

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI
INDUSTRIALI

**Tesi di Laurea Magistrale in
Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali**

**MEMBRANE NANOSTRUTTURATE CORE-SHELL
PER APPLICAZIONI AMBIENTALI: TECNOLOGIE
PRODUTTIVE E PERFORMANCE
PIEZOCATALITICHE A CONFRONTO**

Relatore: Prof. Martina Roso

Correlatore: Ch.mo Prof. Michele Modesti

Laureando: BORELLA MARCO

ANNO ACCADEMICO 2021 – 2022

Al sole dei sabati pomeriggio del mese di maggio

Riassunto

L'obiettivo di questo lavoro di tesi consiste nell'abbattimento di composti organici in fase liquida mediante l'applicazione del processo di ossidazione avanzata (AOPs) di piezo-fotocatalisi. A questo scopo sono state prodotte e testate delle membrane costituite da nanofibre con particolare struttura "core-shell" nelle quali il *core* interno è costituito da un polimero piezoelettrico, il polivinidilenfluoruro (PVDF), rivestito da uno *shell* in biossido di titanio (TiO₂) fotocatalitico. Tale accoppiamento ha lo scopo di sfruttare il campo elettrico generato dalla deformazione delle nanofibre in PVDF per limitare quanto possibile la ricombinazione delle cariche fotoindotte nel TiO₂, evitando quindi la disattivazione del catalizzatore e migliorando l'efficienza di questi sistemi catalitici.

Per la produzione delle membrane *core-shell* sono stati studiati ed implementati due approcci produttivi diversi: il primo prevede l'applicazione del solo *electrospinning coassiale*, mentre il secondo prevede la combinazione in successione di *electrospinning standard* e *atomic layer deposition* (ALD). La caratterizzazione morfologica delle membrane prodotte mediante quest'ultimo approccio ha rivelato l'ottenimento una perfetta struttura *core-shell*, nella quale il TiO₂ ricopre omogeneamente le fibre polimeriche con uno strato dallo spessore costante. Al contrario, il coating ottenuto mediante *electrospinning coassiale* risulta altamente disomogeneo. La bassa qualità ottenuta mediante approccio coassiale è comunque compensata dalla semplicità operativa e dalla relativa economicità del processo, che lo rendono vantaggioso rispetto all'*atomic layer deposition*, energivoro ed estremamente costoso.

L'attività fotocatalitica delle membrane è stata testata in un sistema di reazione di tipo batch in presenza di radiazione ultravioletta e portate d'aria di 1 e 2 NL/min per una durata di 2 ore, durante le quali sono stati raccolti vari campioni e analizzata la loro concentrazione.

Dai risultati emerge che l'aumento della portata d'aria non ha effetti positivi sulla risposta piezo-fotocatalitica delle membrane. L'attività piezoelettrica delle membrane è però confermata dalla maggior efficienza piezo-fotocatalitica, seppur limitata, dei substrati caratterizzati da una maggiore quantità percentuale di PVDF cristallino e stessa quantità di TiO₂ foto-attivo. Le membrane ottenute mediante i due diversi approcci produttivi presentano attività catalitica simile. A prescindere dalla qualità morfologica della struttura *core-shell* ottenuta, l'attività delle membrane è strettamente correlata alla loro superficie specifica ed aumenta al diminuire dello spessore dello *shell* in TiO₂.

Indice

Introduzione	1
Capitolo 1 - Processi di ossidazione avanzata	3
1.1 Generalità sui processi di ossidazione avanzata	3
1.2 Ossidazione fotocatalitica su ossidi di metallo	4
1.3 Fotocatalisi eterogenea su TiO ₂	5
1.3.1 Fotocatalisi eterogenea su TiO ₂ supportato	7
1.4 Degradazione del fenolo su TiO ₂	8
1.5 Generalità sulla piezoelettricità	10
1.5.1 Materiali piezoelettrici: il caso del Polivinidilenfluoruro	13
1.6 Piezo-fotocatalisi eterogenea	15
Capitolo 2 - Nanofibre core-shell, Electrospinning e Atomic Layer deposition	17
2.1 Generalità sulle nanofibre.....	17
2.1.1 Nanofibre <i>core-shell</i>	18
2.1.2 Nanofibre <i>core-shell</i> PVDF@TiO ₂	19
2.2 Electrospinning	20
2.2.1 Generalità e setup di processo	20
2.2.2 Meccanismo di formazione delle nanofibre	21
2.2.3 Condizioni di processo	23
2.2.4 Parametri della soluzione	24
2.3 Elettrofilatura coassiale	25
2.4 Atomic Layer Deposition	27
2.4.1 Generalità e setup di processo.....	27
2.4.2 Meccanismo di formazione del layer atomico	28
2.4.3 Deposizione dell'ossido di titanio	29
2.4.3.1 L'Ossido di titanio.....	29
2.4.3.2 Meccanismo di deposizione dell'ossido di titanio	30
2.4.4 Parametri di processo	33
2.4.5 Limiti e benefici	34
Capitolo 3 - Materiali e metodi	37
3.1 Materiali.....	37
3.1.1 Polimeri	37
3.1.2 Solventi	38

3.1.3	Catalizzatori e reagenti per catalizzatori	38
3.1.4	Reagenti per R.O.S.....	39
3.1.5	Soluzione per i test di degradazione fotocatalitica.....	40
3.2	Strumenti	41
3.2.1	Apparecchiatura per elettrofilatura ed elettrofilatura coassiale.....	41
3.2.2	Apparecchiatura per Atomic layer deposition.....	42
3.2.3	Microscopio elettronico a scansione (SEM)	43
3.2.4	Microscopio elettronico a trasmissione (TEM).....	44
3.2.5	Analisi Termogravimetrica (TGA).....	45
3.2.6	Diffrazione a raggi X (XRD)	47
3.2.7	Reattore a microonde	48
3.2.8	Gascromatografia liquida ad alte prestazioni (HPLC)	49
3.2.9	Calorimetria a scansione differenziale (DSC).....	49
Capitolo 4 - Preparazione e caratterizzazione delle membrane		51
4.1	Tipologia e caratterizzazione delle membrane ottenute con elettrofilatura coassiale	51
4.1.1	Membrana PVDF@22%TiO ₂	51
4.2	Tipologia e caratterizzazione delle membrane ottenute con elettrofilatura e Atomic Layer Deposition.....	54
4.2.1	Membrana in solo PVDF	55
4.2.2	Membrana PVDF@14%TiO ₂	57
4.2.3	Membrana PVDF@36%TiO ₂	61
4.2.4	Membrana PVDF@62%TiO ₂	64
4.3	Trattamento termico delle membrane ottenute tramite elettrofilatura e ALD.....	67
4.3.1	Determinazione della quantità di fase cristallina foto-attiva del TiO ₂	68
4.3.2	Determinazione della percentuale di fase cristallina nel PVDF.....	69
Capitolo 5 - Degradazione Piezo – fotocatalitica del fenolo		73
5.1	Analisi dei test di degradazione fotocatalitica	73
5.1.1	Set-up del processo	73
5.1.2	Analisi all'HPLC.....	75
5.1.3	Elaborazione dei dati sperimentali	77
5.2	Risultati dei test di degradazione mediante piezo-fotocatalisi	77
5.2.1	Risultati dei test preliminari	78
5.2.1.1	Risultato del test con solo UV	78
5.2.1.2	Risultati dei test con solo portata d'aria a 2 NL/min.....	79
5.2.1.3	Risultati dei test con UV a 1 NL/min e 2 NL/min.....	79

5.2.1.4 Risultati dei test con portata d'aria a 2 NL/min, UV e membrana solo PVDF	81
5.2.2 Risultati dei test sulle membrane PVDF@TiO ₂ ottenute con elettrofilatura coassiale	81
5.2.2.1 Risultati del test con UV e membrana PVDF@22%TiO ₂ a 1NL/min	82
5.2.2.2 Risultati del test con UV e membrana PVDF@22%TiO ₂ a 2 NL/min	83
5.2.3 Risultati dei test con UV, aria e membrane PVDF@TiO ₂ ottenute con elettrofilatura e atomic layer deposition	84
5.2.3.1 Risultati del test con UV e membrana PVDF@14%TiO ₂ a 2 NL/min	84
5.2.3.2 Risultati del test con UV e membrana PVDF@36%TiO ₂ a 2 NL/min	85
5.2.3.3 Risultati del test con UV e membrana PVDF@62%TiO ₂ a 2 NL/min	85
5.2.4 Risultati dei test sulle membrane PVDF@TiO ₂ ottenute con elettrofilatura e atomic layer deposition trattate termicamente	86
5.2.4.1 Risultati del test con UV e membrana PVDF@14%TiO ₂ a 2 NL/min trattata a 160°C	86
5.2.4.2 Risultati del test con UV e membrana PVDF@14%TiO ₂ a 1 NL/min trattata a 140°C	87
5.2.4.3 Risultati del test con UV e membrana PVDF@14%TiO ₂ a 2 NL/min trattata a 160°C	88
5.2.4.4 Risultati del test con UV e membrana PVDF@36%TiO ₂ a 1 NL/min trattata a 140°C	89
5.2.4.5 Risultati del test con UV e membrana PVDF@36%TiO ₂ a 2 NL/min trattata a 140°C	89
5.2.4.6 Risultati del test con UV e membrana PVDF@62%TiO ₂ a 1 NL/min trattata a 140°C	90
5.2.4.7 Risultati del test con UV e membrana PVDF@62%TiO ₂ a 2 NL/min trattata a 140°C	91
5.3 Confronto dei risultati ottenuti	91
5.4 Cinetiche di reazione	98
5.5 Determinazione delle specie reattive dell'ossigeno (R.O.S.)	101
Conclusioni	105
Nomenclatura	107
Riferimenti bibliografici	109

Introduzione

I dati del programma europeo di osservazione della Terra Copernicus, gestito dalla Commissione Europea e dall'Agenzia Spaziale Europea (Esa) indicano la siccità in Europa dell'estate del 2022 come la peggiore degli ultimi 500 anni. Il contesto di siccità e scarsità di fonti di approvvigionamento idrico, unito alla minaccia dell'ambiente naturale dovuta all'accumulo di contaminanti vari nell'aria, nel suolo e nell'acqua, hanno reso la bonifica delle contaminazioni ambientali un'urgenza di primo ordine. Ancora più particolare attenzione viene posta sul trattamento delle acque: tra le principali cause vi sono gli scarichi delle attività industriali e agricole e delle consuete attività umane.

Tra i metodi di bonifica impiegati, i processi di ossidazione avanzata (AOP) sono una classe di tecniche basate sulla generazione in situ di specie radicaliche altamente reattive e ossidanti che possono attaccare e degradare la maggior parte degli inquinanti organici. Gli AOP sostenuti dalla radiazione luminosa risultano essere i più popolari per il trattamento delle acque reflue. La rimozione di contaminanti organici mediante fotocatalizzatori a base di semiconduttori è stata ampiamente studiata. Tuttavia, la bassa mobilità dei portatori di carica e la rapida ricombinazione delle coppie elettrone-lacuna sono tra i problemi più comuni che limitano la fotocatalisi basata su semiconduttori. Sebbene sia stato studiato un gran numero di sistemi alternativi, la separazione delle coppie elettrone-lacuna è ancora un fattore fortemente limitante per questo tipo di processi.

Un possibile miglioramento a questo problema potrebbe essere offerto dalla combinazione dei semiconduttori con alcuni materiali piezoelettrici. I materiali piezoelettrici, se deformati meccanicamente, sono in grado di generare una differenza di potenziale in grado di limitare la ricombinazione delle coppie elettrone-lacuna fotoindotte nel semiconduttore.

Per sfruttare questi concetti, in questo lavoro di tesi si è cercato di realizzare delle membrane fotocatalitiche aventi una particolare struttura denominata "*core-shell*", le cui nanofibre sono costituite da un *core* in PVDF, polimero piezoelettrico, e un guscio esterno o *shell* in biossido di titanio. Per ottenere questo tipo di struttura sono state studiate e implementate due tecnologie produttive diverse, le quali impiegano i processi di *electrospinning* e *atomic layer deposition*. L'obiettivo è quello di confrontare l'attività fotocatalitica delle membrane ottenute mediante i due diversi processi produttivi al fine di valutare su quale dei due risulti conveniente investire il lavoro di ricerca futuro.

Il presente lavoro di tesi è stato suddiviso in cinque capitoli, di seguito brevemente descritti:

- *Capitolo 1*: descrizione dei processi di ossidazione avanzata, dei materiali piezoelettrici e delle modalità con cui questi due concetti possono essere combinati sinergicamente rispetto alla degradazione fotocatalitica degli inquinanti.
- *Capitolo 2*: descrizione delle nanofibre di tipo *core-shell* e dei processi di produzione idonei alla loro realizzazione.
- *Capitolo 3*: presentazione dei materiali impiegati per svolgere i test sperimentali e delle tecniche di analisi utilizzate per caratterizzare le membrane e valutare i test svolti
- *Capitolo 4*: descrizione della fase preparativa delle membrane e caratterizzazione delle diverse tipologie di membrane ottenute.
- *Capitolo 5*: descrizione della modalità di svolgimento dei test di degradazione e analisi dei risultati ottenuti.

Capitolo 1

Processi di ossidazione avanzata

In questo primo capitolo vengono introdotti i processi di ossidazione avanzata o AOPs, processi chimici di ossidazione sui quali si basa la degradazione di contaminanti potenzialmente tossici in fase liquida. Tali reazioni di ossidazione vengono condotte mediante l'ausilio di un catalizzatore, il quale esplica la sua azione quando irradiato da un'opportuna radiazione luminosa: si può parlare quindi di degradazione fotocatalitica. Si pongono poi le basi teoriche del fenomeno della piezoelettricità posseduto da alcuni materiali e si chiarisce come questa proprietà può essere combinata con i fotocatalizzatori per ottenere dei sistemi di abbattimento piezo-fotocatalitici.

1.1 Generalità sui processi di ossidazione avanzata

I processi di ossidazione avanzata o AOPs (Advanced Oxidation Processes) sono processi di ossidazione chimica che si basano sulla produzione in situ di specie radicaliche le quali, svolgendo il ruolo di agenti ossidanti, portano alla degradazione di eventuali composti inquinanti organici ed inorganici e alla conseguente purificazione e mineralizzazione delle acque trattate. Si tratta di processi vantaggiosi da un punto di vista ambientale ed economico, in quanto possono essere operati a temperatura ambiente e pressione atmosferica. La prima fase del meccanismo di degradazione risiede nella formazione in situ delle specie radicaliche. La loro reattività è data dalla presenza di un elettrone spaiato nell'orbitale più esterno della molecola, la quale tende, in una seconda fase, a reagire con un composto elettrondonatore e a ristabilire una configurazione elettronica più stabile. Il composto elettrondonatore è rappresentato dal contaminante organico, che una volta attaccato dal radicale viene ossidato, trasformato in composti semplici e relativamente innocui e quindi degradato. La chimica che descrive il processo di ossidazione è complessa, in quanto esiste una moltitudine di radicali ai quali sono associati altrettanti meccanismi di reazione differenti. Generalmente il radicale ossidrilico $\cdot\text{OH}$ risulta essere la specie più performante impiegata in questi processi, in quanto possiede un potere ossidante molto elevato e presenta una bassa selettività verso gli inquinanti. Tale radicale, reagendo con contaminanti organici, genera radicali $\text{R}\cdot\text{OH}$, i quali in presenza di ossigeno danno vita a radicali $\text{ROO}\cdot$ e successivamente ad altri prodotti estremamente reattivi come il perossido di idrogeno. Nel caso del trattamento delle acque tale catena di reazioni

termina con l'abbattimento dell'inquinante e la conseguente formazione di anidride carbonica e acqua. Il radicale o i radicali responsabili dell'ossidazione sono fortemente legati anche alla sostanza da abbattere con la quale interagiscono. Noto l'inquinante, è possibile determinare sperimentalmente le specie attive responsabili della sua degradazione, le quali vengono definite anche *Reactive Oxides Species (ROS)*. Esistono diversi processi di ossidazione avanzata, i quali vengono classificati in base alla diversa modalità con la quale vengono prodotti i *ROS*. Si parla quindi di AOP per ozonizzazione, ozonizzazione accoppiata con H_2O_2 e/o radiazione ultravioletta, reazioni Fenton e simili, fotocatalisi attivata da semiconduttori come biossido di titanio o ossido di zinco, sonolisi, ossidazione elettrochimica e varie loro combinazioni.

1.2 Ossidazione fotocatalitica su ossidi di metallo

Come già anticipato, i processi di ossidazione avanzata si basano sulla generazione di specie reattive dell'ossigeno. A tal proposito, la fotocatalisi è una categoria di AOP caratterizzata da un meccanismo di reazione - degradazione radicalico nel quale le specie attive vengono generate grazie all'interazione tra l'energia trasportata da una fonte luminosa ed un catalizzatore. L'impiego di un fotocatalizzatore permette di diminuire l'energia di attivazione della reazione di ossidazione di un dato inquinante, reazione che procederebbe piuttosto lentamente in assenza di sostanze catalitiche attive. Come catalizzatori vengono usualmente utilizzati dei semiconduttori come gli ossidi di metalli. L'impiego, ad esempio, di biossido di titanio e ossido di zinco è dovuto alla loro particolare configurazione elettronica, alle loro capacità di assorbimento della radiazione luminosa e di trasporto di carica. Un semiconduttore è caratterizzato da una struttura elettronica a bande di energia: la banda più alta occupata da elettroni viene detta banda di valenza (*VB*), mentre la banda più bassa e libera viene definita banda di conduzione (*CB*). Le due bande sono idealmente separate da un'energia di *band gap*, la quale rappresenta infatti la differenza di energia tra la banda di valenza e quella di conduzione. Quando la superficie di un semiconduttore viene irradiata da una fonte luminosa che trasporta fotoni aventi energia uguale o maggiore dell'energia di *band gap* di un semiconduttore, gli elettroni passano dalla banda di valenza a quella di conduzione. Tale trasferimento determina la formazione di una lacuna positiva h^+ nella banda di valenza e alla presenza di un elettrone e^- nella banda di conduzione. A questo punto la lacuna, interagendo il semiconduttore con le specie presenti in fase acquosa e adsorbite sulla sua superficie, porta alla formazione dei *ROS*, mentre l'elettrone è responsabile della riduzione dell'ossigeno assorbito sempre dal semiconduttore stesso. In tali condizioni il semiconduttore è quindi in grado di promuovere reazioni di ossidazione e riduzione. Può accadere però che l'elettrone presente nella banda di conduzione e^- si ricombini con la lacuna h^+ formatasi nella banda di conduzione

dissipando l'energia assorbita precedentemente dal fotone in calore e ripristinando la situazione di partenza. Tale meccanismo viene rappresentato schematicamente nella Figura 1.1, la quale si riferisce ad una particella di semiconduttore.

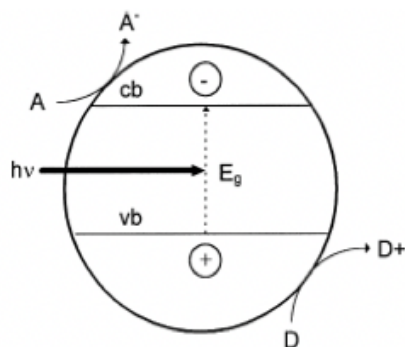


Figura 1.1 Rappresentazione della fotocatalisi eterogenea per una generica particella di semiconduttore esposta ad una radiazione con energia $h\nu$. Cb rappresenta la barra di conduzione, vb la barra di valenza mentre E_g è l'energia di band gap. A e D sono rispettivamente la specie ridotta e ossidata.

Tale meccanismo verrà successivamente approfondito per il caso dell'ossido di titanio, semiconduttore scelto e impiegato durante questo lavoro sperimentale.

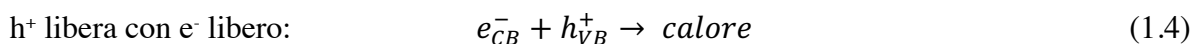
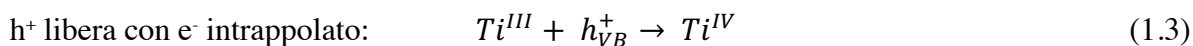
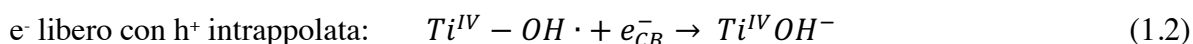
1.3 Fotocatalisi eterogenea su TiO_2

Si riporta ora in dettaglio il meccanismo di reazione (R. Vinu, Giridhar Madras, 2010) che porta alla degradazione dei composti organici in fase acquosa a seguito dell'impiego di biossido di titanio come ossido di metallo fotocatalitico. Come già anticipato, il primo step del meccanismo prevede l'assorbimento della radiazione luminosa da parte del biossido di titanio. Se l'energia trasportata dal fotone è maggiore o uguale al band gap del catalizzatore, pari a 3.2 eV per il TiO_2 , un elettrone passa dalla banda di valenza a quella di conduzione. Tale passaggio determina la formazione di una cavità nella banda di valenza.

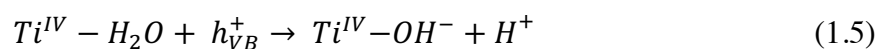


Seguono gli intrappolamenti delle lacune generate nella banda di valenza e degli elettroni promossi alla banda di conduzione con i gruppi ossidrilici presenti sulla superficie del catalizzatore. Gli elettroni possono anche essere intrappolati in profondità nella banda di conduzione. Al contempo può avvenire la ricombinazione tra la lacuna e l'elettrone, sia sulla

superficie del catalizzatore, sia nel mezzo di reazione. Tali fenomeni limitano fortemente l'efficienza della reazione di degradazione.



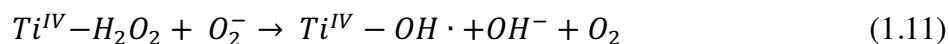
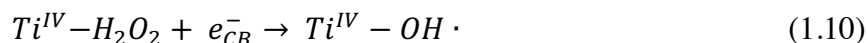
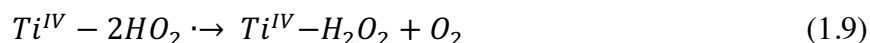
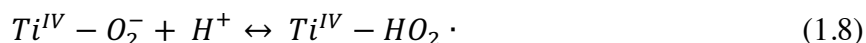
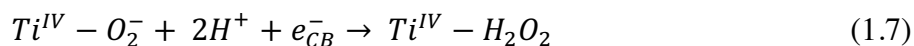
Segue la generazione del ROS: la reazione tra le lacune elettroniche e l'acqua porta alla generazione dei radicali ossidrili $OH \cdot$:



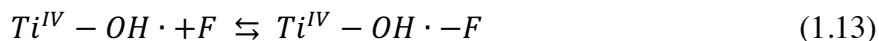
L'ossigeno presente nella fase liquida reagisce con gli elettroni a formare il radicale superossido $O_2^- \cdot$:



Il radicale $O_2^- \cdot$ è a sua coinvolto in una serie di reazioni che portano alla generazione di un'altra specie radicalica attiva quale il radicale idroperossido $HO_2 \cdot$. Tale specie attiva contribuisce all'ulteriore generazione di radicali idrossile:

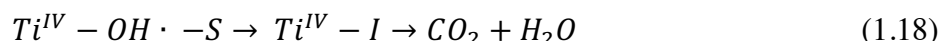
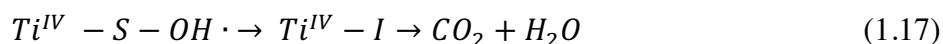
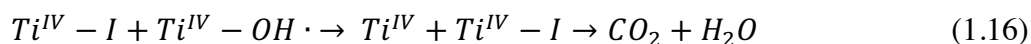
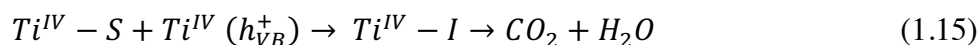


Il reagente da degradare, che può essere un composto organico riducente (indicato con F) o uno ione metallico ossidante (indicato con M), viene adsorbito sulla superficie del catalizzatore:

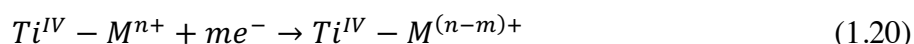


L'ultimo passaggio consiste nella foto-ossidazione, la quale può avvenire per attacco diretto di h^+ o tramite attacco di $OH \cdot$. L'ossidazione porta alla formazione di alcuni composti intermedi,

i quali vanno a decomporsi in CO_2 e H_2O dopo essere stati deadsorbiti dalla superficie del catalizzatore.



Gli ioni metallici, se presenti, vengono ridotti dagli elettroni presenti sulla superficie del catalizzatore.



Segue uno schema riassuntivo e semplificato del meccanismo di reazione riportato in Figura 1.2.

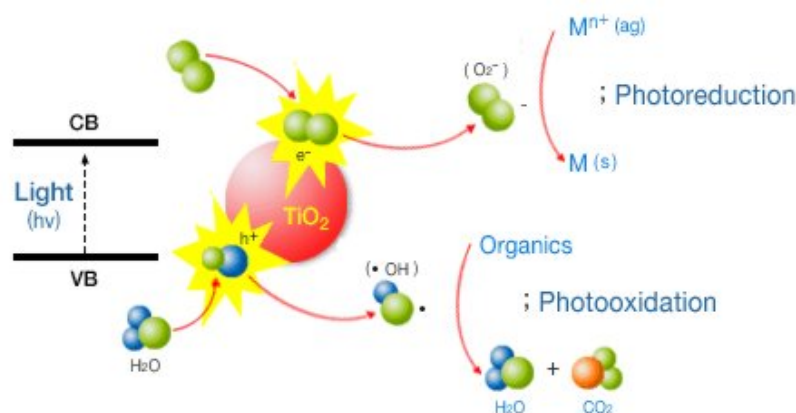


Figura 1.2 Rappresentazione schematica del meccanismo di fotocatalisi su una particella di biossido di titanio TiO_2

1.3.1 Fotocatalisi eterogenea su TiO_2 supportato

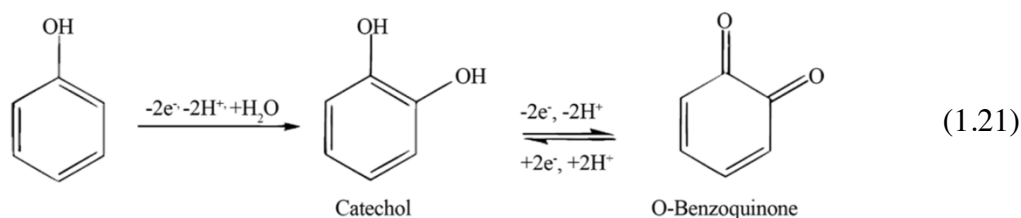
Il semiconduttore responsabile della decomposizione dei contaminanti organici in fase acquosa può essere impiegato con due modalità differenti, ossia disciolto direttamente in soluzione acquosa a costituire una tipica configurazione *slurry* oppure supportato per adesione e immobilizzazione su un substrato inerte. Come già anticipato il fotocatalizzatore maggiormente

impiegato nell'ambito della ricerca sui trattamenti delle acque è il biossido di titanio. Il TiO_2 in forma di polvere, utilizzato quindi mediante una configurazione *slurry*, presenta un elevato tasso di produzione volumetrica di ROS (Reactive Oxygen Species). Nonostante ciò, l'utilizzo a grande scala di TiO_2 in polvere è stato fortemente limitato a causa della necessità di separare quest'ultimo dalla soluzione in fase post-trattamento depurativo. Tale step di separazione risulta fondamentale per evitare la perdita di particelle di catalizzatore e la conseguente introduzione di un nuovo inquinante nelle acque trattate. Questa fase di separazione rappresenta poi un processo energivoro e quindi economicamente rilevante. Questo problema può essere risolto immobilizzando il TiO_2 su un supporto inerte, come vetro, ceramica e materiali plastici. Tale configurazione presenta però diversi aspetti negativi: infatti quando il catalizzatore è fissato su un substrato inerte viene ridotto il numero di siti attivi del catalizzatore determinando limitazioni al trasferimento di massa degli inquinanti sulla superficie dello stesso. L'immobilizzazione del TiO_2 non consente poi alla radiazione ultravioletta di raggiungere ogni singolo sito superficiale per la fotoattivazione. Al fine di risolvere questo problema si è rivolta crescente attenzione alla sintesi di nano o microstrutture di TiO_2 con particolari morfologie e proprietà, come sfere, nanofibre, fibre e tubi. Queste soluzioni risultano essere le più convenienti dal punto di vista pratico e sono oggetto del lavoro sperimentale di questa tesi.

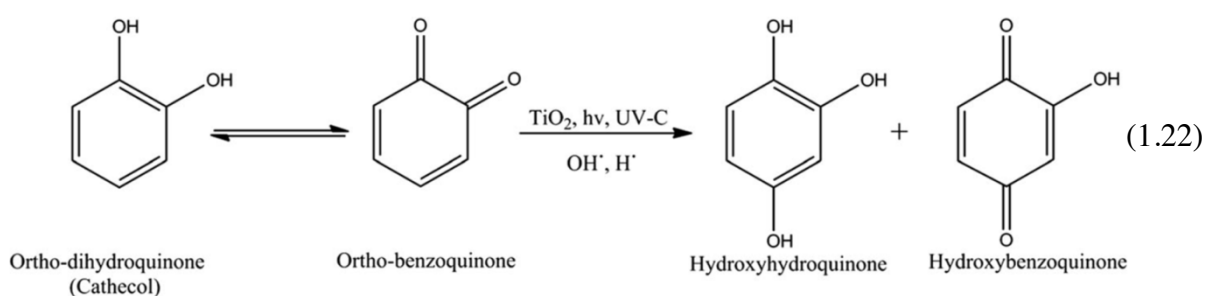
1.4 Degradazione del fenolo su TiO_2

L'inquinante considerato in questo lavoro di ricerca è il fenolo, si ritiene utile riportare il meccanismo di degradazione di tale molecola organica a seguito dell'interazione con biossido di titanio foto-attivato per radiazione ultravioletta in fase acquosa. Seppur l'efficacia della degradazione fotocatalitica del fenolo sia largamente studiata, vi è ancora insufficiente chiarezza riguardo al meccanismo della reazione. Si riporta quindi il meccanismo proposto da Trinh Trung Tri Dang, S. T. T. Lee, D. Channei, et Al nel 2016. La fotodegradazione del fenolo può essere descritta in due fasi: la prima comprende la degradazione della molecola in prodotti intermedi, mentre la seconda consiste nella mineralizzazione di tali intermedi a formare anidride carbonica e acqua. Si ricordi, come già precedentemente descritto, il ruolo fondamentale che il radicale ossidrilico svolge in tale meccanismo di reazione.

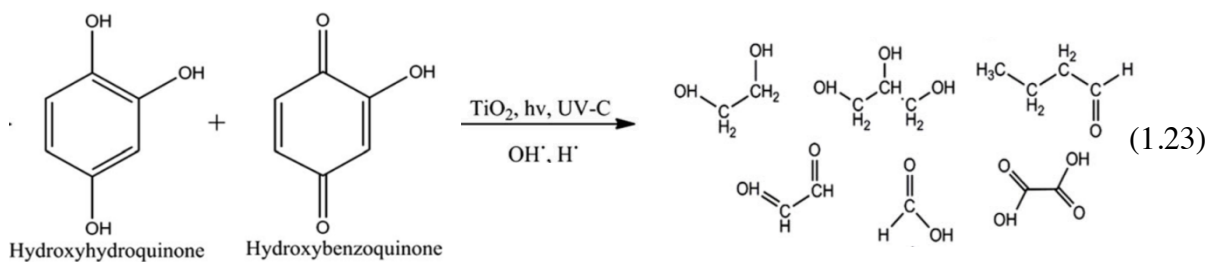
Il primo passaggio riguarda l'idrossilazione del fenolo in soluzione acquosa, la quale porta alla formazione dei due intermedi catecolo e o-benzochinone. Queste due specie tendono ad essere instabili: si trasformano facilmente l'una nell'altra cedendo e ricevendo elettroni seguendo un processo chiamato chemiluminescenza elettro generata (ECL).



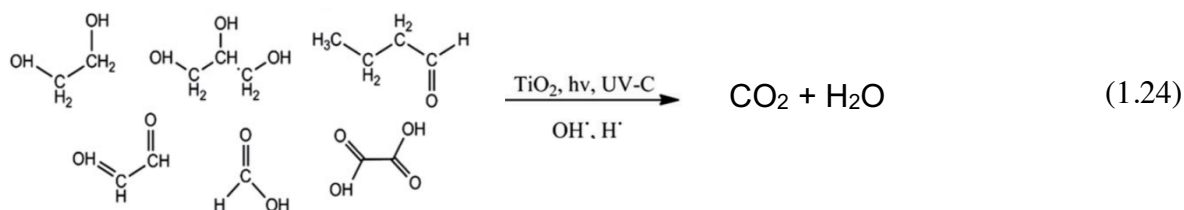
Nonostante la stabilità dell'anello aromatico, i suoi legami vengono indeboliti dall'attacco del radicale idrossile, che porta all'aggiunta di un gruppo OH a catecolo e benzochinone e alla conseguente formazione di altri due intermedi quali l'idrossididrochinone e idrossilbenzochinone:



Il successivo attacco di questi intermedi da parte del gruppo oh porta all'apertura dell'anello aromatico e alla formazione di una serie di composti organici a catena corta, quali il glicerolo, l'acido formico, glicole etilenico, acido ossalico e butanolo:



L'ultimo passaggio prevede la mineralizzazione di tali composti a formare i due prodotti finali, quali acqua e anidride carbonica:



1.5 Generalità sulla piezoelettricità

l'etimologia della parola “*piezo*” (dal Greco “premere, comprimere”) rivela la proprietà di alcuni materiali di generare una differenza di potenziale se soggetti a sforzo meccanico imposto, definito come *effetto piezoelettrico diretto (e.p.d.)* e, viceversa, di manifestare una deformazione elastica e reversibile se soggetti ad una differenza di potenziale applicata, definito come *effetto piezoelettrico inverso (e.p.i.)*. Dal punto di vista energetico i materiali piezoelettrici sono quindi in grado di convertire l'energia meccanica in energia elettrica e viceversa come rappresentato schematicamente nella Figura 1.3, nella quale vengono rappresentati l'effetto piezoelettrico diretto (a), e effetto piezoelettrico inverso (b).

