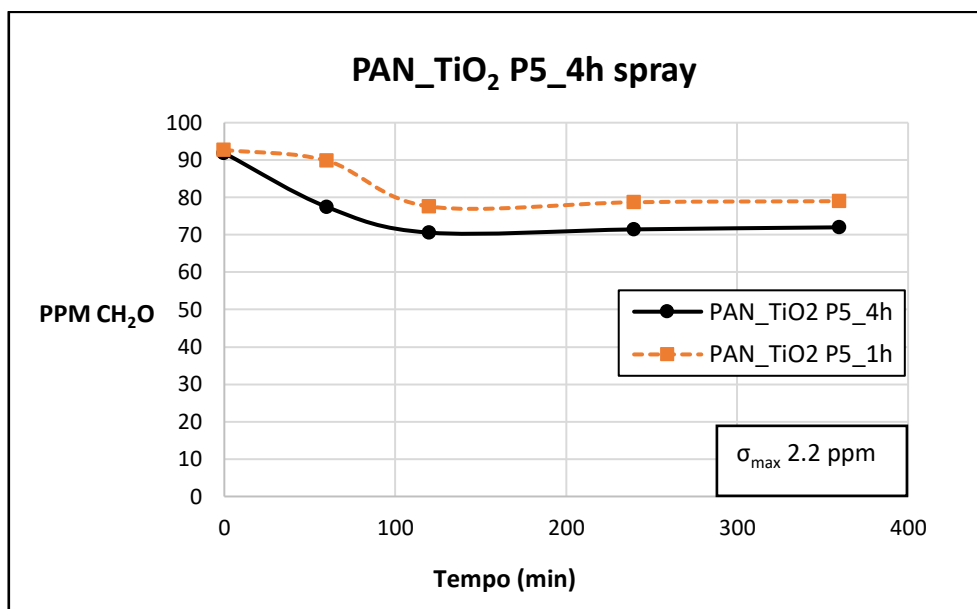
Per verificare se questi test sperimentali ottengono gli effetti desiderati, gli XRD della polvere iniziale sono confrontati con quelli ottenuti dal catalizzatore esposto a UV e a microonde; la figura sottostante illustra i risultati ottenuti nei vari trattamenti.



**Figura 6.8** XRD della polvere di  $\text{TiO}_2$  P5\_1h sottoposta a vari trattamenti

Si può notare come nessuno dei due trattamenti ha portato ad una cristallizzazione del catalizzatore, infatti è evidente come il primo picco rimane sempre poco intenso e molto largo. Si può concludere dunque che bisogna approfondire il lavoro di ricerca per l'ottimizzazione delle condizioni di processo dei due trattamenti, perché con quelle utilizzate non è possibile ottenere la fase cristallina nel biossido di titanio amorfo.

Continuando l'analisi del biossido di titanio non cristallino, si prende in considerazione l'andamento di degradazione fotocatalitica della formaldeide ottenuto utilizzando  $\text{TiO}_2$  P5\_4h, che ha subito quindi quattro ore di reflusso e che pertanto risulta avere una maggiore cristallinità rispetto a  $\text{TiO}_2$  P5\_1h (XRD nel paragrafo §5.2.1). I risultati sono illustrati in Figura 6.9.



**Figura 6.9** Andamento nel tempo della concentrazione della formaldeide con membrana di *PAN\_TiO<sub>2</sub> P5\_4h spray*

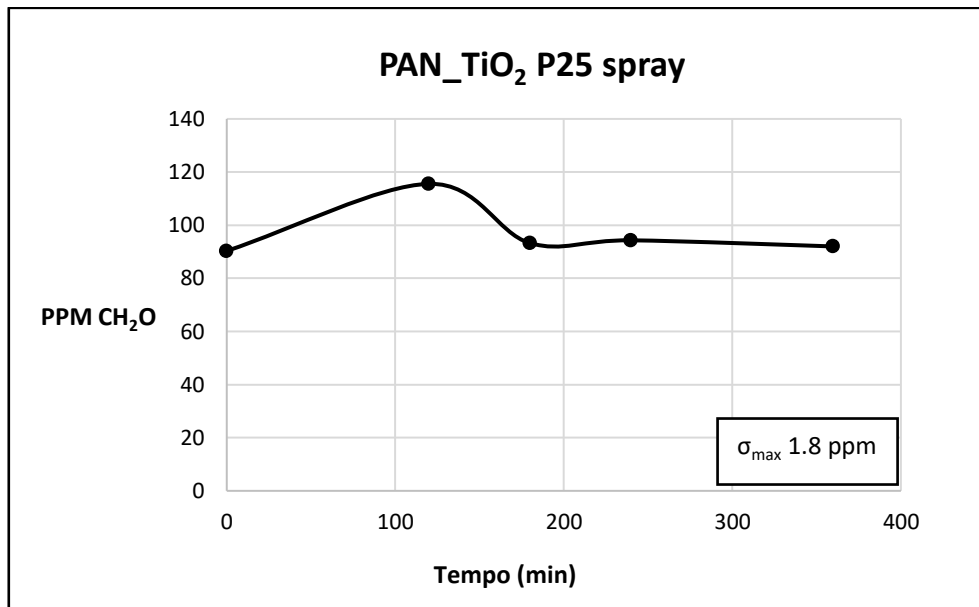
Come atteso, essendo questo catalizzatore poco più cristallino di quello analizzato in precedenza, ha una maggiore efficacia nell'abbattimento della formaldeide; i risultati ottenuti però non sono comunque soddisfacenti e pertanto si può concludere che con la titania amorfa la degradazione fotocatalitica dell'inquinante non è possibile in maniera efficace.

### 6.2.3 Risultati della membrana PAN-TiO<sub>2</sub> cristallina spray

In questo caso viene analizzato il risultato ottenuto nella degradazione fotocatalitica della formaldeide da una membrana che abbia il catalizzatore cristallino: TiO<sub>2</sub> P25 o P90.

È noto che tale tipologia di biossido di titanio è molto utilizzata nella fotocatalisi, perché è molto cristallina e caratterizzata da un'alta percentuale di anatasio.

Si inizia l'analisi dalla membrana in cui è depositato il biossido di titanio P25. Nella Figura 6.10 è illustrato l'andamento della concentrazione della formaldeide nel tempo.

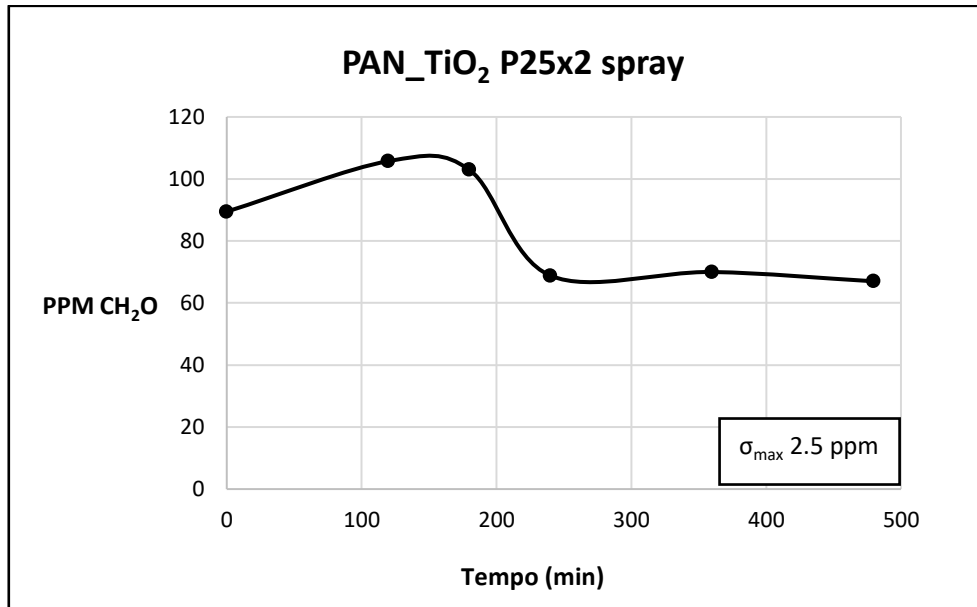


**Figura 6.10** Andamento nel tempo della concentrazione della formaldeide con membrana di *PAN\_TiO<sub>2</sub> P25 spray*

Il risultato ottenuto è inatteso, infatti oltre al fatto di non avere abbattimento della formaldeide, si nota che c'è un aumento della concentrazione del composto organico nelle prime due ore del test. Per cercare di comprendere tale fenomeno, è utilizzata una membrana con il doppio quantitativo di biossido di titanio per cm<sup>2</sup> rispetto alla membrana precedente; questa viene quindi definita *PAN\_TiO<sub>2</sub> P25x2 spray*.

È plausibile pensare infatti che il catalizzatore depositato sulla prima membrana sia insufficiente al suo scopo.

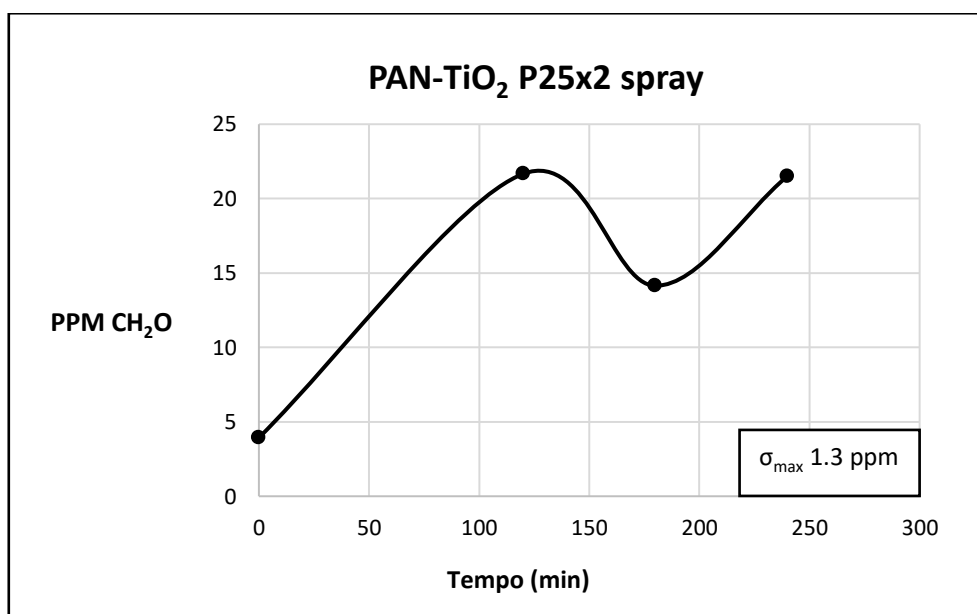
I risultati ottenuti sono riportati nella seguente figura:



**Figura 6.11** Andamento nel tempo della concentrazione della formaldeide con membrana di *PAN\_TiO<sub>2</sub> P25x2 spray*

Com'è prevedibile utilizzando più catalizzatore per  $\text{cm}^2$ , si ottengono prestazioni migliori nella degradazione fotocatalitica, anche se non completamente soddisfacenti. Quello che si può evidenziare è che anche in questo caso, nelle prime ore del test, si riscontra un aumento significativo della concentrazione di formaldeide nella soluzione analizzata. Secondo la ricerca di Nieto *et al.*, questo andamento è dovuto alla degradazione fotocatalitica, promossa dal biossido di titanio, del metanolo presente nella formalina utilizzata nei test sperimentali. Come detto, il metanolo viene aggiunto alla soluzione di formaldeide in modo da stabilizzarla in fase liquida a temperatura ambiente. Le reazioni di degradazione del metanolo dovute all'interazione tra UV e  $\text{TiO}_2$  (Marugàn *et al.*, 2005; Yang *et al.*, 2000) sono riportate nel paragrafo §2.5.1. Tale ipotesi può essere facilmente dimostrata preparando una soluzione di metanolo puro alla stessa concentrazione in cui esso compare nella soluzione di formalina utilizzata in tutti i test sperimentali; considerando che il contenuto di metanolo nella formalina è il 15%, si può ricavare la concentrazione dell'alcol in soluzione, che è 25 ppm. A questo punto si prepara una soluzione acquosa di 70 ml con una concentrazione in metanolo di 25 ppm; a tal scopo si utilizza il metanolo prodotto da Sigma-Aldrich, che ha una purezza del 99,8%. Analogamente a quanto fatto fino ad ora, la soluzione è posta nella piastra Petri, dove è deposta la membrana *PAN\_TiO<sub>2</sub> P25x2 spray*; quest'ultima è scelta per l'esperimento perché è necessario il doppio quantitativo di titanio per ottenere un minimo di abbattimento dell'inquinante. La soluzione è sottoposta a radiazione UV per quattro ore e ad

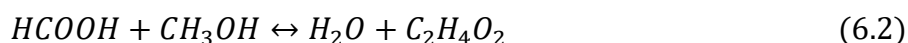
ogni ora sono prelevati dei campioni, che vengono poi sottoposti al processo di derivatizzazione; essendo il metanolo chimicamente diverso da aldeidi e chetoni, non è possibile che reagisca con l'ammina usata come reagente di derivatizzazione. Dunque, alla fine delle due ore di reazione, solamente la formaldeide che potrebbe essersi formata dalla degradazione del metanolo può aver prodotto l'ossima rilevabile dal GC-MS; l'andamento della concentrazione della formaldeide risultante da questo esperimento è rappresentato in Figura 6.12.



**Figura 6.12** Andamento nel tempo della concentrazione della formaldeide con membrana di PAN\_TiO<sub>2</sub> P25x2 spray partendo da una soluzione acquosa di metanolo

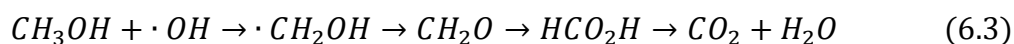
Al tempo zero sono presenti alcuni ppm di formaldeide, che possono essere associati a impurezze o imprecisioni di misura; poi si nota che la concentrazione dell'inquinante aumenta nelle prime due ore del test, proprio come avviene quando si usa la soluzione di formalina. Inoltre è importante sottolineare come l'incremento della formaldeide nella soluzione con solo metanolo sia praticamente equivalente a quello presente nel caso in cui si usi la soluzione di formalina ad una concentrazione iniziale di formaldeide di 90 ppm (19 ppm nel primo caso contro i 16 ppm del secondo caso). Considerando che la concentrazione iniziale di metanolo è di circa 25 ppm, si può affermare che quasi tutto il metanolo viene degradato in formaldeide. Dopo tre ore di test, l'azione fotocatalitica e degradativa della membrana coinvolge la formaldeide prodotta dal metanolo e pertanto la concentrazione dell'aldeide diminuisce; infine si riscontra un ulteriore aumento nella concentrazione dell'inquinante. Causa di ciò potrebbe essere il meccanismo di reazione di degradazione del

metanolo, che passa attraverso la produzione di diversi intermedi, fra cui il formiato di metile  $C_2H_4O_2$  (Shale-Demessie *et al.*, 2008), secondo una reazione di esterificazione tra l'acido formico e il metanolo:



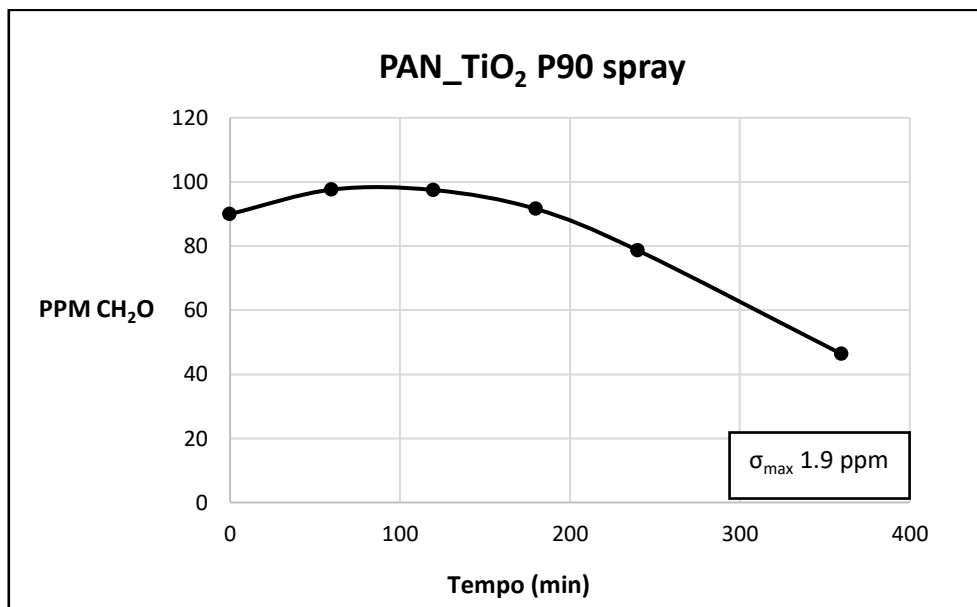
Tale reazione è di equilibrio, dunque reversibile; nel caso in cui il formiato di metile si trasformi in metanolo, il processo di degradazione del metanolo in formaldeide avrebbe di nuovo inizio.