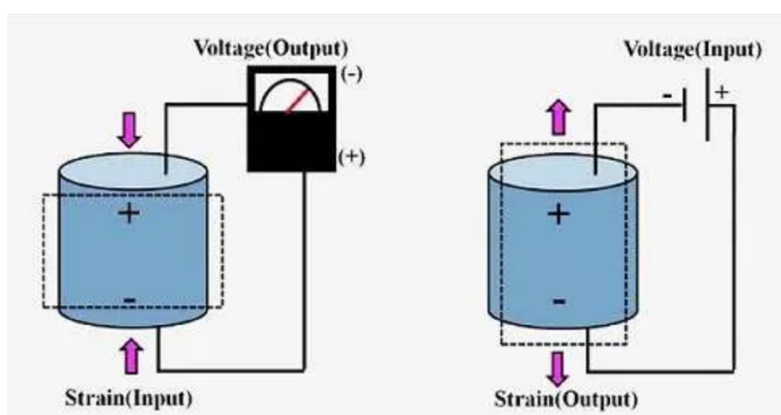


Figura 1.3 Rappresentazione schematica di effetto piezoelettrico diretto (a) ed effetto piezoelettrico inverso (b)

Affinché un materiale esibisca comportamento piezoelettrico devono essere soddisfatte due condizioni. In primis il materiale deve avere proprietà dielettriche, ossia essere un isolante ed avere una conducibilità elettrica nulla. Altra condizione necessaria deve essere l'assenza di un centro di simmetria nella struttura cristallina del materiale considerato. Il centro di simmetria di un cristallo è quel punto spaziale tale che, per ogni particella del cristallo, esiste una particella diametralmente opposta alla prima rispetto al centro di simmetria e ad uguale distanza dal centro stesso. Tale concetto è analogo per la struttura molecolare: una molecola può definirsi centro simmetrica o non-centro simmetrica in base alla presenza o meno di un centro di simmetria. Nel caso del polivinidilenfluoruro, polimero impiegato in questo lavoro sperimentale, le distribuzioni atomiche e molecolari sono tali da ottenere una particolare fase cristallina, detta fase β , grazie alla quale il polimero possiede proprietà piezoelettriche. Ogni concetto riguardante la struttura e le proprietà di tale materiale verrà ripreso in seguito. L'assenza di simmetria molecolare genera nel materiale una polarizzazione elettrica. Applicando il seguente modello semplificato è possibile spiegare come avvengono i fenomeni della piezoelettricità diretta e inversa in un materiale che presenta tali caratteristiche. Analizzando la Figura 1.4, è possibile notare come le cariche negative indicate in rosa e le cariche positive indicate in blu

siano uniformemente distribuite attorno al baricentro, indicato con un pallino grigio. Se, come indicato in figura, il materiale viene sottoposto ad uno sforzo di compressione verticale, questo si deforma elasticamente. Tale deformazione determina uno spostamento delle cariche: sempre come da esempio, vi sarà un accumulo di cariche positive nella parte superiore della struttura cristallina e un accumulo di cariche negative su quella inferiore.

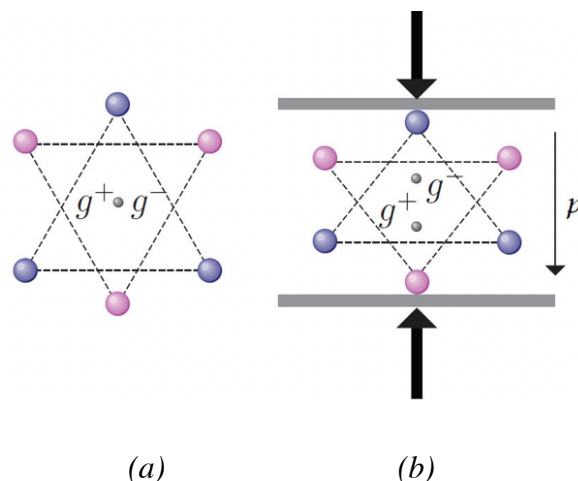


Figura 1.4 Materiale piezoelettrico non deformato e neutro (a); materiale deformato per il quale si è formato un momento di dipolo \vec{P} (b). Cariche negative indicate in rosa e cariche positive indicate in blu

Questa configurazione elettronica porta alla formazione di un momento di dipolo \vec{P} . Il materiale piezoelettrico si comporta quindi come un condensatore al quale è stata applicata una differenza di potenziale (ddp), e collegando due facce opposte ad un circuito esterno si genererà quindi una corrente detta piezoelettrica. Tale circolazione di corrente cesserà nel momento in cui verrà raggiunto l'equilibrio tra le cariche interne al materiale deformato. Una volta cessato lo sforzo di deformazione sul materiale, questo riprenderà la sua conformazione iniziale e si avrà nuovamente circolazione di corrente dovuta al moto di carica necessario a ripristinare l'equilibrio pre-deformazione. Il modello appena presentato descrive in maniera semplificata l'effetto piezoelettrico diretto. Per quanto concerne l'effetto piezoelettrico inverso, l'applicazione di un campo elettrico esterno porta alla redistribuzione delle cariche in corrispondenza delle due zone cariche positivamente e negativamente e alla formazione di un dipolo elettrico. Macroscopicamente questo fenomeno si manifesta con una deformazione del materiale e con la trasformazione dell'energia elettrica in energia meccanica.

Per completare e chiarire lo studio dell'effetto piezoelettrico è opportuno riportare le correlazioni matematiche tra le grandezze fisiche coinvolte nel fenomeno. Definiamo innanzitutto lo stress meccanico σ , che espresso in N/m^2 rappresenta la pressione esercitata uniformemente sulla superficie del materiale lungo una direzione specifica. Indichiamo invece con ε la deformazione adimensionale che si verifica su un corpo sottoposto ad uno stress

meccanico σ . La proporzionalità diretta che lega le due grandezze è descritta dalla relazione (2.1), valida in campo elastico per deformazioni reversibili:

$$\sigma = Y \cdot \varepsilon \quad (2.1)$$

Nella quale Y , *modulo di Young*, rappresenta la costante di proporzionalità tra lo stress meccanico e la deformazione e viene calcolato in N/m².

Esiste anche una reazione inversa, nella quale S è una costante che viene definita *cedevolezza* del materiale:

$$\varepsilon = S \cdot \sigma \quad (2.2)$$

Identifichiamo con d la *costante piezoelettrica di deformazione o carica*. Nel caso di effetto piezoelettrico diretto tale variabile esprime la polarizzazione generata in un materiale per unità di stress meccanico applicato, mentre nel caso di piezoelettricità inversa esprime la deformazione esibita dal materiale per unità di campo elettrico ad esso applicato. La costante d viene generalmente identificata da due pedici nella forma d_{xy} . Il primo pedice indica la direzione lungo la quale si orienta il vettore polarizzazione ottenuto per effetto piezoelettrico diretto oppure la direzione del campo elettrico applicato nel caso di effetto inverso, mentre il secondo pedice indica invece la direzione lungo la quale si considera o la deformazione indotta o lo stress applicato. Chiarendo, d_{xy} rappresenterà la polarizzazione indotta in direzione x per unità di stress applicato in direzione y.

Altra costante è la *costante di tensione piezoelettrica*, indicata con g e definita come il campo elettrico generato in un corpo per unità di stress meccanico applicato. Indicando con E il campo elettrico, g è la costante di proporzionalità che lega linearmente il campo elettrico allo stress applicato secondo la relazione (2.2):

$$E = g \cdot \sigma \quad (2.3)$$

La relazione:

$$g = d/\varepsilon r \quad (2.4)$$

lega invece la costante di carica piezoelettrica alla permittività εr del materiale.

La costante dielettrica assoluta viene invece definita come lo *spostamento elettrico* D per unità di campo elettrico, con ϵ_0 *permettività del materiale nel vuoto*:

$$\epsilon r_A = \epsilon r \cdot \epsilon r_0 = D/E \quad (2.5)$$

Lo stress meccanico σ e il campo elettrico E sono invece linearmente dipendenti tramite una costante e detta costante di elettricità. Tali variabili sono legate tramite la seguente relazione:

$$\sigma = -e \cdot E \quad (2.6)$$

All'effetto piezoelettrico è utile associare anche un calcolo dell'efficienza K_{eff} , definito come fattore di accoppiamento elettromagnetico efficace. Tale variabile rappresenta la frazione di energia elettrica che viene convertita in energia meccanica e viceversa.

$$K_{eff} = \frac{\text{energia convertita}}{\text{energia applicata}} \quad (2.7)$$

K_{eff} risulterà sempre minore di uno in quanto non è possibile convertire interamente un'energia nell'altra. È un parametro utile a confrontare l'effetto piezoelettrico di materiali diversi.

A causa dell'anisotropia del materiale, tutte le variabili e le costanti descritte possono assumere valori diversi lungo i diversi assi del sistema di riferimento considerato. Per descrivere il fenomeno piezoelettrico che caratterizza l'intero volume di un materiale piezoelettrico si rende nota la necessità di svolgere un'analisi tensoriale.

1.5.1 Materiali piezoelettrici: il caso del Polivinidilenfluoruro

Il PVDF o polivinidilenfluoruro è un polimero fluorurato termoplastico ottenuto per polimerizzazione del difluoruro di vinidilene. L'alto contenuto di fluoro assicura al polimero un'elevata inerzia chimica, il quale presenta anche un'elevata solubilità in solventi e una buona resistenza ai raggi ultravioletti. La temperatura di transizione vetrosa di circa -35°C e la temperatura di fusione di circa 177°C conferiscono al PVDF un campo di applicabilità termico che varia dai -30 ai 150°C . Presenta una cristallinità del 50-60 % e una densità di $1,78 \text{ g/cm}^3$. Tale polimero è prezioso per le sue proprietà piezoelettriche, presenta infatti un coefficiente piezoelettrico di polarizzazione un ordine di grandezza maggiore rispetto a quello di qualsiasi altro polimero. Le sue proprietà piezoelettriche sono dovute alla sua struttura molecolare:

l'elevata elettronegatività nel fluoro lo porta ad attrarre gli atomi di carbonio ai quali è legato, fenomeno che porta i gruppi $-CF_2$ a possedere una certa polarità. Ciascuna catena polimerica possiede quindi un momento di dipolo perpendicolare alla catena stessa. Se le catene sono disposte a formare una struttura cristallina il materiale presenta quindi un momento di dipolo netto. Dal punto di vista macroscopico, quando il PVDF semicristallino viene posto in un campo elettrico, ciascun dipolo associato ai gruppi $-CF_2$ prova ad orientarsi in direzione del campo. Tale fenomeno porta il polimero a deformarsi meccanicamente. Il PVDF può presentarsi sotto forma di cinque fasi cristalline α , β , γ , δ , ϵ , e a ciascuna di esse corrisponde una diversa conformazione della catena polimerica. Le tre fasi che presentano il maggior interesse sono α , β , e γ e la loro struttura molecolare è riportata in Figura 1.5. A seconda della disposizione e della tipologia dei legami trans (T) o gauche (G) lungo la catena, la fase β presenta una configurazione TTT planare a zig-zag, la fase α presenta una configurazione trans-gauche-trans-gauche $TGTG$, mentre la fase γ presenta una struttura $TTTGTG$. Nelle fasi α , β , e γ l'impacchettamento delle catene polimeriche in cristalli porta i dipoli di ciascun gruppo $-CF_2$ ad essere paralleli e a formare un dipolo netto. Le fasi δ e ϵ sono invece prive di interesse scientifico in quanto, a causa della struttura a catene antiparallele, presentano un momento totale nullo che le rende apolari. La fase che presenta le caratteristiche piezoelettriche migliori resta comunque la fase β , la quale presenta un momento dipolare per unità di cella pari a $8 \cdot 10^{-30}$ C.m, il maggiore tra i polimorfismi appena citati.

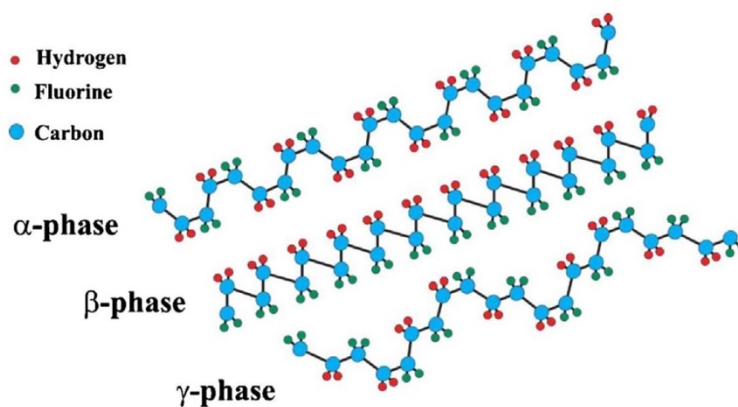


Figura 1.5 Struttura molecolare del PVDF nelle sue forme allotropiche cristalline α , β , e γ .

All'interesse scientifico per la fase β si affianca lo studio delle modalità con le quali è possibile ottenere film e fibre in PVDF nei quali tale fase risulti dominante. Generalmente la fase β viene ottenuta per trattamento della fase α , che essendo termodinamicamente stabile si ottiene dal raffreddamento del fuso polimerico a qualsiasi temperatura. Il massimo contenuto di fase β viene ottenuto per stretching meccanico del polimero a temperature comprese tra gli 80 e i 140 °C, il quale permette ai dipoli della catena di allinearsi in direzione dello sforzo applicato. Un altro processo prevede invece la tempra del fuso polimerico ad alte pressioni variabili dai 200

ai 700 MPa. Un percorso alternativo per la formazione del β -PVDF è l'applicazione temporanea dei campi elettrici a soluzioni contenenti PVDF e solventi polari. In tal caso il campo elettrico esterno interagisce con i singoli dipoli di ciascuna catena polimerica inducendone un allineamento che porta ad un cambiamento della conformazione molecolare. Tale principio è alla base del meccanismo di funzionamento e dei risultati ottenuti mediante la tecnica dell'elettrospinning.

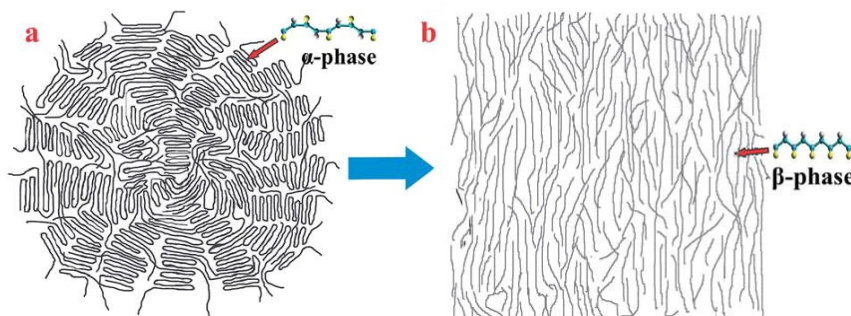


Figura 1.6 Riorganizzazione strutturale della struttura molecolare del PVDF da fase α a fase β

1.6 Piezo-fotocatalisi eterogenea

Negli ultimi anni la ricerca riguardante l'abbattimento di inquinanti tramite processi di ossidazione avanzata si è focalizzata sullo sviluppo di tecniche ibride, ossia sulla combinazione di più modalità in grado, se correttamente accoppiate, di aumentare l'efficienza dei processi di degradazione. Uno dei possibili accoppiamenti prevede lo sfruttamento dell'effetto piezoelettrico diretto offerto da alcuni materiali per migliorare le performance di alcuni fotocatalizzatori noti. Il processo che prevede l'abbattimento di composti inquinanti tramite l'impiego delle proprietà piezoelettriche e fotocatalitiche di alcuni materiali prende quindi il nome di piezo-fotocatalisi. Esistono due tipologie di piezo-fotocatalisi: il modello ibrido, il quale prevede l'accoppiamento sinergico di almeno due componenti quali il fotocatalizzatore e il materiale piezoelettrico, e la piezo-fotocatalisi integrata, la quale prevede l'impiego di un unico materiale sensibile sia alla radiazione luminosa che alla stimolazione meccanica. Classici esempi di piezofotocatalisi integrata sono l'ossido di zinco e il titanato di bario (BaTiO_3), mentre per il modello integrato è oggetto di recenti studi l'accoppiamento di polimeri quali il PVDF a semiconduttori quali il ZnO , Sn_2O_3 e TiO_2 . Nel corso di questo lavoro sperimentale è stato studiato e testato il modello di piezofotocatalisi integrata, viene quindi di seguito riportato il meccanismo che governa la sinergia tra il materiale piezoelettrico e il fotocatalizzatore. Riprendendo quanto riportato nel capitolo riguardante la fotocatalisi, l'assorbimento di una

radiazione luminosa con una determinata energia da parte di un semiconduttore porta all'eccitazione degli elettroni e al loro passaggio dalla banda di valenza a quella di conduzione. Si formano così delle coppie lacuna-elettrone, le quali, dopo essere migrate sulla superficie del catalizzatore, partecipano alle reazioni di ossidazione-riduzione. Durante questo processo, le lacune e gli elettroni possono però ricombinarsi, limitando e riducendo l'attività fotocatalitica del semiconduttore. Riuscire a controllare tale fenomeno di ricombinazione è quindi di fondamentale importanza per aumentare il più possibile l'efficienza catalitica. Riassumendo le proprietà fondamentali possedute dai materiali piezoelettrici, una qualsiasi deformazione imposta su un corpo piezoelettrico determina una redistribuzione delle cariche interne al corpo stesso. Tale moto di cariche porta a sua volta all'istaurazione di un potenziale elettrico e di un campo elettrico nel materiale. È ampiamente riconosciuto che tale potenziale eserciti la sua influenza sull'attività del fotocatalizzatore, promuovendo di fatto il rapido trasferimento di carica e inibendo la ricombinazione delle cariche all'interno di quest'ultimo. È utile ricordare come gli elettroni e le lacune presenti sulla superficie del catalizzatore siano fondamentali per la formazione dei ROS: i primi, reagendo con l'ossigeno portano alla formazione del radicale superossido, mentre l'interazione tra lacune e acqua porta alla formazione del radicale ossidrilico. Il materiale piezoelettrico assicura inoltre una separazione di carica continua nel tempo. Il fenomeno della separazione non avviene infatti soltanto in fase di deformazione del materiale, ma anche in fase di ripristino della stessa: ad una stimolazione meccanica costante corrisponde quindi un potenziale piezoelettrico altrettanto costante ed efficace.

Capitolo 2

Nanofibre core-shell, Electrospinning e Atomic Layer deposition

In questo paragrafo si presenta una panoramica sulle nanofibre, ovvero fibre polimeriche caratterizzate da un diametro di alcune centinaia di nanometri. Il focus è stato posto su un particolare tipo di nanofibre chiamate *core-shell*. La struttura di tali fibre è costituita da un'anima interna detta *core* in materiale polimerico che viene ricoperta da uno strato esterno o *shell* in biossido di titanio. Vengono quindi presentate le tecnologie produttive attraverso le quali è stato possibile ottenere nanofibre aventi questa particolare struttura. Tali processi consistono nell'*elettrofilatura*, nell'*elettrofilatura coassiale* e nella tecnica di *Atomic Layer Deposition*.

2.1 Generalità sulle nanofibre

Negli ultimi trent'anni le attività di ricerca riguardanti l'ambito delle nanotecnologie si sono concentrate particolarmente su una classe emergente di nanostrutture, ovvero sulle nanofibre polimeriche. Con nanofibra si intende un filamento di materiale organico con diametri che possono variare da qualche decina ad alcune centinaia di nanometri e con lunghezza variabile dalle decine di micrometri ad addirittura qualche chilometro. Questo lavoro di ricerca ha riguardato lo sviluppo di nanofibre polimeriche, costituite a livello molecolare da catene polimeriche lunghe e lineari, le quali giacciono orientate in direzione della fibra. Gli atomi che costituiscono la catena atomica sono legati da legami covalenti, mentre tra catene adiacenti possono instaurarsi forze intermolecolari (forze di Van der Waals, legami idrogeno e interazioni dipolo-dipolo) che conferiscono alla catena eccellenti proprietà meccaniche. Una caratteristica di fondamentale importanza risiede nell'elevatissima superficie specifica per unità di volume o di massa, che può arrivare a decine o centinaia di metri quadri per grammo di materiale. A livello pratico, sia in ambito industriale che sperimentale, le nanofibre si presentano sotto forma di matasse disordinate che prendono il nome di membrane. Un ulteriore valore aggiunto viene conferito alle nanofibre polimeriche dall'allineamento prevalente delle catene molecolari lungo l'asse longitudinale del filamento, che viene generalmente promosso direttamente durante il

processo di fabbricazione. Questo meccanismo può condurre a proprietà fisiche fortemente anisotrope a livello di singola nanofibra, con conseguenze che possono spaziare, a seconda del polimero in esame, dall'emissione di luce polarizzata, all'incremento della conducibilità elettrica lungo l'asse, all'aumento della rigidità meccanica del filamento, fino all'ottenimento di specifiche fasi cristalline come quelle che determinano la piezoelettricità in alcuni materiali organici. Infine, va ricordato che la composizione chimica e la struttura interna delle nanofibre possono essere ampiamente variate, ad esempio ricorrendo a miscele di polimeri differenti, a composti chimici a basso peso molecolare, a nanocristalli, nanotubi di carbonio, cristalli bidimensionali e così via. Questi ultimi possono essere incorporati all'interno di matrici polimeriche durante il processo di fabbricazione allo scopo di ottenere filamenti nanocompositi con specifiche proprietà chimico-fisiche.

2.1.1 Nanofibre *core-shell*

Per visualizzare e comprendere efficacemente la struttura delle nanofibre *core-shell*, troviamo un ottimo esempio in un oggetto che appartiene alla vita quotidiana: una semplice penna. Seguendo il parallelismo, la camera dell'inchiostro rappresenta il nucleo o *core* della nanofibra, mentre il corpo della penna ne rappresenta il guscio esterno, detto *shell*. La caratteristica principale di questo tipo di struttura è la possibilità di ottenere un filamento costituito da due o più materiali diversi. Generalmente il core è costituito da un materiale polimerico, mentre per lo strato esterno possono essere utilizzati materiali diversi a seconda della funzione del prodotto finito. Ad esempio, questa tecnologia può essere impiegata in farmaceutica e in biologia per il rilascio controllato di macromolecole o per proteggere, inserendole nel core, biomolecole fragili come gli enzimi. Nei campi della nanoelettronica e dei sensori, le nanofibre *core-shell* possono essere impiegate come conduttori isolati, nei quali il materiale che costituisce il core è un polimero conduttore, mentre lo *shell* è un polimero isolante. È possibile ottenere nanofibre con struttura *core-shell* seguendo tre tecnologie produttive. La tecnica maggiormente utilizzata è l'elettrofilatura coassiale, la quale permette di filare contemporaneamente i due strati di polimero. Le altre alternative prevedono invece di ottenere *core* e *shell* attraverso due passaggi distinti e successivi: il core della fibra viene ottenuto tramite elettrofilatura, mentre il guscio esterno può essere ottenuto mediante immersione del core in una soluzione contenente un secondo polimero o tramite Vapor Layer Deposition e Atomic Layer deposition. Tali tecniche produttive verranno illustrate in dettaglio nei capitoli successivi.

2.1.2 Nanofibre core-shell PVDF@TiO₂

In questo lavoro di tesi è stata studiata la possibilità di ottenere nanofibre con struttura *core-shell* nelle quali lo strato interno è costituito da un polimero piezoelettrico che viene rivestito esternamente da uno strato di semiconduttore con lo scopo di ottenere un materiale composito con proprietà piezo-fotocatalitiche. Come schematizzato nella Figura 2.1, i due materiali accoppiati sono il polimero piezoelettrico PVDF per il *core* (rappresentato in blu) e il biossido di titanio TiO₂, semiconduttore fotocatalitico, per lo *shell* (in giallo). L'obiettivo è quello di migliorare l'attività fotocatalitica del biossido di titanio grazie all'effetto piezoelettrico diretto delle fibre in PVDF. L'applicazione di stress meccanici al materiale polimerico permette infatti di ottenere un campo elettrico interno alla fibra ed indicato in figura con \vec{P} , campo elettrico dovuto alla redistribuzione interna delle cariche q^+ e q^- nel polimero. Tale campo elettrico interagisce con lacune ed elettroni presenti nel biossido di titanio foto-attivato dalla radiazione luminosa evitandone il più possibile la ricombinazione. È noto, infatti, come l'attività catalitica del TiO₂ sia fortemente limitata da questo fenomeno indesiderato. Il dettaglio del meccanismo teorico che governa la sinergia tra il materiale piezoelettrico e il fotocatalizzatore è stato precedentemente discusso nel paragrafo 1.6.

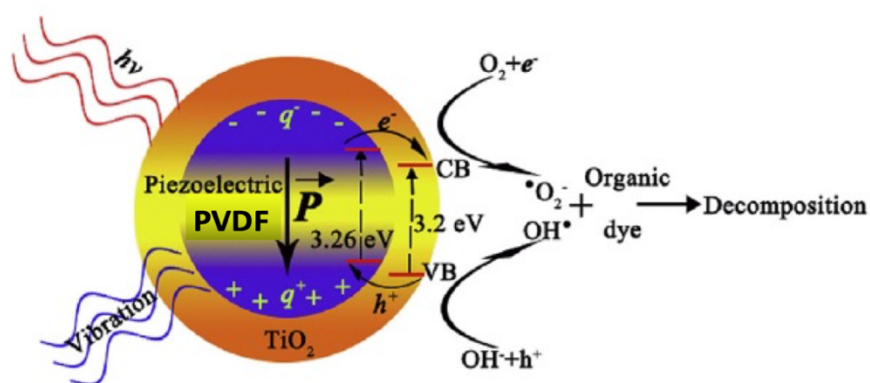


Figura 2.1 Sezione della nanofibra composita core-shell in PVDF (in blu) e TiO₂ (in giallo) e schematizzazione del processo di ossidazione fotocatalitica ad opera della nanofibra.

2.2 Electrospinning

2.2.1 Generalità e setup di processo

Tra le diverse tecniche di produzione delle nanofibre (melt spinning, wet spinning, dry spinning e gel spinning) in questo lavoro di ricerca è stato impiegato l'electrospinning o elettrofilatura. Questo processo prevede l'applicazione di un campo elettrico ad elevato potenziale su un fluido polimerico fuso o su di una soluzione polimerica. Il materiale da filare è contenuto in una siringa collegata ad un ago tubolare, attraverso il quale una pompa volumetrica regola la portata di polimero in uscita. La tensione ad alto voltaggio erogata da un generatore di tensione esercita sul polimero una forza elettrostatica in grado di vincere gli sforzi viscosi e la tensione superficiale del materiale fluido. La massa polimerica forma quindi un getto che passa dall'ago, che costituisce il primo elettrodo, all'elettrodo opposto, il quale coincide con il dispositivo di raccolta dove si depositano le nanofibre. Tale dispositivo viene definito collettore e può essere un cilindro metallico rotante, un piatto rotante oppure un piatto fisso. Gli elementi necessari per lo svolgimento del processo sono quindi quattro: una siringa contenente la soluzione polimerica da elettrofilare, un ago tubolare, una pompa volumetrica, un generatore di alta tensione e un collettore metallico. In Figura 2.2 si riporta lo schema del set-up per la produzione di nanofibre. L'electrospinning è una tecnica che predilige la sua applicazione a polimeri caratterizzati da un peso molecolare elevato: soltanto per i polimeri con questa caratteristica il flusso di materiale in uscita dall'ago risulta stabile e si ha la formazione di una nanofibra continua.

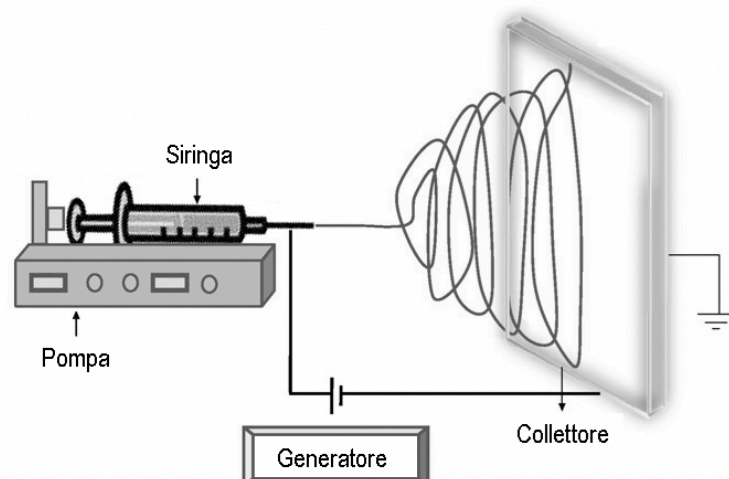


Figura 2.2 Schema del processo di produzione di nanofibre tramite electrospinning

2.2.2 Meccanismo di formazione delle nanofibre

Il meccanismo alla base del processo di electrospinning può essere spiegato riportando le quattro fasi fondamentali che lo caratterizzano. Le quattro fasi di formazione delle nanofibre possono essere così riassunte:

1. La prima fase riguarda la *formazione del getto*. Una volta azionata la pompa volumetrica la soluzione polimerica inizia ad uscire dall'orifizio dell'ago sotto forma di piccole gocce che cadono per gravità. Una volta azionato il generatore di tensione, la gravità e la forza elettrostatica prevalgono sulla tensione superficiale della soluzione determinando una diminuzione del diametro della goccia, la quale resta ora in equilibrio sulla punta dell'ago senza cadere. All'aumentare del voltaggio si verifica una separazione di cariche nella goccia: le cariche negative si accumulano in corrispondenza dell'ago caricato positivamente, mentre sulla superficie esterna si accumulano le cariche negative attratte dal collettore. Questa condizione corrisponde alla Figura 2.4 (a). Quando la tensione superficiale che tende a tenere unite le cariche sovrasta la forza repulsiva dovuta alle cariche presenti sulla superficie la goccia diventa instabile e si muove verso la direzione del campo elettrico come da Figura 2.4 (b). Oltre un certo valore di carica la goccia assume una forma conica stabile e caratteristica detta cono di Taylor: in tale condizione il cono forma un angolo di $49,3^\circ$ con la verticale. A questo punto, quando la forza repulsiva vince la tensione superficiale, dalla punta del cono di Taylor si origina un getto di soluzione diretto al collettore metallico (Figura 2.4 (C)).

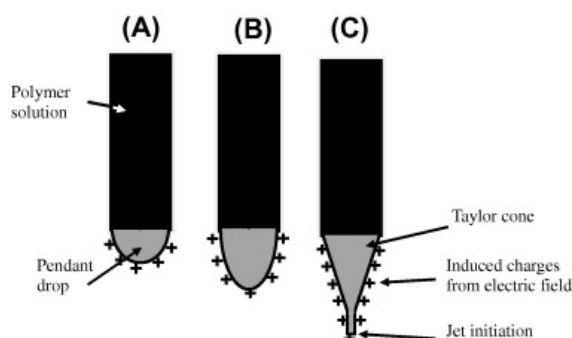


Figura 2.3 Fasi di formazione del cono di Taylor

2. La fase due riguarda invece *l'elongazione del segmento*. All'aumentare della differenza di potenziale tra ago e collettore oltre ad un certo valore critico, il polimero in uscita dall'orifizio dell'ago forma un getto orientato in direzione del campo elettrico. Man mano che il getto si avvicina al collettore la sua velocità aumenta e il polimero è

sottoposto ad uno stiramento crescente che ne determina l'assottigliamento delle fibre. Tali fibre rimangono comunque stabili grazie agli entanglements fra le catene polimeriche.

3. La terza fase prevede la formazione della *zona di instabilità*. A pochi centimetri di distanza dall'orifizio dell'ago la zona di stabilità lascia posto ad una zona di instabilità dove il getto inizia ad oscillare con un andamento ondulatorio. Tale moto delle fibre si verifica all'interno di uno spazio di forma conica, all'interno del quale le fibre si distribuiscono simmetricamente rispetto all'asse lineare su cui si trova il getto. Questo complicato percorso compiuto dal getto consente al solvente di evaporare ed è in tale contesto che avviene la riduzione maggiore del diametro delle fibre.
4. L'evaporazione del solvente si completa lungo il tragitto dall'ago al collettore metallico, pertanto su quest'ultimo si depositano le fibre asciutte, prive di residui di solvente. Quando le condizioni di processo non sono ottimali, è possibile che l'evaporazione non sia completa e il solvente che si deposita sul collettore può sciogliere le fibre. Per evitare che ciò accada, si devono valutare diversi fattori, tra cui la distanza ago-collettore e la tensione di vapore del solvente, in quanto influenzano in modo significativo la velocità di evaporazione e quindi il diametro delle fibre.

Vengono quindi ora riportati i parametri che influenzano maggiormente le caratteristiche delle fibre. Le quattro fasi appena descritte vengono schematizzate in Figura 2.4

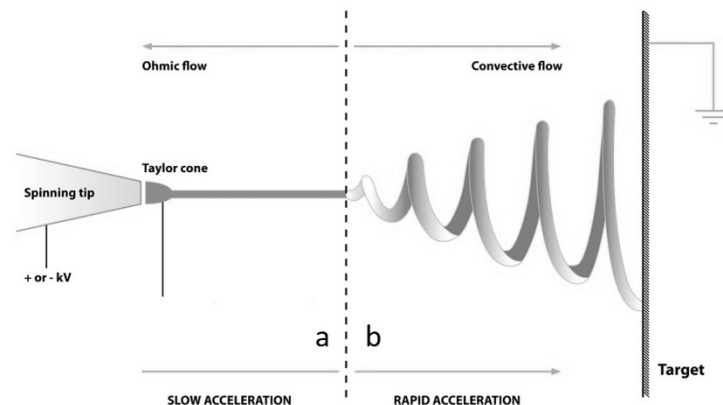


Figura 2.4 Schematizzazione del processo di formazione e deposizione delle nanofibre

2.2.3 Condizioni di processo

In questo paragrafo sono analizzate le condizioni di processo che caratterizzano l'electrospinning.

- Il **voltaggio** induce sulla soluzione polimerica una forza elettrostatica che ne induce il movimento da ago a collettore lungo il quale le fibre si stirano e si assottigliano. È quindi evidente che il voltaggio ha un'influenza diretta sul diametro caratteristico della fibra che si viene a formare. Valori elevati di voltaggio generano un campo elettrico più intenso e di conseguenza si induce uno stiramento maggiore sul filamento, ottenendo fibre più sottili. Valori di tensione troppo elevati determinano però una velocità di deposizione delle nanofibre che non permette la totale evaporazione del solvente. In questo caso le fibre saranno caratterizzate da un diametro maggiore e difetti.
- La **portata** sancisce la quantità di soluzione in uscita dall'ago per unità di tempo. All'aumentare della portata aumenta quindi il quantitativo di soluzione disponibile per unità di tempo e di conseguenza anche il diametro delle fibre. La portata si dimostra direttamente proporzionale al voltaggio: per mantenere il getto di soluzione stabile è necessario calibrare correttamente i valori di voltaggio e portata. Quando si lavora con portate elevate, il volume di soluzione da depositare è maggiore ed è necessaria una differenza di potenziale maggiore per ottenere un corretto stiramento e quindi diametro delle fibre.
- Il **collettore** è costituito da materiale metallico ed è messo a terra per evitare che le cariche presenti sulla fibra si accumulino su di esso. I collettori possono essere statici o dinamici. Nel caso di collettore in movimento, il quale può ad esempio essere un cilindro rotante, le fibre ottenute risultano maggiormente allineate lungo la direzione di rotazione del collettore. L'allineamento delle nanofibre favorisce la formazione di fasi cristalline nei polimeri.
- Il **diametro dell'ago** influenza la dimensione delle fibre ottenute; in particolare, quando si impiega un ago caratterizzato da un diametro interno relativamente piccolo, le fibre che si generano hanno sezione ridotta. Al diminuire del diametro dell'ago aumenta però la tensione superficiale sulla porzione di soluzione in uscita dall'orifizio. La forza elettrica necessaria per rompere la goccia ed avviare il getto di polimero sarà quindi maggiore.
- La **distanza tra ago e il collettore** costituisce la distanza tra i due elettrodi del sistema, pertanto, variando la distanza che intercorre fra essi si induce una variazione nel campo

elettrico e sul tempo a disposizione della fibra per depositarsi. In generale, l'avvicinamento dei due elettrodi determina un aumento del campo elettrico e l'accelerazione del flusso. In questo caso il tempo che la fibra ha a disposizione per percorrere il tragitto ago-collettore diminuisce e può non verificarsi la completa evaporazione del solvente. La conseguenza principale è la comparsa di difetti sulla membrana. Viceversa, allontanando i due elettrodi, la fibra ha a disposizione più tempo per assottigliarsi e quindi i filamenti che si generano hanno diametro inferiore. Tuttavia, al di sopra di un certo valore critico di distanza il campo elettrico non esercita sulle fibre una forza sufficiente a favorire la loro deposizione sul collettore.