Il processo di degradazione del metanolo può essere descritto anche dal punto di vista del pH: si parte da un pH di 6.5 della soluzione di partenza e si arriva, nei due tempi intermedi, ad un valore di 4.5; questo andamento è il risultato della degradazione del metanolo in formaldeide e acido formico, che acidifica la soluzione. L'ultimo campione invece ha un pH di 6; dunque si può ipotizzare che l'acido formico si degradi in  $CO_2$  e  $H_2O$ , portando ad un aumento del parametro chimico misurato. Questo concorda con il meccanismo di reazione di degradazione di Maniero *et al.* secondo cui:



Dai risultati ottenuti dal test con il metanolo, si può affermare che la crescita della concentrazione della formaldeide nelle prove di degradazione fotocatalitica con membrane PAN\_TiO<sub>2</sub> P25 spray sia dovuta alla degradazione del metanolo per azione combinata del biossido di titanio e delle radiazioni UV.

L'ultimo test che fa uso solamente di membrane ottenute con PAN e biossido di titanio utilizza come catalizzatore la titania P90, che, come descritto nel paragrafo §4.1.3, ha un diametro inferiore della P25 ed è caratterizzata da un'area superficiale maggiore; dagli XRD si nota inoltre che è più cristallina data la maggiore percentuale di fase di anatasio presente. Questi fattori rendono la P90 più efficiente dal punto di vista della degradazione fotocatalitica della formaldeide. I risultati ottenuti da questa membrana sono riportati nel grafico presentato in seguito.



**Figura 6.13** Andamento nel tempo della concentrazione della formaldeide con membrana di *PAN\_TiO<sub>2</sub> P90 spray*

Come nel caso delle due membrane composte da TiO<sub>2</sub> P25, una crescita nella concentrazione della formaldeide è presente durante le prime ore di esperimento, anche se meno marcata. Dopo quattro ore di test, ancora il suo andamento non si stabilizza e infatti sono necessarie sei ore di irradiazione UV per ottenere dei soddisfacenti risultati di abbattimento. Misurando il pH dei campioni prelevati, si nota come, partendo da un valore di 6.5, si giunge ad un pH di 4.5 già dopo un'ora e tale valore rimane stabile per tutta la durata dell'esperimento. Questo abbassamento è dovuto alla generazione di acido formico sia a causa della degradazione della formaldeide che del metanolo (paragrafo §2.5.1).

Una volta che sono disponibili i risultati di tutte le membrane testate senza l'aggiunta di alcuna sostanza che non sia il biossido di titanio, si può affermare che i test fatti con le due tipologie di catalizzatore amorfo sono insoddisfacenti dal punto di vista della degradazione fotocatalitica; analogamente si può considerare la P25 non efficace per il suo scopo, nonostante sia cristallina e abbia un contenuto di anatasio del 89%. L'unica membrana che ha una discreta attività fotocatalitica è quella in cui è deposta la P90, però per avere una sufficiente degradazione della formaldeide bisogna aspettare minimo sei ore, tempo considerato troppo lungo. Di conseguenza nel prossimo paragrafo vengono analizzate alcune tecniche che hanno lo scopo di incrementare l'efficacia della degradazione fotocatalitica della formaldeide in soluzione acquosa.

### 6.3 Risultati della degradazione fotocatalitica con membrane e processo Photo-Fenton

I risultati della degradazione della formaldeide ottenuta attraverso l'attività fotocatalitica del biossido di titanio non sono soddisfacenti; pertanto è necessario trovare delle tecniche alternative al fine di garantire un migliore abbattimento dell'inquinante. A tale scopo viene analizzato il processo Photo-Fenton, che fa uso di acqua ossigenata e ioni  $\text{Fe}^{2+}$  per riuscire ad avere una buona conversione della formaldeide in  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (meccanismo di reazione nel paragrafo §2.3). Vengono analizzati e testati diversi tipi di processi di ossidazione avanzata e si cerca di trovare la combinazione migliore tra le tecniche esistenti per incrementare la degradazione fotocatalitica della formaldeide. Se non esplicitamente riportato, tutte le tecniche richiedono l'utilizzo della lampada UV per irradiare la soluzione di processo, il cui pH è portato ad un valore di circa 3.5. Inizialmente sono descritti i test effettuati senza l'applicazione di alcuna membrana; in seguito vengono riportati i risultati ottenuti attraverso la combinazione dell'attività del biossido di titanio presente nelle membrane e del processo di Photo-Fenton, che richiede l'utilizzo del solfato di ferro. Quest'ultimo è comunemente solubilizzato direttamente nella soluzione di processo ma in questo lavoro si analizzerà anche un approccio alternativo depositandolo su una membrana nanostrutturata in modo da ottenere un sistema che sfrutta un sistema catalitico di tipo eterogeneo.

#### 6.3.1 Risultati dei test fotocatalitici senza membrana

In questo paragrafo si analizzano i risultati ottenuti con processo Photo-Fenton, eventualmente modificato, senza l'utilizzo di membrane e di biossido di titanio. Si studiano dei processi di ossidazione avanzata che utilizzano solamente l'acqua ossigenata, il solfato di ferro e infine la combinazione dei due; l'ultimo caso corrisponde al processo Photo-Fenton.

Il primo caso da analizzare è il test che impiega solamente l'acqua ossigenata. Come motivato nel paragrafo §6.1.1, l'acqua ossigenata aggiunta corrisponde ad un volume di 20  $\mu\text{l}$ . Il pH viene mantenuto nella sua condizione iniziale di 6, poiché l'acidità della soluzione favorisce solamente il processo in cui viene utilizzato anche il solfato di ferro (Jiantao *et al.*). I risultati ottenuti sono riportati nella figura sottostante.



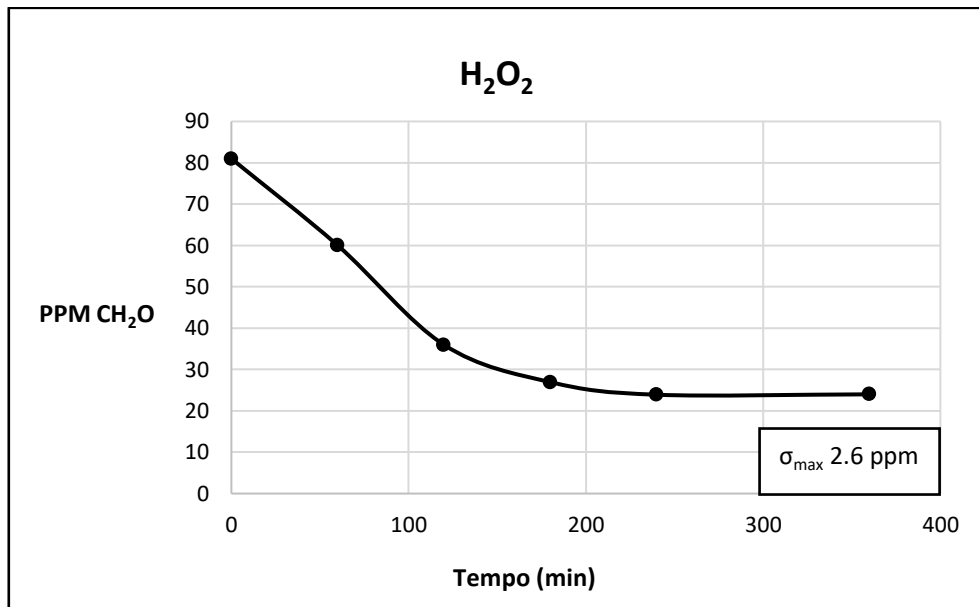
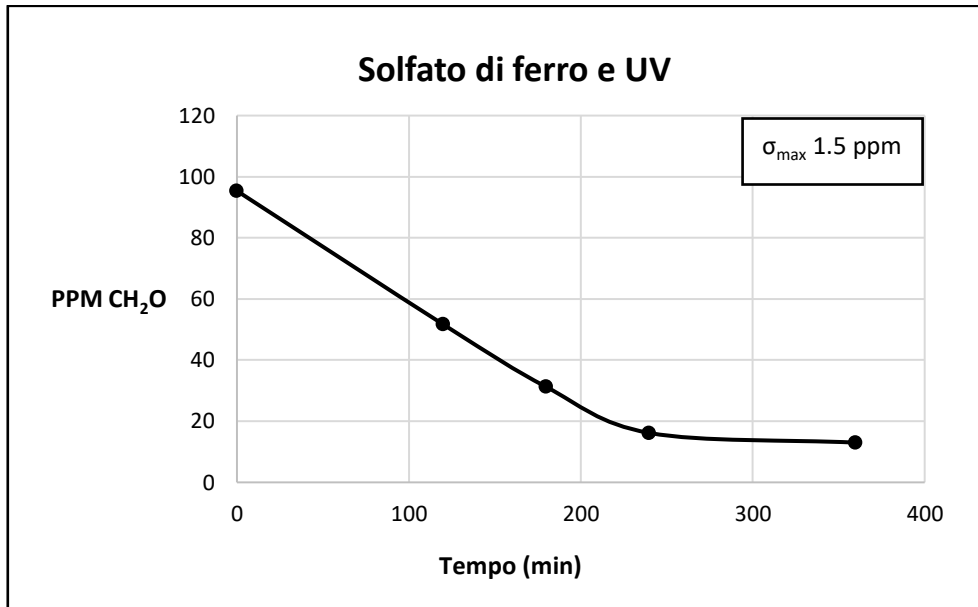


Figura 6.14 Andamento nel tempo della concentrazione della formaldeide con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

È evidente che l'azione dell'acqua ossigenata permette una buona degradazione della formaldeide; secondo gli studi di Shiraishi *et al.*, essa catalizza la decomposizione della formaldeide in acido formico, che senza il biossido di titanio, rimane ad una concentrazione costante. Misurando il pH della reazione, questa teoria trova conferma: infatti tale parametro chimico, da un valore iniziale di 6.5, passa ad un valore di 3.6 già dopo due ore, rimanendo poi costante per il tempo rimanente del test. L'abbattimento ottenuto con la sola acqua ossigenata è buono; rimane da analizzare cosa avviene se si utilizza anche il solfato di ferro.

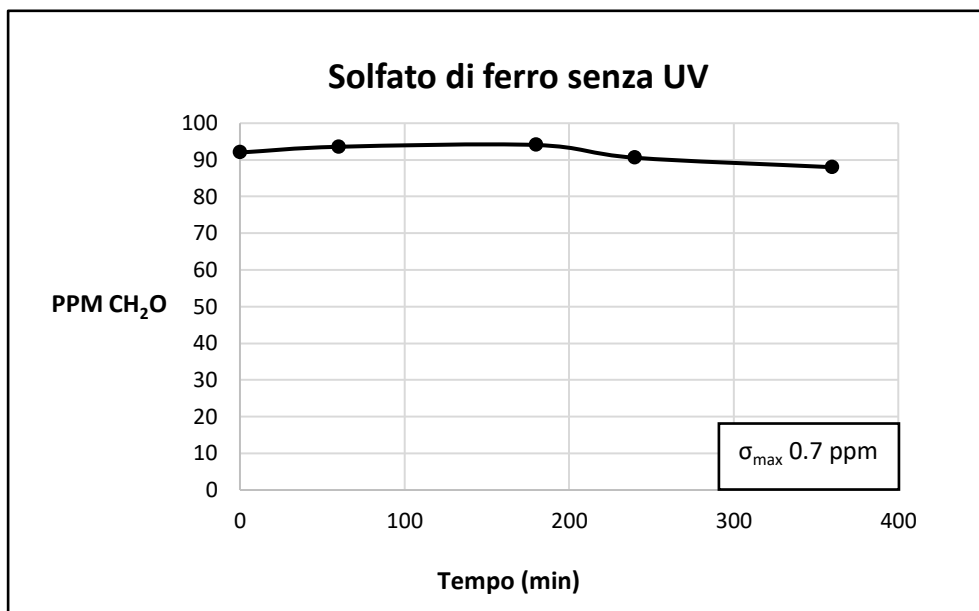
Si analizza poi il processo che fa uso solamente del solfato di ferro; si vuole pertanto capire se gli ioni Fe<sup>2+</sup> da soli riescono a catalizzare il processo di decomposizione fotocatalitica della formaldeide. Come riportato da Jiantao *et al.* si utilizzano circa 24 ppm di solfato di ferro e si acidifica la soluzione di partenza con acido solforico 0.2 N, in modo da avere un pH uguale a 3 già all'inizio della reazione. I risultati ottenuti sono riportati in Figura 6.15.



**Figura 6.15** Andamento nel tempo della concentrazione della formaldeide con  $\text{FeSO}_4$  e UV

Si può notare come anche in questo caso si ha un ottimo abbattimento dell'inquinante, infatti si raggiunge una concentrazione finale di 13 ppm. Pertanto se ne deduce che, secondo le reazioni riportate nel paragrafo §2.2.1, dell'acqua ossigenata viene prodotta dalla formaldeide a causa della radiazione ultravioletta; tale quantità è insufficiente per catalizzare il processo di abbattimento in mancanza degli ioni  $\text{Fe}^{2+}$  (Figura 6.5), mentre è adatta se è presente del solfato in soluzione. In aggiunta, è noto che nel processo Photo-Fenton, grazie quindi alla radiazione ultravioletta, si produce il radicale ossidrile, responsabile della degradazione, senza la presenza del perossido di idrogeno. Questo consente di raggiungere una buona percentuale di abbattimento anche senza l'utilizzo dell'acqua ossigenata.

Per dare prova di quanto detto, vanno analizzati i risultati ottenuti nel caso in cui ci sia il solfato di ferro in soluzione, ma non venga accesa la lampada UV; in questo caso né l'acqua ossigenata può essere prodotta dalla formaldeide né il radicale ossidrile può essere generato per effetto dei raggi UV. I risultati di questo test sono riportati in Figura 6.16.

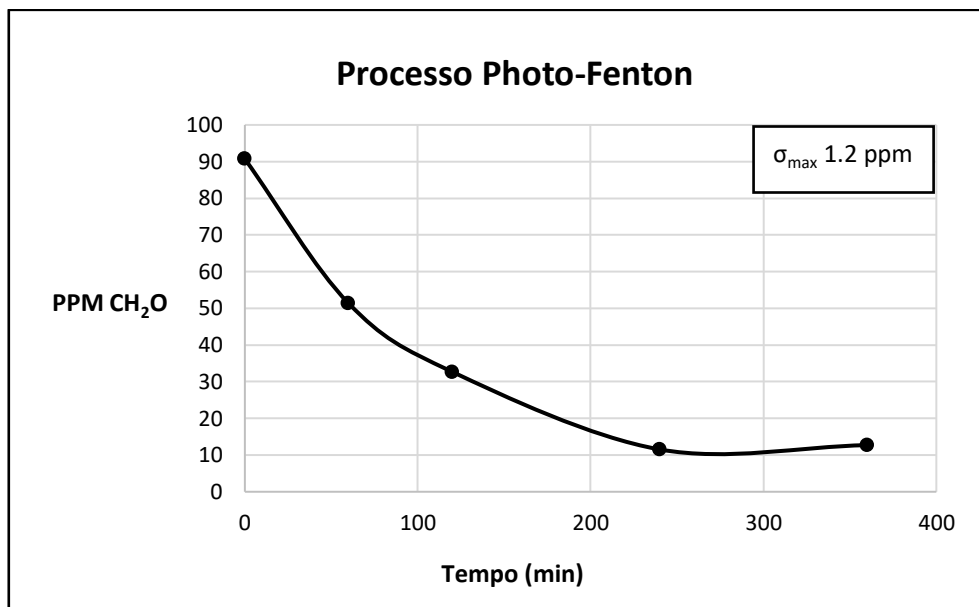


**Figura 6.16** Andamento nel tempo della concentrazione della formaldeide con  $\text{FeSO}_4$  senza UV

Come è atteso, senza la radiazione ultravioletta non avviene alcuna degradazione fotocatalitica della formaldeide; infatti non c'è l'energia sufficiente a produrre acqua ossigenata o radicali ossidrilici responsabili dell'abbattimento del composto.

Pertanto, i risultati di tale test sperimentale dimostrano che senza radiazione ultravioletta non è possibile ottenere la degradazione della formaldeide, mantenendo invariate le altre condizioni di processo, quali quantità di solfato di ferro e assenza di acqua ossigenata.

L'ultimo caso corrisponde al processo Photo-Fenton completo: viene aggiunto il solfato di ferro in soluzione (24ppm), si porta il pH della soluzione a 3 e infine, una volta aggiunti 20 $\mu$ l di l'acqua ossigenata, si accende la lampada UV. I risultati di questo test sono illustrati nel grafico riportato in seguito.



**Figura 6.17** Andamento nel tempo della concentrazione della formaldeide nel processo Photo-Fenton

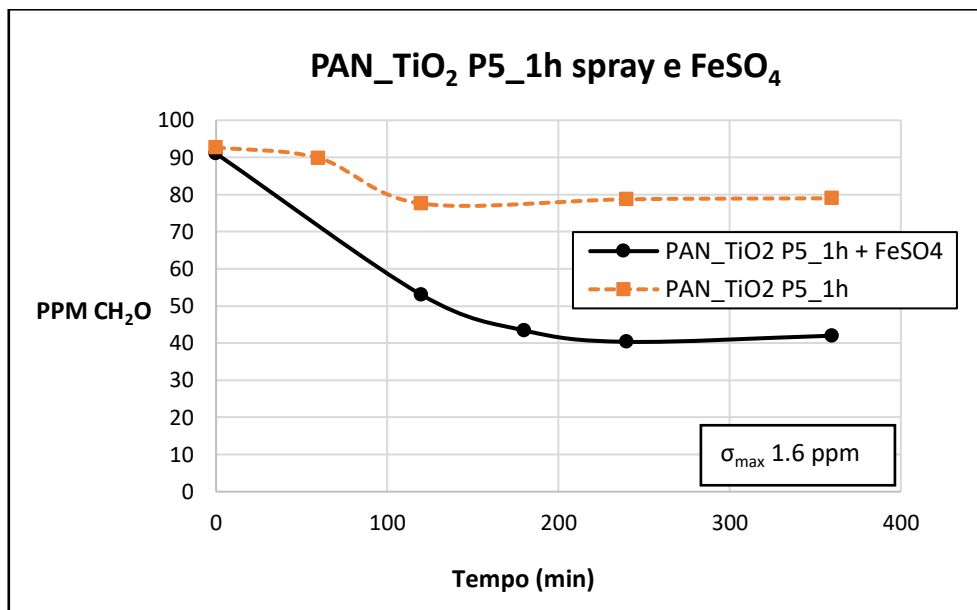
Il processo ha ottimi risultati, infatti si riesce a raggiungere una concentrazione finale di aldeide pari a 13 ppm. Ciò vuol dire che la quantità di acqua ossigenata che viene prodotta dalla soluzione sotto radiazione UV è soddisfacente per catalizzare il processo Photo-Fenton; risulta quindi superflua l'aggiunta dei 20  $\mu\text{l}$  di acqua ossigenata. Per tale ragione, nei successivi esperimenti che utilizzano il solfato ferroso, non viene più inserito il perossido in soluzione, con un vantaggio anche in termini di costo per il processo.

È evidente che i processi di ossidazione avanzata che fanno ricorso all'acqua ossigenata ed al solfato di ferro hanno buone prestazioni; pertanto è utile analizzare cosa avviene se si combina il processo Photo-Fenton con l'utilizzo delle membrane nanostrutturate, in cui è depositato il biossido di titanio. In questo modo si cerca di trovare la soluzione migliore per una maggiore degradazione fotocatalitica della formaldeide. A tale scopo sono impiegate tutte le membrane già analizzate nel paragrafo §6.2

### 6.3.2 Risultati della membrana PAN-TiO<sub>2</sub> amorfa spray e FeSO<sub>4</sub>

Dal paragrafo §6.2.2 si evince che il biossido di titanio amorfo di dimensioni 5 nm non è idoneo alla degradazione fotocatalitica della formaldeide, proprio perché non ha un'elevata cristallinità. È necessario capire se l'aggiunta del solfato di ferro in soluzione sopperisce a

questa mancanza. Come nel caso precedente, prima si analizza il test che impiega la P5\_1h. I risultati ottenuti sono rappresentati in Figura 6.18.

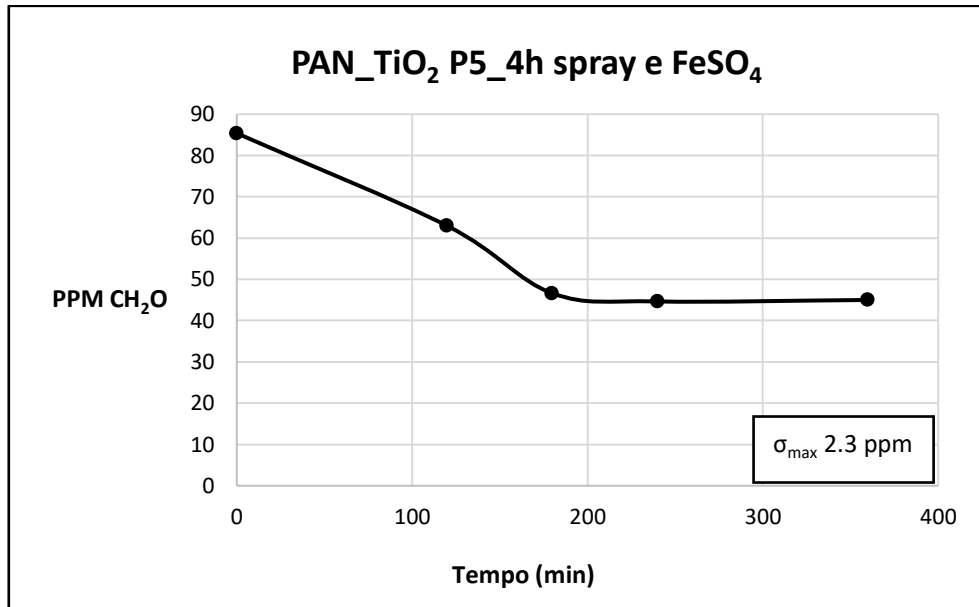


**Figura 6.18** Andamento nel tempo della concentrazione della formaldeide con membrana di PAN\_TiO<sub>2</sub> P5\_1h spray e FeSO<sub>4</sub>

Senza dubbio la concentrazione della formaldeide diminuisce nel tempo maggiormente rispetto al caso senza solfato, però questa decrescita non è comunque soddisfacente a raggiungere un buon abbattimento dell'inquinante.

Ora si esegue il test utilizzando la membrana che ha la titania sempre con un diametro di 5 nm, ma con una percentuale di cristallinità leggermente maggiore (P5\_4h).

La figura sottostante rappresenta i risultati ottenuti.



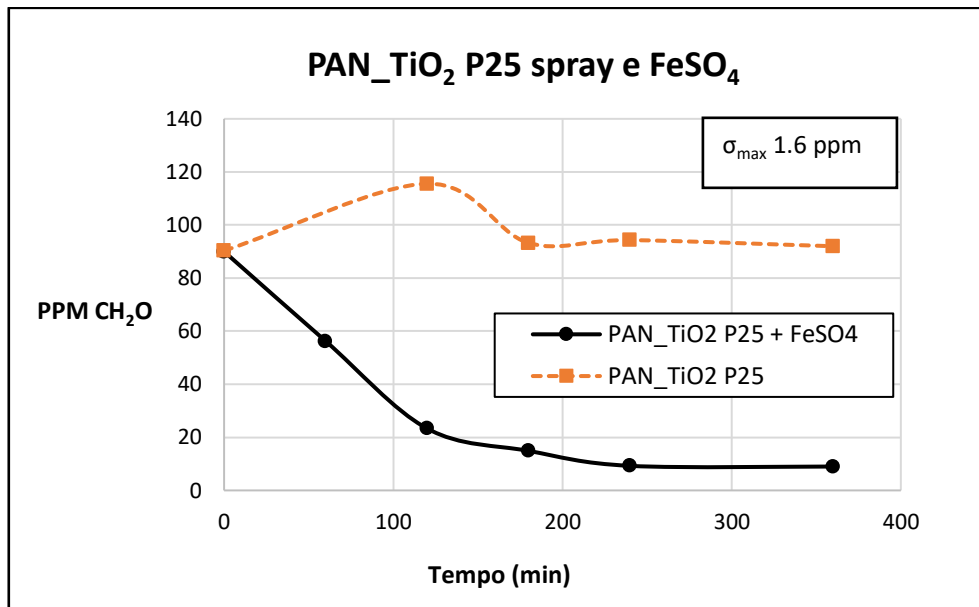
**Figura 6.19** Andamento nel tempo della concentrazione della formaldeide con membrana di PAN\_TiO<sub>2</sub> P5\_4h spray e FeSO<sub>4</sub>

Analogamente a quanto accade nel caso precedente, le prestazioni del processo migliorano grazie alla presenza del solfato di ferro, infatti la concentrazione della formaldeide viene dimezzata nelle prime due ore e poi il valore si stabilizza nel tempo restante. I risultati ottenuti però non sono soddisfacenti e quindi si può concludere che il biossido di titanio che non ha un elevato tenore di cristallinità non può essere utilizzato nella degradazione fotocatalitica dei contaminanti organici.

### 6.3.3 Risultati della membrana PAN-TiO<sub>2</sub> cristallina spray e FeSO<sub>4</sub>

Dai test effettuati fino ad ora, si determina che la sola titania con attività fotocatalitica è quella cristallina, quindi la P25 o la P90; ciò che le differenzia è l'area superficiale e il grado di cristallinità, che è comunque elevato in entrambi i casi.

Si inizia con l'analizzare i risultati ottenuti con la membrana in cui è deposta la P25 e con l'aggiunta di 24 ppm di solfato di ferro in soluzione; il pH della soluzione, per quanto detto in precedenza, è portato a 3.5. I risultati ottenuti sono riportanti nel grafico sottostante.

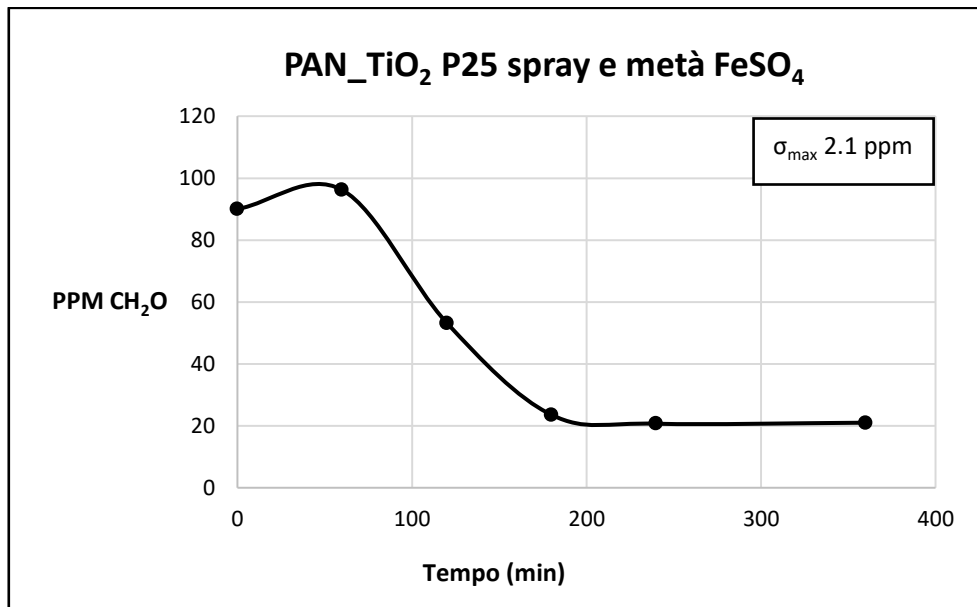


**Figura 6.20** Andamento nel tempo della concentrazione della formaldeide con membrana di PAN\_TiO<sub>2</sub> P25 spray e FeSO<sub>4</sub>

Si può notare che c'è un ottimo abbattimento della formaldeide che infatti raggiunge una concentrazione finale di circa 10 ppm; come per tutti gli altri casi il processo si completa nelle prime quattro ore e per le successive due la quantità di inquinante in soluzione rimane costante.

Inoltre è evidente che all'inizio del processo non vi è più l'aumento della concentrazione dell'aldeide dovuta alla degradazione fotocatalitica del metanolo. Non si può affermare che il metanolo non venga più degradato in questo processo, in quanto tale spiegazione non avrebbe una valida motivazione; pertanto si pensa che, grazie al solfato di ferro, la velocità di reazione sia maggiore rispetto al caso precedente, e che la degradazione del metanolo avvenga quindi nei primi minuti di reazione.

Essendo ottimi i risultati ottenuti da questo processo, si vuole valutare cosa accade se si dimezza la concentrazione del solfato di ferro, da 24 ppm a 12 ppm: in questo modo si comprende se è necessaria tutta la quantità di ioni Fe<sup>2+</sup> aggiunta in soluzione riportata in letteratura, 5mg, oppure se ne basta la metà, 2.5 mg. Il grafico che segue riporta l'andamento dei valori di concentrazione della formaldeide degradata.



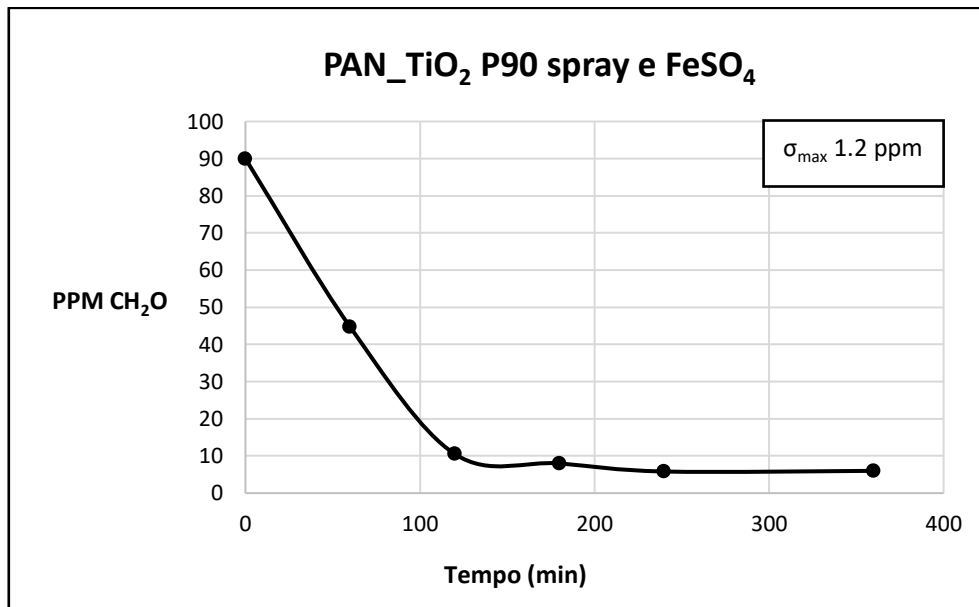
**Figura 6.21** Andamento nel tempo della concentrazione della formaldeide con membrana di *PAN\_TiO<sub>2</sub> P25 spray e metà FeSO<sub>4</sub>*

I risultati ottenuti sono una prova di quanto detto sopra: infatti con metà concentrazione di solfato ferroso la velocità di reazione di degradazione è inferiore a prima e pertanto, dopo un'ora dall'inizio del processo, si riesce ad osservare l'aumento della concentrazione della formaldeide dovuto alla degradazione fotocatalitica del metanolo.

L'intensità del picco però diminuisce rispetto a quello ottenuto senza l'utilizzo di ioni  $\text{Fe}^{2+}$  (paragrafo §6.2.3) e ciò dimostra che, sfruttando il processo Photo-Fenton, la degradazione della formaldeide e del metanolo è più rapida. Nonostante il valore finale di concentrazione dell'inquinante sia soddisfacente, è comunque maggiore del risultato ottenuto utilizzando 24 ppm di  $\text{Fe}^{2+}$ ; pertanto nei successivi test sperimentali si mantiene la quantità di 5 mg di solfato ferroso.

Il biossido di titanio definito P90 ha un'area superficiale e un grado di cristallinità maggiori rispetto a quelli della P25; già nel paragrafo §6.2.3, si evince che tale catalizzatore riesce ad ottenere una prestazione migliore nella degradazione fotocatalitica. Pertanto è interessante verificare se questo accade anche con l'aggiunta del solfato di ferro. I risultati del test sono riportati nella figura sottostante.