- Anche le **variabili ambientali** possono influenzare le caratteristiche delle fibre. I principali parametri da tenere in considerazione sono la temperatura e l'umidità relativa. L'innalzamento della temperatura, oltre a favorire l'evaporazione del solvente nel tragitto ago-collettore, riduce la viscosità della soluzione, rendendo il polimero maggiormente solubile in essa. Il diametro delle fibre risulta minore in quanto lo stretching esercitato dalle forze coulombiane è maggiore. L'umidità relativa influenza invece la velocità di evaporazione del solvente: quando l'UR è bassa, l'evaporazione ha luogo più velocemente. Si deve, però, considerare che se la velocità è maggiore di quella impiegata dalla soluzione per fuoriuscire dall'ago, il processo si interrompe a causa dell'otturazione dell'ago.

2.2.4 Parametri della soluzione

Si riportano ora i principali parametri della soluzione e la loro influenza sulla morfologia delle fibre nel processo di electrospinning.

Peso molecolare e viscosità: queste due grandezze sono direttamente proporzionali. Per la realizzazione delle nanofibre è necessario che la soluzione da elettrofilare sia molto viscosa, motivo per cui viene prediletto l'utilizzo di polimeri con peso molecolare elevato. Se quest'ultimo non è sufficientemente elevato il getto in uscita dall'ago si disgrega dando vita a gocce e non a fibre continue;

- **Tensione superficiale:** affinché si formi un getto polimerico stabile, è necessario che la forza indotta dal campo elettrico vinca questa forza. La tensione superficiale svolge comunque un ruolo negativo perché porta le molecole di polimero a formare

agglomerati che si oppongono allo stiramento della forza elettrica. Questa tendenza a formare agglomerati viene risolta grazie all'impiego di un solvente opportuno o particolari tensioattivi, i quali sono in grado di abbassare il più possibile la tensione superficiale della soluzione, condizione necessaria per ottenere fibre lisce.

- La **Conducibilità elettrica** della soluzione influenza in modo significativo il processo di electrospinning: si deve ricordare che il processo avviene grazie alla repulsione delle cariche presenti sulla superficie e nella parte interna della goccia di soluzione polimerica in uscita dall'ago. Quando il valore di conducibilità del getto è elevato il fenomeno di stretching risulta più intenso e le fibre che si ottengono hanno diametro minore. Esiste però un valore critico di conducibilità al di là del quale il getto polimerico risulta altamente instabile. Per ottenere fibre sottili e lisce si definisce un quindi range operativo di conducibilità che dipende dalla coppia solvente-polimero impiegata.
- La **tipologia di solvente** scelto deve essere in grado di sciogliere completamente il polimero da elettrofilare, assicurare alla soluzione un corretto valore di conducibilità, abbassare il più possibile la tensione superficiale e sfavorire la coalescenza tra le gocce di polimero. Oltre a queste tre esigenze il solvente deve essere particolarmente volatile a temperatura ambiente e favorire la solidificazione del polimero.

2.3 Elettrofilatura coassiale

L'elettrofilatura (o electrospinning) coassiale è la tecnica più utilizzata e versatile per produrre le cosiddette *core-shell nanofibers*, ossia fibre coassiali formate da due materiali differenti, uno costituente la fibra interna o *core* e uno che la ricopre costituendone un vero e proprio guscio esterno o *shell*. Questa tecnica viene utilizzata principalmente per elettrofilare materiali che, presi singolarmente, sarebbero difficilmente processabili. Il materiale scelto per il *core* interno, solitamente un polimero, oltre ad avere la funzione di supporto ha anche la funzione di facilitare lo svolgimento del processo e quindi l'elettrofilatura del materiale scelto come *shell*. Solitamente, in un processo di questo tipo, due differenti soluzioni polimeriche fluiscono all'interno di un unico ago coassiale formato da due aghi concentrici e vengono trattate allo scopo di formare delle strutture coassiali in modo che la fibra polimerica interna risulti completamente circondata e ricoperta dalla fibra esterna. In alcuni casi, come nel presente lavoro di tesi, non si hanno a disposizione due soluzioni polimeriche, ma una soluzione polimerica e una soluzione contenente una dispersione di particelle: in questo modo si può caricare la parte polimerica con, ad esempio, delle nanoparticelle ed ottenere strutture fibrose nanocomposite complesse. Il setup del processo coassiale, riportato in Figura 2.5, è

praticamente analogo a quello del processo di elettrofilatura classico; la differenza principale, come già anticipato, riguarda la filiera: essa è formata da una coppia di tubi capillari molto fini, il più fino dei quali è inserito all'interno di quello con sezione maggiore in modo concentrico. I due tubi sono collegati a due siringhe parallele distinte che pompano le due soluzioni all'ago coassiale, il quale è dotato dunque di due ingressi. All'interno della filiera fluiscono entrambe le soluzioni e sulla punta dello strumento si ha la produzione di un getto dentro l'altro. Il fluido esterno trascina quello interno nella formazione del cono di Taylor alla base del getto (Figura 2.6).

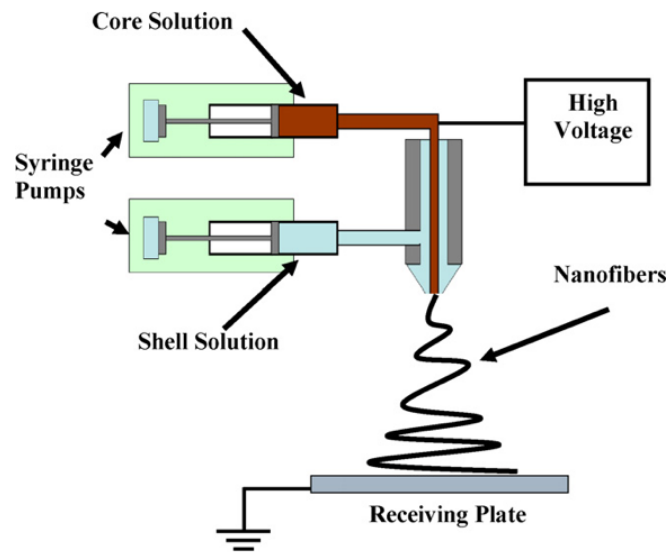


Figura 2.5 Setup del processo di elettrofilatura coassiale

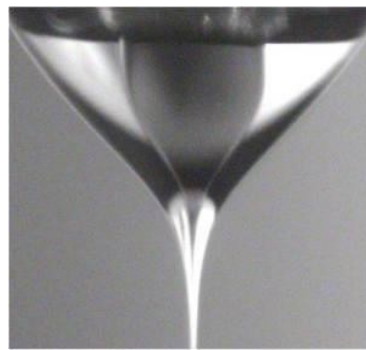


Figura 2.6 Formazione del cono di Taylor nel caso di elettrofilatura coassiale

La formazione delle nanofibre *core-shell* riprende esattamente il meccanismo già riportato nel paragrafo 2.2.2 per l'elettrospinning tradizionale. L'ago coassiale e il collettore sono collegati a un generatore ad alta tensione, che genera un campo elettrico e forma il getto composto dalle due soluzioni. All'aumentare della tensione applicata tra ago e collettore il menisco di liquido

sulla punta dell'ago si allunga e il getto assume la classica geometria del cono di Taylor. Una volta che la tensione supera un certo valore critico si ha la formazione di un getto fine: gli sforzi viscosi e di attrito a cui è sottoposta la soluzione esterna causano l'allungamento anche della soluzione interna: si forma così un getto coassiale che si estende dalla punta del cono di Taylor. Passando da ago a collettore il getto segue una traiettoria a spirale lungo la quale si ha la completa evaporazione dei solventi e quindi la formazione della fibra coassiale. Anche i parametri e le condizioni che governano il processo sono le stesse descritte al paragrafo 2.2.4 per l'electrospinning classico. È necessario però tener conto però della presenza di due diverse soluzioni solitamente aventi composizione e proprietà fisiche e reologiche diversi. Per valutare la viscosità, la tensione superficiale e la conducibilità della soluzione è necessario considerare l'interazione tra i due materiali.

2.4 Atomic Layer Deposition

2.4.1 Generalità e setup di processo

L'Atomic Layer Deposition (ALD) è una tecnica di deposizione di film sottili che avviene attraverso una sequenza di reazioni superficiali autolimitanti che avvengono in fase gassosa. Tale tecnica è stata sviluppata parallelamente da due gruppi di ricerca indipendenti, in Unione sovietica nel 1965 grazie ai professori V. B. Aleskovskii e S. I. Koltsov e nel 1970 in Finlandia dal Dr. T. Suntola e dai suoi collaboratori. L'ALD inizia però ad essere considerato ed utilizzato soltanto nei primi anni 90' con la nascita della microelettronica e con la necessità di creare dispositivi elettronici sempre più performanti. Negli ultimi anni l'impiego di questa tecnologia è in continua crescita ed è diventata una delle tecniche migliori e più utilizzate nell'ambito delle nanotecnologie e dei materiali ad alte prestazioni. L'ALD appartiene alla famiglia dei processi di Chemical Vapor Deposition e viene utilizzata per la produzione di film sottilissimi di materiale inorganico. La forza di tale tecnica risiede nella capacità di depositare layer estremamente omogenei dallo spessore preciso e controllato su substrati di materiale diverso e dalla forma anche estremamente complessa. Come già anticipato, tale strato superficiale si forma a seguito della reazione in fase vapore tra due precursori, ossia tra un precursore metallico e un suo co-reagente. La reazione avviene all'interno di un reattore costituito da una camera isolata, rappresentata in Figura 2.7, all'interno della quale viene inserito il materiale da ricoprire e sul quale avviene la reazione superficiale tra i due reagenti, i quali vengono alternativamente pulsati ad alta pressione nel reattore. Generalmente il processo viene condotto a temperature relativamente basse, all'incirca dai 50 ai 300 °C a seconda della tipologia dello strato atomico che si vuole ottenere. Una caratteristica essenziale dell'ALD lo differenzia dai processi di Chemical Vapor Deposition. Nei processi CVD i due reagenti sono presenti contemporaneamente nella camera di reazione e si depositano in modo continuo sul substrato,

mentre nell'ALD i due reagenti chimici vengono alimentati al reattore tramite impulsi sequenziali e alternati e reagiscono individualmente con la superficie del substrato da ricoprire senza mai venire direttamente a contatto tra loro. Ogni impulso di reagente è alternato ad una fase di spurgo nella quale la camera di reazione viene ripulita dal reagente in eccesso che non ha reagito e da eventuali sottoprodotti. Nel caso dell'ALD è fondamentale chiarire il concetto di ciclo. Un ciclo corrisponde ad una sequenza completa che prevede l'alimentazione al reattore dei due precursori alternati ciascuno da uno step di spurgo. Ad ogni ciclo corrisponde quindi la deposizione di un certo spessore di materiale sul substrato. Tale parametro viene definito *GPC* (*growth per cycle*) e dipende dalle caratteristiche dei substrati in gioco e da altri parametri esterni come la temperatura e la pressione di processo.

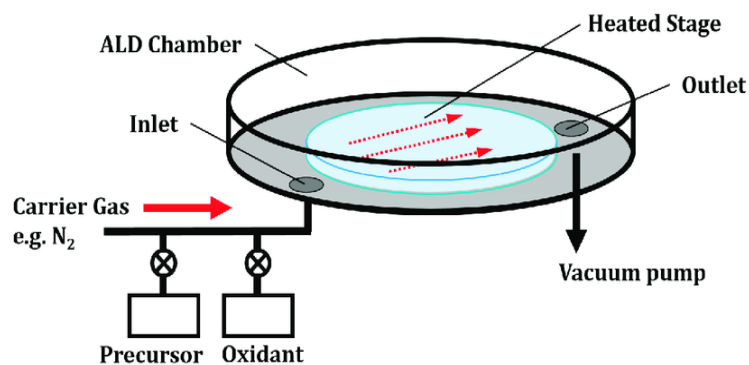
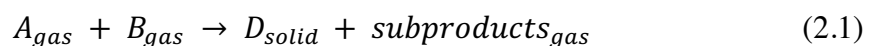


Figura 2.7 Schema della camera di deposizione di un reattore per ADL

2.4.2 Meccanismo di formazione del layer atomico

Per spiegare il meccanismo con la quale avviene il processo consideriamo due precursori A e B gassosi che reagiscono per formare layer solido D ed eventuali sottoprodotti. Andiamo così a definire 4 step, i quali in sequenza costituiscono un ciclo. In Figura 2.8 vengono schematizzati i quattro step che compongono un ciclo.



1. Il primo reagente, generalmente un precursore di un ossido di metallo, viene pulsato nella camera di reazione per un certo intervallo di tempo che viene definito *dose time*. La quantità di reagente che viene alimentata al reattore è misurata come un flusso volumetrico o ponderale. Il corretto settaggio del *dose time* e del flusso di reagente determinano la quantità di reagente alimentato. La corretta quantità dipende fortemente dalle dimensioni del materiale, cioè dall'area superficiale del substrato che deve essere

ricoperto. Essendo comunque la reazione limitata dalla superficie ricopribile disponibile, si preferisce lavorare in condizioni conservative alimentando il reagente in leggero eccesso. Il reagente viene adsorbito sui siti attivi sulla superficie del substrato, la quale viene saturata con un monostrato di precursore (Figura 2.8 (a));

2. Segue un primo spurgo tramite un gas inerte (tipicamente azoto o argon) per rimuovere il primo precursore in eccesso. La quantità del gas di spurgo necessaria ad evacuare completamente la camera di reazione viene identificata dal *purge time* o *tp* (Figura 2.8 (b));
3. Viene pulsata una certa quantità del secondo precursore, il quale reagisce con il monostrato del primo precursore. La reazione tra i due reagenti è pressoché istantanea. Anche per il secondo reagente vengono calcolati il flusso e il *dose time* corretti (figura 2.8 (c));
4. La camera viene nuovamente spurgata dal secondo precursore non reagito e da eventuali sottoprodotti di reazione (Figura 2.8 (d)).

Dopo il completamento di un ciclo la superficie è nuovamente pronta per il ciclo successivo. Tale meccanismo di deposizione layer by layer su scala atomica consente di ottenere uno strato superficiale, il quale spessore risulta essere costante e facilmente controllabile impostando e monitorando un numero adeguato di cicli.

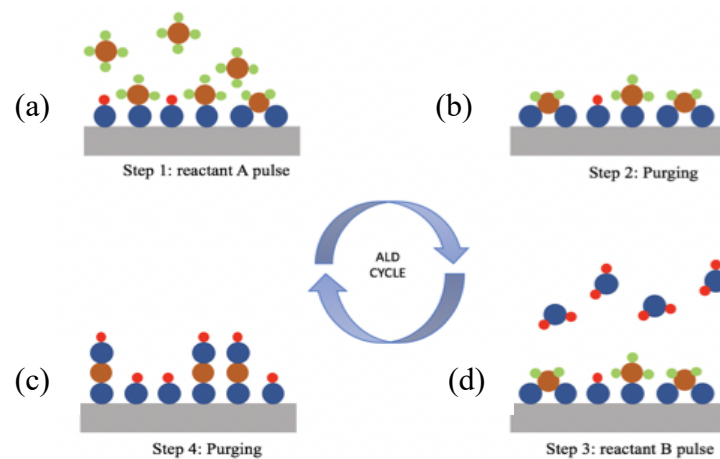


Figura 2.8 Schematizzazione di un ciclo di deposizione tramite ALD

2.4.3 Deposizione dell'ossido di titanio

2.4.3.1 L'Ossido di titanio

Il biossido di titanio, anche chiamato titania è un materiale semiconduttore piuttosto economico e disponibile in grandi quantità. È presente in natura come minerale in fase amorfa o in tre

principali strutture cristalline allotropiche, definite rutilio, rappresentato nella Figura 2.9 (a) anatasio, in Figura 2.9 (b) e brookite (c). Queste tre forme allotropiche sono caratterizzate da una diversa disposizione spaziale dell'unità di base, ossia una struttura ottaedrica TiO_6 , dove ciascun atomo di titanio è al centro dell'ottaedro e gli ioni ossigeno O^{2-} sono disposti a ciascuno dei sei vertici. La configurazione delle tre fasi cristalline è rappresentata in figura: la brookite ha una struttura ortorombica, mentre anatasio e rutilio presentano una struttura tetragonale leggermente più allungata nel caso dell'anatasio. L'arrangiamento spaziale differente porta ad una diversa distanza tra le varie coppie di atomi della molecola, causando differenze di densità e di struttura della banda elettronica tra le diverse fasi. Brookite e anatasio sono due forme cristalline metastabili che possono essere convertite tramite trattamenti termici (circa 600-800°C) nell'unica forma stabile, il rutilio. Negli ultimi vent'anni il biossido di titanio è stato ampiamente impiegato in una serie di processi tecnologici progettati con l'obiettivo di ottenere un sottile strato di materiale amorfo o cristallino. Film sottili di titania sono stati studiati e testati in una serie di applicazioni nei campi dell'ottica e dell'elettronica. Di interesse per questo lavoro di tesi è la scoperta delle proprietà fotocatalitiche di alcune fasi cristalline del TiO_2 (anatasio e rutilio) avvenuta nei primi anni 70'. Questa scoperta ha aperto nuove aree di ricerca in nuovi e interessanti campi di applicazione, quali il fotovoltaico, la biomedicina, le nanoscienze e la nanotecnologia. Le modalità con le quali il biossido di titanio manifesta le proprie proprietà fotocatalitiche sono state presentate nei paragrafi precedenti riguardanti i processi di ossidazione avanzata.

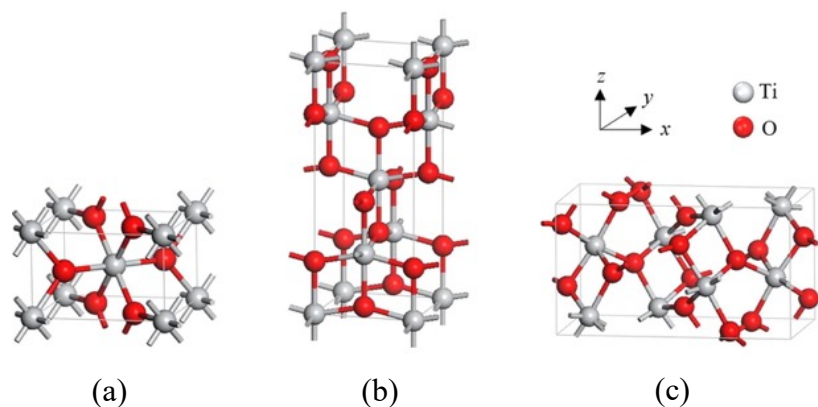


Figura 2.9 polimorfismi strutturali del biossido di titanio.
Celle primitive di rutilio (a), anatasio (b), brookite (c).

2.4.3.2 Meccanismo di deposizione dell'ossido di titanio

Nella letteratura scientifica esistono diversi riferimenti correlati alla deposizione di Ossido di titanio mediante ALD, i quali prevedono l'impiego di precursori diversi. I principali precursori dell'ossido di titanio sono gli alogenuri, gli alcossidi e le alchilammidi. Tra gli alogenuri, i

reagenti più utilizzati sono il TiCl_4 e TiI_4 entrambi in accoppiamento con acqua come ossidante. A causa dei sottoprodotti acidi ottenuti dall'impiego degli alogenuri, questi ultimi sono stati successivamente sostituiti con gli alcosossidi, tra i quali l'isopropossido di titanio o TTIP è il più utilizzato, soprattutto grazie alla sua elevata reattività alle basse temperature e il basso costo. Viene generalmente utilizzato con acqua o H_2O_2 per ottenere il relativo ossido. Di più recente studio ed utilizzo sono invece le alchilammidi, che grazie alla debolezza del legame Ti-N risultano particolarmente reattive. Questo permette di operare a basse temperature e in assenza di prodotti corrosivi. Uno dei substrati più utilizzati ed impiegato anche in questo lavoro di tesi risulta essere il Tetrakis(dimethylamino)titanium o TDMAT. Tale reagente viene impiegato utilizzato assieme all'acqua come agente ossidante e presenta una finestra di temperatura che varia dai 40 ai 150°C. La deposizione tramite TDMAT porta all'ottenimento di un film di ossido amorfo e caratterizzato da un'elevata purezza. In Figura 2.10 viene invece riportata la struttura molecolare del TDMAT.

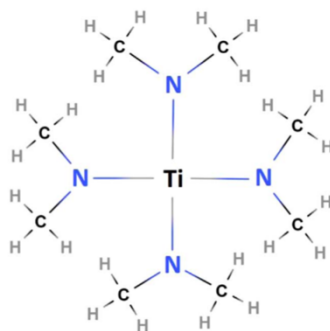


Figura 2.10 Formula di struttura del TDMAT

Si riporta quindi il meccanismo di atomic layer deposition per la deposizione di biossido di titanio proposto da Serge Zhuiykov, Mohammad Karbalaei Akbari, Zhenyin Hai, Chenyang Xue, Hongyan Xu, Lachlan Hyde. Tale meccanismo è valido per una finestra di temperatura compresa tra i 90 e i 210 °C e per un qualsiasi substrato sul quale si desidera depositare ossido di titanio. Diversi articoli di letteratura scientifica riportano come le uniche differenze tra diverse tipologie di substrato vengono rilevate soltanto nei primi cicli di deposizione. Essendo il numero di cicli generalmente maggiore di 100 per ogni test, rimane quindi sensato ed opportuno investigare la cinetica di reazione per i precursori in questione ipotizzando che la reazione avvenga su una superficie già ricoperta con TiO_2 sulla quale sono presenti gruppi funzionali ossidrilici. Viene tralasciato quindi il meccanismo che porta alla nucleazione dell'ossido di titanio sul substrato polimerico in questione (PVDF).

La prima fase consiste nell'adsorbimento delle molecole di TDMAT sui siti attivi presenti sulla superficie del materiale (Figura 2.11 (a)). Segue quindi una reazione che consiste nello scambio del ligante del precursore con il gruppo ossidrilico presente sulla superficie (Figura 2.11 (b)). Lo

step successivo prevede lo spurgo del TDMAT rimasto e del $(\text{NH}(\text{CH}_3)_2)$ (sottoprodotto) dalla camera di reazione (Figura 2.11 (c)).

Lo step successivo prevede l'introduzione nella camera di deposizione di vapore acqueo, il quale è responsabile della reazione di ossidazione (Figura 2.11 (d)). Tale reazione porta allo sviluppo del ponte con struttura Ti-O-Ti. Una volta completata l'ossidazione si forma quindi un layer atomico nel quale ciascun atomo di titanio si lega ad un altro della stessa specie mediante un atomo di ossigeno (Figura 2.11 (e)). Segue di nuovo una fase di spurgo della camera di deposizione (Figura 2.11 (f)).

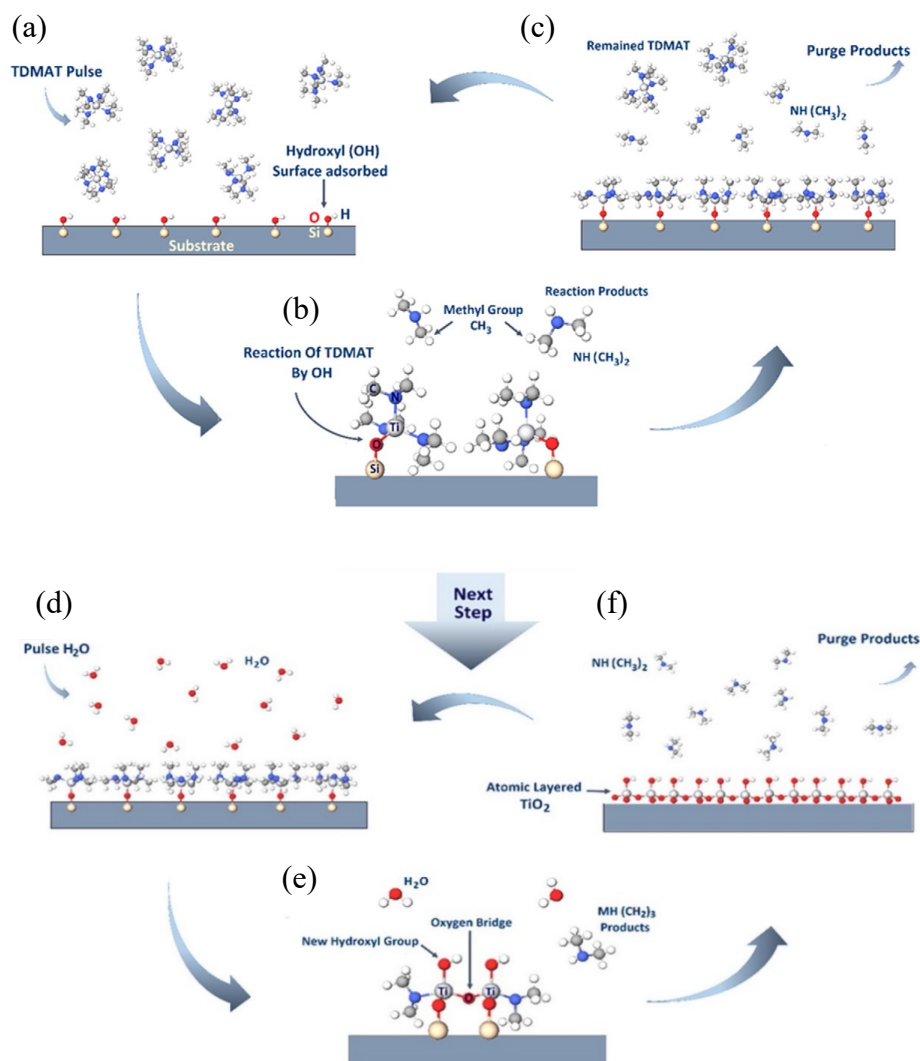


Figura 2.11 Schematizzazione del processo di deposizione del biossido di titanio tramite ALD con TDMAT e H_2O

2.4.4 Parametri di processo

Vengono ora presentati i principali parametri che influenzano la qualità del processo di deposizione.

- La **temperatura di deposizione** è il parametro in assoluto più importante della tecnica. I processi ALD sono svolti a temperature relativamente basse, generalmente al di sotto dei 350°C. Ogni processo di deposizione richiede uno specifico range di temperatura di processo, in quanto questa dipende fortemente dai precursori utilizzati e dal substrato coinvolto. Tale intervallo viene definito *finestra di temperatura* o *ALD window* ed è riportato in Figura 2.12. L'ALD window rappresenta l'intervallo di temperatura ideale all'interno del quale reazione presenta le migliori performance e la deposizione presenta un tasso di crescita *GPC* o *growth per cycle* costante per ogni ciclo. Diametralmente opposti rispetto al range di temperatura ideale sono invece presenti due intervalli per i quali il processo la deposizione si presenta instabile e non efficiente. Riassumendo il ruolo della temperatura per il processo, se la temperatura è troppo bassa la velocità di reazione cala e il trasporto di massa rallenta. In questo caso la reazione tra i due substrati potrebbe non completarsi, oppure il precursore potrebbe depositarsi direttamente sul substrato per condensazione senza reagire. Temperature elevate potrebbero invece portare alla decomposizione dei precursori in fase gassosa, ma è anche possibile riscontrare una diminuzione delle velocità di deposizione dovuta al deadsorbimento del precursore dalla superficie, che diventa il processo dominante.

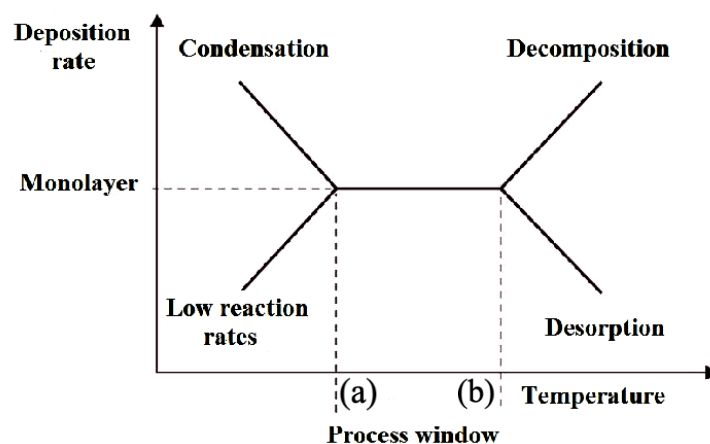


Figura 2.12 Andamento del Growth per cycle al variare della temperatura. (a) e (b) rappresentano rispettivamente il limite inferiore e superiore della finestra di deposizione

- **Dose time e purge time** rappresentano rispettivamente la quantità di precursore che entra ad ogni ciclo nella camera di deposizione per un dato flusso di reagente e la quantità di gas spurgo necessario ad evacuare ciascun reagente in eccesso dal reattore. Un *dose time* troppo breve implica una reazione incompleta tra il precursore e i siti

superficiali del substrato che si traduce in una scarsa qualità e uniformità del film. D'altra parte, un *dose time* troppo lungo produce uno spreco di precursore e può far aderire un eccesso di particelle di reagente sulla superficie, evento che compromette la reazione del ciclo successivo. Inoltre, tempi di spurgo brevi non sono sufficienti per ripulire completamente l'ambiente di reazione dai sottoprodotti gassosi, mentre tempi di spurgo lunghi possono provocare l'ingresso di impurità.

- Ultimo parametro di interesse è rappresentato dal **numero di cicli** di deposizione. Partendo dalla conoscenza pregressa del *GPC*, è possibile calcolare il numero di ciclo necessari ad ottenere uno specifico spessore dello strato depositato per una data coppia di precursore ad una specifica temperatura. Depositando per temperature del range dell'*ALD window* si nota come lo spessore sia direttamente proporzionale al numero di cicli di deposizione.

$$Thickness = GPC \cdot N^{\circ}cycles \quad (2.2)$$

Il setup di ciascun processo di deposizione prevede quindi l'impostazione dei seguenti parametri:

- **Due dose time**, ossia uno per ogni precursore;
- Il **purge time** del gas di spurgo;
- La **temperatura** di processo;
- Il **numero di cicli** totali.

2.4.5 Limiti e benefici

Si ritiene utile riassumere ora i concetti teorici precedentemente presentati evidenziando le caratteristiche che rendono questa tecnica particolarmente vantaggiosa per applicazioni nanotecnologiche. Uno dei principali vantaggi di questa tecnica è dovuto alla bassa temperatura alla quale può essere eseguita. Le reazioni responsabili delle deposizioni avvengono infatti con una velocità di reazione pressoché istantanea anche a temperature relativamente basse. Per tale ragione il processo risulta adatto anche per deposizioni su substrati sensibili alla temperatura quali i polimeri. Altri vantaggi sono evidenziati dall'analisi morfologica effettuata sui substrati trattati con questa tecnica, i quali presentano qualità estetiche e funzionali difficilmente ottenibili mediante processi alternativi all'Atomic layer deposition. Il meccanismo ciclico dell'ADL permette infatti di controllare lo spessore del film depositato con estrema accuratezza, andando semplicemente a variare il numero di cicli totali. Oltretutto è possibile ottenere coating ultrafini, con spessori addirittura di 10 nm. A prescindere dallo spessore del film, la qualità dello strato depositato è comunque eccellente: la natura autolimitante delle reazioni produce un'ottima copertura dei substrati, portando a film che risultano estremamente conformi alla

geometria dei substrati sottostanti, anche per strutture complesse e con un elevato *rapporto d'aspetto* o *aspect ratio*. Il coating depositato e la densità di quest'ultimo sono uniformi e privi di difetti su tutta l'area del substrato: anche nell'eventualità che alcune aree superficiali reagiscano prima di altre (ad esempio a causa di flussi di precursori disomogenei), la reazione globale tra precursore e substrato sosterrà e insisterà nelle zone meno esposte fino al loro completo riempimento. Per un quadro generale e completo si ritiene utile riportare anche gli svantaggi che limitano l'applicazione di tale tecnica. Tra i principali difetti vi è la lentezza del processo, in quanto alcuni GPC veramente bassi portano a trattamenti della durata di anche decine di ore per ottenere dei film dallo spessore apprezzabile. Esistono poi una serie di materiali, la cui deposizione si rivelerebbe assai importante in ambito scientifico e industriale che però faticano ad essere depositati con questa tecnologia. Tra i vari esempi spiccano i casi del silicio e del germanio. Altra debolezza della tecnica è dovuta al controllo della fase dei materiali depositati, specialmente con gli ossidi di metalli. Spesso le basse temperature di deposizione portano ad ottenere film caratterizzati da una bassa cristallinità o da una totalità di fase amorfa. In questi casi spesso è richiesto l'accoppiamento dell'atomic layer deposition ad altre tecniche che rendano possibile la transizione di fase dei film

Capitolo 3

Materiali e metodi

In questo capitolo sono riportati i materiali impiegati per la realizzazione delle membrane nanostrutturate e le sostanze utilizzate nei test di degradazione del fenolo. Sono descritte, inoltre, le strumentazioni con le quali si sono compiute le analisi necessarie ai fini di questo lavoro di tesi.

3.1 Materiali

I materiali impiegati per il lavoro sperimentale sono stati quelli necessari alla realizzazione delle membrane core-shell: un supporto polimerico, un catalizzatore per il coating del supporto e una serie di solventi e sostanze reagenti impiegati nella produzione di coating e supporto. La fase di testing di fotocatalisi ha invece richiesto l'impiego di un inquinante in fase acquosa e di una serie di sostanze chimiche atte ad indagare le specie attive eventualmente responsabili della mineralizzazione dell'inquinante.