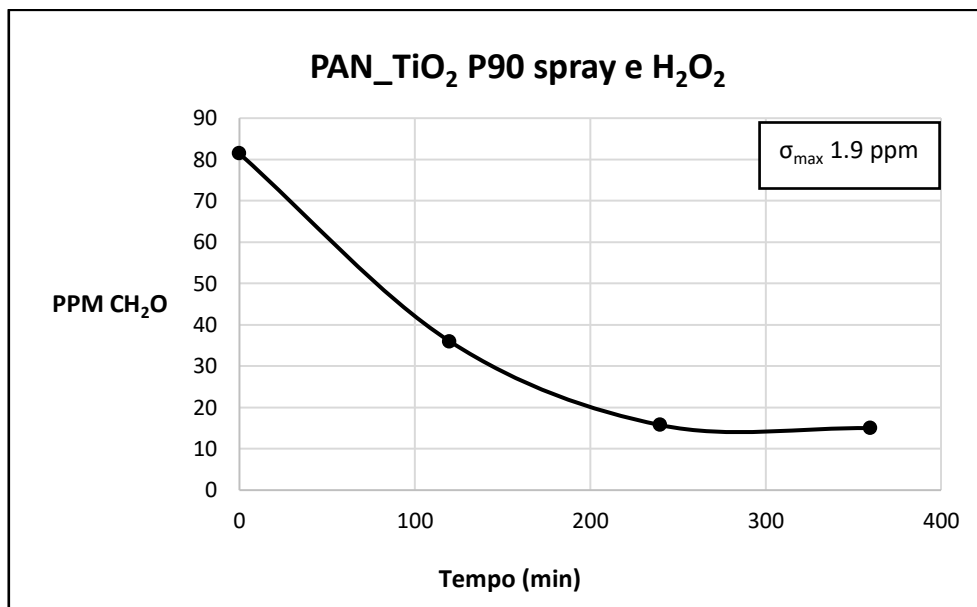




**Figura 6.22** Andamento nel tempo della concentrazione della formaldeide con membrana di PAN\_TiO<sub>2</sub> P90 spray e FeSO<sub>4</sub>

Già solo dopo tre ore si raggiunge il valore finale di abbattimento equivalente a 8 ppm, questo implica che la cinetica di reazione è ancora più veloce rispetto ai casi precedenti; anche in questo caso quindi la prestazione della membrana con la P90 è migliore rispetto a quella con la P25. Il solfato di ferro quindi conferisce un incremento significativo sull'efficacia di tale tipologia di membrana. Il pH della soluzione è inizialmente uguale a 3.5 ed è 3.4 alla fine del processo, rimanendo dunque invariato; infatti la produzione dell'acido formico, dovuta alla degradazione di formaldeide e metanolo, non influisce sul pH di una soluzione che è già acida.

Infine si analizza il processo che utilizza sia il biossido di titanio P90 sia l'acqua ossigenata, infatti la combinazione dei due fattori dovrebbe dare risultati migliori sia del test in cui si aggiunge solo l'acqua ossigenata sia della prova che usa la sola membrana in cui è deposta la titania. Come nei due casi citati, il pH è mantenuto pari a quello iniziale, quindi uguale a 6.5, mantenendo così costanti i parametri di processo. I risultati ottenuti sono riportati in Figura 6.23.



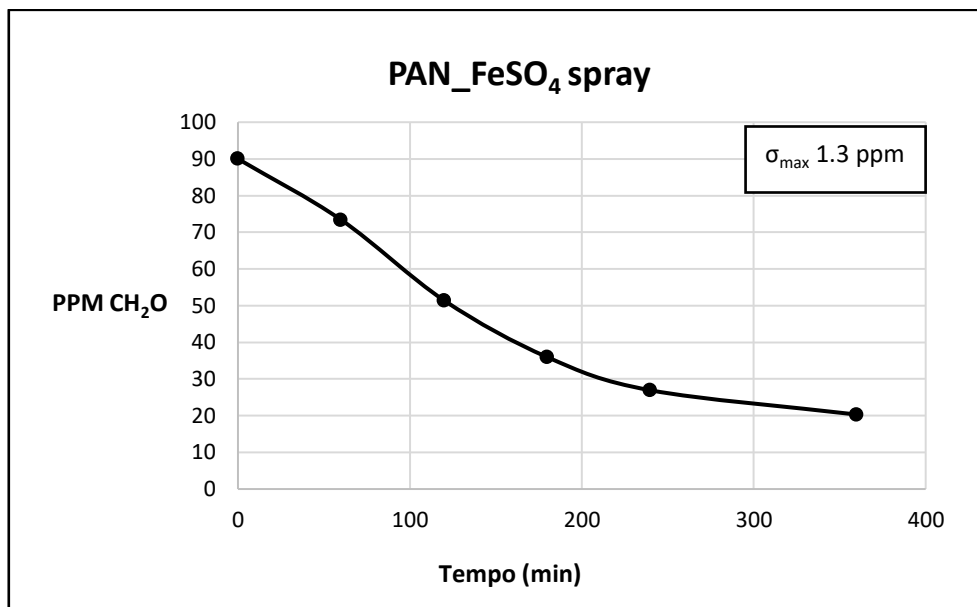
**Figura 6.23** Andamento nel tempo della concentrazione della formaldeide con membrana di PAN\_TiO<sub>2</sub> P90 spray e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Dal grafico si può notare che l'ipotesi riportata in precedenza è verificata: infatti con questa combinazione di elementi si riesce ad ottenere una concentrazione finale di formaldeide uguale a 15, valore inferiore ai due casi che utilizzano solo la P90 o solamente il perossido.

#### 6.3.4 Risultati della membrana PAN- FeSO<sub>4</sub> spray

Considerando gli ottimi risultati ottenuti con il solfato di ferro in soluzione, si pensa possa essere utile testare una membrana che abbia depositata in superficie la stessa quantità di solfato di ferro che viene aggiunta in soluzione; in questo modo si evita di disperdere un'ulteriore sostanza in soluzione. Il vantaggio di usare il solfato di ferro ed evitare l'uso di acqua ossigenata aggiunta ha il duplice vantaggio di utilizzare un reagente poco costoso e evitare l'uso di un prodotto potenzialmente più pericoloso come l'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

A tale scopo si impiega la membrana ottenuta con il processo riportato nel paragrafo §5.1.6: dall'analisi TGA si nota come la quantità di solfato di ferro depositata sulla membrana è metà di quella prevista; pertanto viene utilizzata una membrana di 10x10 cm, al posto dei soliti 5x10 cm, per sopperire a questa mancanza. La membrana è tagliata in quattro parti uguali, quindi con un'area di 25 cm<sup>2</sup> ciascuna; i quattro pezzi sono depositati poi sulla piastra Petri in modo da formare una croce, il cui centro è occupato dall'ancoretta magnetica. I risultati di questo esperimento sono riportati in Figura 6.24.



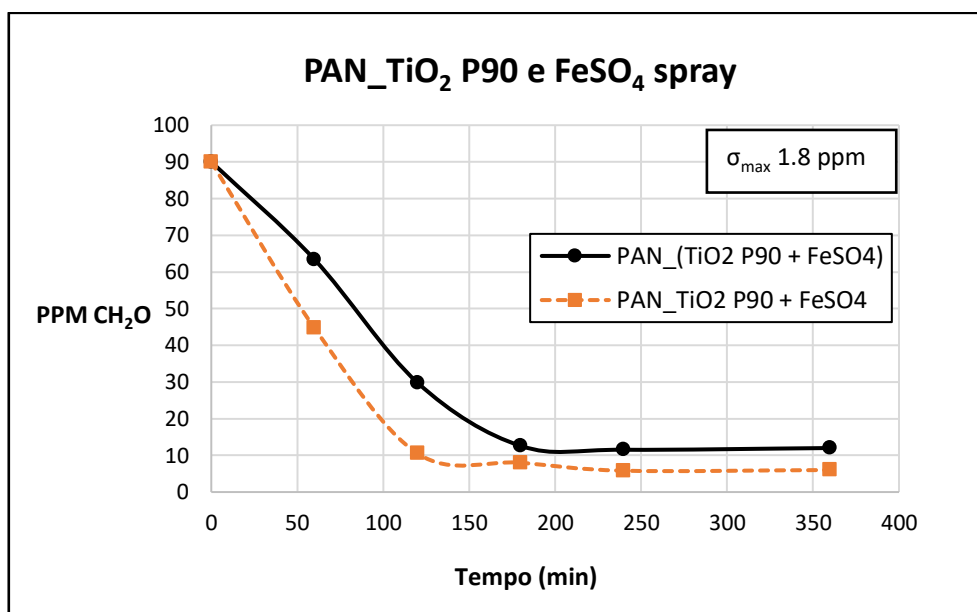
**Figura 6.24** Andamento nel tempo della concentrazione della formaldeide con membrana di *PAN\_FeSO<sub>4</sub> spray*

L'esito di questa prova è da considerarsi positivo: la degradazione della formaldeide è abbastanza soddisfacente, infatti si raggiunge una concentrazione finale della formaldeide di 20 ppm. Come ci si aspetta, la prestazione di questa membrana è meno efficace rispetto alla situazione in cui il solfato di ferro si trova solubilizzato nella soluzione di processo; questo accade perché il processo è maggiormente catalizzato quando gli ioni  $\text{Fe}^{2+}$  sono omogeneamente dispersi in soluzione, per cui hanno un notevole contatto sia con i radicali ossidrilici sia con l'inquinante. Nel caso in esame invece, il solfato è depositato sulla membrana e quindi, nonostante l'azione di miscelazione dell'ancoretta, la quantità di ioni ferro che entra in contatto con la soluzione è inferiore. Ciò nonostante, le prestazioni di questa membrana sono da ritenersi buone. Inoltre non è da sottovalutare il fatto che il solfato di ferro, rispetto al biossido di titanio, ha un costo notevolmente inferiore: 21€ per 250 g contro i 110€ per 25 g di titania (prezzi Sigma Aldrich aggiornati al 16 agosto 2018), si ha dunque un risparmio maggiore del 5000% usando solo il solfato di ferro al posto del biossido di titanio.

### 6.3.5 Risultati della membrana PAN- $\text{TiO}_2$ P90 e $\text{FeSO}_4$ spray

L'ultima tipologia di membrana da sperimentare è quella ottenuta dalla combinazione di solfato di ferro e biossido di titanio P90, che è stato preferito rispetto della P25 perché ha prestazioni fotocatalitiche migliori; dalle analisi della TGA, risulta che lo strato spray superiore della membrana è composto dal 53% di  $\text{TiO}_2$  e dal 47% di  $\text{FeSO}_4$ . Inoltre la

quantità di catalizzatore depositato è poco più grande di quella prevista, pertanto sulla piastra Petri si utilizza una membrana 4x10 cm divisa in due parti uguali. Facendo una stima economica, tale membrana ha un risparmio del 287% confrontandola con quella in cui è depositato solo il biossido di titanio P90. I risultati di questa prova sono riportati nella figura sottostante.



**Figura 6.25** Andamento nel tempo della concentrazione della formaldeide con membrana di *PAN\_TiO<sub>2</sub> P90 e FeSO<sub>4</sub> spray*

La cinetica di questa reazione è molto rapida infatti già nelle prime tre ore si può dire di aver raggiunto il valore finale della concentrazione della formaldeide; si ottiene un abbattimento dell'inquinante fino ad avere solo 12 ppm di aldeide in soluzione. I vantaggi per l'utilizzo di questa membrana sono: velocità di reazione elevata, notevole risparmio economico, evitare l'uso del perossido di idrogeno, che comporta comunque sempre un rischio industriale e un costo, la possibilità di non dover aggiungere il solfato di ferro in soluzione, per cui, considerando le *wastewater*, si evita il successivo trattamento delle acque per rimuovere il ferro.

Dati i risultati di degradazione fotocatalitica, la membrana in cui sono depositati sia il solfato di ferro sia la titania è quella con prestazioni migliori, con una conversione della formaldeide pari a 88%. Adesso rimane da ottimizzare il processo e a tal scopo si studia il cosiddetto processo Sono-Photocatalytic-Fenton: l'implementazione della sonicazione al semplice processo Photo-Fenton genera in soluzione ulteriori specie attive, quali i radicali OH, che

contribuiscono alla degradazione degli inquinanti organici (Sekiguchi *et al.*, 2011). I risultati sono riportati e analizzati nel successivo paragrafo.

### 6.3.6 Risultati del processo di Sono-Photocatalytic-Fenton

Con tale tecnica si uniscono in modo sinergico gli effetti del biossido di titanio, della radiazione UV, della sonicazione e del processo Fenton. Come detto nel paragrafo §2.6, la sonicazione dell'acqua permette di ottenere un numero di radicali ossidrili elevato e questo porta ad una degradazione fotocatalitica più efficiente. Per realizzare questo esperimento si possono utilizzare due strumenti: il bagno ad ultrasuoni o il sonicatore a sonda, descritti nel paragrafo §4.2.1. Per entrambi i casi si utilizza la membrana in cui è depositato sia il biossido di titanio P90 sia il solfato di ferro, i quali permettono di avere ottimi risultati di degradazione della formaldeide.

#### 6.3.6.1 Risultati ottenuti con bagno ad ultrasuoni

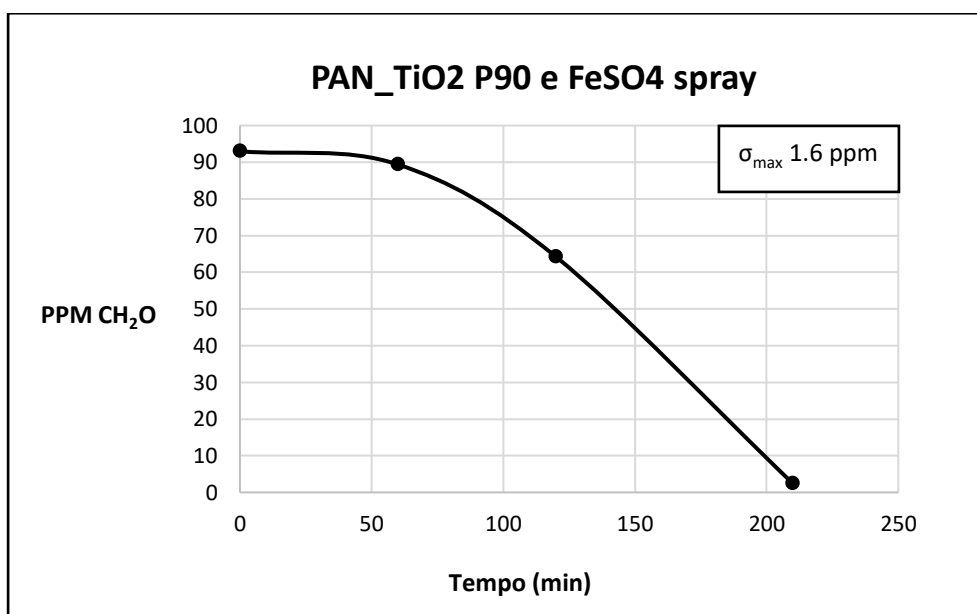
In tale test è utilizzata sempre la stessa lampada UV, ma una diversa piastra Petri; essa infatti va inserita nel bagno ad ultrasuoni e quindi per ragioni dimensionali è scelta una piastra di diametro 9 cm. Con le opportune proporzioni, la soluzione da analizzare è di 40 ml, con una concentrazione di formaldeide pari sempre a 90 ppm e un pH di 3.5, e la membrana utilizzata ha una superficie di 24 cm<sup>2</sup>. L'ancoretta metallica non è più necessaria per agitare la soluzione, che è rimescolata per effetto della sonicazione. Il set-up è raffigurato nella seguente immagine:



**Figura 6.26** Fotografia del set-up impiegato nei test di degradazione fotocatalitica sfruttando il processo Sono-Photocatalytic-Fenton con bagno ad ultrasuoni

Due pinze tengono sospesa la piastra all'interno del bagno ad ultrasuoni, facendo sì che venga bagnata dall'acqua presente nello strumento; la lampada è mantenuta da un'altra pinza sopra la piastra in modo che sia più vicina possibile alla soluzione da testare. La distanza che c'è tra la lampada e la membrana è di 6 cm, mentre nell'altro set-up è di 2 cm. All'interno della piastra Petri è presente la soluzione da analizzare, la membrana e due pesetti per mantenere ferma la membrana durante il processo.

I risultati ottenuti in questo test sono riportati in Figura 6.27.



**Figura 6.27** Andamento nel tempo della concentrazione della formaldeide con membrana di PAN\_TiO<sub>2</sub> P90 e FeSO<sub>4</sub> spray nel processo Sono-Photocatalytic-Fenton con bagno ad ultrasuoni

La soluzione di partenza è di soli 40 ml, invece di 70 ml, pertanto è necessario diminuire il numero di prelievi per mantenere costante la quantità di soluzione da analizzare, pari a 10 ml per ogni campione.

Inoltre in questo test non è possibile raggiungere una durata di 6 ore, come nei casi precedenti, ma solamente di 210 minuti, infatti un eccessivo tempo di permanenza dell'analita nel bagno ad ultrasuoni causerebbe un surriscaldamento della soluzione, con una sua conseguente parziale evaporazione.

È importante evidenziare ciò che accade durante il processo: dopo la prima ora di reazione, la membrana si disgrega, perdendo la sua integrità. Questo è in accordo con quanto riportato nel paragrafo §2.6, in cui si afferma che l'azione degli ultrasuoni ha un'azione disaggregante sulle particelle di catalizzatore, con conseguente aumento dell'area specifica del biossido di titanio e del solfato di ferro.

Inoltre dal grafico si nota che nella fase iniziale del processo non c'è alcuna diminuzione nella concentrazione della formaldeide, che invece viene degradata nelle ore successive. Dunque è possibile dedurre che l'inizio dell'abbattimento del composto organico corrisponda proprio al momento in cui la membrana si disintegra. Infatti nella fase iniziale della reazione la membrana è intera e, non essendoci l'agitazione prodotta dall'ancoretta magnetica, essa non entra in contatto totalmente con la soluzione. Viceversa, una volta che la membrana si dissolve, i catalizzatori si disperdono completamente nella soluzione, rendendo più efficace il processo di degradazione.