3.1.1 Polimeri

Entrambi i processi tecnologici impiegati per la realizzazione delle membrane core-shell PVDF@TiO₂ hanno previsto l'impiego del Polivinidilenfluoruro per il substrato polimerico. Il PVDF è stato elettrofilato in soluzione per ottenere un tessuto non tessuto composto da lunghe fibre dai diametri nanometrici. Tale materiale è stato scelto perché presenta una buona predisposizione all'adesione del fotocatalizzatore con in quale viene ricoperto. Oltre alle proprietà meccaniche eccellenti che rendono il prodotto finale maneggevole, il polimero presenta anche una ottima resistenza alla degradazione a seguito dell'esposizione alle radiazioni ultraviolette. La struttura e le altre proprietà chimiche del PVDF sono state precedentemente presentate nel paragrafo 1.5.1, nel quale è stata trattata la natura piezoelettrica del polimero. Durante questo lavoro di tesi è stato impiegato PVDF in polvere con nome commerciale KYNAR® 500, caratterizzato da un Melt Flow Index di 4 g/10 min.

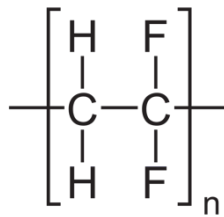


Figura 3.1 Formula di struttura del PVDF

Tabella 3.1 Proprietà chimico-fisiche del PVDF

Materiale	Formula chimica	Peso molecolare [g/mol]	Densità [g/cm ³]	T fusione [°C]
PVDF	(C ₂ H ₂ F ₂) _n	64,0	1,78	170

3.1.2 Solventi

I solventi sono stati utilizzati per sciogliere la polvere di PVDF ed ottenere una soluzione idonea all'elettrofilatura del polimero. Sono stati utilizzati quindi acetone e N,N- dimetilformammide. L'acetone, con formula CO(CH₃) è il più semplice dei chetoni, mentre la dimetilformammide C₃H₇NO è l'ammide della dimetilammina e dell'acido formico. Una miscela di questi due solventi ha permesso di ottenere valori dei parametri di viscosità, conducibilità elettrica e tensione superficiale idonei al processo di elettrofilatura del PVDF. Per l'elettrofilatura del biossido di titanio, quest'ultimo è stato invece sciolto in dimetilsolfossido o DMSO, solvente aprotico appartenente alla categoria dei solfossidi e avente formula (CH₃)₂SO. Vengono di seguito riportate le proprietà chimiche di acetone, DMF e DMSO forniti da Sigma-Aldrich a 25°C.

Tabella 3.2 Proprietà chimico-fisiche di acetone e DMF e DMSO

Materiale	Peso molecolare [g/mol]	Teb [°C]	Viscosità [cP]	Tensione sup [mN/m]	Costante dielettrica [-]	Densità [g/cm ³]
ACE	58,08	56,2	0,32	23,7	20,7	0,79
DMF	73,09	153	0,92	37,1	36,7	0,944
DMSO	78,13	189	2,14	43,5	46,7	1,10

3.1.3 Catalizzatori e reagenti per catalizzatori

Per la realizzazione dello strato di catalizzatore esterno delle fibre ottenute mediante electrospinning coassiale è stato impiegato biossido di titanio cristallino prodotto da Evonik-Degussa con il nome commerciale AEROXIDE[®] TiO₂ P25. Si tratta di una polvere bianca

composta dalle forme cristalline di rutilio e anatasio, quest'ultimo presente in quantità predominante e principale responsabile dell'attività fotocatalitica del materiale. Le proprietà del TiO₂ P25 vengono di seguito riportate. Nel caso delle nanofibre ottenute mediante Atomic Layer Deposition lo strato superficiale di materiale foto attivo è stato ottenuto dalla reazione tra Tetrakis dimetilamminotitanio [(CH₃)₂N]₄Ti o TDMAT e acqua distillata. Il TDMAT è un precursore liquido superpuro del biossido di titanio prodotto da Sigma-Aldrich ad utilizzo esclusivo per ADL e CVD. Si riportano tabulate anche le principali proprietà chimiche del TDMAT.

Tabella 3.3 Proprietà del biossido di titanio P25

Materiale	Area superficiale specificata [m²/g]	Diametro medio [nm]	Morfologia
P25	50 ± 15	21	cristallina

Tabella 3.4 Principali proprietà del TDMAT

Materiale	T eb [°C]	Densità [g/ml]	Solubilità in acqua
TDMAT	50 °C/0.5 mmH	0.947 a 25 °C	Reagisce con H ₂ O

3.1.4 Reagenti per R.O.S

Una parte del lavoro di ricerca è stata dedicata all'identificazione delle specie reattive dell'ossigeno che vengono prodotte durante il processo di fotocatalisi su biossido di titanio. La determinazione dei ROS ha richiesto l'impiego di una serie di reagenti definiti in tale ambito come radical scavengers, ossia sostanze che aggiunte all'ambiente di reazione sono in grado di reagire con i ROS bloccandone la reattività con una conseguente diminuzione dell'attività fotocatalitica del sistema. I reagenti impiegati sono stati 2-metil-2-propanolo (C₄H₁₀O), noto anche come alcol t-butilico, responsabile della reazione con i radicali OH, il nitrato di argento (AgNO₃) in grado di bloccare gli e⁻, l'acido etilendiamminotetraacetico o EDTA (C₁₀H₁₆N₂O₈) per gli ioni H⁺ e l' 1,4-benzochinone (C₆H₄O₂) per i radicali perossido. Tutti i reagenti chimici impiegati sono stati forniti da Honeywell Research Chemicals Fisher Scientific[®]. Le principali proprietà chimiche di tali reagenti vengono di seguito riportate.

Tabella 3.5 Proprietà di alcol t-butilico, nitrato d'argento, EDTA e benzochinone

Materiale	Peso molecolare [g/mol]	Teb [°C]	Densità [g/cm ³]
Alcol t-butilico	74,12	82	0,78
Nitrato d'argento	169,87	444	4,35
EDTA	292,25	>220	0,86
benzochinone	108,10	sublima	1,318

3.1.5 Soluzione per i test di degradazione fotocatalitica

Per i test di fotocatalisi è stata preparata una soluzione a concentrazione desiderata di fenolo diluito con acqua distillata miliQ. Il fenolo (C₆H₆O) è un composto aromatico derivato del benzene caratterizzato da un gruppo ossidrilico direttamente legato all'anello aromatico. A temperatura ambiente si presenta come un solido bianco, rosa o giallo a seconda del grado di ossidazione e che può essere facilmente sciolto in acqua, etanolo e cloroformio. Si tratta di uno dei principali composti organici attualmente utilizzati in svariati settori industriali. Viene impiegato come precursore e reagente per la produzione di materie plastiche, coloranti, cosmetici, erbicidi e farmaci, i quali impianti di produzione devono spesso gestire e risolvere la presenza di fenolo nelle acque industriali reflue. Il fenolo è infatti classificato come sostanza tossica per l'uomo e l'ambiente e assieme ai suoi derivati clorurati e non clorurati esso viene regolamentato a livello nazionale nella parte IV del D. Lgs. 152/06 dove vengono definite le concentrazioni soglia di contaminazione per suoli e acque sotterranee e nella parte III del D. Lgs. 152/06 per quanto riguarda i limiti di emissione nelle acque reflue urbane e industriali e negli scarichi al suolo. Vengono ora riportate la struttura chimica e le principali proprietà chimiche della sostanza fornita da Honeywell Research Chemicals Fisher Scientific®.

**Figura 3.2** Formula di struttura del fenolo**Tabella 3.6.** Proprietà chimiche del fenolo a 20°C

Materiale	Peso molecolare [g/mol]	T fusione [°C]	Solubilità in acqua [g/l]	LD 50 [mg/kg]	Densità [g/cm ³]
Fenolo	94,11	40,8	84	530	1,06

3.2 Strumenti

In questo paragrafo viene descritta la strumentazione che è stata impiegata sia nelle diverse fasi del processo produttivo delle membrane PVDF@TiO₂ *core-shell*.

3.2.1 Apparecchiatura per elettrofilatura ed elettrofilatura coassiale

Come già anticipato le due tipologie di membrane core-shell sono state ottenute mediante processi diversi che hanno impiegato strumentazioni differenti.

Per le membrane ottenute mediante elettrospinning coassiale il setup di processo comprende:

- Due pompe volumetriche;
- Un generatore di tensione;
- Due siringhe di plastica, una contenente la soluzione polimerica per il core, l'altra contenente la soluzione di TiO₂ per la realizzazione dello shell;
- Un connettore metallico costituito da due aghi concentrici;
- Due tubi in Teflon per la connessione tra le siringhe e gli aghi coassiali;
- Un collettore metallico cilindrico sul quale viene adagiato un foglio di alluminio;
- Un motore elettrico per mettere in rotazione il collettore;
- La cella di lavoro costituita da una camera in policarbonato al fine di evitare la dispersione dei solventi nell'ambiente e proteggere il processo da perturbazioni esterne;
- Un termo-idrometro HD2301 della Delta Ohm per monitorare in continuo la temperatura e umidità all'interno della cella di lavoro.

Per le membrane ottenute mediante electrospinning standard e successivo ADL il substrato polimerico è stato invece ottenuto utilizzando una strumentazione elettronica denominata NANON-01A Electrospinning System for R&D. Tale setup è costituito da:

- Sistema di e-spinning verticale con alloggio per l'ago ad altezza regolabile;
- Ago metallico 27G;
- Collettore rettangolare fisso in metallo;
- Alloggio per siringa con sistema di pompaggio elettronico;
- Tubi in Teflon per connettere ago e siringa;
- Slitta automatica per muovere automaticamente l'ago su tutta la lunghezza del collettore.



Figura 3.3 NANON-01A Electrospinning System.

3.2.2 Apparecchiatura per Atomic layer deposition

Per gli esperimenti di deposizione è stato utilizzato il reattore ALD Savannah 100[®] della Cambridge Nanotech mostrato in Figura 3.4(a). La camera di reazione è costituita da un cilindro in acciaio inox con dimensioni pari a 10 cm di diametro e 1 cm di altezza. La piastra inferiore e le pareti laterali della camera possono essere riscaldate a temperatura controllata, così come i serbatoi dei precursori, le tubazioni e la linea di evacuazione alla pompa. I serbatoi dei precursori sono cilindri in acciaio inox con volume interno di 50 ml, riempiti a metà. Sono collegati alla camera tramite tubazioni sempre in acciaio. I serbatoi dei precursori sono collegati ad un'unica linea di alimentazione della camera del reattore tramite delle valvole pneumatiche. Solitamente la temperatura delle linee e delle valvole è fissata a 100 °C, la linea di evacuazione a 150°C, mentre la temperatura della camera varia a seconda del processo di deposizione. Tutte le temperature devono comunque essere maggiori rispetto a quelle di vaporizzazione dei precursori, al fine di evitare reazioni in fase gassosa e deposizione di precursori in fase liquida. L'azoto (purezza 99,9999%, Praxair Inc., USA) viene sempre utilizzato come gas di trasporto sia per gli impulsi dei precursori che per lo spurgo della camera. Una pompa rotativa a palette viene utilizzata per mantenere la pressione basale nella camera, intorno a 0.1 Torr, e per la rimozione dei sottoprodotti e delle specie non reagite dalla camera. La pressione viene misurata da un manometro Pirani posto subito dopo la camera nella linea di evacuazione. Tra la camera e la pompa è presente una valvola di arresto, che consente di passare dalla modalità di funzionamento a flusso continuo a quella a flusso fermo. Un apposito programma permette di

impostare i parametri per ogni ciclo di deposizione e controllare in real time lo status del processo.

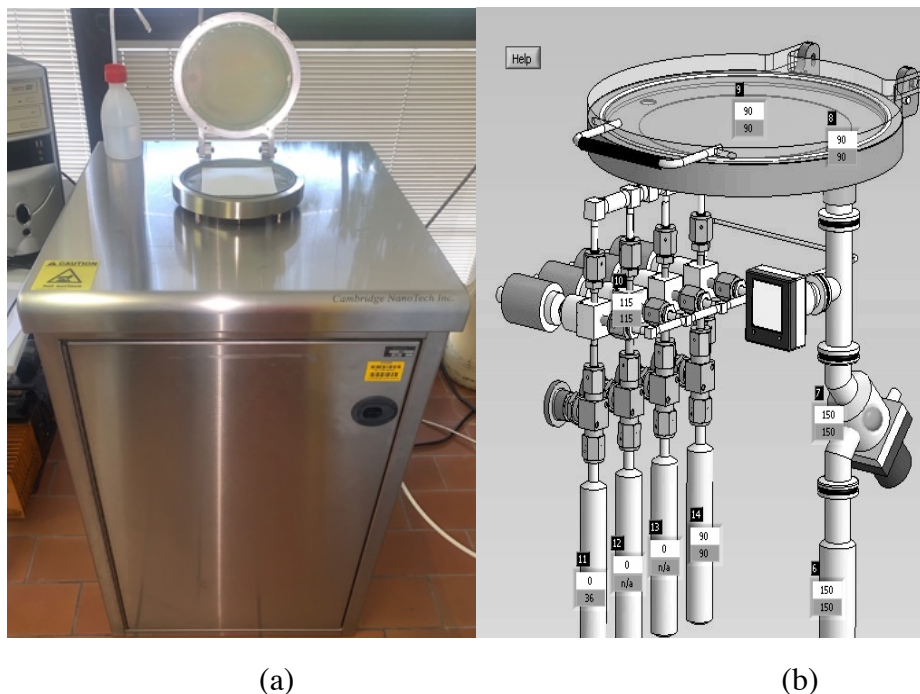


Figura 3.4 (a) Reattore per ALD Savannah 100[®] Cambridge Nanotech
(b) schema della struttura interna del reattore

3.2.3 Microscopio elettronico a scansione (SEM)

In questo lavoro di tesi il microscopio SEM è stato utilizzato per analizzare le caratteristiche morfologiche delle membrane prodotte in laboratorio, soffermandosi sulla qualità estetica e funzionale della struttura ottenuta. Il microscopio a scansione elettronica è una tipologia di microscopio che utilizza come fonte di radiazioni un fascio di elettroni. Tale soluzione tecnologica permette una risoluzione superiore di parecchi ordini di grandezza rispetto a quella ottenibile con un tradizionale microscopio ottico, il quale utilizza la luce come fonte di radiazione. Per un dato campione è possibile quindi ottenere ingrandimenti di oltre 200 mila volte, con una risoluzione di 5 nm. Gli elettroni, generati da una sorgente posta alla sommità dello strumento e focalizzati sulla superficie da osservare, interagiscono con il campione originando una serie di segnali, la quale intensità varia in relazione alla densità di ogni punto colpito. Questi segnali vengono raccolti e rielaborati e la loro intensità viene utilizzata per produrre un'immagine ingrandita del campione, comodamente visibile su un monitor. Il SEM

non viene utilizzato soltanto per ottenere immagini tridimensionali ad alta risoluzione, ma anche per ottenere analisi riguardo la composizione chimica e cristallografica di un campione.

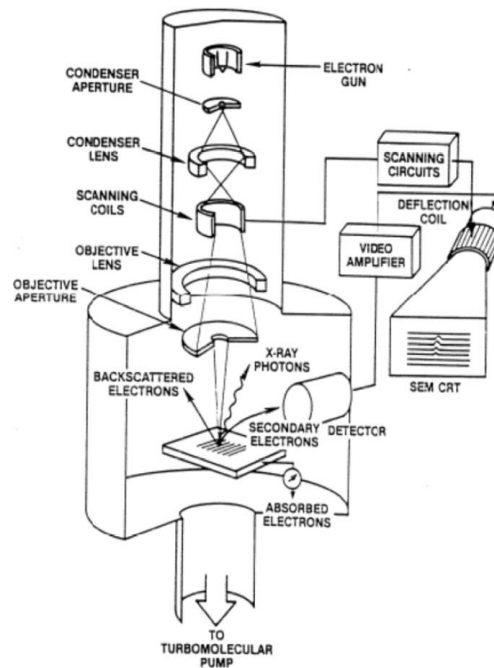


Figura 3.5 Schema dell'apparecchiatura per l'analisi SEM

3.2.4 Microscopio elettronico a trasmissione (TEM)

Il microscopio a trasmissione elettronica è stato utilizzato per analizzare la morfologia della struttura *core-shell*, ossia la qualità con la quale il biossido di titanio ha ricoperto le nanofibre polimeriche. Questa tipologia di microscopio, similmente al microscopio SEM, utilizza come fonte di radiazione un fascio di elettroni generato da un filamento in tungsteno posto alla sommità dello strumento. Gli elettroni vengono accelerati nel vuoto da un campo elettrico interno e focalizzati da una serie di lenti elettromagnetiche sul campione da analizzare. La radiazione incidente il campione deve avere energia tale da riuscire ad essere trasmessa attraverso questo. Il campione deve quindi essere necessariamente sottile in modo da essere oltrepassato dalla radiazione. Nella parte inferiore dello strumento è presente uno schermo fluorescente che raccoglie i segnali trasmessi, li rielabora e li rende visibili su un monitor. Il potere di risoluzione del TEM è superiore rispetto a quello di un microscopio SEM, possono essere raggiunti ingrandimenti pari a 500 mila volte le dimensioni dell'analita, con una risoluzione di 0,3 nm. Le analisi sono state svolte con la strumentazione in dotazione ai laboratori del Dipartimento di Biologia dell'Università di Padova.

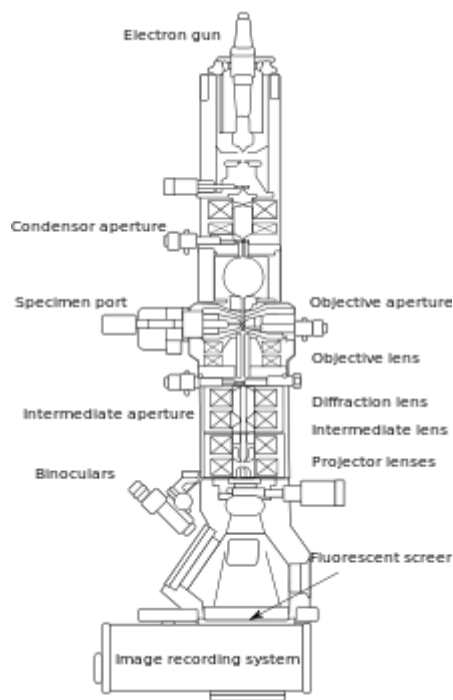


Figura 3.6 Schema dell'apparecchiatura per l'analisi SEM

3.2.5 Analisi Termogravimetrica (TGA)

L'analisi termogravimetrica (TGA) è un'analisi termica quantitativa che permette di misurare la variazione di massa subita da un materiale sottoposto a riscaldamento controllato. La variazione di temperatura viene poi riportata graficamente in funzione del tempo o della temperatura. La strumentazione presente in laboratorio e mostrata in Figura 3.7 è un termogravimetro Q600 della TA instruments. Lo strumento è costituito da una bilancia analitica sensibile con portata tra i 5 e i 20 mg, una fornace in grado di riscaldarsi a temperature che vanno da 25 °C a 1500 °C, un sistema di gas di spurgo che garantisce un'atmosfera inerte ed una diffusione omogenea del calore. Un sistema di elaborazione computerizzato permette di acquisire i dati e di visualizzarli a monitor durante l'intera durata del test. Scendendo maggiormente nel dettaglio, il dispositivo consiste in una sorta di bilancia di precisione in cui il campione viene scaldato progressivamente, a partire dalla temperatura ambiente fino ad arrivare a temperature di circa 1000 °C. Il riscaldamento può essere ottenuto impostando diverse velocità di riscaldamento per ogni intervallo di temperatura. Le condizioni impostate durante il test dipendono dalle informazioni che si vogliono ricavare dal campione. Il risultato di tale prova è una curva di decomposizione termica, definita anche curva termogravimetrica o termogramma, che mostra la variazione di peso del campione assoluta o in percentuale, in

funzione della temperatura. La curva ottenuta relativa alla perdita di peso può essere derivata per ottenere un andamento di velocità di perdita di peso. I test effettuati possono anche aiutare ad analizzare eventuali decomposizioni chimiche o corrosione di metalli o possono aiutare a determinare composti volatili e umidità di un certo materiale. Spesso è impiegata per lo studio della stabilità termica dei polimeri, ossia per individuare la massima temperatura alla quale è possibile sottoporre i materiali plastici prima che vengano degradati chimicamente e fisicamente in modo irreversibile. Un'informazione altrettanto utile ricavabile tramite la TGA, soprattutto nel caso di materiali compositi, è legata al riconoscimento quantitativo dei vari componenti presenti nel campione. Un limite della TGA risiede nel non poter distinguere ed individuare le sostanze che, presenti all'interno del campione, provocano le modificazioni evidenziate dai vari termogrammi. Per questo motivo, talvolta la TGA viene abbinata in sequenza ad altre analisi qualitative o termoanalitiche, come la FTIR e la calorimetria differenziale a scansione (DSC), le quali sono in grado di restituire informazioni trasversali sul campione preso in esame. Durante questo lavoro di tesi la strumentazione è stata utilizzata per determinare la composizione di membrane polimeriche composite, soffermandosi sulla quantità di residuo finale ottenuto a seguito del riscaldamento dei vari campioni fino a 800°C e con una velocità di riscaldamento costante e pari a 20°C al minuto. Essendo noto il peso iniziale di ciascuna membrana, è stato possibile ottenere il peso finale al netto della perdita di peso percentuale subita durante la prova e di conseguenza la quantità percentuale di biossido di titanio contenuta in ciascuna membrana in Polivinidilenfluoruro e Poliacrilonitrile.

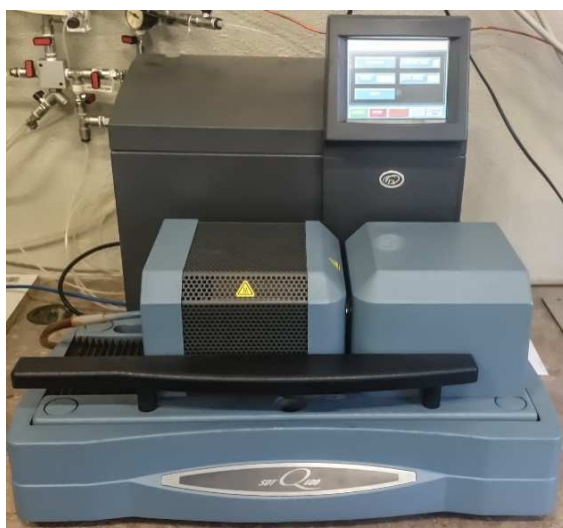


Figura 3.7 TGA Q600 della TA Instruments

3.2.6 Diffrazione a raggi X (XRD)

L'XRD o X-Ray Diffraction è una tecnica di analisi che viene applicata nello studio dei solidi cristallini, i quali atomi sono disposti nello spazio in modo ordinato e regolare. Quando un cristallo viene colpito da una radiazione monocromatica si verificano due fenomeni fisici: il primo prevede l'assorbimento dell'energia da parte della materia, il secondo consiste nella diffusione dei fotoni che impattano il reticolo cristallino. Per tale motivo, il fenomeno della rifrazione avviene solamente nel caso in cui il campione presenti una fase cristallina. Questo fenomeno è regolato dalla legge di Bragg, dove n è un numero intero positivo, λ è la lunghezza d'onda della radiazione, d è la distanza tra due piani cristallini adiacenti e θ è l'angolo che il fascio di radiazioni forma con il piano cristallino. Il termine $2d\sin(\theta)$ rappresenta invece la differenza di cammino ottico tra due raggi che incidono piani cristallini adiacenti. Se questo è un multiplo della lunghezza d'onda delle due radiazioni, si genera un'interferenza positiva che forma con il piano un angolo θ detto angolo di Bragg. Durante l'analisi XRD il campione viene quindi colpito da un fascio accelerato e orientato di raggi X in modo tale da formare con il detector un angolo 2θ . Essendo i piani cristallini orientati in modo casuale, sia il campione che il detector ruotano in modo tale da variare l'angolo 2θ e indagare le diverse direzioni di rifrazione. Il meccanismo può essere compreso nella Figura 3.8 (b). Si ottiene così un grafico chiamato diffrattogramma, che mostra l'intensità della radiazione raccolta al variare dell'angolo di diffrazione 2θ . Ad ogni picco del diffrattogramma corrisponde una specifica fase cristallina, la quale quantità relativa nel campione analizzato può essere stimata in base all'intensità del picco stesso. In questo lavoro di tesi è utilizzata la tecnica della diffrazione di polveri (XR-PD, Xray powder diffraction), che permette di identificare le diverse componenti presenti in un materiale solido, nel nostro caso costituito dal biossido di titanio. Per le analisi effettuate è impiegato il diffrattometro Philips Panalytical XPert PRO, in cui è impostato un angolo da 3° a 180° con un passo di campionamento di 0.02° .

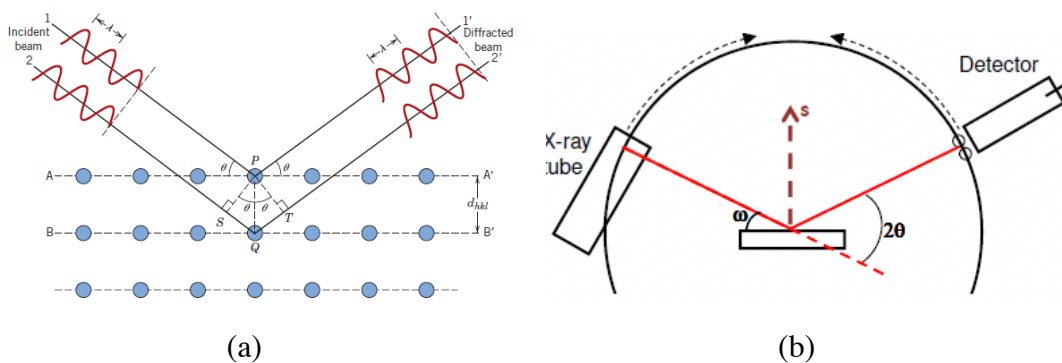


Figura 3.8 (a) Schematizzazione piani cristallini per ricavare la legge di Bragg;
(b) schema di funzionamento del diffrattometro.

3.2.7 Reattore a microonde

La radiazione a microonde è un tipo di radiazione elettromagnetica con frequenza variabile tra i 0,3 e i 300 GHz, corrispondente ad una lunghezza d'onda che varia rispettivamente da 1 mm a 1 m. Al fine di evitare interferenze con le telecomunicazioni, alcune normative precise regolano la frequenza utilizzabile di queste radiazioni in ambito domestico e industriale, fissandola in tre possibili bande di 27,12 MHz, 915 MHz e 2,45 GHz. I sistemi operanti nei laboratori generalmente operano a 2,45 GHz. L'energia trasmessa dalle microonde non risulta sufficiente a rompere i legami molecolari, ma ha un effetto termico sui corpi irradiati. Il riscaldamento di un materiale è dovuto principalmente ai due meccanismi di rotazione dipolare e conduzione ionica. La polarizzazione dipolare si verifica soltanto se le molecole di una tale sostanza possiedono un dipolo, il quale tende ad orientarsi nella direzione del campo elettrico trasportato dall'onda. L'oscillazione tipica del campo elettrico trasportato dall'onda comporta quindi il continuo riallineamento dei dipoli delle molecole, i quali non riuscendo però a seguire perfettamente le variazioni dell'oscillazione danno vita a una differenza di fase tra l'orientamento dei dipoli e quello del campo. Questo fenomeno genera continue collisioni e attrito tra le molecole che si traducono macroscopicamente nel riscaldamento del mezzo polare. Nella conduzione ionica il riscaldamento è dovuto invece alla resistenza che un solvente oppone al movimento di sostanze ioniche contenute al suo interno a seguito dell'interazione con un campo elettrico oscillante. Durante il lavoro di tesi, è stato utilizzato un reattore a microonde MicroSYNTH (Milestone) con potenza erogata pari a 1000 W, mentre la frequenza delle radiazioni risulta pari a 2,45 GHz. Tale strumentazione, riportata in Figura 3.9, è stata impiegata per il trattamento termico di coating catalitico in biossido di titanio.

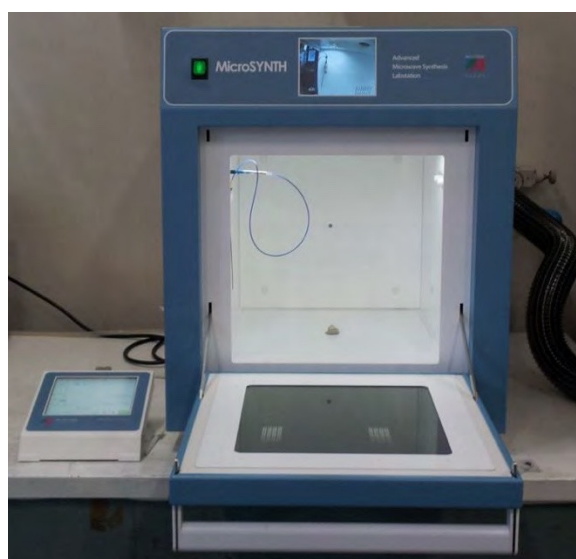


Figura 3.9 Reattore a microonde MicroSYNTH

3.2.8 Gascromatografia liquida ad alte prestazioni (HPLC)

Le analisi delle concentrazioni di inquinante svolte durante nel lavoro di tesi sono state effettuate tramite un cromatografo liquido ad alte prestazioni (HPLC) WATERS e2695 Series Alliance System (WATERS USA - Massachusetts) rappresentata in Figura 3.10. L'HPLC è uno strumento analitico che si basa sui principi della gascromatografia tradizionale, la quale si basa sulla separazione dei componenti della miscela da analizzare in base alla diversa affinità che tali componenti mostrano per le fasi mobile e stazionaria. La strumentazione è costituita da un piccolo forno termostato all'interno del quale alloggia la colonna cromatografica, costituita da un tubo capillare di alcuni metri di lunghezza sulle quali pareti interne è depositato uno strato di fase fissa. Il passaggio dell'eluente nel capillare avviene grazie alla spinta esercitata da una pompa situata in testa alla colonna, la quale forza quindi l'eluente a scorrere attraverso tale fase fissa. La separazione dei componenti avviene grazie alle possibili interazioni che molecole diverse di una stessa miscela analitica possono instaurare con le fasi fissa e mobile. Tali interazioni consistono in forze elettrostatiche, forze di Van der Waals o meccanismi di scambio ionico. I componenti in uscita dalla colonna passano poi attraverso un rivelatore UV/VIS che permette di valutarne la relativa quantità all'interno del campione analizzato. Si ottiene così un cromatogramma nel quale a ciascun picco corrisponde una determinata sostanza rilevata. L'intensità e l'area al di sotto di ciascun picco sono proporzionali alla quantità della sostanza associata al picco stesso.



Figura 3.10 HPLC Waters e2695 Series

3.2.9 Calorimetria a scansione differenziale (DSC)

La calorimetria a scansione differenziale è una tecnica di caratterizzazione dei materiali che permette di misurare i flussi di calore in funzione della temperatura o del tempo associati a trasformazioni chimiche e fisiche del materiale stesso. La strumentazione è costituita da una

cella di riscaldamento in cui vengono posizionate due capsule portacampioni termicamente isolate. Una delle due capsule rimane vuota e viene utilizzata come riferimento, mentre nell'altra viene caricato il materiale da analizzare. Campione e riferimento vengono riscaldati da un sistema computerizzato che mantiene costante il flusso di calore per entrambi i campioni: le transizioni termiche che avvengono nel materiale, a differenza del campione vuoto, hanno come conseguenza l'emanazione di flussi di calore endotermici o esotermici. Il computer registra le variazioni del flusso termico e ne riporta l'andamento in un grafico come funzione del tempo o della temperatura. Tramite analisi DSC è possibile ricavare informazioni riguardanti le temperature, l'endotermicità e l'esotermicità delle transizioni, i calori specifici e il grado di cristallinità dei materiali. In questo lavoro di tesi è stata utilizzata la strumentazione riportata in Figura 3.11.



Figura 3.11 DSC Q200 della TA Instruments

Capitolo 4

Preparazione e caratterizzazione delle membrane

In questo capitolo vengono presentate le varie tipologie di membrane prodotte, i materiali, i processi e i parametri scelti per la loro realizzazione. Vengono riportate poi le caratterizzazioni effettuate sia sui substrati polimerici che sui nanocompositi. Tutte le membrane presentano la medesima struttura core-shell, la quale è stata ottenuta seguendo due approcci produttivi distinti in base ai quali verranno distinte ed identificate le membrane stesse.

Le membrane core-shell PVDF@TiO₂ sono state ottenute mediante i due seguenti processi:

- Il primo metodo prevede la produzione delle membrane direttamente tramite electrospinning coassiale, andando quindi ad ottenere il *core* in PVDF e lo *shell* in TiO₂ in un solo passaggio e con una sola tecnica;
- Il secondo approccio consiste in una prima fase di elettrofilatura per ottenere il *core* polimerico, seguita in un secondo momento dalla deposizione dello *shell* in TiO₂ tramite Atomic Layer Deposition.

I due processi hanno permesso di ottenere membrane morfologicamente diverse, mentre la loro efficacia è stata successivamente testata mediante test di fotocatalisi.

4.1 Tipologia e caratterizzazione delle membrane ottenute con elettrofilatura coassiale

4.1.1 Membrana PVDF@22%TiO₂

Nell'ottica della produzione di nanofibre *core-shell*, la prima tecnologia produttiva sperimentata prevede l'ottenimento del core in PVDF e del guscio esterno in biossido di titanio tramite il solo processo di elettrofilatura coassiale. La produzione della membrana ha inizio dalla preparazione delle due soluzioni, rispettivamente per l'elettrofilatura del core in PVDF e dello shell in TiO₂. A tal proposito 4g di PVDF KYNAR 500 sono stati sciolti in 22,67g di una miscela di solventi contenente DMF e acetone con rapporto volumetrico 2:1. La soluzione per lo shell è stata invece ottenuta sciogliendo il TiO₂ P25 in dimetilsolfossido in modo da ottenere una miscela al 7% di biossido di titanio. Per favorire lo scioglimento delle sostanze ciascuna

soluzione è stata agitata meccanicamente a temperatura ambiente per almeno 12 ore. Al termine di questa fase di preparazione le soluzioni sono state elettrofilate mediante il setup tradizionale riportato nel paragrafo 3.1, la deposizione è quindi avvenuta su un collettore rotante ricoperto da un foglio di alluminio. Un attento controllo dei parametri ambientali ha permesso di elettrofilare ad una temperatura di 25 ± 3 °C e ad un'umidità relativa del 45 ± 5 %, condizioni che l'esperienza pregressa in tale ambito sperimentale ha dimostrato essere le più idonee al processo. Gli altri parametri di processo vengono riportati in tabella 5.

Tabella 5.1 Parametri di processo relativi alla membrana PVDF@22% TiO₂ $m_{TiO_2}/m_{DMSO} = 7\%$

Materiale	Portata PVDF/ P25 [mL/h]		ΔV [kV]	Distanza [cm]	UR [%]	Diametro Ago [mm]	Tempo [h]
	portata PVDF	portata TiO ₂					
PVDF + TiO ₂ P25	0,5	0,5	20	15	45 ± 5 %	0.4	6

I due parametri che hanno maggiormente influenzato la morfologia della fibra core-shell sono il core/shell rate, definito come il rapporto tra la portata di PVDF e di TiO₂ P25, e la concentrazione ponderale di biossido di titanio nella soluzione costituita dal biossido con il DMSO. In questo caso sia il core in PVDF che lo shell in TiO₂ P25 sono stati elettrofilati con una portata di 0,5 ml/h, andando a definire quindi un core/shell rate pari a 1, mentre la concentrazione di P25 in DMSO è stata mantenuta al 7%. Questa combinazione di parametri si è rivelata la più idonea ad ottenere nanofibre polimeriche dal diametro di circa 300 nm e a favorire il completo ricoprimento di quest'ultime da parte del catalizzatore. La morfologia e l'aspetto estetico-funzionale possono essere indagate grazie alle immagini ottenute tramite analisi SEM. Dalle immagini riportate in figura 4.1 è evidente come, seppur il substrato risulti totalmente ricoperto dal TiO₂, quest'ultimo non sia distribuito in modo omogeneo. Lungo le nanofibre sono infatti evidenti diversi ed indesiderati agglomerati pressoché sferici di particelle di catalizzatore aventi dimensioni comparabili a quelle delle fibre stesse.

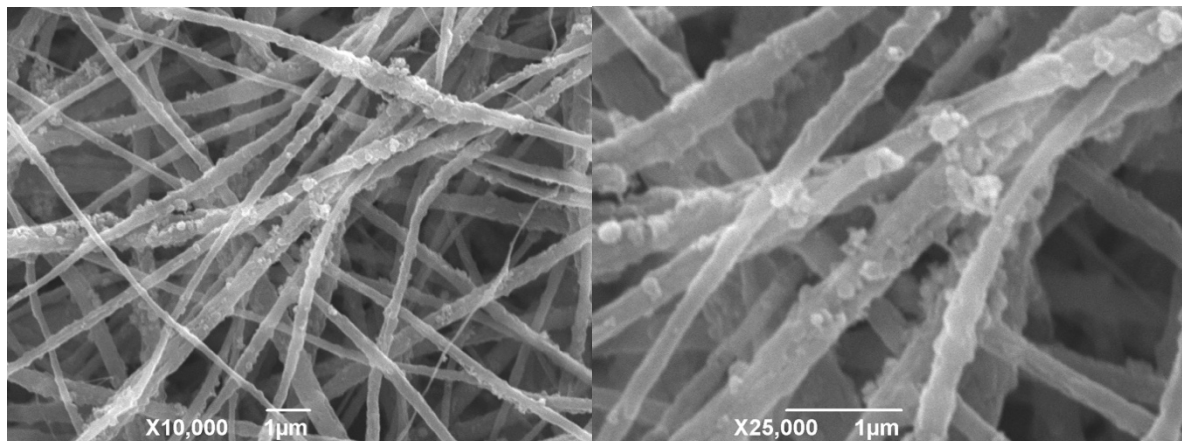


Figura 4.1 Analisi SEM della membrana PVDF@15% TiO₂ $m_{TiO_2}/m_{DMSO} = 7\%$

Dall'analisi termogravimetrica si può invece determinare la quantità di catalizzatore che si è depositata sulla membrana. Il residuo ottenuto a 800°C al termine della prova corrisponde esclusivamente alla quantità di catalizzatore contenuto nella membrana di partenza. La degradazione del PVDF di cui è costituito il substrato inizia infatti alla temperatura di circa 350°C. Essendo la distribuzione del catalizzatore tendenzialmente non uniforme, l'analisi termogravimetrica è stata ripetuta su campioni raccolti da zone diverse della stessa membrana. Il risultato finale presentato è quindi un valore medio. La percentuale di catalizzatore presente sulla membrana è quindi pari al 22%. Ad ogni 100 mg di membrana, ovvero la quantità impiegata nei test di fotocatalisi, corrispondono quindi 22 mg di biossido di titanio P25.

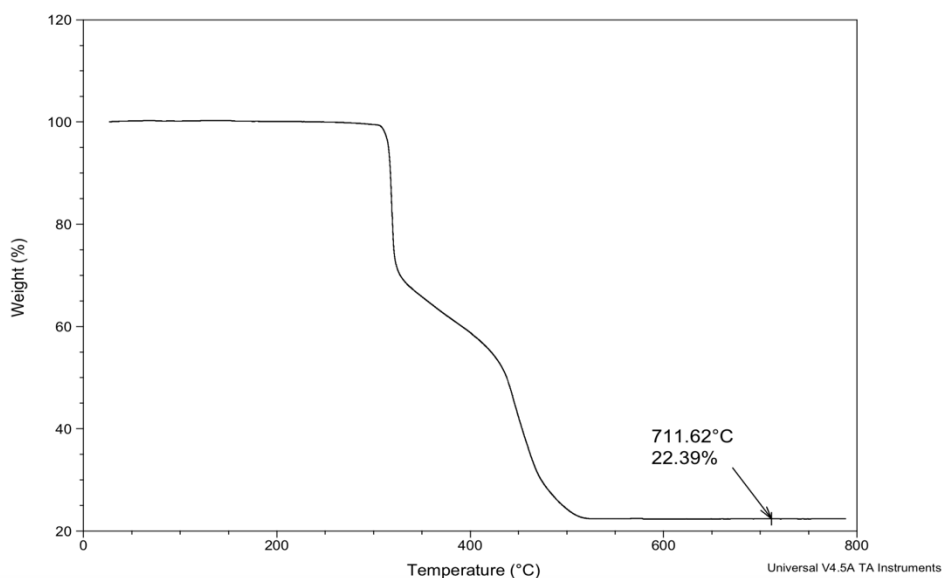


Figura 4.2 Termogramma in aria risultante per la membrana PVDF@22% TiO₂ $m_{TiO_2}/m_{DMSO} = 7\%$

L'analisi XRD viene effettuata sul biossido di titanio P25 in modo da valutare il grado di cristallinità del catalizzatore che viene impiegato per ricoprire le nanofibre polimeriche tramite elettrofilatura coassiale. Dal pattern di diffrazione riportato in Figura 4.3 è possibile risalire ai picchi caratteristici delle fasi anatasio e rutilio, fasi alle quali viene associata l'attività fotocatalitica. La fase dominante risulta essere l'anatasio, presente in una quantità pari a circa il 90%.

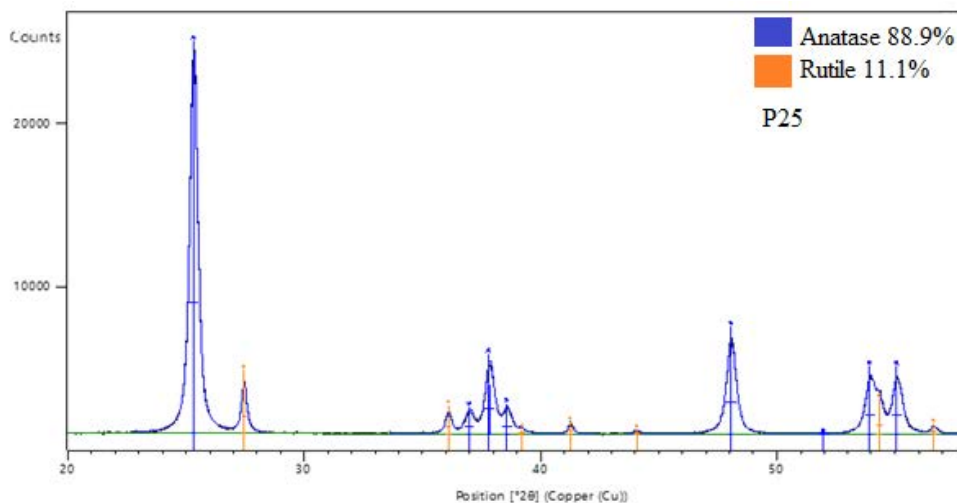


Figura 4.3 Pattern di diffrazione XRD della membrana PVDF@22 TiO₂ coassiale.

4.2 Tipologia e caratterizzazione delle membrane ottenute con elettrofilatura e Atomic Layer Deposition.

Sempre in ottica dell'ottenimento di fibre aventi il core in PVDF e lo shell esterno in Biossido di titanio, il secondo approccio produttivo ha previsto la combinazione di due tecniche differenti e applicate in successione. La prima tecnologia ad essere applicata è stata l'elettrofilatura standard, la quale ha permesso di ottenere delle fibre dai diametri nanometrici che costituiscono il substrato per il successivo passaggio di deposizione dello shell. A tal proposito sono state elettrofilate un gran numero di membrane in PVDF, le quali sono state successivamente analizzate tramite microscopio a scansione elettronica in modo tale da analizzarne le caratteristiche morfologiche e stimare il diametro delle nanofibre. Le membrane con le caratteristiche migliori sono diventate quindi campioni validi per i successivi test di deposizione dello shell in TiO₂ svolti presso i laboratori dello Spin-off dell'università di Brescia *SmartSolutions*. Al termine di tali test, le membrane core-shell sono state analizzate mediante tre tipologie di caratterizzazione: l'efficacia della deposizione in termini di omogeneità della copertura dello strato in TiO₂ è stato valutato mediante microscopio SEM; tramite microscopio a trasmissione TEM sono invece stati analizzati e stimati gli spessori del layer in biossido di

titanio. L'esatta quantità di catalizzatore deposto sul substrato polimerico è stata invece determinata mediante analisi termogravimetrica, passaggio fondamentale per determinare l'attività del fotocatalizzatore nei successivi test di abbattimento fotocatalitico.

4.2.1 Membrana in solo PVDF

Queste membrane sono costituite dal solo supporto polimerico in Polivinidilenfluoruro. La produzione di tali membrane è fondamentale per due motivi:

- I test di deposizione del layer atomico in TiO₂ tramite ADL necessitano di un numero consono di campioni. Affinchè i risultati ottenuti tramite ADL siano tra loro comparabili, è necessario che i substrati polimerici di partenza presentino caratteristiche morfologiche il più possibili simili;
- Una membrana in solo PVDF deve essere impiegata come riferimento, in quanto per comprendere l'effettiva attività fotocatalitica delle membrane PVDF@TiO₂ queste devono essere confrontate con una membrana priva di catalizzatore da poter utilizzare come bianco per i test di fotocatalisi.

Anche per questa tipologia di membrane la prima fase della produzione prevede la realizzazione della soluzione di PVDF per l'elettrofilatura. Il metodo di preparazione della soluzione è il medesimo riportato nel paragrafo precedente per l'ES coassiale, si ottiene così una soluzione composta dal 15% di PVDF in acetone e dimetilformammide. Per l'elettrofilatura è stata impiegata l'apparecchiatura NANON, il cui funzionamento è stato esposto nel paragrafo cxx. 5 ml di soluzione sono stati caricati in una siringa connessa tramite tubo in teflon ad un ago 27G. Il sistema di pompaggio ha assicurato una portata di soluzione in uscita dall'ago pari a 0,5 ml/h. il NANON prevede che la deposizione avvenga su un collettore metallico rettangolare fisso, il quale è stato ricoperto da una retina in composito di fibra di vetro e gomma, in modo tale che le nanofibre vi si depositassero sulla superficie. Depositare il materiale su un supporto a retina è di fondamentale importanza, in quanto durante l'ADL permette ai precursori gassosi di diffondere nella membrana anche attraverso la superficie inferiore in appoggio sul fondo della camera di reazione. Ciascuno dei campioni preparati presenta dimensioni 10X10 cm² e un peso pari a circa 300 mg. Per ottenere uno strato di polimero omogeneamente deposto e dal peso precedentemente indicato ciascuna deposizione è durata 4 ore. Viene di seguito riportata una tabella contenente i parametri utilizzati per il processo di elettrofilatura.

Tabella 4.2 Parametri di processo relativi alla membrana in solo PVDF

Materiale	Portata [mL/h]	ΔV [kV]	Distanza [cm]	UR [%]	Diametro Ago [mm]	Tempo [h]
PVDF	0,5/0,5	20	15	45 ± 5 %	0.4	4

Le analisi delle membrane al SEM sono state fondamentali per valutare e confrontare la qualità dell'elettrofilatura dei substrati e scegliere tra questi quelli con caratteristiche morfologiche simili e quindi idonee al successivo step di ALD. Si riportano quindi le immagini delle 3 membrane successivamente trattate, identificate come membrana PVDF@14% TiO₂ (a), PVDF@36% TiO₂ (b), PVDF@64% TiO₂ (c). Si nota che per le tre membrane le fibre hanno un diametro medio pari a 350 ± 100 nm, valore che corrisponde ad una buona area superficiale disponibile alla deposizione del catalizzatore. Rimangono presenti alcuni difetti, in gergo tecnico beads, dovuti alla mancata evaporazione dei solventi durante l'elettrospinning. Tali difetti non risultano però predominanti considerata l'intera struttura della membrana.

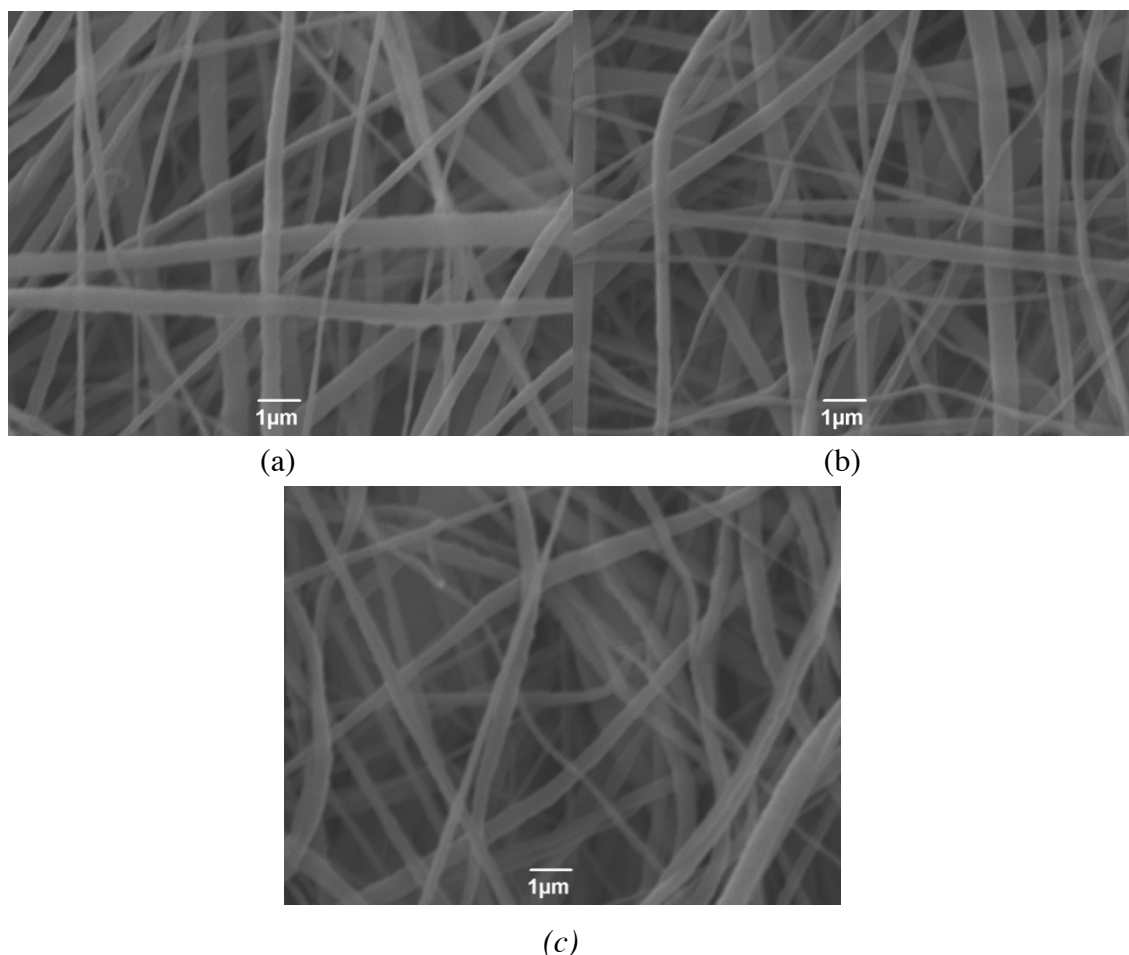


Figura 4.4 Analisi SEM delle membrane pre-ALD (a) PVDF@14% TiO₂; (b) PVDF@36% TiO₂; (c) PVDF@64% TiO₂. Ingrandimenti X8000.

Tali membrane sono state sottoposte anche ad un'analisi termogravimetrica utile a determinare l'eventuale presenza di materia organica residua al termine del programma di riscaldamento. Come previsto tutta la materia organica risulta degradata alla temperatura di 800°C, in quanto

a tale temperatura è presente soltanto un piccolo residuo compatibile con la precisione dello strumento. L'analisi TGA eseguita sulle membrane (a), (b) e (c) restituirà quindi un residuo corrispondente alla quantità di catalizzatore.

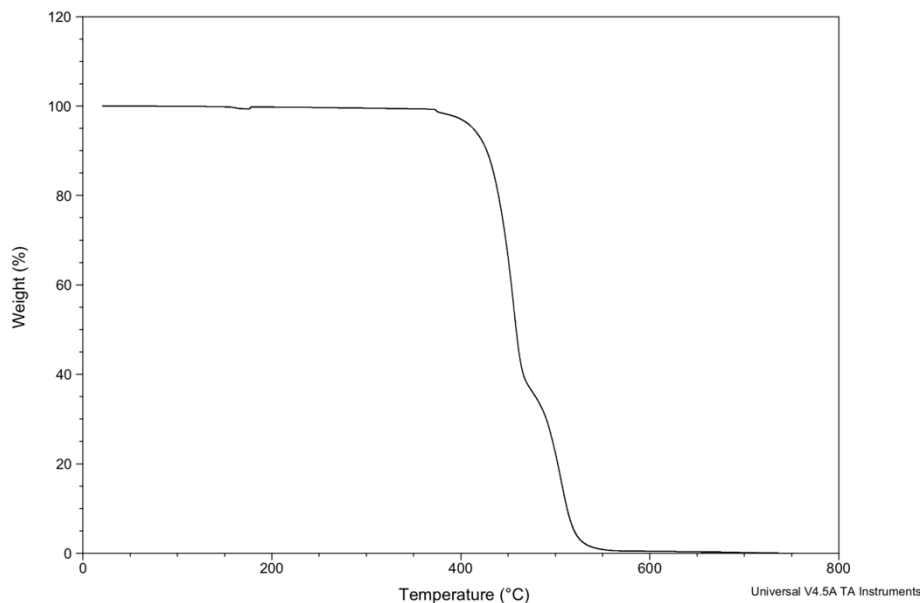


Figura 4.5 Termogramma in aria risultante per la membrana in solo PVDF

4.2.2 Membrana PVDF@14%TiO₂

Come già anticipato, la produzione di questa membrana prevede l'impiego di due tecnologie distinte. Tramite electrospinning, in questo caso sfruttando la strumentazione NANON, viene ottenuto il substrato polimerico secondo le modalità descritte nel paragrafo precedente. Le membrane in solo PVDF precedentemente citate e preparate diventano quindi il punto di partenza per l'ottenimento del prodotto composito finito, ottenuto grazie alla deposizione del biossido di titanio mediante ADL. La deposizione di biossido di titanio è stata ottenuta utilizzando un reattore per Atomic Layer deposition Savannah S100 ALD (Cambridge Nanotech). Un campione di PVDF di dimensioni 10x10 cm² è stato inserito all'interno della camera di deposizione del reattore. Per ottenere un layer monoatomico di biossido di titanio sono stati impiegati come reagenti il TDMAT e vapore acqueo, riscaldati rispettivamente alle temperature di 90 e 115 °C prima di entrare nella camera di deposizione. Successivamente sono stati impostati i *dose time* per i due reagenti: ad ogni ciclo sono stati flussati nella camera TDMAT per 0,3 secondi e H₂O per 0,045 secondi. Ogni pulsazione di reagente è stata intervallata da uno spurgo inerte eseguito con azoto, per il quale è stato impostato un *purge time* di 10 secondi. La deposizione è avvenuta a 90°C, temperatura sufficientemente elevata e adeguata a favorire la reazione di deposizione dell'ossido di titanio, ma comunque inferiore alle

temperature di fusione e degradazione del PVDF, rispettivamente di 170 e 350°C, in modo da non deteriorare il substrato polimerico. Dati i reagenti utilizzati, il loro meccanismo di reazione e la temperatura di processo, la letteratura offerta dal lavoro sperimentale di Prof. Borgese ha permesso di calcolare un numero di cicli necessari pari a 298, valore necessario a ricoprire le fibre in PVDF con un layer dallo spessore teorico di 25 nm. Vengono riportati in tabella 4.3 le variabili operative del processo di ALD.

Tabella 4.3 Parametri di processo relativi al processo di ALD per la membrana PVDF14%TiO₂

Materiale depositato	Temperatura [°C]	TDMAT pulse [s]	H ₂ O pulse [s]	purge time [s]	Pressione [Torr]	N° cicli	Spessore [nm]
TiO ₂	90	0,3	0,045	10	7*10 ⁻¹	298	25

Per valutare la qualità della deposizione di TiO₂ sulle fibre polimeriche si è fatto ricorso all'analisi SEM. Dalle immagini è evidente come l'ALD non abbia deteriorato o modificato la struttura fibrosa del PVDF, la quale si presenta elastica e resiliente al tatto. Lo strato di catalizzatore si presenta uniformemente distribuito sulla superficie esterna delle nanofibre, le quali si presentano ricoperte per la loro intera lunghezza. La deposizione è avvenuta efficacemente lungo tutto lo spessore della membrana: lo strato di biossido di titanio ha aderito su tutte le fibre del substrato a prescindere dalla loro distanza dalla superficie esterna, la quale si ricorda essere direttamente esposta ai reagenti all'interno della camera di deposizione. Nelle immagini viene riportato un valore indicativo del diametro delle nanofibre. I valori non risultano però affidabili a causa dello strato metallico depositato sui campioni per migliorare la qualità dell'analisi SEM.

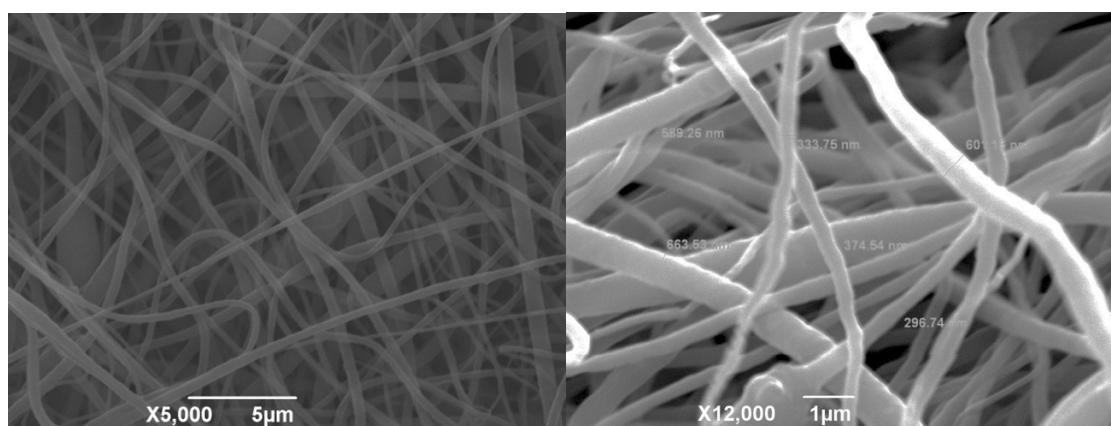


Figura 4.6 Analisi SEM della membrana PVDF@14% TiO₂ a diversi ingrandimenti

L'analisi al TEM ha permesso di ricavare ulteriori informazioni riguardo la morfologia della membrana. In Figura 4.7 si riportano le immagini relative alle sezioni trasversale e longitudinale

della membrana. Tramite un apposito software per l'elaborazione delle immagini è stato possibile stimare lo spessore dello strato di TiO_2 . Le immagini a disposizione hanno permesso la misurazione random di una ventina di spessori, dai quali è stato poi calcolato un valore medio pari a 25,99 nm. Tale valore risulta perfettamente coerente con il valore teorico stimato in fase di setup del processo riportato nella tabella 4.3.

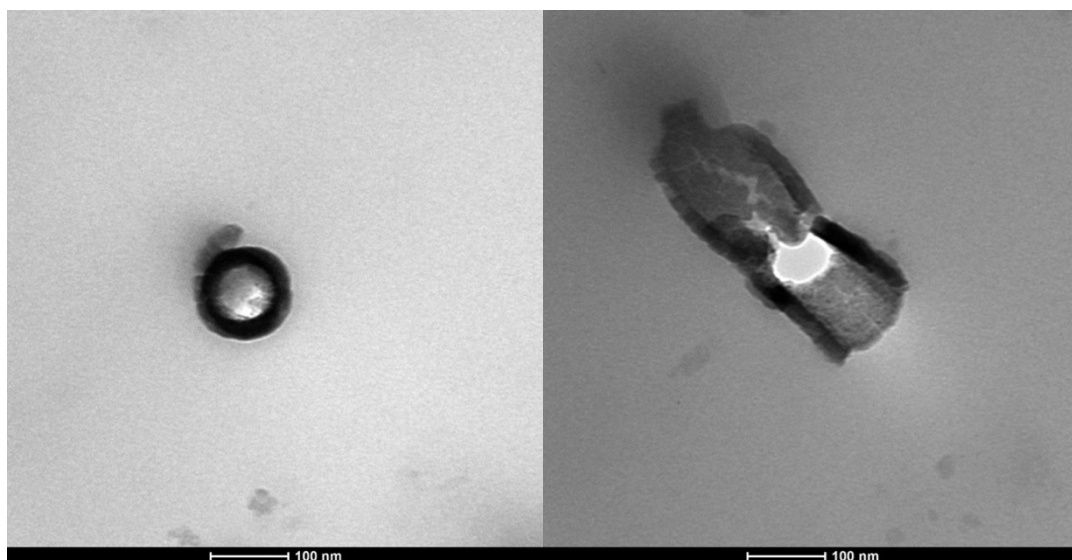


Figura 4.7 Immagini al TEM della membrana PVDF@14% TiO_2 . (a) Sezione trasversale della membrana; (b) sezione longitudinale

Un'analisi termogravimetrica ha permesso di stimare la quantità di catalizzatore effettivamente aderita sul substrato polimerico. In questa membrana ad uno spessore di 25,99 nm corrisponde una quantità di biossido di titanio pari al 13,97%. L'analisi è stata eseguita collezionando più campioni dall'intera superficie della membrana trattata con ALD in modo da considerare eventuali disomogeneità della deposizione. È interessante notare come in questo caso la degradazione del PVDF avvenga ad una temperatura di circa 350 °C e circa 50°C inferiore a quella evidenziata nel termogramma del campione contenente solo PVDF. Questo fatto è dovuto alla presenza del biossido di titanio che catalizza la degradazione per ossidazione del polimero.

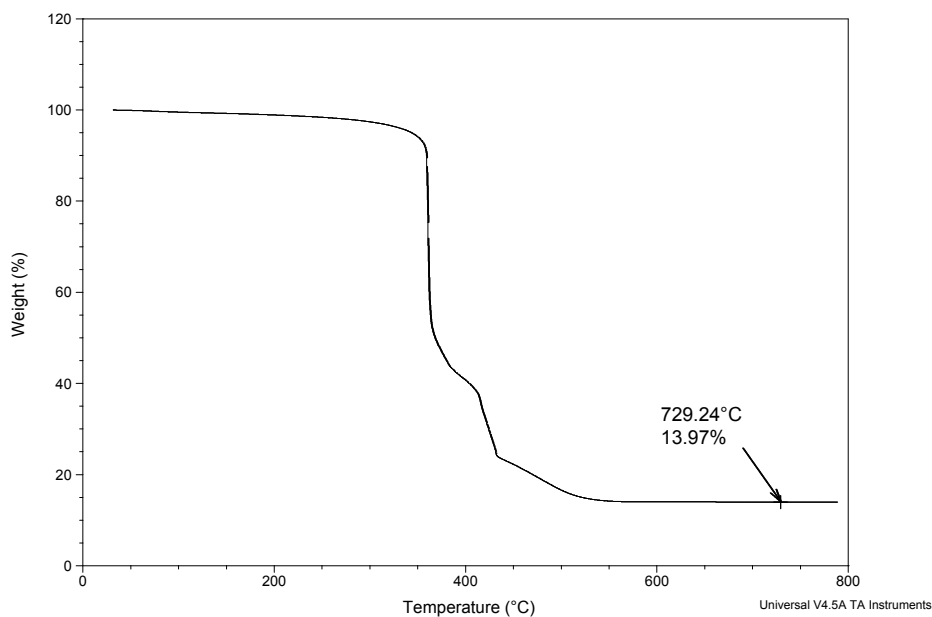


Figura 4.8 Termogramma in aria risultante per la membrana PVDF@14% TiO₂

L'analisi XRD è stata svolta per valutare il grado di cristallinità dell'ossido di titanio depositato sulla membrana. È noto come l'attività fotocatalitica del TiO₂ sia strettamente correlata alla presenza delle fasi cristalline anatasio e rutilio. Dal grafico XRD eseguito sulla membrana composita è evidente l'assenza dei picchi caratteristici associati a queste due fasi. L'unico picco presente è dovuto al PVDF, del quale si riporta il corrispondente pattern di diffrazione per maggior chiarezza. Si evince quindi che il processo di deposizione del TiO₂ eseguito con ALD a 90 °C favorisca la formazione di catalizzatore amorfo.

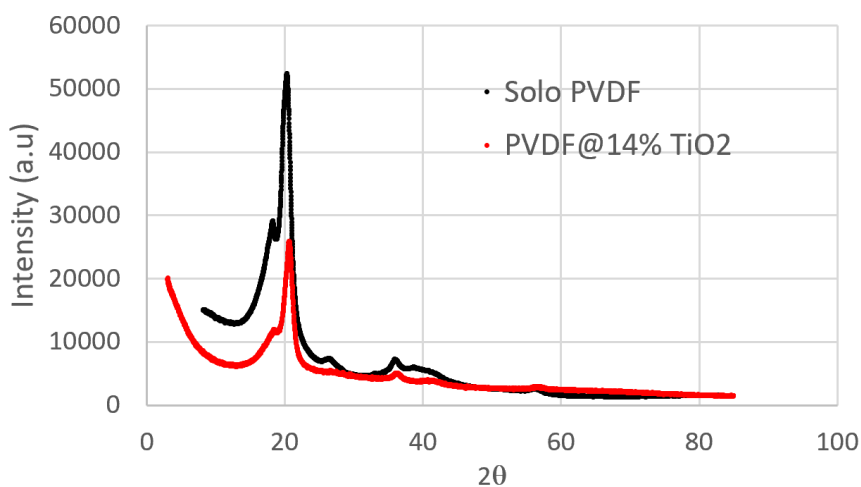


Figura 4.9 Pattern di diffrazione XRD della membrana PVDF@14% TiO₂ (in rosso) confrontato con pattern di diffrazione di una membrana in solo PVDF.

4.2.3 Membrana PVDF@36%TiO₂

La realizzazione di questa membrana segue esattamente il processo adottato per la membrana PVDF@36% TiO₂, anche in questo caso si parte quindi da un substrato in puro PVDF elettrofilato che viene successivamente ricoperto da biossido di titanio mediante Atomic Layer Deposition. Una membrana in puro PVDF e di dimensioni pari 10x10 cm² viene adagiata all'interno della camera di deposizione ed esposta alla reazione superficiale tra TDMT e vapore acqueo che porta alla deposizione di biossido di titanio. Le condizioni di processo dell'ALD rimangono invariate rispetto al caso precedente e vengono riportate nella tabella 4.4. L'unico parametro a variare riguarda il numero di cicli di deposizione, il quale viene impostato a 631 in modo da ottenere uno spessore teorico di biossido di 50 nm e pari al doppio dello spessore della membrana PVDF@36% TiO₂.

Tabella 4.4 Parametri di processo relativi al processo di ALD per la membrana PVDF36%TiO₂

Materiale depositato	Temperatura [°C]	TDMAT pulse [s]	H ₂ O pulse [s]	purge time [s]	Pressione [Torr]	N° cicli	Spessore [nm]
TiO ₂	90	0,3	0,045	10	7*10 ⁻¹	631	50

Anche per questa membrana la fase di preparazione è stata seguita dalla caratterizzazione della membrana. Anche in questo caso è stata eseguita un'analisi al SEM, attraverso le quali immagini è possibile constatare il mantenimento dell'integrità delle nanofibre. Quest'ultime risultano interamente ricoperte nella totalità della loro lunghezza e ad ogni profondità dalla superficie esterna della membrana, a testimoniare una corretta diffusione e deposizione dei reagenti attraverso le nanofibre. Il coating in biossido di titanio appare però meno liscio e più rugoso rispetto a quello ottenuto per la membrana PVDF@14% TiO₂. Lo spessore maggiore ha comportato anche un irrigidimento delle nanofibre. Tale irrigidimento, dal punto di vista macrosocopico, può essere dedotto da una perdita di elasticità al tatto tipica dei substrati in PVDF. Dalle immagini al SEM si possono invece notare alcuni punti di discontinuità dove il coating risulta frammentato lasciando intravedere il core interno polimerico. I valori dei diametri riportati in figura non risultano però veritieri a causa dello strato metallico depositato sui campioni per migliorare la qualità dell'analisi SEM.

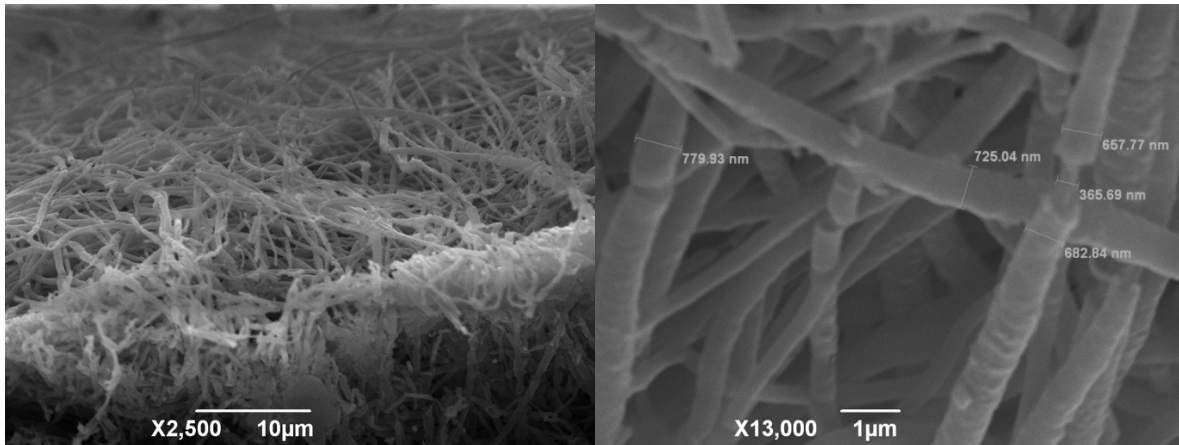


Figura 4.10 Analisi SEM della membrana PVDF@36% TiO₂ a diversi ingrandimenti

Grazie all'analisi al TEM è stato invece possibile indagare più efficacemente la morfologia della struttura core-shell. Dalle immagini si nota chiaramente la presenza del coating, che appare di colore nero, e del core interno in fibra polimerica che assume una colorazione più chiara. La deposizione del catalizzatore si presenta estremamente uniforme ed ha permesso di ottenere uno spessore costante. Prima di essere analizzata, la membrana è stata ricoperta da una resina indurente che ha permesso il taglio trasversale delle nanofibre. La loro sezione non appare circolare a causa dell'imprecisione commessa nella preparazione del campione, ossia la direzione di taglio non è stata perfettamente perpendicolare alla lunghezza della fibra. In alcuni casi invece il taglio ha portato alla disgregazione e alla frammentazione dello shell in biossido. Grazie ad un apposito software sono state misurate con approccio randomico le dimensioni dello shell delle fibre analizzate al TEM. Il valore medio calcolato indica uno spessore pari a 48,7 nm e confrontabile con il valore teorica calcolato di 50 nm.