Alla fine del test, la concentrazione della formaldeide in soluzione è di circa 2 ppm, dunque si può affermare che il processo di *Sono-Photocatalytic-Fenton* con il bagno ad ultrasuoni riesce a raggiungere una conversione pari al 97%. Ciò avviene nonostante la lampada sia posta a 6 cm dalla membrana, rispetto ai 2 cm dell'altro set-up. L'intensità della radiazione UV rimane costante nei due casi, viceversa l'energia che irradia la soluzione scala con il quadrato della distanza. Pertanto si può affermare che le prestazioni del processo di *Sono-Photocatalytic-Fenton*, in termini di valore finale di concentrazione della formaldeide in soluzione, sono migliori rispetto a quelle del processo che non impiega la sonicazione. Va considerato però che in questo processo le acque di scarto contengono la membrana che deve essere separata; inoltre il processo non sarebbe adatto ad essere scalato con un sistema in continuo.

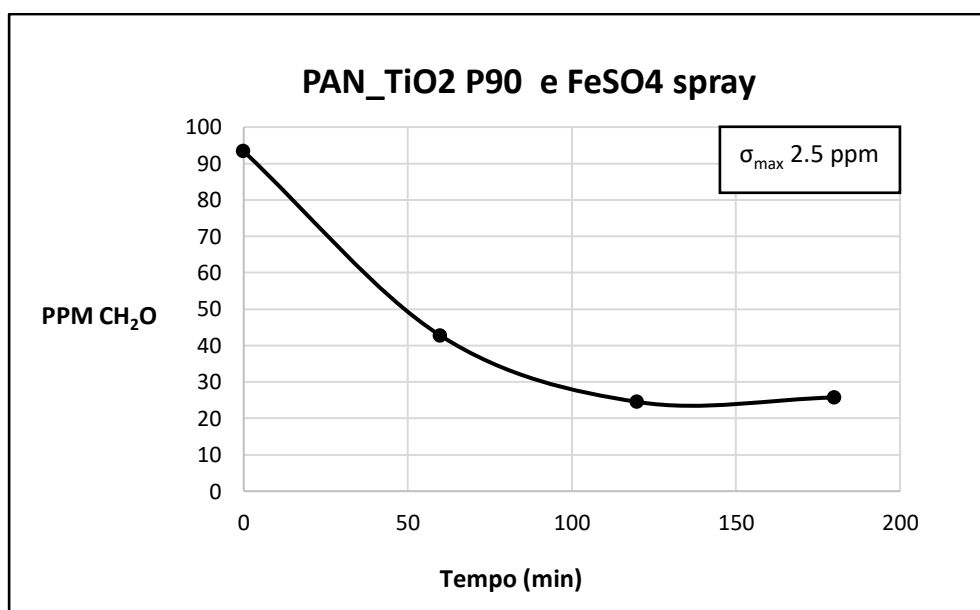
#### 6.3.6.2 Risultati ottenuti con sonicatore a sonda

Un altro strumento che permette di attuare la *Sono-Photocatalytic-Fenton* è il sonicatore *Probe*. Il set-up è costituito da un crogiolo in quarzo, trasparente ai raggi UV, immerso in un bagno termostato con acqua e ghiaccio per evitare il surriscaldamento della soluzione; quest'ultima ha un volume di 70 ml con concentrazione di formaldeide pari a 90 ppm e un pH di 3.5. All'interno del crogiolo vengono immersi i frammenti della membrana PAN\_TiO<sub>2</sub> P90 e FeSO<sub>4</sub> spray, che ha un'area totale di 40 cm<sup>2</sup>. Il sonicatore *Probe* lavora 59 s con un *amplitude* di 40% ed è in riposo per 20 s. La lampada UV è posta sopra il crogiolo in modo da irradiare la soluzione e la membrana per la prova di fotocatalisi. Nella figura seguente è presente la foto di questo nuovo set-up.



**Figura 6.28** Fotografia del set-up impiegato nei test di degradazione fotocatalitica sfruttando il processo Sono-Photocatalytic-Fenton con sonicatore Probe

La lampada UV è posta ad una distanza dalla soluzione che va da 4 cm, superficie della soluzione, fino a 9 cm, che corrisponde al fondo del crogiolo. I risultati dei test di degradazione sono riportati in Figura 6.29.



**Figura 6.29** Andamento nel tempo della concentrazione della formaldeide con membrana di PAN\_TiO<sub>2</sub> P90 e FeSO<sub>4</sub> spray nel processo Sono-Photocatalytic-Fenton con sonicatore Probe



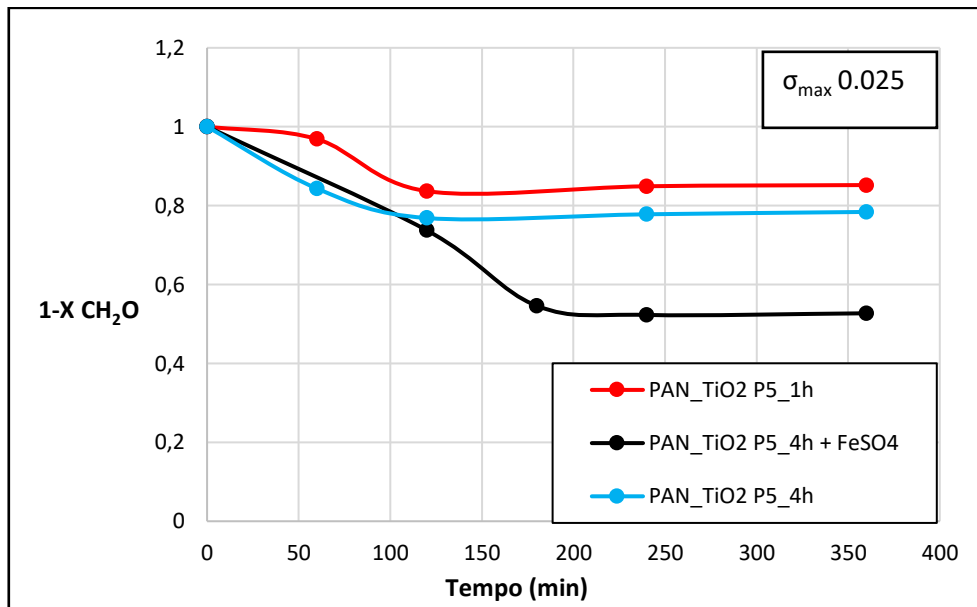
Durante la prima ora di processo, la membrana si disperde in soluzione, ma non completamente, infatti alcuni dei suoi frammenti rimangono integri fino alla fine del test. Sono effettuati solamente quattro prelievi perché la punta del sonificatore deve rimanere costantemente immersa in soluzione e deve distare dal fondo del crogiolo circa 1 cm; di conseguenza non si possono effettuare troppi campionamenti per non far diminuire eccessivamente il livello della soluzione. Tutti i prelievi sono eseguiti in tre ore per evitare un surriscaldamento della soluzione; è evidente inoltre che già dopo due ore il sistema si stabilizza e non avviene più alcuna degradazione della formaldeide.

L'abbattimento del composto organico non raggiunge un valore di conversione ottimo, infatti si ferma a 73%; questo può essere dovuto alla mancata disgregazione totale della membrana, che quindi non entra in contatto completamente con la soluzione di processo. Inoltre la distanza della lampada UV dalla soluzione e dai frammenti della membrana raggiunge anche i 9 cm, pertanto l'energia della radiazione è ridotta.

#### **6.4 Confronto dei risultati ottenuti**

In questo paragrafo sono riassunti e confrontati tra di loro i risultati ottenuti nei test sperimentali, che utilizzano diverse tipologie di processi di ossidazione avanzata; in questo modo è evidente la differenza di prestazione tra le varie tecniche ed è chiaro anche quali sono quelle che hanno un'efficienza maggiore nella degradazione fotocatalitica della formaldeide. A tale scopo nelle varie figure viene rappresentato l'andamento della conversione, in modo tale da uguagliare il primo punto della curva corrispondente alla concentrazione iniziale dell'inquinante.

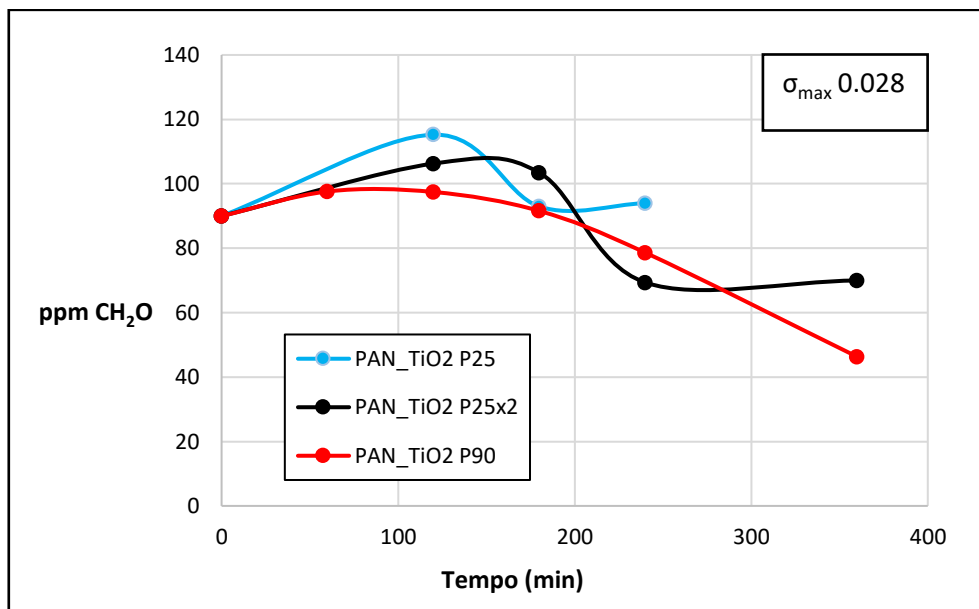
Il primo confronto riguarda le membrane in cui è depositato il biossido di titanio amorfo, sia P5\_1h sia P5\_4h; si vuole capire quale delle due risulta migliore e se tale membrana ha prestazioni migliori con il solfato di ferro aggiunto in soluzione. In Figura 6.26 sono riportati i risultati delle prove che utilizzano i due catalizzatori amorfi.



**Figura 6.30** Confronto tra gli andamenti della conversione della formaldeide ottenuti con membrane di PAN\_TiO<sub>2</sub> amorfo

E' evidente che, tra le due membrane che non sfruttano l'azione catalitica del solfato di ferro, la più efficace è quella in cui è depositato il biossido di titanio P5\_4h; questo indica che la cristallinità è una proprietà fondamentale per avere una buona attività fotocatalitica, infatti dagli XRD risulta che la P5\_4h è leggermente più cristallina della P5\_1h. Prendendo quindi in considerazione la membrana che ha prestazioni migliori, si analizza cosa avviene se il solfato di ferro viene aggiunto in soluzione: la conversione finale passa dal 20% al 50% con l'aggiunta del secondo catalizzatore. Dunque si deduce che è conveniente sfruttare, oltre all'azione fotocatalitica del biossido di titanio, il processo di degradazione Photo-Fenton.

Per quanto riguarda il confronto tra i processi che utilizzano le membrane con la titania cristallina e che non sfruttano l'azione catalitica del solfato di ferro, viene illustrato l'andamento della concentrazione della formaldeide in ppm nel tempo e non della conversione, perché, come già anticipato, essa avrebbe un valore anche maggiore di uno. In Figura 6.27 sono riportati i risultati ottenuti con le membrane PAN\_TiO<sub>2</sub> P25 spray, PAN\_TiO<sub>2</sub> P25x2 spray e PAN\_TiO<sub>2</sub> P90 spray.



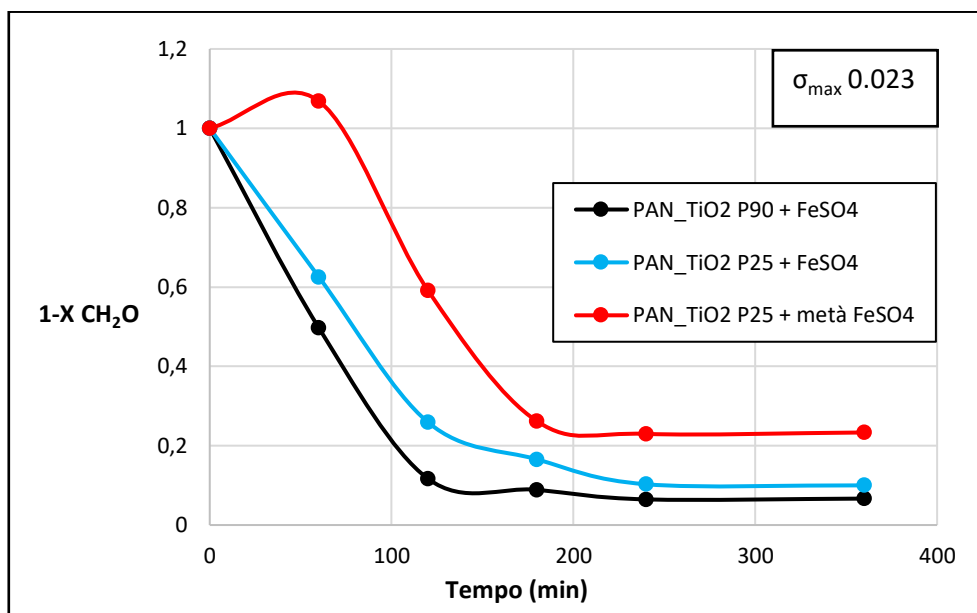
**Figura 6.31** Confronto tra gli andamenti della conversione della formaldeide ottenuti con membrana di PAN\_TiO<sub>2</sub> cristallino senza solfato di ferro

Dai risultati ottenuti si può affermare che la titania P90 è più attiva nella fotocatalisi rispetto alla P25, perché riesce a raggiungere un valore finale inferiore di concentrazione della formaldeide in soluzione, 46 ppm contro i 70 ppm della P25. Inoltre va sottolineato il fatto che per raggiungere questo risultato, la P25 deve essere depositata sulla membrana in quantità doppia rispetto a quanto accade con la P90. Per questi motivi il biossido di titanio definito P90 è considerato il più efficace nella degradazione fotocatalitica della formaldeide.

In tutte e tre le curve, nelle prime ore del test, si nota un aumento della concentrazione della formaldeide in soluzione dovuto alla degradazione fotocatalitica del metanolo presente nella formalina; questo effetto è tanto più accentuato quanto meno efficiente è il catalizzatore usato, sia per quantità depositata sulla membrana sia per grado di cristallinità dello stesso. Infatti è evidente che il picco caratteristico della membrana PAN\_TiO<sub>2</sub> P25x2 spray è inferiore rispetto a quello della PAN\_TiO<sub>2</sub> P25 spray e ciò è dovuto probabilmente alla cinetica del processo: nel primo caso infatti, sfruttando l'azione di più catalizzatore, si ha una reazione di degradazione del metanolo e della conseguente formaldeide più rapida, pertanto si nota meno l'aumento in concentrazione dell'inquinante.

Analogamente avviene usando la P90, che ha un grado di cristallinità e una superficie specifica maggiore: essendo più attiva nella degradazione fotocatalitica, riesce ad abbattere più velocemente la formaldeide, che si è creata per degradazione del metanolo, e perciò il picco presente nelle prime ore di reazione decresce ulteriormente rispetto ai primi due casi.

Nonostante con la titania cristallina si ottengano dei buoni risultati, quest'ultimi non sono completamente soddisfacenti; pertanto è necessario combinare l'azione dei due diversi catalizzatori: il biossido di titanio e il solfato di ferro. I risultati sono riportati nella figura seguente.