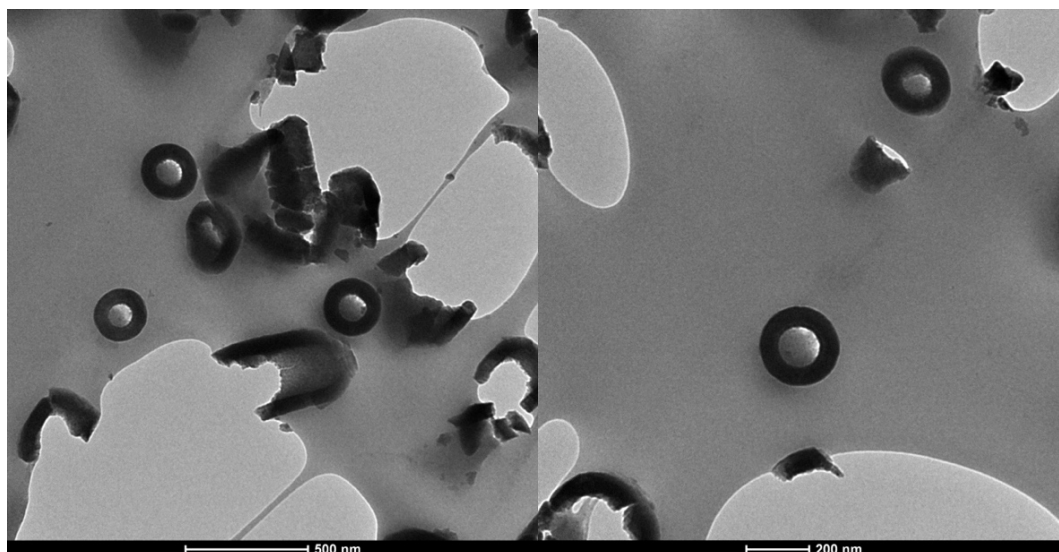


Figura 4.11 Immagini al TEM della membrana PVDF@36%TiO₂. Sezione trasversale

Come di consuetudine la quantità di biossido di titanio effettivamente depositato sul substrato polimerico è stata determinata sottoponendo la membrana ad una analisi termogravimetrica il grafico viene riportato in Figura 4.12. Il residuo risultante a 800 gradi è costituito esclusivamente da biossido di titanio e costituisce circa il 36,25 % del peso totale iniziale della membrana. Anche in questo caso sono stati prelevati più campioni dalla superficie della membrana trattata con ALD in modo da tener conto di eventuali disomogeneità di distribuzione del catalizzatore.

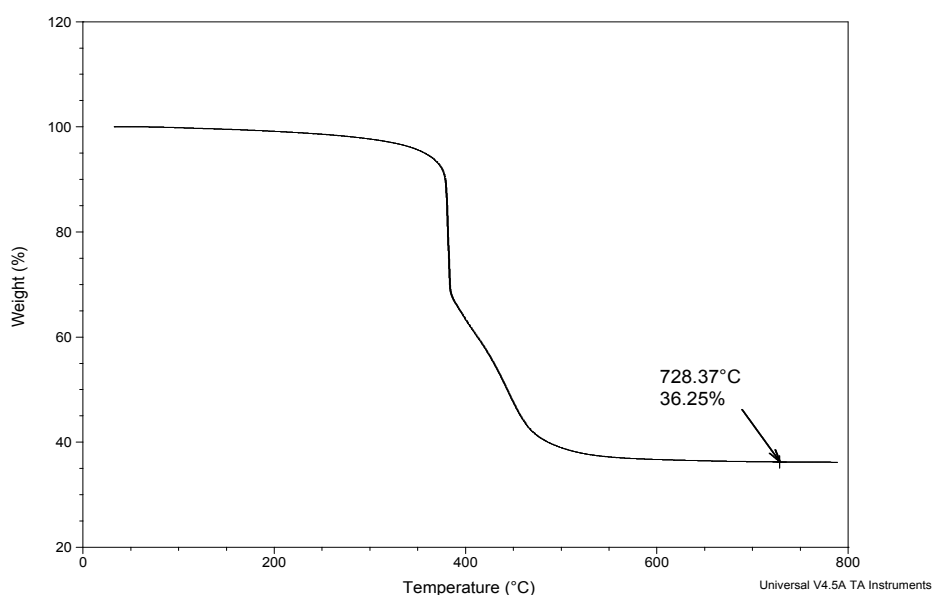


Figura 4.12 Termogramma in aria risultante per la membrana PVDF@36% TiO₂

Il campione è stato sottoposto ad analisi XRD. Il grafico riportato in fig. non presenta alcun picco riconducibile alle fasi attive anatasio e rutilio. L'unico picco di diffrazione presente è quello dovuto alla presenza del PVDF, la quale intensità risulta minore di quella osservabile nel pattern di diffrazione della membrana PVDF@36% TiO₂ a causa della maggiore quantità di biossido che ricopre la nanofibra polimerica.

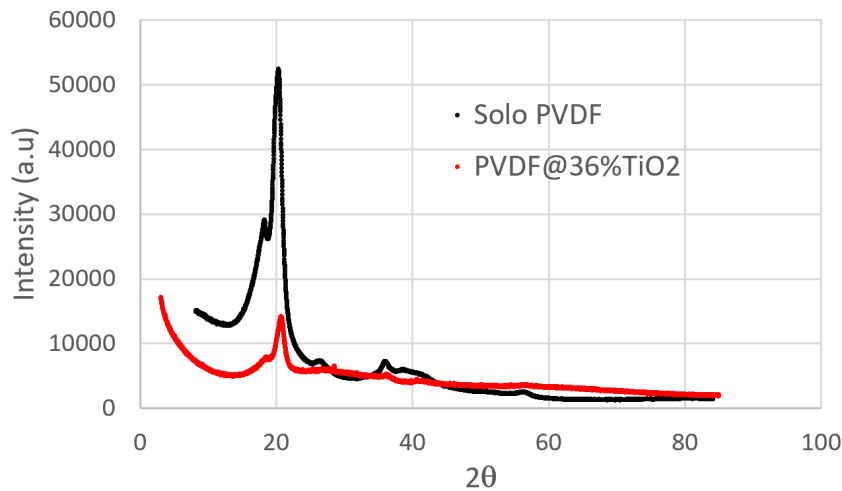


Figura 4.13 Pattern di diffrazione XRD della membrana PVDF@36% TiO₂ (in rosso) confrontato con pattern di diffrazione di una membrana in solo PVDF.

4.2.4 Membrana PVDF@62%TiO₂

Anche questa membrana è stata realizzata grazie all'accoppiamento delle tecniche di elettrofilatura e Atomic layer deposition. Quest'ultima tecnologia ha quindi permesso di ricoprire le fibre polimeriche con uno strato di biossido di titanio dato dalla reazione tra TDMAT e H₂O, ottenendo per le fibre una struttura core-shell. A livello nanostrutturale questa membrana si presenta identica alle due precedentemente citate. Identiche sono anche le condizioni alle quali si è svolto il processo ALD, riassunte nella tabella 4.5. Al fine di ottenere uno strato di catalizzatore con spessore pari a 100 nm quindi doppio rispetto alla membrana PVDF36%TiO₂, il numero di cicli di deposizione è stato impostato a 1300.

Tabella 4.5 Parametri di processo relativi al processo di ALD per la membrana PVDF62%TiO₂

Materiale depositato	Temperatur a [°C]	TDMAT pulse [s]	H2O pulse [s]	purge time [s]	Pressione [Torr]	N° cicli	Spessore [nm]
TiO ₂	90	0,3	0,045	10	7*10 ⁻¹	1300	100

La morfologia della membrana è stata analizzata mediante SEM. Le immagini a disposizione, riportate in Figura 4.14, mostrano come la deposizione del catalizzatore sia avvenuta nel rispetto dell'integrità strutturale delle nanofibre polimeriche. Quest'ultime risultano totalmente e uniformemente ricoperte dal biossido, il quale si è depositato con la stessa efficacia anche sulle nanofibre più interne del substrato. La superficie esterna delle fibre appare particolarmente rugosa, fenomeno riscontrato anche per la membrana PVDF36%TiO₂. Lo spessore notevole dello shell ha compromesso l'elasticità del substrato polimerico, che si presenta particolarmente fragile, fragilità confermata anche dalla presenza di alcune fibre frammentate. Anche in questo caso si tenga presente della natura puramente indicativa dei valori dei diametri delle nanofibre indicati riportati in Figura 4.14.

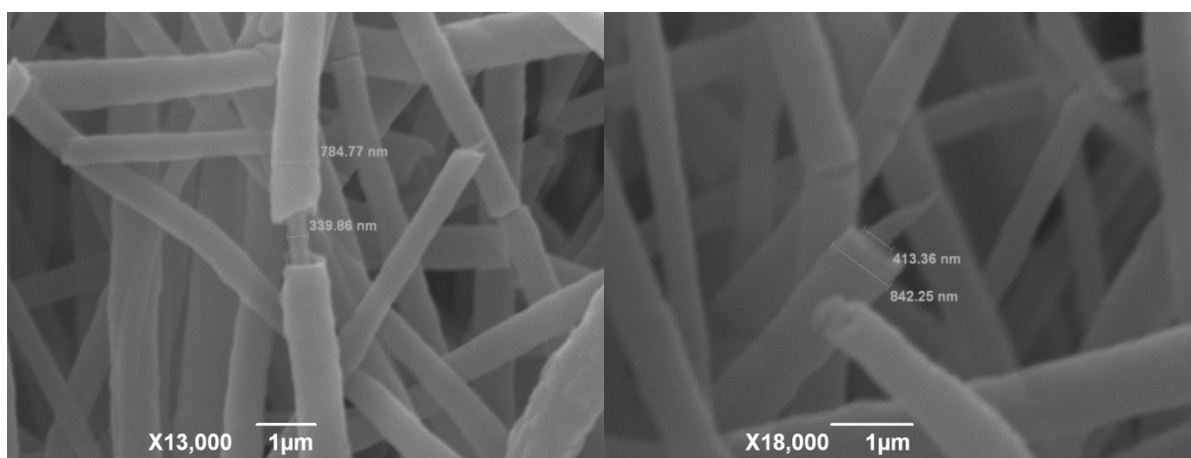


Figura 4.14 Analisi SEM della membrana PVDF@62% TiO₂ a diversi ingrandimenti

Grazie all'analisi TEM sono state valutate le caratteristiche della struttura core-shell. Per essere analizzate, le membrane sono state immobilizzate in una resina indurente che ne ha facilitato il taglio trasversale al fine di evidenziarne la sezione. Dalle immagini riportate in Figura 4.15 la struttura core-shell assunta dalle nanofibre è chiara ed evidente: uno strato denso di colorazione scura ricopre perfettamente e con spessore costante il core polimerico. Per alcune fibre la sezione non appare perfettamente circolare a causa della mancata precisione nella perpendicolarità del taglio. Rispetto alle immagini SEM riportate per le membrane PVDF36%TiO₂ e PVDF%14TiO₂, è possibile notare come in questa membrana il taglio delle fibre non abbia portato alla frammentazione dello strato di catalizzatore e al suo distaccamento dalla matrice polimerica. Questa differenza rispetto alle altre membrane rispecchia ed è conferma della maggior rigidità conferita da uno strato più spesso di biossido di titanio. Un software dedicato ha permesso la misurazione di circa 50 valori di spessore dello shell scelti con approccio randomico nelle immagini a disposizione. È stato calcolato un valore medio dello shell pari a 99,0 nm, appena 1 nm inferiore rispetto ai 100 nm teorici.

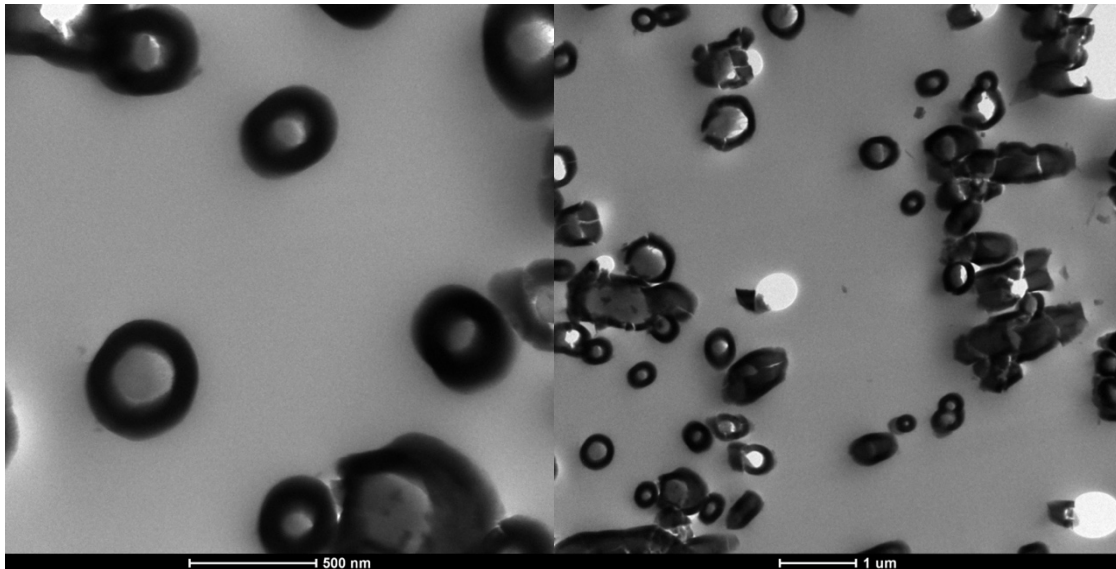


Figura 4.15 Immagini al TEM della membrana PVDF@62%TiO₂. Sezione trasversale

La quantità di biossido di titanio è stata stimata analizzando il composito mediante analisi termogravimetrica, il cui andamento viene riportato in Figura 4.16. A 800 gradi centigradi la percentuale di biossido di titanio residuo è pari al 62% del peso iniziale della membrana. Per assecondare eventuali disomogeneità spaziali nella deposizione del catalizzatore mediante ALD, l'analisi si è svolta prelevando porzioni di membrana da diverse zone della sua superficie esterna.

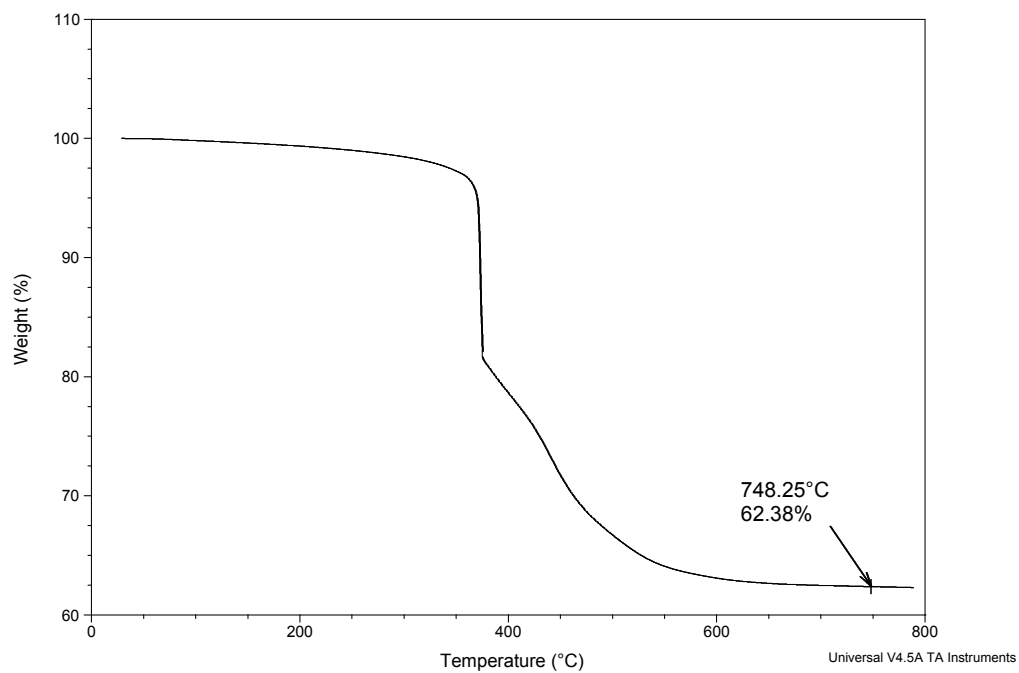


Figura 4.16 Termogramma in aria risultante per la membrana PVDF@62% TiO₂

Per determinare l'eventuale o meno presenza di fasi cristalline del catalizzatore, anche la membrana PVDF@62% TiO₂ è stata sottoposta ad analisi XRD. Dal pattern di diffrazione riportato in Figura 4.17 è palese l'assenza dei picchi caratteristici delle due fasi cristalline anatasio e rutilio, per le quali si suppone la totale assenza. L'unico picco presente è relativo alla presenza del PVDF, la quale intensità risulta particolarmente bassa a causa della grande quantità di biossido di titanio amorfo che ricopre le fibre polimeriche.

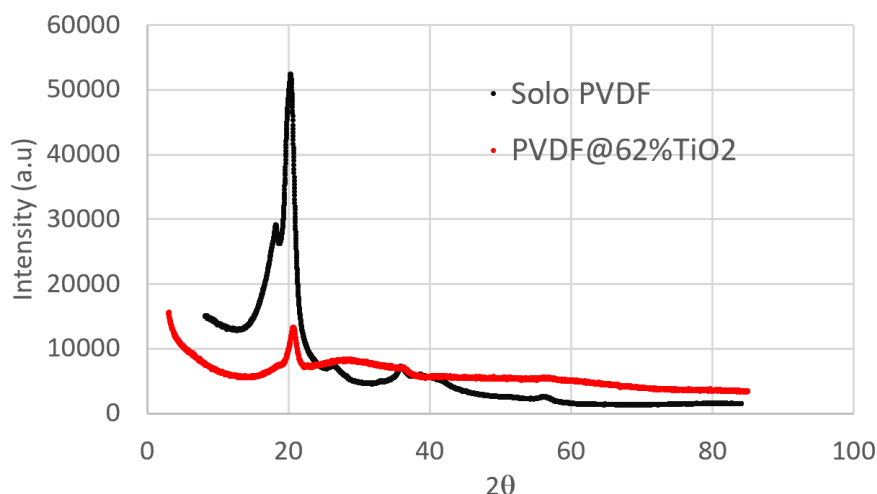


Figura 4.17 Pattern di diffrazione XRD della membrana PVDF@62% TiO₂ (in rosso) confrontato con pattern di diffrazione di una membrana in solo PVDF

4.3 Trattamento termico delle membrane ottenute tramite elettrofilatura e ALD

Le analisi XRD effettuate sulle tre membrane PVDF@14%TiO₂, PVDF@36%TiO₂ e PVDF@62%TiO₂ hanno evidenziato l'assenza delle fasi foto-attive anatasio e rutilio a favore dell'unica fase amorfa. Tale evidenza conferma l'impossibilità di ottenere fasi cristalline depositando biossido di titanio sui substrati polimerici mediante Atomic Layer Deposition a 90°C. Al fine di ottenere fasi attive, le membrane sono quindi state sottoposte ad un trattamento termico eseguito mediante un reattore a microonde. Prima di eseguire un trattamento termico su larga scala sono stati effettuati una serie di test mirati a valutare la temperatura e la durata del trattamento, variabili che influiscono sulle probabilità di convertire la fase amorfa in fase cristallina. Temperatura e durata del trattamento devono tenere conto di due aspetti fondamentali:

- Il PVDF presenta una temperatura di fusione di circa 170°C e una temperatura di degradazione di circa 350°C;
- La percentuale di fase cristallina del PVDF tende a diminuire ad alte temperature;
- Le fasi cristalline foto-attive del TiO₂ si formano ad una temperatura pari o superiore ai 160 °C.

Considerati tali aspetti, il trattamento termico è stato eseguito prima ad una temperatura di 160°C e successivamente di 140°C per una durata di 4 ore. I test sono stati effettuati con approccio conservativo su un campione prelevato dalla membrana PVDF@62%TiO₂, ovvero la membrana che presenta uno spessore ed una percentuale di TiO₂ maggiori rispetto alle altre. La tabella 4.6 riassume i parametri di processo del trattamento termico.

Tabella 4.6 Parametri di processo relativi ai test di trattamento termico

Campione trattato	Temperatura [°C]	Durata [h]
PVDF@62%TiO ₂	160	4
PVDF@62%TiO ₂	140	4

4.3.1 Determinazione della quantità di fase cristallina foto-attiva del TiO₂

I quattro campioni trattati sono stati analizzati mediante XRD per valutare la quantità di fasi attive di biossido di titanio ottenute mediante trattamento termico. Dal pattern di rifrazione della membrana trattata per una durata di 4 ore a 160°C, riportato in Figura 4.18, sono presenti i picchi caratteristici delle fasi anatasio e brookite. Alla temperatura di 160 °C risulta quindi possibile convertire totalmente la fase amorfa nelle due fasi cristalline precedentemente citate, mentre non è possibile ottenere la fase rutilio. Il campione analizzato presenta una quantità di anatasio pari all'92%.

Osservando il diagramma di diffrazione del campione trattato per un tempo pari a 4 ore a 140°C e riportato in figura 4.19, anche in questo caso tutta la fase amorfa è stata convertita in anatasio e brookite, in particolare la fase di interesse foto-attiva anatasio risulta presente in quantità pari al 93%. Nessun picco relativo alla fase rutilio risulta presente.

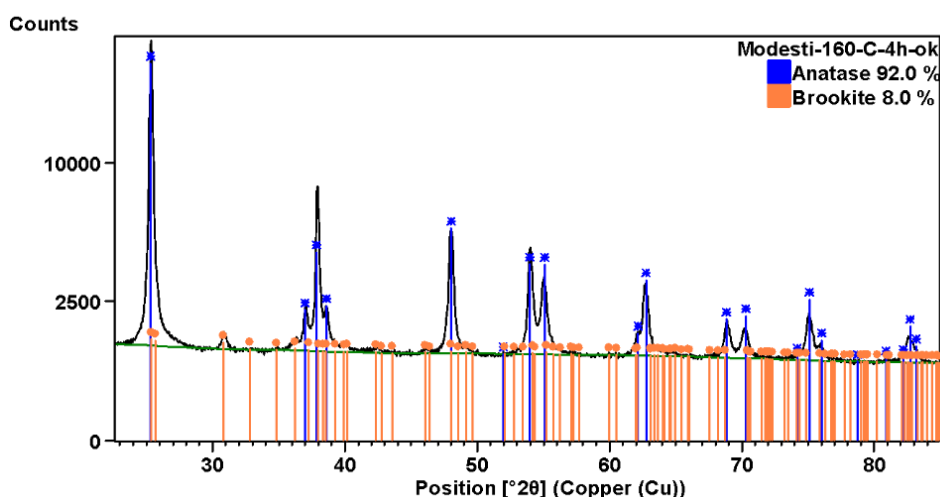


Figura 4.18 Pattern di diffrazione XRD della membrana PVDF@62% TiO₂ trattata termicamente a 160°C per 4 ore.

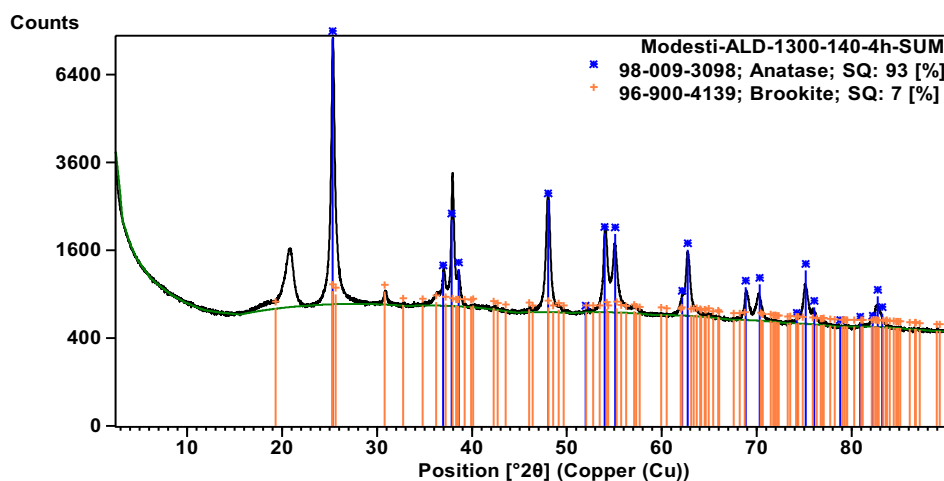


Figura 4.19 Pattern di diffrazione XRD della membrana PVDF@62% TiO₂ trattata termicamente a 140°C per 4 ore

4.3.2 Determinazione della percentuale di fase cristallina nel PVDF

La determinazione della percentuale di fase cristallina del PVDF è stata ricavata mediante analisi DSC effettuata sui campioni trattati a 140°C e a 160°C per 4 ore. Per il calcolo dell'ammontare della percentuale di fase cristallina nel caso di membrane composite, cioè contenenti anche TiO₂, è stato necessario utilizzare l'equazione (4.1). Dai grafici riportanti il flusso di calore scambiato dai campioni è stata ricavata l'area al di sotto del picco entalpico di

fusione, il quale si dimostra essere proporzionale alla quantità di fase cristallina contenuta da ciascun campione. Conoscendo l'entalpia di fusione ideale per il PVDF 100% cristallino (104.7 J/g) e conoscendo la frazione di PVDF nel campione composito ricavata precedentemente tramite analisi TGA, è stato possibile calcolare la cristallinità X_C del polimero.

$$X_C = \frac{\Delta H}{\Delta H_m \cdot \varphi} * 100\% \quad (4.1)$$

Dove ΔH_m è l'entalpia del campione 100% cristallino, ΔH è l'entalpia del campione analizzato e φ la frazione di polimero nella membrana composita.

Per valutare la variazione percentuale di fase dovuta al trattamento termico si è reso necessario calcolare la quantità di fase cristallina presente nella membrana in PVDF e biossido prima del trattamento termico. Tale analisi viene riportata in Figura 4.22 ed evidenzia una quantità di fase cristallina pari al 38.15%. Tale valore di cristallinità è stato ottenuto grazie al processo di elettrofilatura.

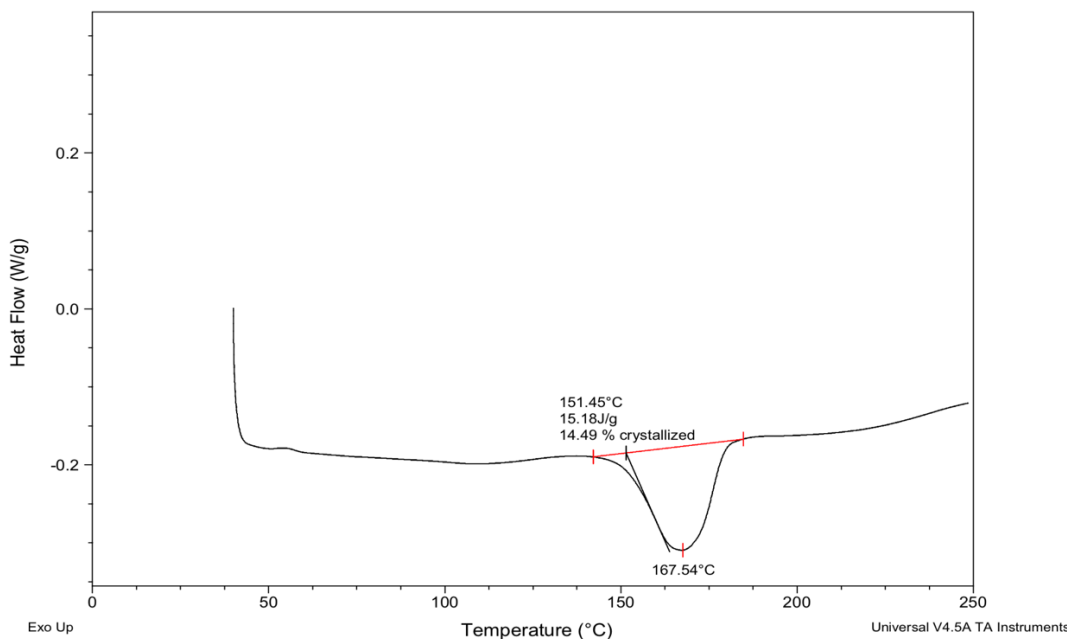


Figura 4.20 Analisi DSC della membrana in solo PVDF puro pre-trattamento termico

Considerando l'entalpia riportata nei grafici delle Figure 4.21 e 4.22, il campione PVDF@62% TiO₂ trattato a 140°C per 4 ore presenta una quantità di PVDF cristallino pari al 31,5 %, mentre il campione PVDF@62% TiO₂ trattato a 160°C per 4 ore presenta il 17,9 % di PVDF cristallino.

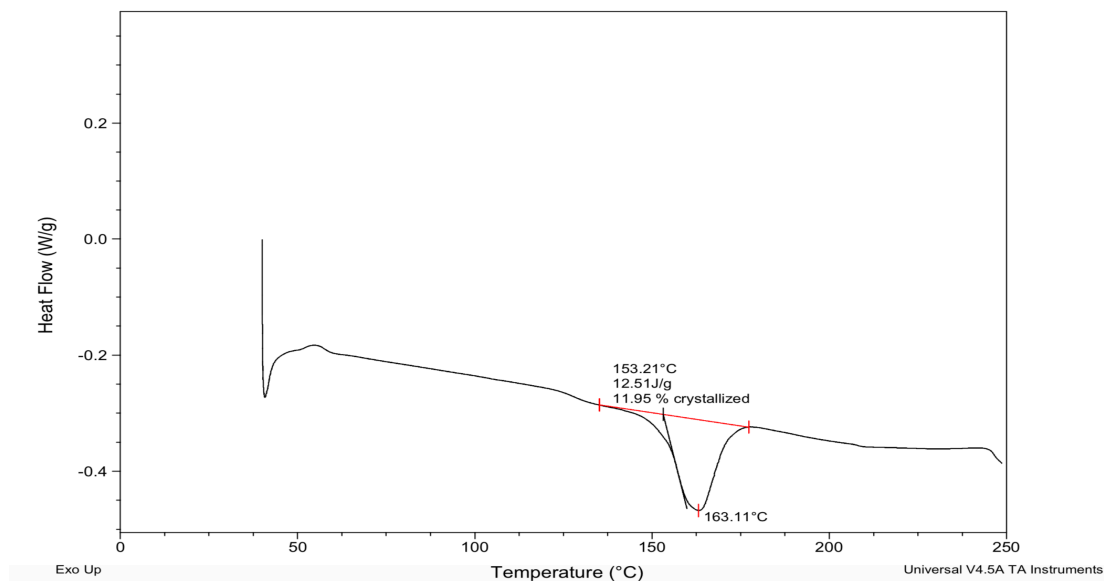


Figura 4.21 Analisi DSC della membrana PVDF@62% TiO₂ trattata a 140°C per 4 ore

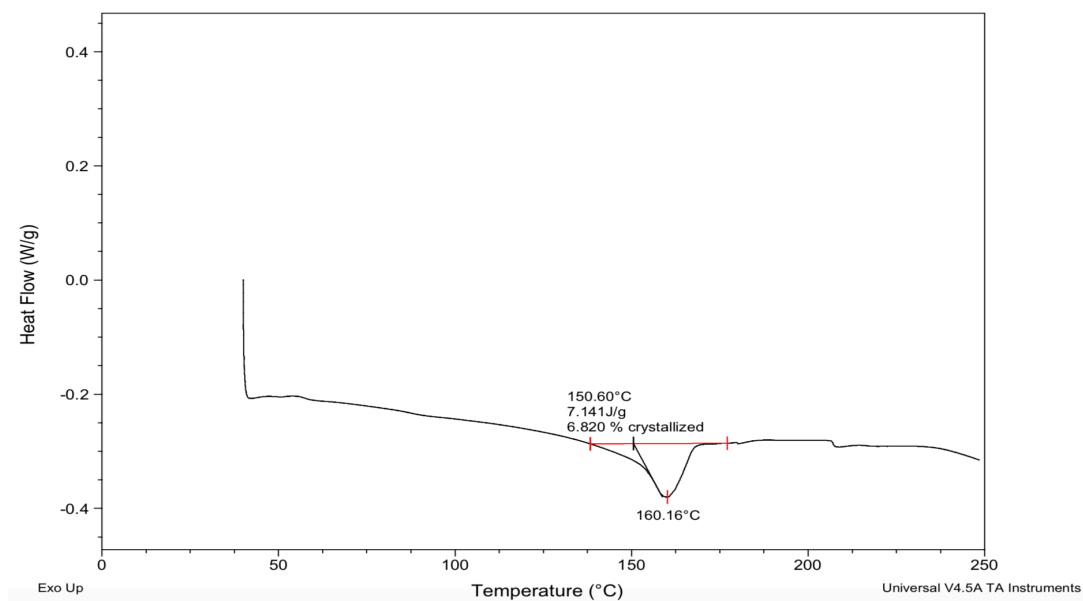


Figura 4.22 Analisi DSC della membrana PVDF@62% TiO₂ trattata a 160°C per 4 ore

Il trattamento termico implica evidentemente una perdita di fase cristallina del materiale polimerico. Essendo la cristallinità del PVDF direttamente correlata alle sue proprietà piezoelettriche, si è deciso optare per il trattamento termico a 140°C in quanto, rispetto al trattamento a 160°C, consente di mantenere sostanzialmente inalterata tale proprietà.

Tutte le membrane *core-shell* ottenute tramite elettrospinning e ALD verranno quindi sottoposte ad un trattamento a 140°C al fine di convertire il biossido di titanio amorfo in biossido costituito al 93% della fase fotoattiva anatasio

Capitolo 5

Degradazione piezo – fotocatalitica del fenolo

in questo capitolo vengono descritti i test sperimentali attraverso i quali è stato possibile valutare le performance delle membrane rispetto alla degradazione fotocatalitica del fenolo in fase liquida. Nella prima parte vengono descritti il *set-up* del processo e la metodologia impiegata per quantificare la degradazione del fenolo. Seguono quindi i risultati ottenuti dai diversi test di abbattimento, attraverso i quali è possibile confrontare e valutare le prestazioni delle membrane prodotte in laboratorio.

5.1 Analisi dei test di degradazione fotocatalitica

Le membrane, ottenute mediante i processi descritti nel capitolo precedente, vengono impiegate nei processi di ossidazione avanzata implementati all'interno di un sistema reattivo di tipo batch.

5.1.1 Set-up del processo

I test sperimentali di abbattimento del fenolo vengono condotti mediante il set-up rappresentato in figura 5.1. Esso è costituito da un reattore cilindrico in vetro munito di camicia per il raffreddamento, all'interno del quale è inserito un tubo in quarzo contenente una lampada UV-A. Tale lampada è disposta assialmente rispetto al reattore. Lo spazio vuoto tra la parete interna del reattore e la superficie esterna del tubo in quarzo viene riempito con la soluzione acquosa contenente l'inquinante da abbattere e la membrana da testare. Sul fondo del cilindro sono presenti tre ingressi attraverso dei quali viene alimentata al reattore aria compressa la quale portata viene regolata e controllata da un flussimetro. A circa metà dell'altezza del reattore è presente uno spot ermetico per il prelievo dei campioni da analizzare. Reattore e lampada vengono immobilizzati mediante un sistema di pinze che ancora la struttura ad un apposito sostegno metallico.

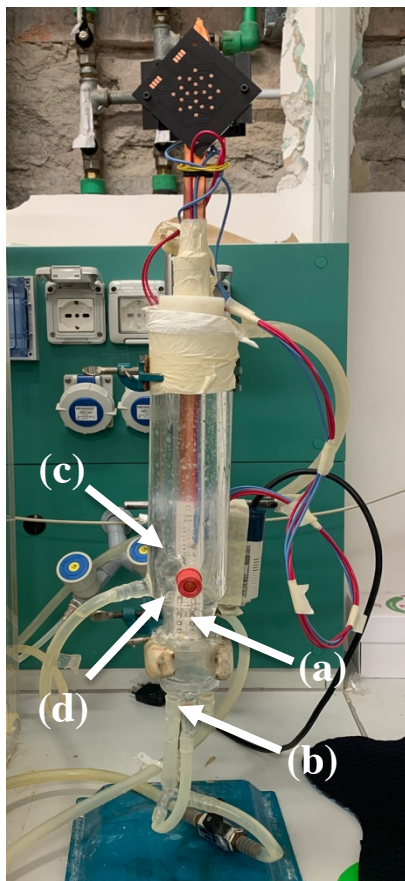


Figura 5.1 Set-up del reattore fotocatalitico utilizzato in laboratorio: lampada UV-A (a); inlet flusso d'aria (b); alloggiamento per soluzione 12 mg/L fenolo e membrana PVDF@TiO₂ (c); spot per il prelievo dei campioni (d).

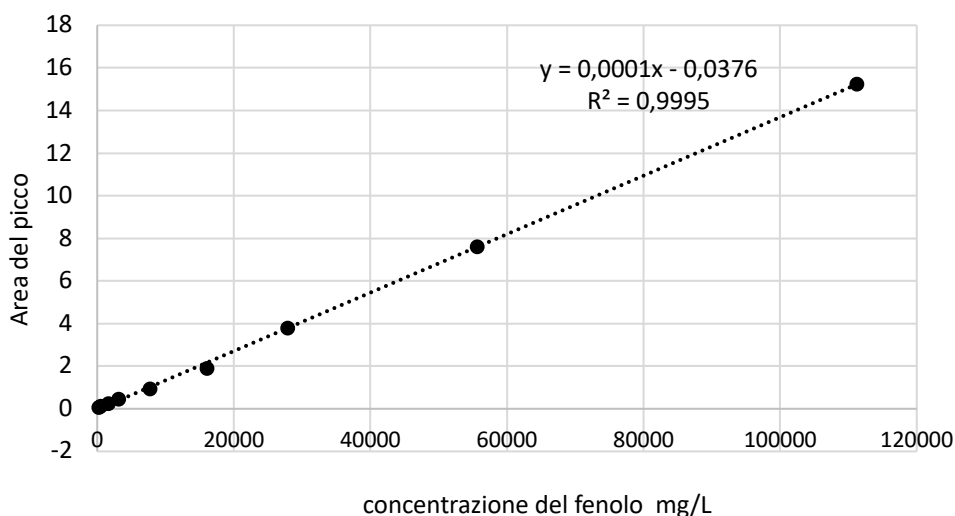
La soluzione da testare viene preparata diluendo 12 ml di una soluzione 122 mg/L di fenolo in 138 ml di acqua distillata miliQ. Tale soluzione va preparata quotidianamente prima dell'inizio di ogni prova in modo da evitare variazioni di concentrazione a causa dell'evaporazione dell'acqua. I 150 ml totali di soluzione vengono quindi versati all'interno del reattore prima dell'inizio del test. Prima di essere testata ed immersa nella soluzione da degradare, ciascuna membrana viene sminuzzata in un grande numero di quadratini di lato 1 cm circa in modo da favorire la sua dispersione all'interno dell'ambiente di reazione ed aumentare il più possibile la superficie di contatto tra la soluzione e la membrana stessa. Una volta che soluzione e membrana sono versati all'interno del reattore, questi vengono messi in agitazione dal flusso d'aria alimentato dal fondo del reattore. Lo scopo del flusso d'aria è duplice: da un lato assicura un corretto mixing all'interno del volume di reazione, dall'altro permette di stimolare e deformare meccanicamente le nanofibre in PVDF di cui è costituita la membrana per attivare e sfruttare le loro proprietà piezoelettriche. L'approccio sperimentale adottato ha previsto l'impiego di due valori del flusso d'aria, pari rispettivamente a 1 NL (normal litro) e 2 NL al minuto in corrispondenza dei quali si sono valutate le performance piezo-fotocatalitiche del sistema. Ricordando il meccanismo della *piezoelettricità diretta* descritto nel paragrafo 1.5,

l'obiettivo è quello di valutare la probabile correlazione tra la sollecitazione e quindi la deformazione imposta dall'agitazione del liquido sulle membrane in PVDF piezoelettrico in esso contenute. Valori crescenti del flowrate dell'aria alimentata al reattore portano ad una maggiore deformazione meccanica delle fibre polimeriche piezoelettriche e ad un miglioramento delle performance piezo-catalitiche del sistema. Una volta versati all'interno del reattore membrana e regolato la portata d'aria, prima di accendere la lampada UV responsabile dell'attivazione del fotocatalizzatore, il sistema viene lasciato in stand-by per una durata di circa 30 minuti in modo tale da raggiungere l'equilibrio di adsorbimento e deadsorbimento sulla membrana delle specie chimiche contenute nella soluzione. Il test e la degradazione del fenolo hanno inizio con l'accensione della lampada UV-A. Per valutare l'abbattimento dell'inquinante vengono effettuati un prelievo iniziale di 1 ml a lampada spenta, un prelievo ogni 20 minuti nella ora di esperimento e poi uno ogni mezz'ora, per un totale di 6 prelievi sempre di 1 ml al termine di 2 ore di test. Il piccolo volume di soluzione e la bassissima concentrazione di fenolo utilizzati consentono di valutare efficacemente l'evoluzione della degradazione dell'inquinante nelle due ore di durata dell'esperimento. Al termine della fotocatalisi ciascun campione viene analizzato mediante la strumentazione HPLC per valutare la concentrazione di fenolo. Al termine di ciascuna prova la membrana e la soluzione vengono rimossi dal reattore, il quale viene accuratamente pulito per rimuovere ogni eventuale residuo che potrebbe influenzare il risultato del test successivo.

5.1.2 Analisi all'HPLC

I campioni prelevati dal sistema reagente vengono filtrati mediante comuni filtri in cellulosa con porosità 22 μm per rimuovere ogni eventuale residuo solido che potrebbe intasare le colonne della strumentazione per HPLC. Con il liquido filtrato di ogni campione vengono quindi riempite delle *vials*, ovvero delle apposite provette compatibili con la strumentazione di analisi utilizzata. Le *vials* vengono caricate in un carosello gestito autonomamente dall'HPLC che prevede altresì autonomamente a prelevare 5 μl di campione ed analizzarlo. Per ogni campione analizzato l'HPLC restituisce a video un cromatogramma contenente una serie di picchi caratteristici in funzione del tempo di analisi per ciascuna sostanza contenuta all'interno della soluzione analizzata. Il fenolo viene riconosciuto in quanto presenta un picco di assorbimento ad una lunghezza d'onda di 254 nm. Viene quindi calcolata l'area al di sotto del picco, la quale è direttamente proporzionale alla concentrazione di fenolo nel campione. Per calcolare la concentrazione incognita di inquinante in ogni campione è necessario affidarsi ad una retta di taratura che lega quindi l'area del picco alla quantità del fenolo. Per ottenere tale retta sono state preparate alcune soluzioni contenenti concentrazioni note di inquinante, le quali sono state poi analizzate mediante lo strumento. Dal fitting dei dati analitici dell'area di ciascun

picco in funzione delle concentrazioni note, si ricava l'equazione della retta di calibrazione. Si riporta ora la retta di taratura del fenolo e l'equazione ad essa associata.



$$\text{Concentrazione (mg/L)} = 0,0001373 \cdot \text{Area del picco} - 0,0376 \quad (5.1)$$

Figura 5.2 Retta di calibrazione per l'abbattimento del fenolo

Si riportano ora le principali caratteristiche del metodo di analisi cromatografica impiegato per l'individuazione del fenolo. Come fase mobile vengono impiegate due soluzioni diverse: viene indicato come eluente A una soluzione di acqua miliQ contenente lo 0,1% di acido difluoroacetico (DFA), viene indicato come eluente B una soluzione contenente aceto nitrile e lo 0,1% di DFA. Il flusso dei due eluenti viene impostato a 0,7 ml/min e mantenuto costante durante l'analisi.

- All'inizio della prova la portata di fase mobile è costituita all'87% di eluente A e al 13% di eluente B;
- La durata dell'analisi viene impostata in 15 minuti, durante i quali la composizione di fase mobile passa con un gradiente costante ad una composizione pari al 72% di eluente A e il 28% di B;
- Al termine della prova segue una fase di pulizia della colonna della durata di 10 minuti eseguita mediante un flusso costante al 100% di B.
- Seguono 14 minuti durante i quali la composizione di fase mobile viene riportata ai valori iniziali corrispondenti all'87% di eluente A e 13% di B.

Il metodo ha quindi una durata totale pari a 39 minuti.

5.1.3 Elaborazione dei dati sperimentali

La soluzione per i test di degradazione fotocatalitica viene preparata ad una concentrazione di 12 mg/l di fenolo. Per descrivere le performance delle membrane rispetto all'abbattimento del fenolo verrà rappresentato graficamente l'andamento di due indicatori nel tempo. I due indicatori utilizzati sono:

- Andamento di (100- X %) nel tempo, dove X è la conversione del fenolo ed è definita dall'espressione:

$$X = 1 - \frac{n_{fenolo,i}}{n_{fenolo,0}}$$

In cui $n_{fenolo,0}$ è il numero di moli iniziale di inquinante calcolata al tempo zero e $n_{fenolo,i}$ è il numero di moli di fenolo presente agli altri tempi di campionamento. Il numero di moli viene ricavato a partire dalla concentrazione molare del fenolo $C_{fenolo,i}$ e dal volume di soluzione $V_{sol,i}$ calcolati entrambi al tempo i -esimo di campionamento. Viene utilizzata la seguente equazione:

$$n_{fenolo,i} [mol] = C_{fenolo,i} \left[\frac{mol}{L} \right] \cdot V_{sol,i} [L]$$

- Andamento del numero di moli di fenolo reagite nel tempo.

$$n_{fenolo\ reagite,i} = n_{fenolo,0} - n_{fenolo\ reagite,i}$$

Per confrontare i dati ottenuti dalle diverse membrane il numero di moli va normalizzato rispetto alla quantità di catalizzatore mg_{cat} in milligrammi deposto sulla membrana.

$$\tilde{n}_{fenolo\ reagite,i} = \frac{n_{fenolo\ reagite,i}}{mg_{cat}}$$

5.2 Risultati dei test di degradazione mediante piezo-fotocatalisi

In questo capitolo vengono riportati e discussi i risultati ottenuti dalla degradazione piezo-fotocatalitica del fenolo mediante l'impiego delle membrane *core-shell* prodotte attraverso i due approcci tecnologici presentati nel capitolo 3.

5.2.1 Risultati dei test preliminari

In questo paragrafo vengono riportati i risultati dei test di degradazione del fenolo che non prevedono però l'impiego di membrane contenenti catalizzatore. L'obiettivo è quello valutare l'entità della degradazione del fenolo rispetto ai fenomeni chimico-fisici presenti all'interno dell'ambiente di reazione che incidono ed influenzano sull'abbattimento totale dell'inquinante in presenza del sistema catalitico. I risultati di questi test vengono quindi utilizzati come riferimenti rispetto ai quali valutare l'efficienza della degradazione dovuta alle sole membrane. I grafici presentati riportano nel tempo i valori di concentrazione espressi come variazione di $(100 - X\%)$ nel tempo.

5.2.1.1 Risultato del test con solo UV

Il setup del processo è costituito dal solo reattore batch riempito con soluzione acquosa di fenolo con una concentrazione iniziale di 12 mg/L. Per questo test non viene insufflata nel reattore nessuna portata d'aria e non viene immersa nessuna membrana con l'obiettivo di valutare l'entità del contributo alla degradazione del fenolo dovuto soltanto alla radiazione luminosa emessa dalla lampada UV.

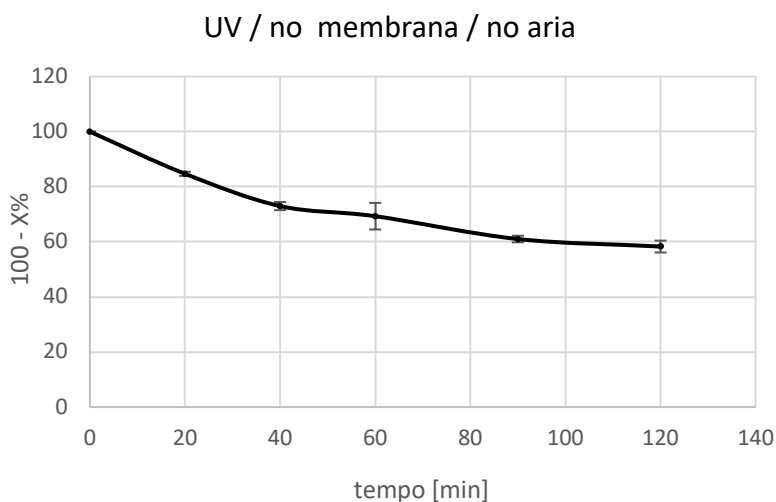


Figura 5.3 Andamento nel tempo dell'abbattimento di fenolo con l'impiego del solo UV

Come si può notare dal grafico la radiazione emessa dalla lampada incide già di per sé sulla degradazione dell'inquinante. L'energia trasportata dalle radiazioni ultraviolette è infatti in grado di generare specie radicaliche attive in fase liquida, le quali sono responsabili dell'attacco e della degradazione del fenolo. La conversione raggiunta al termine del test è pari a circa il 40%. Questo test è importante perché deve essere utilizzato come riferimento per valutare le efficienze di degradazione ottenute nei successivi test che prevedono l'impiego delle membrane fotocatalitiche.

5.2.1.2 Risultati dei test con solo portata d'aria a 2 NL/min

Il setup del test è costituito dalla soluzione acquosa di fenolo a 12 mg/L contenuta all'interno del reattore. Questo test non prevede l'impiego di membrane fotocatalitiche (no membrana) e della lampada UV (no UV) allo scopo di valutare l'eventuale contributo del flusso d'aria sulla degradazione dell'inquinante. Il risultato di tale test è riportato in Figura 5.4.

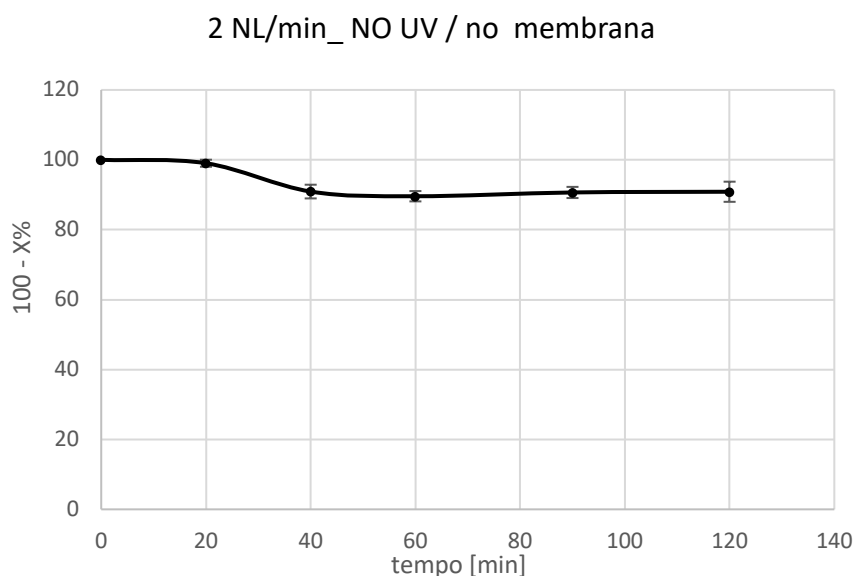


Figura 5.4 Andamento nel tempo dell'abbattimento di fenolo con l'impiego del solo flusso d'aria

Come si può notare dal grafico, l'azione del solo flusso d'aria sul sistema di reazione non è sufficiente ad abbattere il fenolo. Dopo due ore di esperimento l'abbattimento del fenolo è di circa il 10 %. Tale lieve valore dell'abbattimento potrebbe essere dovuto alla generazione di specie radicaliche sviluppatasi a seguito dell'esposizione della soluzione da trattare e dei campioni da analizzare alla radiazione solare.

5.2.1.3 Risultati dei test con UV a 1 NL/min e 2 NL/min

Lo scopo di questo test è quello di valutare l'eventuale l'interazione tra la radiazione UV della lampada e il flusso d'aria. Si vuole quindi indagare gli effetti di questa combinazione sulla degradazione dell'inquinante in assenza di sistema catalitico. In questo caso i risultati riportati sono una media dei test eseguiti con una portata d'aria di 1 e 2 NL al minuto e lampada UV accesa. Nessuna membrana (no membrana) è stata impiegata in questo test. Il risultato di questo test viene riportato in Figura 5.5.

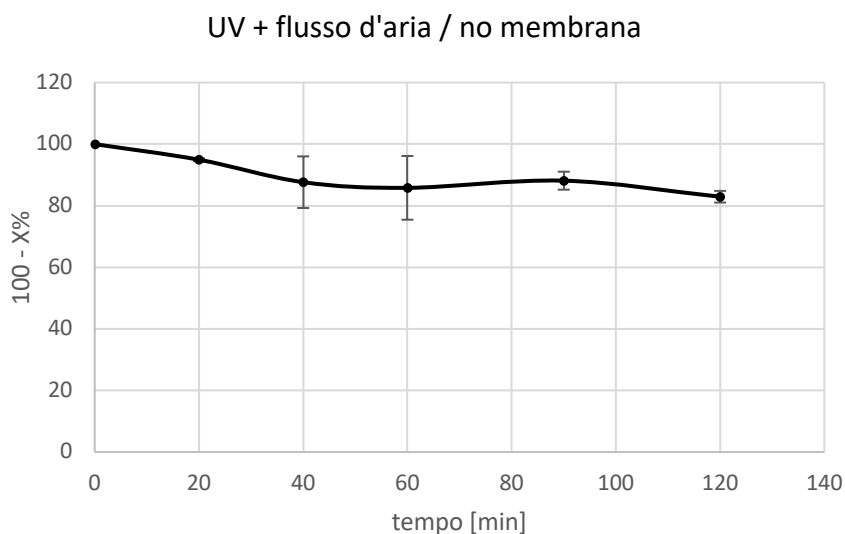


Figura 5.5 Andamento nel tempo dell'abbattimento di fenolo con l'impiego di flusso d'aria e UV

La conversione totale di fenolo al termine del test di 2 ore è pari a circa il 20%. Dal confronto dei risultati di questo test con quelli ottenuti dai test con solo UV è possibile notare una diminuzione della degradazione di inquinante. Il flusso d'aria alimentato alla soluzione porta alla formazione di una serie di bolle, le quali, attraverso il loro moto ascendente, garantiscono il continuo rimescolamento della soluzione stessa. Si ipotizza che la presenza delle bolle porti a fenomeni di riflessione e diffrazione della radiazione ultravioletta incidente su di esse con una diminuzione dell'efficienza della radiazione nella formazione di specie radicaliche dell'ossigeno, le quali si ricorda essere le responsabili della degradazione dell'inquinante. Ne consegue che il flusso d'aria limiti la degradazione del fenolo a seguito della presenza della radiazione ultravioletta.

5.2.1.4 Risultati dei test con portata d'aria a 2 NL/min, UV e membrana solo PVDF

Una volta aver indagato l'effetto congiunto della radiazione ultravioletta e del flusso d'aria, è necessario valutare come varia la degradazione dell'inquinante quando viene inserita all'interno dell'ambiente di reazione una membrana in PVDF priva di alcun catalizzatore. Questo tipo di test preliminare funge da riferimento per valutare i risultati ottenuti con le membrane sulle quali è stato deposto il catalizzatore. Il setup di processo comprende quindi la presenza contemporanea di flusso d'aria, lampada UV accesa e la soluzione 12 mg/L di fenolo all'interno della quale viene immersa una membrana in puro PVDF. Il flusso d'aria è stato mantenuto a 2 NL/min. I risultati di tale test sono riportati in Figura 5.6.

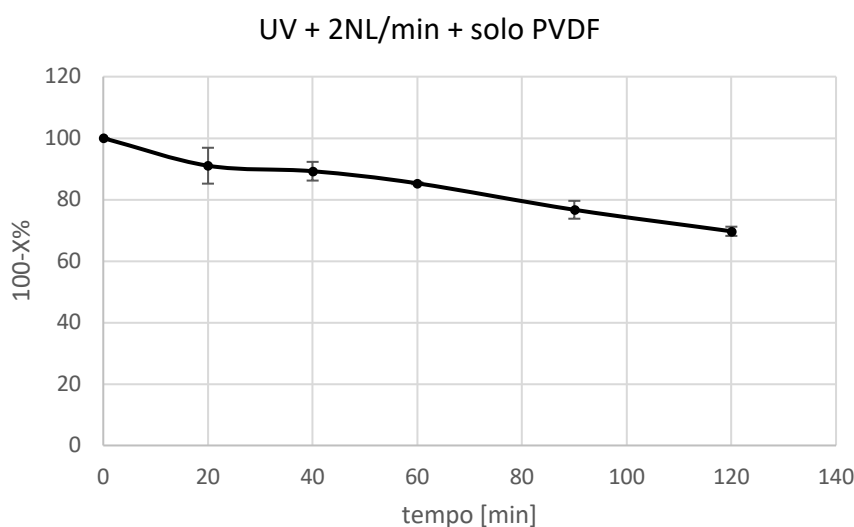


Figura 5.6 Andamento nel tempo dell'abbattimento di fenolo con l'impiego di flusso d'aria 2NL/min, UV e membrana in solo PVDF

La conversione raggiunta al termine del test è di circa il 30% e circa il 10% superiore a quella ottenuta nel test precedente con UV, flusso d'aria e senza membrana. La presenza della membrana influenza leggermente il processo di degradazione in quanto il supporto polimerico interagisce con l'inquinante tramite il fenomeno fisico di adsorbimento.

5.2.2 Risultati dei test sulle membrane PVDF@TiO₂ ottenute con elettrofilatura coassiale

In questo paragrafo si riportano i risultati dei test di degradazione fotocatalitica del fenolo che fanno uso delle membrane core-shell in PVDF e TiO₂ ottenute tramite elettrofilatura coassiale secondo il procedimento riportato nel paragrafo 4.1.1 del capitolo 4. Per questa tipologia di membrane il test è stato condotto in presenza di radiazione ultravioletta ed è stato ripetuto per due valori diversi del flusso d'aria, rispettivamente di 1NL/min e 2NL/min. Come

precedentemente descritto nel corso del paragrafo 5.1, lo scopo di queste due differenti portate è quello di indagare l'eventuale correlazione tra il flusso d'aria alimentato al reattore e l'attività fotocatalitica delle membrane che consentirebbe di dimostrarne l'effetto piezo-catalitico. I risultati ottenuti dai test delle membrane ottenute tramite coassiale verranno poi utilizzati per il confronto con i risultati ottenuti per le membrane ottenute tramite Atomic Layer Deposition. Al fine di evitare prolissità i risultati dei test a 1NL/min e 2NL/min vengono riportati nello stesso paragrafo.

5.2.2.1 Risultati del test con UV e membrana PVDF@22%TiO₂ a 1NL/min

Questa membrana è stata prodotta tramite elettrofilatura coassiale grazie alla quale è stato possibile ottenere una struttura core-shell nella quale il PVDF risulta coperto da uno strato di biossido di titanio P25 commerciale caratterizzato da un'alta percentuale di anatasio, fase cristallina foto-attiva. La percentuale di biossido di titanio presente sulla membrana è pari al 22%. Il risultato del test condotto in presenza di una portata d'aria pari a 1 NL/min è riportato in Figura 5.7.

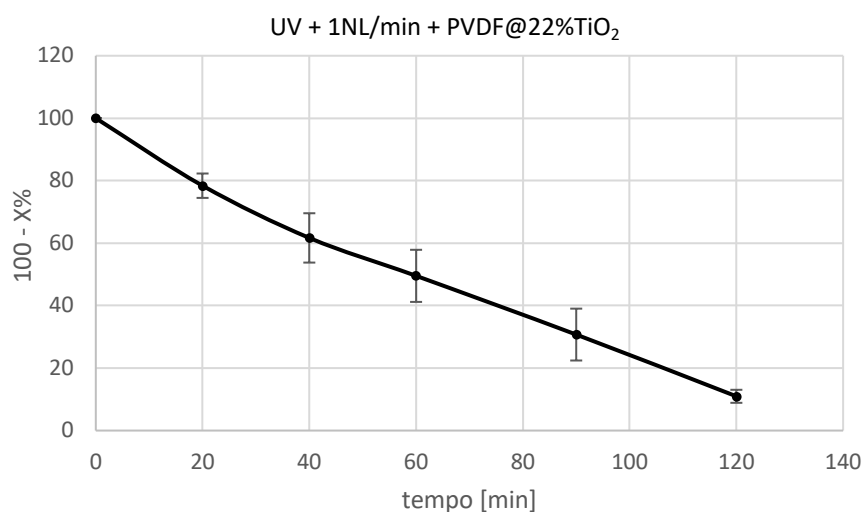


Figura 5.7 Andamento nel tempo dell'abbattimento di fenolo con l'impiego di flusso d'aria 1 NL/min, UV e membrana PVDF@22%TiO₂

La conversione di fenolo che si ottiene al termine di 2 ore di esperimento è pari a circa il 90%. La deposizione di particelle P25 sul substrato polimerico con l'azione congiunta della portata d'aria a 1 NL e della radiazione ultravioletta permette di raggiungere una conversione soddisfacente. Il miglioramento rispetto alle performance mostrate dai sistemi privi di sistema catalitico è dovuto alla presenza del semiconduttore catalizzatore che viene efficacemente attivato dalla lampada UV-A ed è responsabile della formazione dei radicali ossidrilici, responsabili a loro volta dell'attacco e della degradazione della molecola di fenolo. Da notare

come durante le due ore di esperimento la velocità di reazione rimanga praticamente costante, lasciando presagire una completa degradazione dell'inquinante per tempi di reazione più lunghi.

5.2.2.2 Risultati del test con UV e membrana PVDF@22%TiO₂ a 2 NL/min

In Figura 5.8 viene invece riportato il risultato del test svolto con una portata d'aria pari a 2 NL/min.

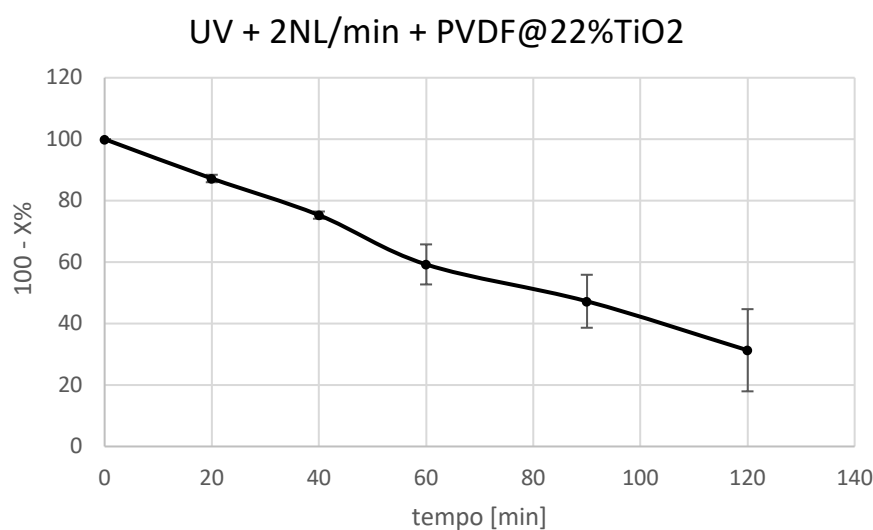


Figura 5.8 Andamento nel tempo dell'abbattimento di fenolo con l'impiego di flusso d'aria 2 NL/min, UV e membrana PVDF@22%TiO₂

Il test di questa membrana è stato eseguito nelle medesime condizioni del test riportato in Figura 5.7, unica differenza la portata d'aria. In questo caso la conversione di fenolo cala di circa il 10 % rispetto al caso precedente e si attesta ad un valore pari al 75%. Anche in questo caso la velocità di reazione si mantiene pressoché costante. Questa diminuzione di efficienza contrasta con l'idea iniziale di ottenere delle performance migliori all'aumentare dell'agitazione meccanica offerta da una portata d'aria maggiore. Tale evidenza avrebbe avvalorato la tesi di un aumento di performance dovuto allo sfruttamento delle proprietà piezoelettriche del PVDF. Il risultato è comunque coerente con quanto osservato nei test preliminari. Anche il test eseguito in assenza di membrana catalitica e in presenza di UV e portata d'aria mostra un peggioramento delle performance se confrontato con il test effettuato senza aria e con la sola radiazione ultravioletta. Questo confermerebbe l'effetto limitante delle bolle d'aria nell'ambiente di reazione, le quali portano alla diffrazione e alla riflessione della radiazione ultravioletta. La dispersione della radiazione provocherebbe una limitata foto-attivazione del catalizzatore.

5.2.3 Risultati dei test con UV, aria e membrane PVDF@TiO₂ ottenute con elettrofilatura e atomic layer deposition

In questo paragrafo si riportano i risultati dei test di degradazione fotocatalitica del fenolo che fanno uso delle membrane core-shell in PVDF e TiO₂ per le quali il core è stato ottenuto mediante elettrofilatura mentre lo shell in biossido di titanio è stato ottenuto mediante ALD. La descrizione del processo produttivo è riportata nel paragrafo 4.2. Sono state prodotte e testate 3 tipologie di membrane differenti: ciascuna membrana differisce dalle altre in termini di spessore e quantità percentuale di catalizzatore. Le membrane sono state testate ad una portata d'aria pari a 2 NL/min e in presenza di radiazione ultravioletta.

5.2.3.1 Risultati del test con UV e membrana PVDF@14%TiO₂ a 2 NL/min

Le fibre di questa membrana presentano uno strato di biossido di titanio pari a circa 25 nm. La quantità di catalizzatore è pari al 14% in peso. I risultati di questo test vengono riportati in Figura 5.9.

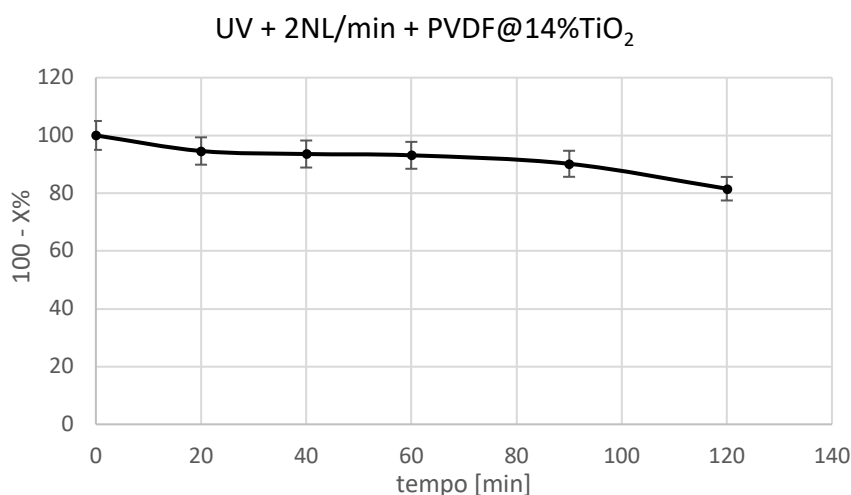


Figura 5.9 Andamento nel tempo dell'abbattimento di fenolo con l'impiego di flusso d'aria 2 NL/min, UV e membrana PVDF@14%TiO₂

Per questa membrana la conversione è pari a circa il 20%. Tale conversione coincide sostanzialmente con il valore rilevato dai test condotti in assenza di sistema catalitico e conferma la totale inattività fotocatalitica di questa tipologia di membrana. La probabile inattività era stata preventivamente anticipata dalle analisi XRD eseguite su questo substrato, le quali avevano evidenziato la totale assenza di fasi cristalline anatasio e rutilio.

5.2.3.2 Risultati del test con UV e membrana PVDF@36%TiO₂ a 2 NL/min

Questa tipologia di membrane presenta nanofibre ricoperte con uno strato di biossido di titanio di circa 50 nm e una quantità relativa di catalizzatore pari al 36%. In Figura 5.10 i risultati del test di fotocatalisi.

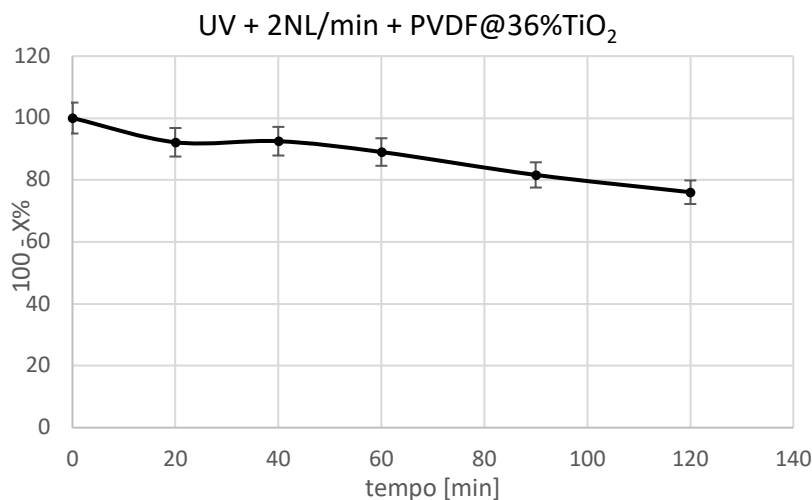


Figura 5.10 Andamento nel tempo dell'abbattimento di fenolo con l'impiego di flusso d'aria 2 NL/min, UV e membrana PVDF@36%TiO₂

Anche per questa membrana la conversione è di poco superiore al 20% e conferma la totale assenza di fase cristallina fotocatalitica rilevata dall'analisi XRD. La parziale conversione del fenolo è dovuta all'azione dell'UV che porta comunque alla generazione di specie radicaliche attive.