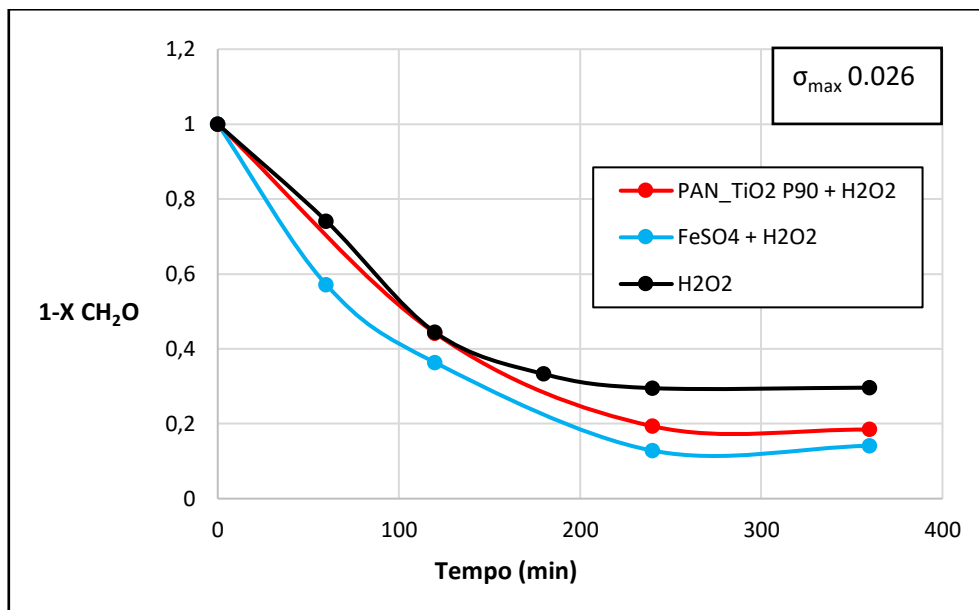


**Figura 6.32** Confronto tra gli andamenti della conversione della formaldeide ottenuti con membrane di PAN\_TiO<sub>2</sub> cristallino e con solfato di ferro

Dai valori finali di conversione raggiunti, è chiaro che l'aggiunta del solfato di ferro rende il processo di degradazione fotocatalitica molto più soddisfacente: 90% per la membrana con la P25 e 94% per quella in cui è depositata la P90. Per valutare la quantità minima necessaria di FeSO<sub>4</sub>, sono effettuati due test con il biossido di titanio P25, uno con 5 mg di solfato (secondo il lavoro di Jiantao *et al.*) e uno con metà dose; è evidente che, aggiungendo meno catalizzatore, si ottengono prestazioni inferiori, seppur buone (conversione pari a 77%), e la velocità di reazione è minore. Quest'ultimo effetto è dimostrato dal fatto che il processo di abbattimento della formaldeide e del metanolo è più lento. Dunque si stabilisce che la quantità di solfato di ferro necessaria al processo di degradazione fotocatalitica non deve essere inferiore a 5mg per 70 ml di soluzione, che corrisponde a circa 24 ppm. Infine per quanto concerne la differenza tra i test che fanno uso dei due tipi di biossido di titanio cristallino, si può affermare che, nonostante i risultati di conversione finale siano pressoché uguali, con la P90 il processo si stabilizza in tempi più rapidi.

Da valutare è anche l'attività fotocatalitica in soluzione dell'acqua ossigenata: si considera la prova in cui è aggiunto solo il perossido, quella in cui si combina quest'ultimo con l'attività

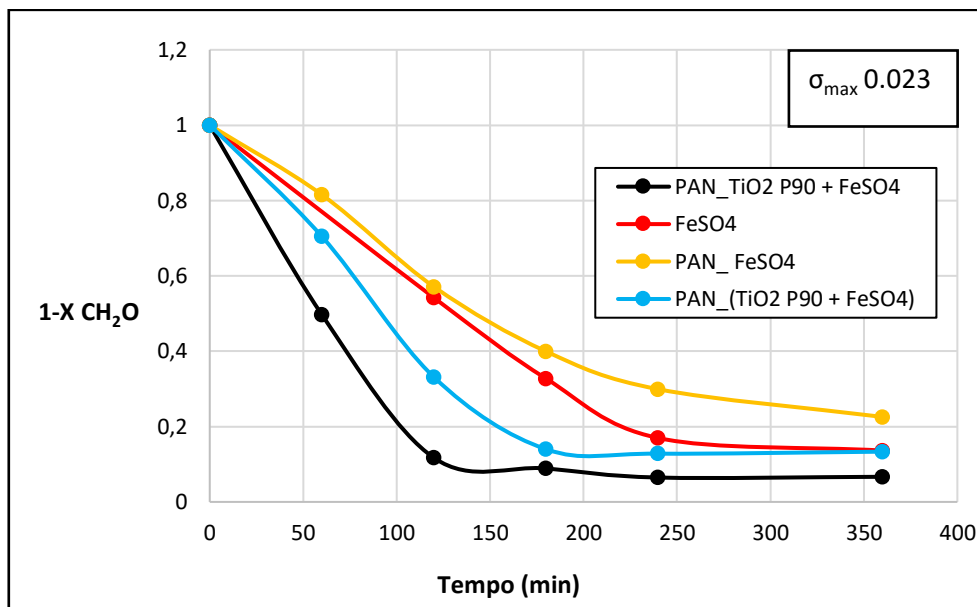
della membrana PAN\_TiO<sub>2</sub> P90 e infine il test che riproduce il processo Photo-Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e FeSO<sub>4</sub>). I risultati ottenuti sono riportati nella figura sottostante.



**Figura 6.33** Confronto tra gli andamenti della conversione della formaldeide ottenuti utilizzando il perossido di idrogeno

Il processo che prevede l'aggiunta solamente dell'acqua ossigenata è quello con la minore conversione della formaldeide, corrispondente al 70%, perciò se ne deduce che il perossido da solo non produce un numero sufficiente di radicali OH $\cdot$  capaci di catalizzare al meglio la reazione di degradazione. Per quanto riguarda gli altri due casi, i risultati sono circa analoghi: una conversione del 86% se si impiega il processo Photo-Fenton e del 82% se si combina l'azione catalitica della P90 con quella dell'acqua ossigenata. Anche gli andamenti delle due curve, e quindi la cinetica di reazione, è molto simile; leggermente più rapido è il processo che impiega il solfato di ferro.

Appurato che l'aggiunta del perossido di idrogeno in soluzione non è necessaria per ottenere dei risultati soddisfacenti nel processo di degradazione fotocatalitica e che invece il solfato di ferro è fondamentale a tal scopo, si analizzano gli andamenti della conversione della formaldeide ottenuti sfruttando questo catalizzatore. Dunque vengono considerati i differenti casi che fanno uso del solfato di ferro, che può essere solubilizzato da solo nella soluzione di processo, depositato sulla membrana di PAN, depositato sulla membrana insieme con il biossido di titanio P90 o solubilizzato nella soluzione in cui la membrana PAN\_TiO<sub>2</sub> P90 spray è già immersa. Il grafico seguente illustra tutti i risultati ottenuti.

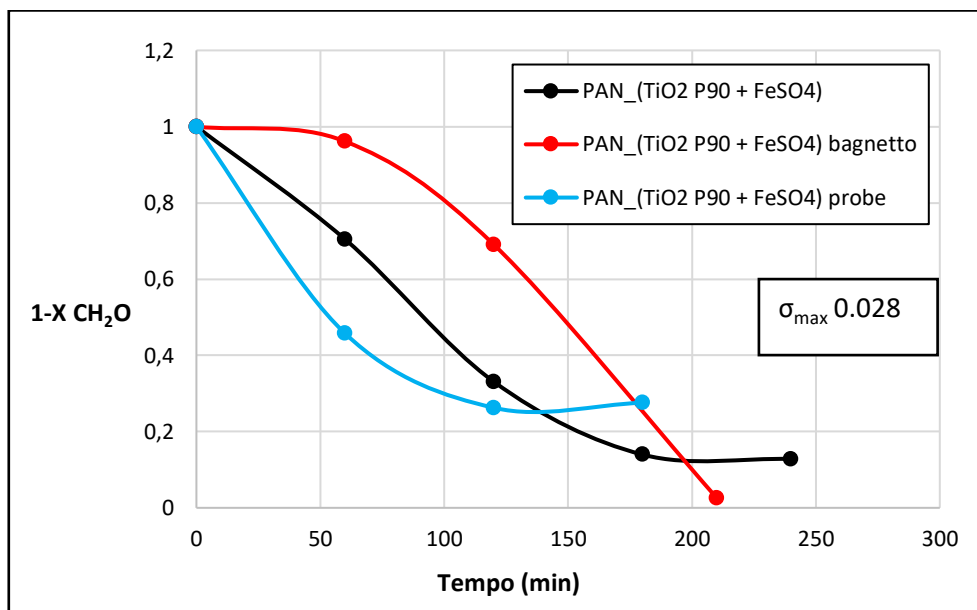


**Figura 6.34** Confronto tra gli andamenti della conversione della formaldeide ottenuti utilizzando il solfato di ferro sotto varie forme

Gli andamenti delle curve dimostrano che, a prescindere dall'utilizzo della membrana con il biossido di titanio, si ottiene una conversione maggiore se il solfato di ferro è solubilizzato nella soluzione di processo rispetto al caso in cui venga depositato sulla membrana tramite *electrospraying*. Questo avviene perché l'azione catalitica degli ioni  $\text{Fe}^{2+}$  aumenta maggiormente se essi entrano in contatto con la soluzione acquosa, contenente acqua e perossido di idrogeno, formando radicali  $\text{OH}\cdot$  responsabili della degradazione fotocatalitica della formaldeide.

Nonostante ciò, i valori di conversione raggiunti quando il solfato di ferro è depositato sulla membrana (curva gialla se è l'unico catalizzatore e curva blu se è presente anche la P90) sono buoni (rispettivamente 78% e 87%). Inoltre, per scopi industriali, è più vantaggioso avere il solfato intrappolato tra le fibre di PAN della membrana, per non dover fare un ulteriore trattamento delle *wastewater* per rimuovere il catalizzatore solubilizzato. Infine si nota che la membrana contenente entrambi i catalizzatori ha prestazioni migliori, data la combinazione dell'attività fotocatalitica sia del solfato di ferro sia del biossido di titanio. Pertanto questa tipologia di membrana è considerata la migliore fra quelle studiate per la degradazione fotocatalitica della formaldeide e perciò viene utilizzata per valutare l'efficacia del processo di Sono-Photocatalytic-Fenton.

Infine sono riportati i risultati ottenuti dalle prove che utilizzano la tecnica della sonicazione (nelle due diverse configurazioni) per incrementare l'abbattimento dell'inquinante organico nella soluzione di processo. Il confronto è riportato in Figura 6.35.



**Figura 6.35** Confronto tra gli andamenti della conversione della formaldeide ottenuti utilizzando la tecnica della sonicazione

Si nota che la tecnica che raggiunge la conversione minore è quella che utilizza il sonicatore a sonda; i motivi di tale risultato sono riportati al paragrafo §6.3.6.2 e risiedono principalmente sul fatto che la soluzione e la membrana non sono ben irradiate dalla lampada UV. Quindi è necessario trovare un'altra configurazione per il processo che utilizza questo strumento di sonicazione.

Viceversa, se viene usato il bagnetto ad ultrasuoni, è possibile ottenere una conversione del 98%, che è maggiore di quella ottenuta senza gli ultrasuoni. Come descritto nel paragrafo §2.6, le onde soniche permettono, attraverso la cavitazione di bolle in soluzione, di generare ulteriori radicali ossidrilici che sono responsabili della degradazione fotocatalitica; inoltre le particelle di titania vengono disaggregate, aumentandone l'area superficiale disponibile e i siti attivi. Infine il processo di ricombinazione elettroni-lacune viene interrotto.

L'unico svantaggio di questo processo è che sono necessarie più di tre ore prima di osservare una diminuzione notevole nella concentrazione della formaldeide. Infatti, a differenza di quanto accade con la Photocatalytic-Fenton, che fin dalla prima ora di reazione permette una buona conversione del composto organico, nel processo che sfrutta la sonicazione è

necessario aspettare che la membrana non sia più integra per ottenere un buon risultato di degradazione.

Concludendo, nonostante le tempistiche siano diverse, è dimostrato che la sinergia tra la sonolisi e la fotocatalisi permette di raggiungere una conversione quasi totale della formaldeide, se si utilizza la membrana in cui sono deposti i due catalizzatori, biossido di titanio P90 e solfato di ferro.

## 6.5 Cinetica di reazione

È possibile valutare la cinetica di alcuni processi analizzati e di conseguenza ottenere il valore della costante cinetica  $k$ . Inoltre attraverso una comparazione di tutte le costanti trovate, si può determinare qual è la membrana che permette di raggiungere la velocità di reazione più elevata. Innanzitutto, va stabilita la legge cinetica: si assume che il processo di degradazione fotocatalitica corrisponda ad una reazione del primo ordine, la cui espressione è riportata in seguito:

$$r = \frac{dc}{dt} = -kc \quad (6.4)$$

Riscrivendo l'equazione e integrando tra il tempo generico  $t$  e il tempo iniziale  $t_0$  si ottiene:

$$\int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = -k \int_0^t dt \quad (6.5)$$

Risolvendo l'integrale, il risultato è il seguente:

$$c = c_0 \cdot e^{-kt} \quad (6.6)$$

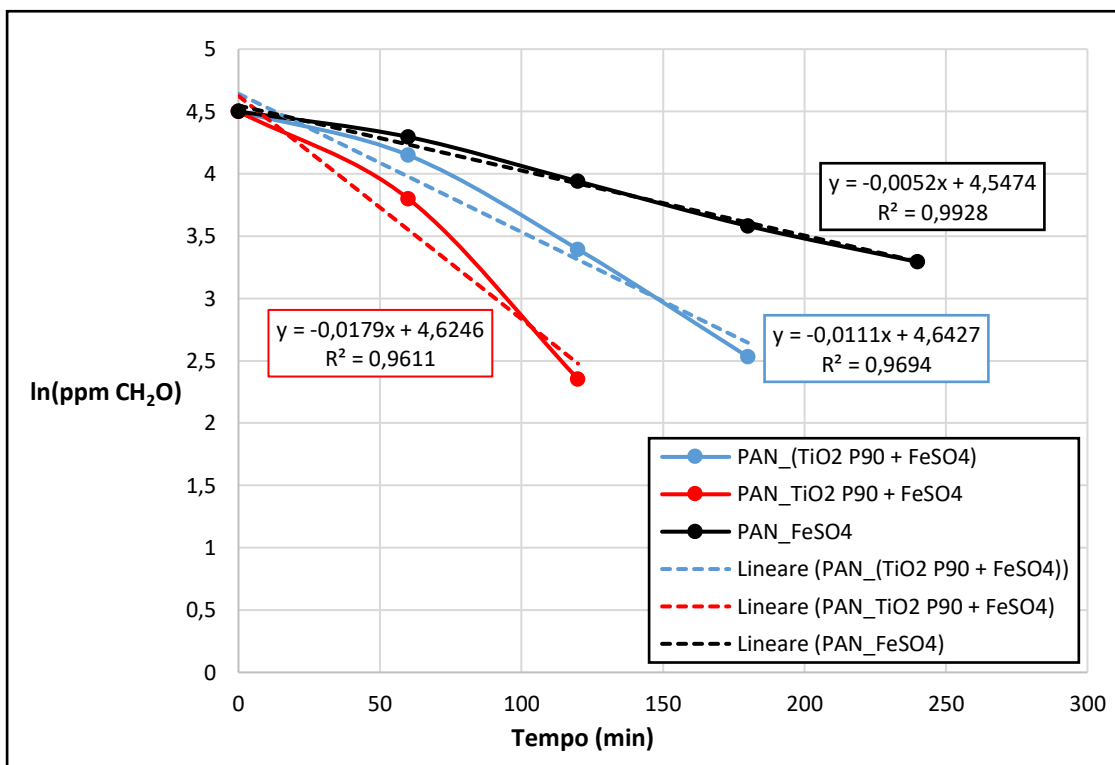
da cui si può ottenere l'espressione della costante cinetica:

$$k = \frac{\ln c_2 - \ln c_1}{t_2 - t_1} \quad (6.7)$$

Tale espressione rappresenta l'equazione di una retta, la cui incognita è il logaritmo della concentrazione  $c_2$ , essendo  $c_1$  la concentrazione iniziale che è nota, la variabile indipendente è il tempo e il coefficiente angolare è la costante cinetica. Pertanto, è possibile utilizzare i dati sperimentali, ottenuti tramite l'uso delle differenti membrane, per determinare il valore di  $k$  di ogni processo.



Come prima analisi, si confronta la cinetica dei processi che impiegano i due catalizzatori più efficienti: la titania P90 e il solfato di ferro; i risultati sono presenti in Figura 6.36.



**Figura 6.36** Confronto delle cinetiche del processo di degradazione fotocatalitica ottenute utilizzando membrane con titania P90 e solfato di ferro

È evidente che in tutti e tre i casi l'approssimazione di una reazione del primo ordine è da ritenersi soddisfacente, infatti il parametro  $R^2$  ha un valore vicino ad uno. Ogni curva è composta dai valori di concentrazione di formaldeide ottenuti prima che il processo si stabilizzi ed è per tale ragione che la curva rossa termina ad un tempo inferiore rispetto alle altre; infatti nel caso in cui si usi la membrana PAN\_TiO<sub>2</sub> P90 con l'aggiunta di solfato in soluzione, la conversione finale è raggiunta già dopo due ore di reazione.

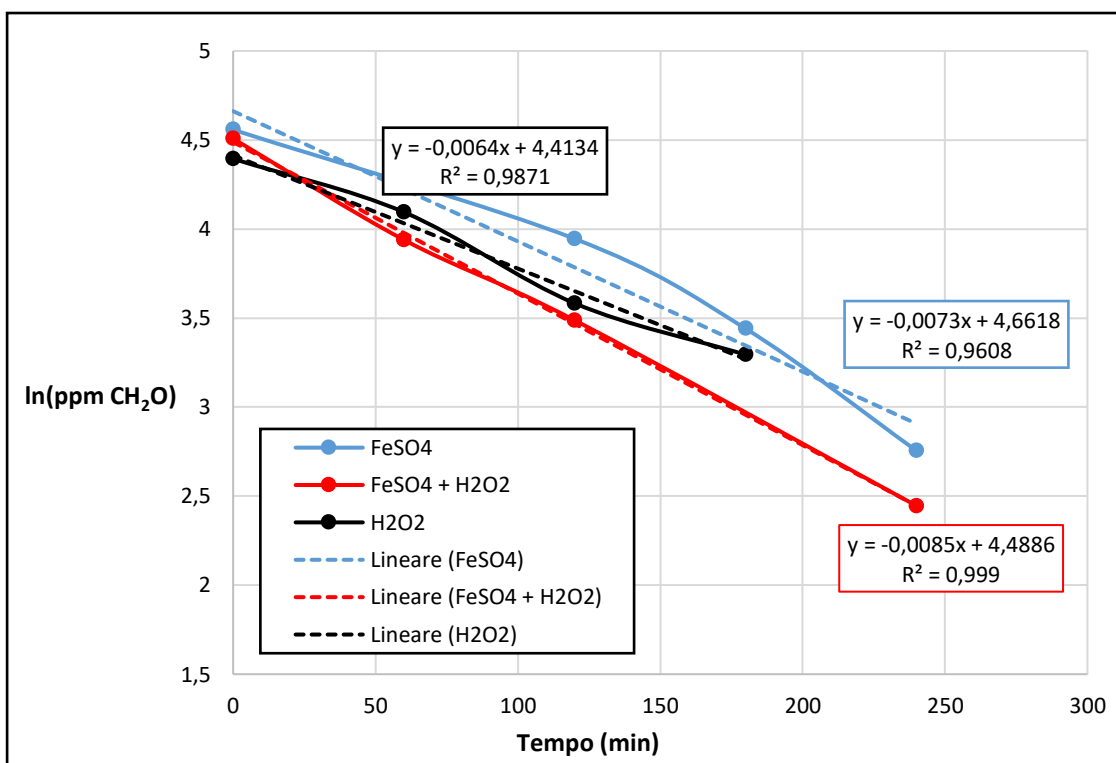
Nella tabella sottostante sono riportati i valori delle tre costanti cinetiche.

**Tabella 6.1** Costanti cinetiche del processo di degradazione fotocatalitica ottenute utilizzando membrane con titania P90 e solfato di ferro

Tipologia membrana	k (ppm/min)
PAN_ (TiO <sub>2</sub> P90 e FeSO <sub>4</sub> ) spray	0.0111
PAN_TiO <sub>2</sub> P90 spray e FeSO <sub>4</sub>	0.0179
PAN_FeSO <sub>4</sub> spray	0.0052

Come previsto dal confronto effettuato nel paragrafo §6.4, si può affermare che il processo che ha la velocità di reazione maggiore è quello che utilizza la membrana PAN\_TiO<sub>2</sub> P90 e il solfato di ferro in soluzione; infatti, oltre ad essere la prova di fotocatalisi che raggiunge il valore di conversione maggiore, possiede anche la costante cinetica più elevata. A seguire c'è il processo che sfrutta la membrana su cui sono depositati contemporaneamente entrambi i catalizzatori e infine è presente quello che impiega la membrana PAN\_FeSO<sub>4</sub>.

Tali risultati si possono confrontare con quelli ottenuti nel processo Photo-Fenton, in modo da determinare se l'impiego della titania velocizza la reazione di degradazione della formaldeide. Si analizzano i processi in cui si impiega l'acqua ossigenata, il solfato di ferro e la combinazione dei due. Nella figura seguente sono presenti le curve che esprimono l'andamento del logaritmo della concentrazione rispetto al tempo.



**Figura 6.37** Confronto delle cinetiche del processo di degradazione fotocatalitica ottenute utilizzando il processo Photo-Fenton

Anche in questo caso l'approssimazione con una reazione del primo ordine è buona; la reazione Photo-Fenton completa, caratterizzata dall'uso sia del perossido di idrogeno sia del solfato di ferro, è quella che in assoluto ha l'andamento più lineare, infatti raggiunge un

valore di  $R^2$  di 0.999. Nella tabella seguente sono raccolti i valori della costante cinetica dei tre processi.

**Tabella 6.2** Costanti cinetiche del processo di degradazione fotocatalitica ottenute utilizzando il solfato di ferro e l'acqua ossigenata

Tipologia processo	k (ppm/min)
FeSO <sub>4</sub>	0.0073
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e FeSO <sub>4</sub>	0.0085
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.0064

È evidente che tra i tre processi quello caratterizzato da una costante cinetica maggiore è quello che impiega la combinazione del solfato di ferro e l'acqua ossigenata; viceversa la reazione del processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-UV risulta la più lenta.

Raffrontando questi risultati con quelli precedentemente ottenuti, si può affermare che i processi in cui si utilizza sia la titania che il solfato di ferro risultano essere i più efficienti in termini di velocità di reazione.

Dal confronto dei dati ottenuti nei casi in cui il solfato di ferro si trovi in soluzione con quelli rilevati quando il catalizzatore è depositato sulla membrana, rispettivamente confronto tra PAN\_TiO<sub>2</sub> P90 spray e FeSO<sub>4</sub> con PAN\_ (TiO<sub>2</sub> P90 e FeSO<sub>4</sub>) spray ed inoltre FeSO<sub>4</sub> con PAN\_FeSO<sub>4</sub>, si deduce che i processi con costante cinetica più elevata sono quelli in cui il catalizzatore è disciolto in soluzione. Questo accade perché il solfato ferroso riesce ad ottenere un maggior contatto con la soluzione, permettendo così di avere una produzione di radicali ossidrilici superiore e una conseguente degradazione più efficace della formaldeide. Nonostante questo, si preferisce depositare il catalizzatore sulla membrana, soprattutto se combinato con la titania P90, per limitare il più possibile la dispersione in soluzione di composti che successivamente andrebbero rimossi.

Pertanto, il processo che combina meglio prestazione, velocità di reazione e sostenibilità è quello che impiega la membrana su cui sono depositati sia il solfato ferroso sia il biossido di titanio P90.



# Conclusioni

In questo lavoro di tesi, diverse tipologie di AOPs sono testate per la degradazione della formaldeide in soluzione acquosa. I vari processi analizzati utilizzano la radiazione ultravioletta per fornire l'energia necessaria alle reazioni di fotocatalisi; quest'ultime coinvolgono il perossido di idrogeno, il solfato di ferro, il biossido di titanio e la combinazione di tutti e tre i composti. I processi che realizzano la fotocatalisi eterogenea impiegano membrane nanostrutturate, formate da un supporto polimerico su cui viene depositato il catalizzatore. Le membrane utilizzate in questo lavoro di tesi sono ottenute con la tecnica dell'*electrospraying*; il catalizzatore è depositato sulla parete esterna delle fibre, risultando completamente attivo per la fotocatalisi.

Il processo di fotocatalisi eterogenea adopera membrane differenti; il supporto polimerico è il medesimo, cioè il PAN, ma i catalizzatori depositati su di esso sono due: il primo è il biossido di titanio, che si presenta sotto forma di particelle con diametro diverso (5, 14 e 25 nm, rispettivamente P5, P90 e P25) e con grado di cristallinità variabile, mentre il secondo è il solfato di ferro. I processi di ossidazione avanzata differiscono tra loro in base al catalizzatore impiegato e alla tecnica con cui è aggiunto il solfato di ferro; quest'ultimo infatti può essere disciolto nella soluzione di processo o può essere depositato sulla membrana insieme alla titania.

I risultati ottenuti nei differenti test sperimentali evidenziano che il processo con prestazioni migliori è quello che sfrutta contemporaneamente il processo Photo-Fenton e la fotocatalisi eterogenea; infatti i due processi analizzati singolarmente e la fotocatalisi del perossido di idrogeno non permettono di raggiungere un'ottima conversione della formaldeide. Inoltre, vi è un notevole risparmio economico se la quantità necessaria di catalizzatore è composta non solo dal biossido di titanio, ma anche dal solfato di ferro.

Per quanto concerne la scelta della tipologia di biossido di titanio più attiva nella fotocatalisi, risulta che le membrane contenenti la P5 non riescano a degradare la formaldeide, in quanto tali particelle di catalizzatore sono amorfe. L'attività fotocatalitica infatti è presente solamente nel caso in cui il materiale abbia un grado di cristallinità elevato; pertanto la titania P5 non risulta adatta allo scopo.

Dai dati ottenuti, si nota che la titania P90 ha prestazioni migliori rispetto alla P25; ciò avviene in quanto la prima, oltre ad avere un elevato grado di cristallinità, possiede un diametro delle particelle inferiore. L'area superficiale specifica risulta maggiore e pertanto si ottiene un abbattimento più efficace dell'inquinante.

Considerando la combinazione della fotocatalisi eterogenea con il processo Photo-Fenton, si evince che la conversione maggiore della formaldeide si ottiene quando il solfato di ferro viene disperso nella soluzione di processo rispetto al caso in cui sia depositato sulla membrana nanostrutturata. Ciò avviene poiché il catalizzatore, se disciolto in soluzione, ha una probabilità maggiore di entrare in contatto con l'acqua e il perossido di idrogeno presenti, generando così un maggior numero di radicali ossidrilici, responsabili della degradazione della formaldeide. Tuttavia, i valori di conversione raggiunti quando il solfato di ferro è depositato sulla membrana sono comunque buoni. Inoltre, per scopi industriali, è più vantaggioso avere il catalizzatore intrappolato tra le fibre di PAN della membrana, per evitare un ulteriore trattamento delle *wastewater* che rimuova il solfato solubilizzato.

Dalle considerazioni effettuate, si desume che, tra quelle realizzate, la membrana nanostrutturata che ha una migliore prestazione fotocatalitica è quella su cui è depositato il 53% di biossido di titanio P90 e il 47% di solfato di ferro. Allo scopo di incrementare ulteriormente la conversione della formaldeide, tale membrana è utilizzata nel processo Sono-Photocatalytic-Fenton, che sfrutta la sonicazione per produrre un maggior numero di radicali ossidrilici. A parità delle altre condizioni di processo, se si impiega un bagno ad ultrasuoni, la conversione della formaldeide aumenta dall'87% al 97%; ciò dimostra che le onde ultrasoniche migliorano l'efficacia della degradazione fotocatalitica di un composto organico.

Gli sviluppi futuri, per quanto concerne la fotocatalisi, potrebbero riguardare:

- lo studio dell'attività fotocatalitica del biossido di titanio e del solfato di ferro sotto la radiazione UV-visibile;
- il miglioramento delle condizioni del processo Sono-Photocatalytic-Fenton, in particolare per quanto riguarda il sonificatore a sonda;
- lo sviluppo di un sistema di abbattimento in continuo, con l'obiettivo di valutare la realizzazione di dispositivi nanostrutturati da impiegare a livello industriale.

# Nomenclatura

AOP = Processi di Ossidazione Avanzata

CB = banda di conduzione

CH<sub>2</sub>O = Formula chimica della formaldeide

CH<sub>3</sub>OH = Formula chimica del metanolo

CWA = Chemical Warfare Agents

d.d.p. = differenza di potenziale

g = grammi

GC-MS = Gascromatografo - spettrometro di massa

mol = moli

nm = nanometri

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

P90 = Biossido di titanio con diametro medio delle particelle pari a 15 nm

P5 = Biossido di titanio con diametro medio delle particelle pari a 5 nm, definito  
differentemente in base alle ore di riflusso a cui è sottoposto (un'ora 1h, due ore 2h,  
quattro ore 4h)

PAN = Poliacrilonitrile

PFBHA-HCl = Pentafluorobenzilidrossilammina idroclorurata

PM = Peso Molecolare

ppm = parti per milione

SC = Semiconduttore

SEM = Microscopio Elettronico a Scansione

T<sub>eb</sub> = Temperatura di ebollizione

TEM = Microscopio Elettronico per Trasmissione

TGA = Analisi Termogravimetrica

TIC = Specie chimiche Tossiche Industriali

TIM = Materiali Tossici Industriali

TiO<sub>2</sub> = Biossido di titanio

UV = Radiazione ultravioletta

VB = Banda di valenza

VOC = Composti Organici Volatili

XRD = Diffrazione dei raggi X



# Elenco delle figure

<b>Figura 1.1</b> Formula di struttura della formaldeide .....	3
<b>Figura 2.1</b> Rappresentazione schematica del processo di fotocatalisi su una particella di semiconduttore irradiata da raggi UV. A è la specie adsorbita che funge da accettore di elettroni. D è la specie adsorbita che funge da donatore di elettroni. $h\nu$ è la radiazione ultravioletta, mentre VB e CB corrispondono rispettivamente alla banda di valenza e a quella di conduzione .....	15
<b>Figura 2.2</b> Band gap dei più comuni catalizzatori semiconduttori. Sono rappresentati il livello più alto della banda di valenza e quello più basso della banda di conduzione (Carp et al., 2004) .....	16
<b>Figura 2.3</b> Schema del meccanismo di reazione del processo di degradazione fotocatalitica con $TiO_2$ e radiazione UV .....	19
<b>Figura 3.1</b> Cono di Taylor e forze agenti su di esso.....	26
<b>Figura 3.2</b> Schema del processo di produzione di nanofibre tramite electrospinning.....	27
<b>Figura 3.3</b> Confronto tra l'illusione prodotta dal processo di electrospinning (a) e il reale andamento del getto (b).....	28
<b>Figura 3.4</b> Formazione del cono di Taylor.....	35
<b>Figura 3.5</b> Processo di electrospinning (a) e dettaglio della regione di instabilità (b).....	36
<b>Figura 3.6</b> Rappresentazione del processo di electrospraying. (a) schema di processo, (b) frammentazione delle gocce, (c) foto dello spray.....	39
<b>Figura 4.1</b> Formula di struttura del PAN.....	41
<b>Figura 4.2</b> Formula di struttura di PFBHA-HCl.....	44
<b>Figura 4.3</b> Formula di struttura dello standard interno.....	44
<b>Figura 4.4</b> Tecnologie di sonicatore. (a) Bagno ad ultrasuoni; (b) sonicatore a sonda.....	45
<b>Figura 4.5</b> Apparecchiatura per il processo di electrospinning/electrospraying .....	47
<b>Figura 4.6</b> Rappresentazione schematica della struttura del SEM .....	48

<b>Figura 4.7</b> Schema di funzionamento del TEM .....	49
<b>Figura 4.8</b> Foto dello strumento TGA Q6000 .....	51
<b>Figura 4.9</b> Schema della struttura dell'apparecchiatura per la TGA.....	51
<b>Figura 4.10</b> Foto del GC-MS utilizzato nelle analisi .....	53
<b>Figura 4.11</b> Schema della struttura di un gascromatografo .....	54
<b>Figura 4.12</b> Accoppiamento GC-MS .....	56
<b>Figura 4.13</b> Analizzatore a quadrupolo.....	57
<b>Figura 5.1</b> Analisi SEM della membrana di PAN a diversi ingrandimenti.....	63
<b>Figura 5.2</b> Termogramma risultante per la membrana di PAN.....	63
<b>Figura 5.3</b> Analisi SEM della membrana di PAN_TiO <sub>2</sub> P25 spray a diversi ingrandimenti .....	65
<b>Figura 5.4</b> Analisi SEM della membrana di PAN_TiO <sub>2</sub> P25x2 spray a diversi ingrandimenti .....	66
<b>Figura 5.5</b> Analisi SEM della membrana di PAN_TiO <sub>2</sub> P90 spray a diversi ingrandimenti .....	66
<b>Figura 5.6</b> Immagini al TEM della membrana PAN_TiO <sub>2</sub> P90 spray. (a) Particolare dell'interno della membrana; (b) Particolare della titania depositata .....	67
<b>Figura 5.7</b> Termogramma risultante per la membrana di PAN_TiO <sub>2</sub> P25 spray .....	68
<b>Figura 5.8</b> Termogramma risultante per la membrana di PAN_TiO <sub>2</sub> P25x2 spray .....	69
<b>Figura 5.9</b> Termogramma risultante per la membrana di PAN_TiO <sub>2</sub> P90 spray .....	69
<b>Figura 5.10</b> Termogramma per la membrana di PAN_TiO <sub>2</sub> P90 spray dopo l'uso.....	70
<b>Figura 5.11</b> Analisi SEM della membrana di PAN_TiO <sub>2</sub> P5_4h spray a diversi ingrandimenti .....	71
<b>Figura 5.12</b> Termogramma risultante per la membrana di PAN_TiO <sub>2</sub> P5 spray. (a) P5_1h (b) P5_4h .....	72
<b>Figura 5.13</b> Termogramma risultante per la membrana di PAN_FeSO <sub>4</sub> spray.....	74

<b>Figura 5.14</b> <i>Analisi SEM della membrana di PAN_FeSO<sub>4</sub> spray a diversi ingrandimenti.</i>	75
<b>Figura 5.15</b> <i>Immagini al TEM della membrana PAN_FeSO<sub>4</sub> spray. (a) Superficie della membrana; (b) particolare del solfato depositato</i>	75
<b>Figura 5.16</b> <i>Termogramma risultante per la membrana di PAN_TiO<sub>2</sub> P90 e FeSO<sub>4</sub> spray</i>	77
<b>Figura 5.17</b> <i>Termogramma risultante per la membrana di PAN_TiO<sub>2</sub> P90 e FeSO<sub>4</sub> spray dopo l'uso</i>	78
<b>Figura 5.18</b> <i>Analisi SEM della membrana di PAN_TiO<sub>2</sub> P90 e FeSO<sub>4</sub> spray a diversi ingrandimenti</i>	78
<b>Figura 5.19</b> <i>Immagini al TEM della membrana PAN_(TiO<sub>2</sub> P90 + FeSO<sub>4</sub>) spray. (a) Foto della totalità della membrana; (b) particolare dei catalizzatori depositati</i>	79
<b>Figura 5.20</b> <i>Analisi XRD del biossido di titanio P25</i>	80
<b>Figura 5.21</b> <i>Analisi XRD del biossido di titanio P90</i>	81
<b>Figura 5.22</b> <i>Analisi XRD del biossido di titanio amorfo</i>	81
<b>Figura 5.23</b> <i>Termogramma risultante per la polvere di titania P25</i>	82
<b>Figura 5.24</b> <i>Termogramma risultante per la polvere di solfato ferroso</i>	83
<b>Figura 6.1</b> <i>Fotografia del set-up impiegato nei test di degradazione fotocatalitica</i>	86
<b>Figura 6.2</b> <i>O-2,3,4,5,6-pentafluorobenzilossima della formaldeide</i>	88
<b>Figura 6.3</b> <i>Programmata di temperatura nel GC</i>	91
<b>Figura 6.4</b> <i>Retta di calibrazione del GC-MS per l'abbattimento della formaldeide</i>	92
<b>Figura 6.5</b> <i>Andamento nel tempo della concentrazione della formaldeide senza alcuna membrana</i>	94
<b>Figura 6.6</b> <i>Andamento nel tempo della concentrazione della formaldeide con la membrana di PAN</i>	95
<b>Figura 6.7</b> <i>Andamento nel tempo della concentrazione della formaldeide con membrana di PAN_TiO<sub>2</sub> P5_1h spray</i>	96

<b>Figura 6.8</b> XRD della polvere di $\text{TiO}_2$ P5_1h sottoposta a vari trattamenti.....	97
<b>Figura 6.9</b> Andamento nel tempo della concentrazione della formaldeide con membrana di PAN_TiO <sub>2</sub> P5_4h spray.....	98
<b>Figura 6.10</b> Andamento nel tempo della concentrazione della formaldeide con membrana di PAN_TiO <sub>2</sub> P25 spray.....	99
<b>Figura 6.11</b> Andamento nel tempo della concentrazione della formaldeide con membrana di PAN_TiO <sub>2</sub> P25x2 spray.....	100
<b>Figura 6.12</b> Andamento nel tempo della concentrazione della formaldeide con membrana di PAN_TiO <sub>2</sub> P25x2 spray partendo da una soluzione acquosa di metanolo....	101
<b>Figura 6.13</b> Andamento nel tempo della concentrazione della formaldeide con membrana di PAN_TiO <sub>2</sub> P90 spray.....	103
<b>Figura 6.14</b> Andamento nel tempo della concentrazione della formaldeide con $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	105
<b>Figura 6.15</b> Andamento nel tempo della concentrazione della formaldeide con solfato di ferro e UV.....	106
<b>Figura 6.16</b> Andamento nel tempo della concentrazione della formaldeide con solfato di ferro senza UV.....	107
<b>Figura 6.17</b> Andamento nel tempo della concentrazione della formaldeide nel processo Photo-Fenton.....	108
<b>Figura 6.18</b> Andamento nel tempo della concentrazione della formaldeide con membrana di PAN_TiO <sub>2</sub> P5_1h spray e $\text{FeSO}_4$ .....	109
<b>Figura 6.19</b> Andamento nel tempo della concentrazione della formaldeide con membrana di PAN_TiO <sub>2</sub> P5_4h spray e $\text{FeSO}_4$ .....	110
<b>Figura 6.20</b> Andamento nel tempo della concentrazione della formaldeide con membrana di PAN_TiO <sub>2</sub> P25 spray e $\text{FeSO}_4$ .....	111
<b>Figura 6.21</b> Andamento nel tempo della concentrazione della formaldeide con membrana di PAN_TiO <sub>2</sub> P25 spray e metà $\text{FeSO}_4$ .....	112

- Figura 6.22** *Andamento nel tempo della concentrazione della formaldeide con membrana di PAN\_TiO<sub>2</sub> P90 spray e FeSO<sub>4</sub> .....113*
- Figura 6.23** *Andamento nel tempo della concentrazione della formaldeide con membrana di PAN\_TiO<sub>2</sub> P90 spray e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> .....114*
- Figura 6.24** *Andamento nel tempo della concentrazione della formaldeide con membrana di PAN\_FeSO<sub>4</sub> spray .....115*
- Figura 6.25** *Andamento nel tempo della concentrazione della formaldeide con membrana di PAN\_TiO<sub>2</sub> P90 e FeSO<sub>4</sub> spray .....116*
- Figura 6.26** *Fotografia del set-up impiegato nei test di degradazione fotocatalitica nel processo Sono-Photocatalytic-Fenton con bagno ad ultrasuoni .....117*
- Figura 6.27** *Andamento nel tempo della concentrazione della formaldeide con membrana di PAN\_TiO<sub>2</sub> P90 e FeSO<sub>4</sub> spray nel processo Sono-Photocatalytic-Fenton con bagno ad ultrasuoni.....118*
- Figura 6.28** *Fotografia del set-up impiegato nei test di degradazione fotocatalitica sfruttando il processo Sono-Photocatalytic-Fenton con sonicatore Probe ...120*
- Figura 6.29** *Andamento nel tempo della concentrazione della formaldeide con membrana di PAN\_TiO<sub>2</sub> P90 e FeSO<sub>4</sub> spray nel processo Sono-Photocatalytic-Fenton con sonicatore Probe .....120*
- Figura 6.30** *Confronto tra gli andamenti della conversione della formaldeide ottenuti con membrane di PAN\_TiO<sub>2</sub> amorfo .....122*
- Figura 6.31** *Confronto tra gli andamenti della conversione della formaldeide ottenuti con membrane di PAN\_TiO<sub>2</sub> cristallino senza solfato di ferro.....123*
- Figura 6.32** *Confronto tra gli andamenti della conversione della formaldeide ottenuti con membrane di PAN\_TiO<sub>2</sub> cristallino e con solfato di ferro .....124*
- Figura 6.33** *Confronto tra gli andamenti della conversione della formaldeide ottenuti utilizzando il perossido di idrogeno .....125*
- Figura 6.34** *Confronto tra gli andamenti della conversione della formaldeide ottenuti utilizzando il solfato di ferro sotto varie forme .....126*

- Figura 6.35** *Confronto tra gli andamenti della conversione della formaldeide ottenuti utilizzando la tecnica della sonicazione.....127*
- Figura 6.36** *Confronto delle cinetiche del processo di degradazione fotocatalitica ottenute utilizzando membrane con titania P90 e solfato di ferro .....129*
- Figura 6.37** *Confronto delle cinetiche del processo di degradazione fotocatalitica ottenute utilizzando processo Photo-Fenton.....130*

# Elenco delle tabelle

<b>Tabella 1.1</b> <i>Parametri di tossicità riguardanti l'esposizione alla formaldeide</i> .....	4
<b>Tabella 1.2</b> <i>Esempi di sostanze presenti nel TIM's Hazard Index List</i> .....	8
<b>Tabella 4.1</b> <i>Proprietà delle diverse tipologie di biossido di titanio</i> .....	42
<b>Tabella 5.1</b> <i>Condizioni e parametri di processo per la produzione della membrana in PAN con la tecnica di electrospinning</i> .....	62
<b>Tabella 5.2</b> <i>Condizioni e parametri di processo per la produzione della membrana in PAN_TiO<sub>2</sub> cristallina spray con la tecnica di electro spraying</i> .....	64
<b>Tabella 5.3</b> <i>Condizioni e parametri di processo per la produzione della membrana in PAN_TiO<sub>2</sub> amorfa spray con la tecnica di electro spraying</i> .....	71
<b>Tabella 5.4</b> <i>Condizioni e parametri di processo per la produzione della membrana in PAN_FeSO<sub>4</sub> spray con la tecnica di electro spraying</i> .....	73
<b>Tabella 5.5</b> <i>Condizioni e parametri di processo per la produzione della membrana in PAN_TiO<sub>2</sub> P90 e FeSO<sub>4</sub> spray con la tecnica di electro spraying</i> .....	76
<b>Tabella 6.1</b> <i>Costanti cinetiche del processo di degradazione fotocatalitica ottenute utilizzando membrane con titania P90 e solfato di ferro</i> .....	129
<b>Tabella 6.2</b> <i>Costanti cinetiche del processo di degradazione fotocatalitica ottenute utilizzando il solfato di ferro e l'acqua ossigenata</i> .....	131





# Bibliografia

- Anpo, M., Takeuchi, M. (2003). The Design and Development of Highly Reactive Titanium Oxide Photocatalysts Operating Under Visible Light Irradiation. *Journal of Catalysis*, **216**, 505–516
- Antonello, A., Brusatin, G., Guglielmi, M., Bello, V., Mattei, G., Zacco, G., Martucci, A. (2010). Nanocomposites of Titania and Hybrid Matrix With High Refractive Index, *Journal of Nanoparticle Research*, **13**, 1697-1708
- Arana, J., Nieto, J. L., Melià, J. A., Rodriguez, J., (2004). Photocatalytic Degradation Of Formaldehyde Containing Wastewaters From Veterinarian Laboratories. *Chemosphere*, **55**, 893-904
- Azzano, A. (2016). Design And Development Of Innovative Filtration Cartridge For Improving Indoor Air Quality. Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali. DII. Università degli studi di Padova
- Bennet, M. (2003). TICs TIMs and Terrorists, Today's Chemist at Work, *American Chemical Society*, 21-25
- Berni, A. (2015). Processi Di Ossidazione Avanzata Promossi Da Radiazione UV: Confronto Di Prestazioni. Tesi di Laurea in Ingegneria per l'ambiente e il territorio. Politecnico di Milano
- Buer, A., Ugbolue, S. C., Warner, S. B. (2001). Electrospinning And Properties Of Some Nanofibers. *Textile Research Journal*, **71**, 323-328
- Bufalini, J., Gay, B., Brubaker, J. (1971). Hydrogen Peroxide Formation From Formaldehyde Photooxidation And Its Presence In Urban Atmospheres. *Environmental Protection Agency*, Research Triangle Park, N.C. 27711, 816-820
- Carp, O., Huisman, C.L., Reller, A (2004). Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, **32**, 33-177

- Chuangchote, S., Takashi, S., Yoshikawa, S. (2009). Electrospinning of Poly(vinyl pyrrolidone): Effects of Solvents on Electrospinnability for the Fabrication of Poly(p-phenylene vinylene) and TiO<sub>2</sub> Nanofibers, *Journal of Applied Polymer Science*, **114**, 2777–2791
- Folli, M. (2012). Progettazione e Sviluppo di Nuove Membrane Nanostrutturate per Applicazioni Ambientali. Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica, DPCI, Università di Padova
- Guimaraes, J. R., Farah, C., Maniero, M., Fadini, P. (2012). Degradation Of Formaldehyde By Advanced Oxidation Processes. *Journal of environmental management*, **107**, 96-101
- Hashimoto, K., Irie, H., Fujishima, A. (2005). TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese Journal of Applied Physics*, **44** (12), 8269-8285
- Hinshaw, J.V. (2002), Non-linear Calibration, GC Connections, *LC-GC Europe*, **15**(7), 406–409
- Jiantao, L., Xiangxuan, L., Zeyang, Z. Kinetics and Reaction Mechanism for Formaldehyde Wastewater Using UV-Fenton Oxidation, Xi'an Research Institute of High Technology
- Kajitvichyanukul, P., Lu, M.C., Liao, C.H., Wirojanagud, W., Koottatep, T. (2006). Degradation And Detoxification Of Formaline Wastewater By Advanced Oxidation Processes, *Journal of Hazardous Materials*, **135**(1-3), 337-343
- Kajitvichyanukul, P., Lu, M., Jamroensan, A. (2008). Formaldehyde Degradation in the Presence of Methanol by Photo-Fenton Process, *Journal of Environmental management*, **86**, 545-553
- Krylova, G., Na, C. (2015). Photoinduced Crystallization and Activation of Amorphous Titanium Dioxide, *The Journal of Physical Chemistry*, **119**, 12400-12407
- Lezner, M., Grabowska, E., Zaleska, A. (2012). Preparation and Photocatalytic Activity of Iron-Modified Titanium Dioxide Photocatalyst, *Physicochem. Probl. Miner. Process*, **48**, 193-200
- Litter, M.I. (1999). Review. Heterogeneous Photocatalysis. Transition Metal Ions in Photocatalytic Systems, *Applied Catalysis B: Environmental*, **23**, 89-114

- Moussavi, G., Heidarizad, M., (2010). Biodegradation Of Mixture Of Phenol And Formaldehyde In Wastewater Using A Single-Basin MSCR Process, *Journal of biotechnology*, **150**, 240-245
- Munch, J.W., Munch, D.J., Winslow, S.D., Wendelken, S.C., Pepich, B.V. (1998). Method 556- Determination of Carbonyl Compounds In Drinking Water By Pentafluorbenzylhydroxylamine Derivatization And Capillary Gas Chromatography And Electron Capture Detection, *U. S. Environmental Protection Agency*, 1-38
- Nardin, A. (2018). Membrane Nanostrutturate Per Rilevazione E Degradazione Di Composti Dannosi. Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali. DII. Università degli studi di Padova
- Ninomiya, K., Takamatsu, H., Shimizu, N. (2013). Sonocatalytic-Fenton Reaction for Enhanced OH Radical Generation and its Application to Lignin Degradation, *Ultrasonics sonochemistry*, **20**, 1092-1097
- Orata, F. (2012). Derivatization Reactions and Reagents for Gas Chromatography Analysis, *Advanced Gas Chromatography – Progress in Agricultural, Biomedical and Industrial Applications*, **5**, 83-108
- Pinto M. (2011). Studio Dell'attività Foto Catalitica Di Membrane Ottenute Mediante Tecnologie Elettroidrodinamiche. Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica, DII, Università di Padova
- Querini, N. (2013). Membrane Nanostrutturate per la Degradazione Foto-Ossidativa di Formaldeide. Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica, DII, Università di Padova
- Raja Priya, K., Sandhya, S., Swaminathan, K., (2009). Kinetic Analysis Of Treatment Of Formaldhhyde Containing Wastewater In UAFB Reactor. *Chemical Engineering Journal*, **148**, 212-216
- 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

- Reneker, D. H., Yarin, A. L., Fong, H., Koombhongse, S. (2000) Bending Instability Of Electrically Charged Liquid Jets Of Polymer Solution In Electrospinning. *Journal of applied physics*, **87**, 4531-4547
- Sekiguchi, K., Sasaki, C., Sakamoto, K. (2011). Synergic Effect of High-Frequency Ultrasound on Photocatalytic Degradation of Aldehydes and their Intermediates using TiO<sub>2</sub> Suspension in Water, *Ultrasonic sonochemistry*, **18**, 158-163
- Shiraishi, F., Nakasako, T., Hua, Z. (2003). Formation Of Hydrogen Peroxide In Photocatalytic Reactions, *Journal Phys. Chem. A*, **107**, 11072-11081
- Spivak, A. F., Dzenis, Y. A., Reneker D. H. (2000). A Model For Steady State Jet In The Electrospinning Process. *Mechanism research communications*, **27**, 37-42
- Taghizadeh, M., Abdollahi, R. (2011). Sonolytic, Sonocatalytic and Sonophotocatalytic Degradation of Chitosan in the Presence of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles, *Ultrasonics sonochemistry*, **18**, 149-157
- 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
- Wiley, (2000). Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry (112-128).
- Yang D., Renzun Z. (2015), Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Current Pollution Report*, Springer, **1**, 167-176.
- Yang, J., Li, D., Zhang, Z., Li, Q., Wang, H. (2000). A Study Of The Photocatalytic Oxidation Of Formaldehyde On Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **137**, 197-202
- 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 Electropinning Of Ninofibers. *Journal of applied physics*, **90**, 4836-4847

- Zhou, Q., Liu, Y., Feng, Y. (2017). Degradation Kinetics of Sodium Alginate Va Sono-Fenton, Photo-Fenton and Sono-Photo-Fenton Methods in the Presence of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles, *Polymer degradation and stability*, **135**, 111-120
- Zywitzki, D, Jing, H., Tuys, H., Chan, C.K. (2017). High Surface Area, Amorphous Titania With Reactive Ti<sup>3+</sup> Through A Photo-Assisted Synthesis Method For Photocatalytic H<sub>2</sub> Generation, *Journal of Material Chemistry A*, **5**, 10957-10967