5.2.3.3 Risultati del test con UV e membrana PVDF@62%TiO₂ a 2 NL/min

Le fibre di questa membrana presentano uno strato di biossido di titanio pari a circa 100 nm. La quantità di catalizzatore è pari al 62% in peso. I risultati di questo test vengono riportati in Figura 5.11 e rivelano per questa tipologia di membrane lo stesso comportamento delle due precedentemente analizzate.

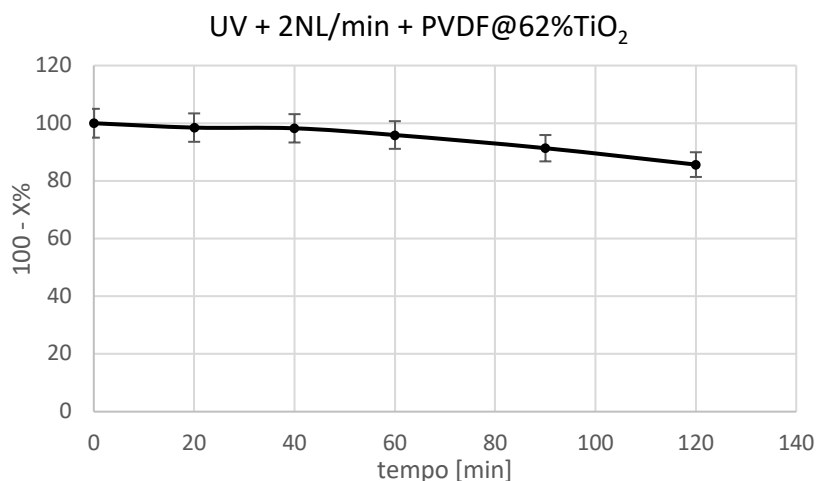


Figura 5.11 Andamento nel tempo dell'abbattimento di fenolo con l'impiego di flusso d'aria 2 NL/min, UV e membrana PVDF@62%TiO₂

La membrana non mostra nessuna attività fotocatalitica e si conferma la presenza di sola fase amorfa evidenziata dalla relativa analisi XRD.

5.2.4 Risultati dei test sulle membrane PVDF@TiO₂ ottenute con elettrofilatura e atomic layer deposition trattate termicamente

In questo paragrafo si riportano i risultati dei test di degradazione fotocatalitica del fenolo che fanno uso delle membrane *core-shell* in PVDF e TiO₂ per le quali il core è stato ottenuto mediante elettrofilatura mentre lo *shell* in biossido di titanio è stato ottenuto mediante ALD. Queste membrane sono state ottenute tramite trattamento termico delle tre tipologie presentate nel paragrafo 5.2.2 a causa dell'assenza delle fasi cristalline rutilio e anatasio evidenziata dalle analisi XRD riportate nel capitolo 4 e della totale assenza di attività fotocatalitica confermata dai risultati dei test riportati sempre nel paragrafo 5.2.2. Inizialmente sono state trattate per una durata di 4 ore solamente le membrane PVDF@14%TiO₂ a 160°C e 140°C. Successivamente è stata testata l'attività fotocatalitica di queste due tipologie di membrane ad una portata di 2NL/min in modo da valutare quale dei due trattamenti termici consenta di ottenere l'attività catalitica migliore. Si è poi proceduto al trattamento e alla fase di test delle membrane PVDF@36%TiO₂ e PVDF@64%TiO₂.

5.2.4.1 Risultati del test con UV e membrana PVDF@14%TiO₂ a 2 NL/min trattata a 160°C

Questa tipologia di membrane presenta nanofibre polimeriche ricoperte con uno strato di biossido di titanio di circa 25 nm e una quantità relativa di catalizzatore pari al 14%. La

membrana è stata trattata a 160 °C ottenendo la conversione di biossido di titanio amorfo nel 92% di anatasio. In Figura 5.12 i risultati del test di fotocatalisi. Il test è avvenuto in presenza di radiazione ultravioletta e portata d'aria pari a 2 NL/min.

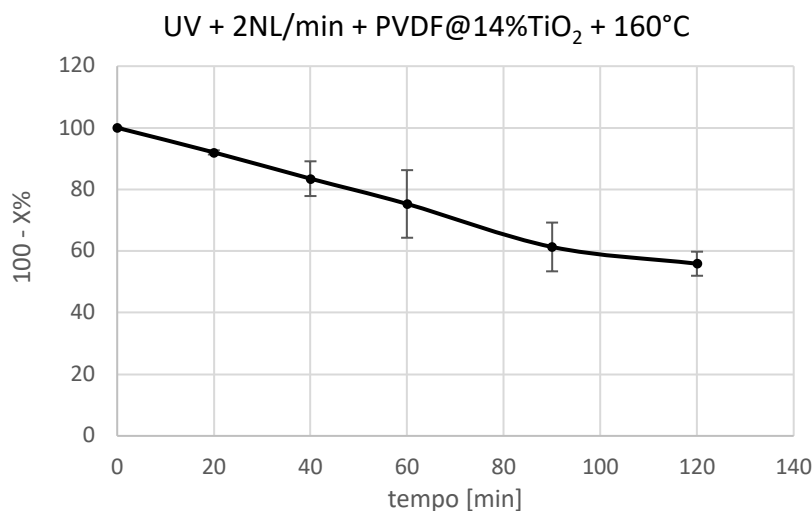


Figura 5.12 Andamento nel tempo dell'abbattimento di fenolo con l'impiego di flusso d'aria 2 NL/min, UV e membrana PVDF@14%TiO₂ trattata termicamente a 160°C

La conversione di fenolo per questa tipologia di membrana è pari a circa il 45%.

5.2.4.2 Risultati del test con UV e membrana PVDF@14%TiO₂ a 1 NL/min trattata a 140°C

Questa membrana è costituita da nanofibre polimeriche *core-shell* aventi uno spessore di biossido di titanio pari a 25 nm. La quantità relativa di catalizzatore è pari al 14% del peso totale del substrato. La conversione del biossido di titanio amorfo tramite trattamento termico a 140°C ha permesso di ottenere una quantità di fase attiva anatasio pari al 93%. Il test è stato eseguito in presenza di radiazione ultravioletta e portata d'aria pari a 1 NL/min. In Figura 5.13 i risultati del test.

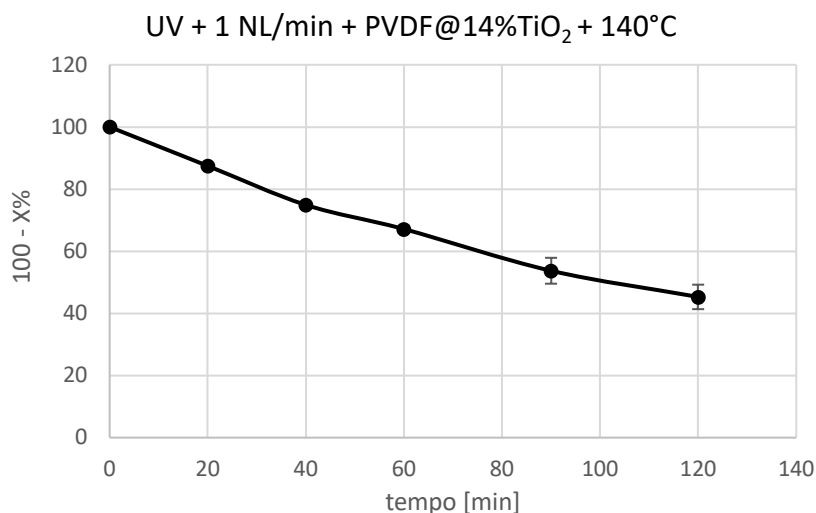


Figura 5.13 Andamento nel tempo dell'abbattimento di fenolo con l'impiego di flusso d'aria 1 NL/min, UV e membrana PVDF@14%TiO₂ trattata termicamente a 140°C
La conversione di fenolo raggiunta per la membrana in questione è pari a circa il 55%.

5.2.4.3 Risultati del test con UV e membrana PVDF@14%TiO₂ a 2 NL/min trattata a 160°C

Questa membrana si presenta morfologicamente identica a quella per la quale sono stati presentati i risultati nel precedente paragrafo 5.2.4.2. L'unica differenza riguarda la portata, la quale per questo test è stata impostata a 2 NL/min. In Figura 5.14 vengono riportati i risultati del test dai quali si evince una conversione del fenolo pari a circa il 50%.

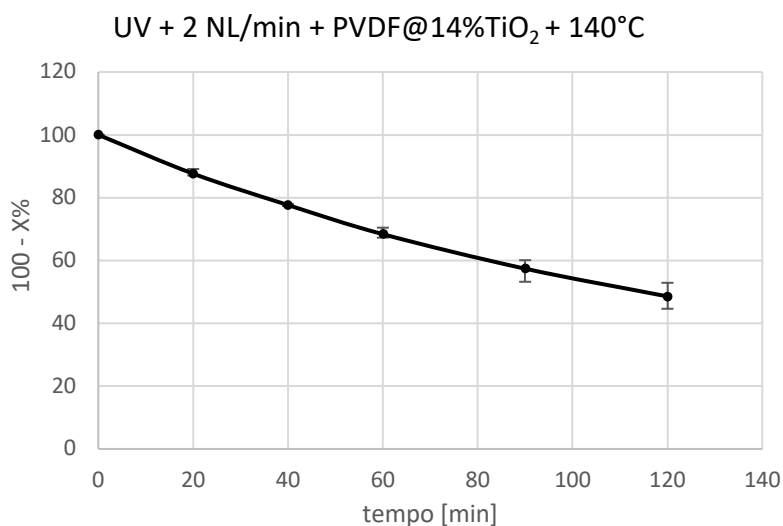


Figura 5.14 Andamento nel tempo dell'abbattimento di fenolo con l'impiego di flusso d'aria a 2 NL/min, UV e membrana PVDF@14%TiO₂ trattata termicamente a 140°C

5.2.4.4 Risultati del test con UV e membrana PVDF@36%TiO₂ a 1 NL/min trattata a 140°C

Questa tipologia di membrane presenta è caratterizzata da nanofibre ricoperte con uno strato di biossido di titanio di circa 50 nm e una quantità relativa di catalizzatore pari al 36%. La membrana è stata trattata termicamente a 140 °C ottenendo 93% di anatasio partendo da una totalità di biossido di titanio amorfo. In Figura 5.15 i risultati del test di fotocatalisi. Il test è avvenuto in presenza di radiazione ultravioletta e portata d'aria pari a 1 NL/min.

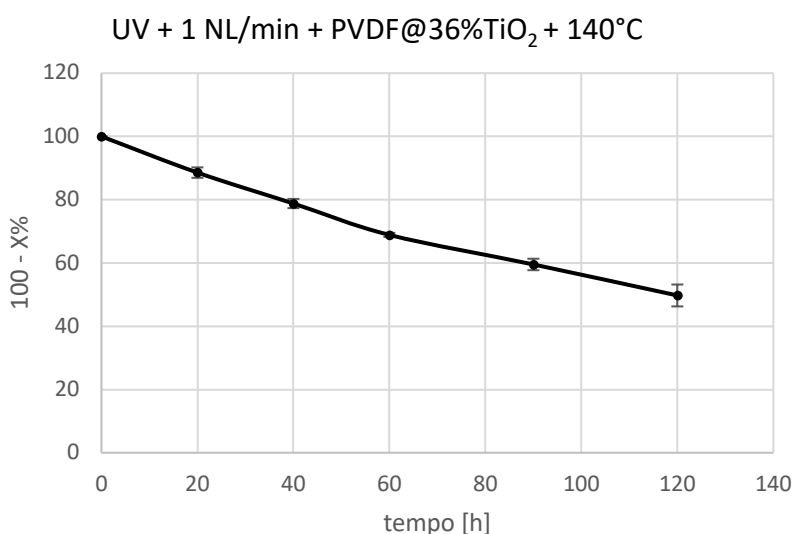


Figura 5.15 Andamento nel tempo dell'abbattimento di fenolo con l'impiego di flusso d'aria a 1 NL/min, UV e membrana PVDF@36%TiO₂ trattata termicamente a 140°C

Anche in questo caso la conversione di fenolo si attesta a circa il 50%.

5.2.4.5 Risultati del test con UV e membrana PVDF@36%TiO₂ a 2 NL/min trattata a 140°C

La tipologia di questa membrana è la stessa di quella testata nel caso precedente. La frazione ponderale di catalizzatore è pari al 36%, lo spessore del coating esterno di 50 nm e la quantità di fase attiva anatasio pari al 93%. In Figura 5.16 vengono riportati i risultati del test eseguito in questo caso ad una portata d'aria di 2 NL/min.

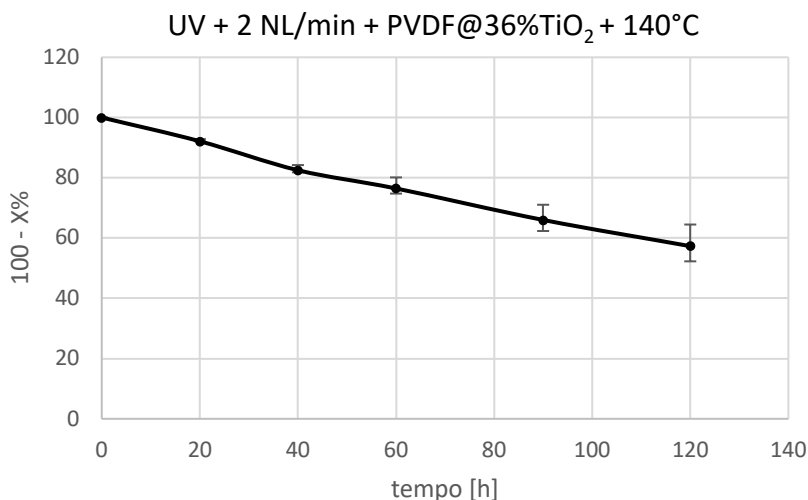


Figura 5.16 Andamento nel tempo dell'abbattimento di fenolo con l'impiego di flusso d'aria a 2 NL/min, UV e membrana PVDF@36%TiO₂ trattata termicamente a 140°C

Scende ulteriormente il valore della conversione che si attesta ad un valore di circa il 45 %.

5.2.4.6 Risultati del test con UV e membrana PVDF@62%TiO₂ a 1 NL/min trattata a 140°C

Questa tipologia di membrane presenta nanofibre in PVDF ricoperte con uno strato di biossido di titanio di circa 100 nm e una quantità relativa di catalizzatore pari al 62%. La membrana è stata trattata a 140 °C ottenendo la conversione del biossido di titanio da amorfo al 93% di anatasio. Il test è avvenuto in presenza di radiazione ultravioletta e portata d'aria pari a 1 NL/min. Dai risultati del test riportati in Figura 5.17 è evidente che la conversione del fenolo si attesta ad un valore di circa il 47%.

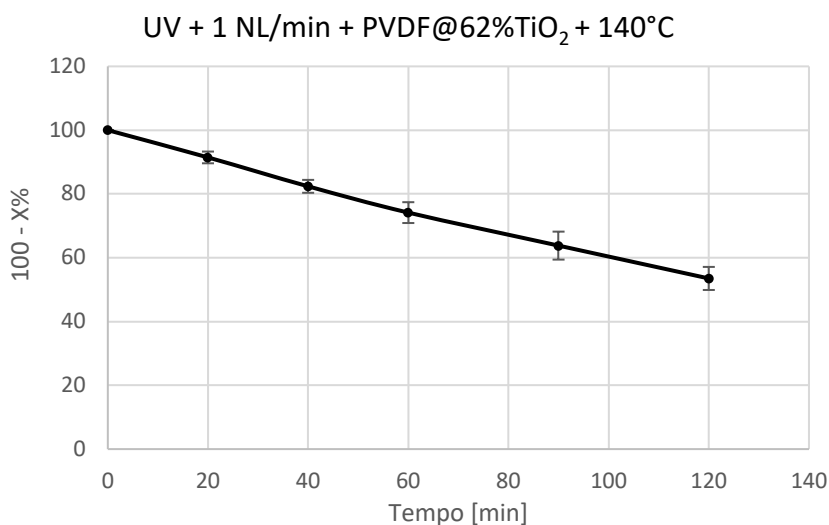


Figura 5.17 Andamento nel tempo dell'abbattimento di fenolo con l'impiego di flusso d'aria a 1 NL/min, UV e membrana PVDF@62%TiO₂ trattata termicamente a 140°C

5.2.4.7 Risultati del test con UV e membrana PVDF@62%TiO₂ a 2 NL/min trattata a 140°C

L'ultimo test è stato eseguito su una membrana avente le stesse caratteristiche di quella riportata nel paragrafo precedente. L'unica variante è la portata d'aria che è stata impostata ad un valore di 2 NL/min e cioè doppia rispetto al caso precedente. Migliora leggermente la conversione che, come indicato in Figura 5.18, passa ora ad un valore di circa il 54%.

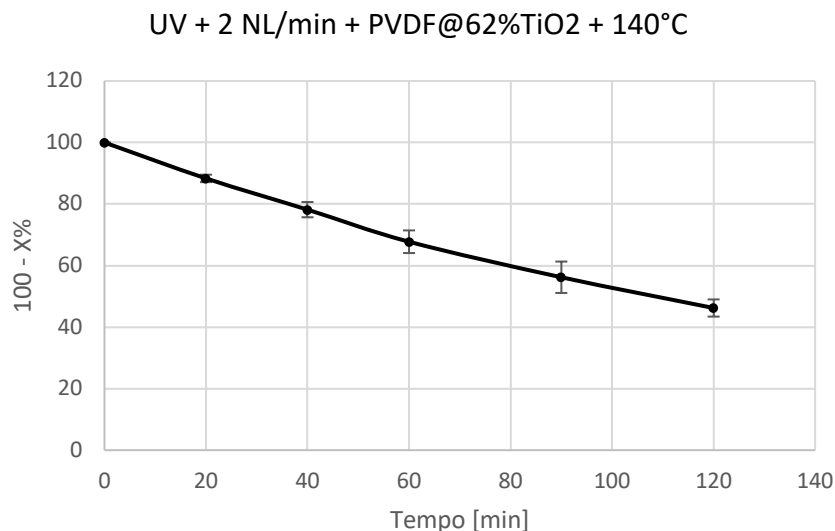


Figura 5.18 Andamento nel tempo dell'abbattimento di fenolo con l'impiego di flusso d'aria a 2 NL/min, UV e membrana PVDF@62%TiO₂ trattata termicamente a 140°C

5.3 Confronto dei risultati ottenuti

In questo paragrafo sono riassunti i risultati ottenuti nelle prove sperimentali svolte e si confrontano le prestazioni delle diverse tipologie di processi di ossidazione avanzata; in questo modo si rende maggiormente evidente quale processo conduce ad un abbattimento più efficiente della formaldeide in soluzione. A tal proposito nei grafici presentati si riporta l'andamento dell'abbattimento del fenolo, ossia (100- X%) nel tempo, mentre per il confronto dei test che impiegano diverse tipologie di membrana viene riportato l'andamento del numero di moli di fenolo reagite normalizzate sul contenuto di catalizzatore in milligrammi.

Il primo confronto riguarda i test che non impiegano membrane nel processo di degradazione del fenolo. Lo scopo è quindi paragonare le prestazioni fra il processo che sfrutta solamente

l'applicazione della radiazione UV e quello che si serve dell'azione congiunta del flusso d'aria e dei raggi ultravioletti in assenza del sistema catalitico. Il confronto è riportato in Figura 5.19.

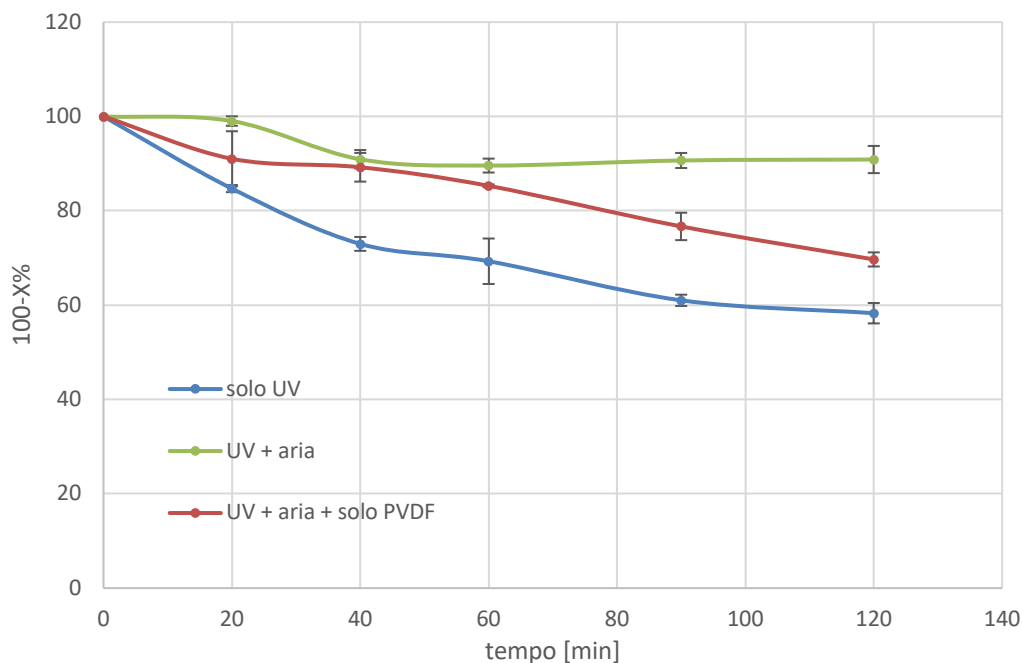


Figura 5.19 Andamento nel tempo dell'abbattimento di fenolo con l'impiego per le diversi condizioni indicate in legenda

Dai risultati ottenuti osservabili in Figura 5.19 si può affermare che, in assenza di catalizzatore, quando all'azione dei raggi UV si accoppia il flusso d'aria, la velocità della reazione rallenta lievemente e la conversione del fenolo risulta minore di circa il 30%. La ragione di tale comportamento può essere dovuta alla formazione delle bolle dovute al flusso d'aria, le quali, attraverso il loro moto ascendente, garantiscono il continuo rimescolamento della soluzione stessa e portano a fenomeni di riflessione e diffrazione della radiazione ultravioletta incidente su di esse con una diminuzione dell'efficienza della radiazione nella formazione di specie radicaliche dell'ossigeno. Sempre dalla medesima figura si può analizzare l'effetto dell'aggiunta della membrana in solo PVDF al sistema: in questo caso la conversione totale diminuisce rispetto al caso con solo UV e flusso d'aria. Questo può essere dovuto al fenomeno di adsorbimento del fenolo sulla superficie della membrana. Questo ultimo caso, ovvero con UV, flusso d'aria e membrana senza catalizzatore è un buon riferimento rispetto al quale valutare l'abbattimento di fenolo ottenuto con membrane ricoperte da ossido di titanio.

Il prossimo confronto riguarda le membrane ottenute mediante la combinazione di electrospinning e atomic layer deposition. Come già anticipato questa tipologia di membrana,

una volta prodotta, è stata trattata termicamente a 140 °C e 160 °C con lo scopo di convertire il biossido di titanio da amorfo alle fasi cristalline anatasio e rutilio, le uniche aventi attività fotocatalitica. Dalle analisi XRD delle membrane core-shell PVDF@14%TiO₂ la conversione è risultata efficace ed ha permesso di ottenere circa il 90% di anatasio. Si è comunque palesata la necessità di confrontare l'efficienza catalitica di queste membrane convertite prima di estendere il trattamento termico anche alle restanti tipologie PVDF@36%TiO₂ e PVDF@64%TiO₂. Questo confronto viene eseguito ad una portata d'aria di 2 NL/min e in presenza di UV.

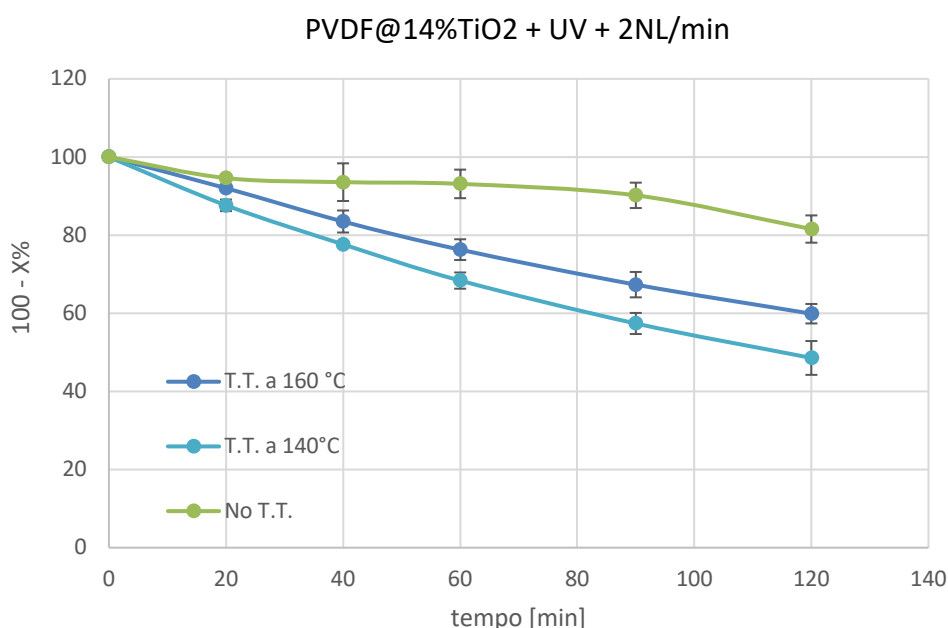


Figura 5.20 Andamento nel tempo dell'abbattimento di fenolo con l'impiego di flusso d'aria a 2 NL/min, UV e membrana PVDF@62%TiO₂ per i diversi trattamenti termici

Dal grafico sopra riportato è evidente come la membrana trattata termicamente a 140 °C e contenente il 93% di anatasio (curva verde) risulti essere più performante in termini di conversione percentuale della membrana trattata a 160°C e contenente il 92% di anatasio (curva blu). Dal confronto di queste due curve con quella ottenuta dal test della membrana esente da alcun trattamento, È evidente come quest'ultimo abbia permesso di ottenere delle membrane attive a differenza di quelle ottenute per semplice deposizione del biossido tramite ALD. Tale tecnica aveva infatti permesso di ottenere soltanto catalizzatore amorfo. A prescindere dalla minima differenza tra le membrane in termini di fase attiva, esse differiscono per la diversa quantità di PVDF cristallino. All'aumentare della temperatura del trattamento termico, come evidenziato dalle analisi DSC, diminuisce infatti anche la cristallinità del polimero. A partire dai dati disponibili sembra esserci una correlazione tra la conversione del fenolo e la cristallinità del PVDF. Questa evidenza pone le basi per confermare l'effetto positivo del PVDF sulle

performance delle fotocatalisi. Si è proseguito con il trattamento a 140 °C delle membrane PVDF@36%TiO₂ e PVDF@64%TiO₂.

Risulta fondamentale poi valutare le condizioni di processo che permettono a ciascuna membrana fotocatalitica di esplicitare le migliori performance. Come già anticipato, si è valutato l'effetto del flusso d'aria sulle performance. Ciascuna tipologia di membrana è stata testata nelle condizioni di 1 NL/min e 2 NL/min nell'ipotesi che l'incremento dell'agitazione meccanica offerto da un aumento della portata d'aria potesse far emergere l'effetto piezoelettrico del *core* delle membrane in PVDF e tradurlo in un incremento dell'attività fotocatalitica delle membrane. Si riportano quindi i risultati delle performance delle 4 tipologie di membrane di interesse, ossia la membrana PVDF@22%TiO₂ ottenuta tramite PVDF coassiale e le membrane ottenute tramite impiego in successione di elettrospinning coassiale e ALD successivamente trattate con reattore a microonde a 140°C.

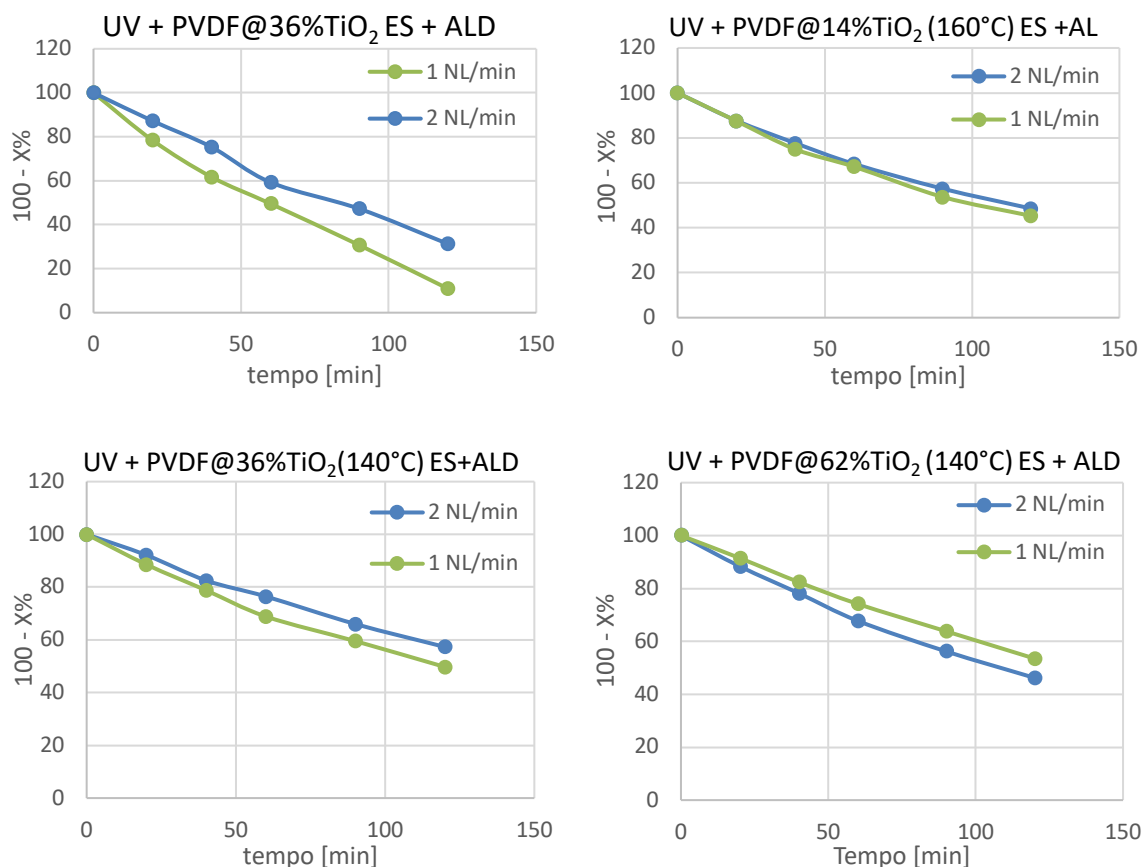


Figura 5.21 Andamento nel tempo dell'abbattimento di fenolo. Confronto delle performance di ciascuna membrana a 1 NL/min e 2 NL/min.

L'analisi dell'effetto della portata d'aria va considerato separatamente per ogni grafico e quindi per ogni tipologia di membrana qui riportata. Differentemente da quanto ipotizzato, la portata d'aria non sembra avere un effetto positivo sulla risposta piezoelettrica del materiale e quindi sull'attività piezo-fotocatalitica delle membrane. Per tutte le tipologie di membrana analizzate, al raddoppio della portata d'aria la conversione del fenolo peggiora. L'unica eccezione è rappresentata dalla membrana PVDF@62%TiO₂ (140°C), ovvero la membrana caratterizzata da uno strato di catalizzatore ed una quantità relativa di quest'ultimo maggiori rispetto agli altri substrati. Questo fenomeno potrebbe essere sempre ricondotto alla perdita di efficienza della radiazione UV in presenza delle bolle d'aria. Una portata doppia corrisponde infatti al raddoppiamento dell'*hold-up* di gas e quindi di bolle all'interno del sistema reagente liquido. Un numero maggiore di bolle porterebbe ad un aumento della dispersione della radiazione UV a sfavore dell'irraggiamento diretto della superficie del catalizzatore. Nel complesso, la condizione di processo attraverso la quale è possibile ottenere le performance migliori da queste tipologie di membrana sembra corrispondere ad una portata d'aria di 1 NL/min.

Le membrane ottenute tramite la combinazione di electrospinning e atomic layer deposition e successivo trattamento termico a 140°C sono state realizzate in modo tale da ottenere spessori dello *shell* esterno e quindi quantità relative di biossido di titanio diverse. Si ritiene utile ricordare le proprietà di tali membrane:

Tabella 5.1 Membrane core-shell PVDF@TiO₂ ES + ALD 140°C

Tipologia	Quantità % TiO ₂	Spessore shell [nm]
PVDF@14%TiO ₂	14	25
PVDF@36%TiO ₂	36	50
PVDF@62%TiO ₂	62	100

In questo caso le membrane vengono confrontate in moli di fenolo reagite normalizzate sul contenuto in mg di catalizzatore. Il confronto viene eseguito distinguendo le due portate d'aria di 1 e 2 NL/min e sempre in presenza di radiazione ultravioletta.

La chiave di lettura è la medesima sia per i risultati della degradazione a 1 NL/min riportati in Figura 5.21 che per i risultati a 2 NL/min riportati in Figura 5.22. La membrana più performante in termini di moli normalizzate reagite è la membrana PVDF@14%TiO₂, ossia la membrana caratterizzata da uno strato esterno di biossido di titanio pari a 25 nm e inferiore rispetto alle altre. Questo risultato è una conseguenza della diversa superficie specifica posseduta dalle nanofibre con diverso spessore. Immaginando ciascuna nanofibra come un cilindro, la superficie specifica ne è inversamente proporzionale al raggio. Ecco che all'aumentare dello spessore del coating di biossido di titanio e al diminuire della superficie specifica peggiorano anche le performance catalitiche delle membrane. Al diminuire della superficie specifica del

catalizzatore diminuisce anche la superficie disponibile per le due reazioni superficiali di generazione delle specie reattive dell'ossigeno e di adsorbimento del fenolo, step fondamentali e limitanti della reazione di degradazione di questo inquinante organico. È evidente come spessori eccessivi di catalizzatore siano quindi privi di utilità. Confrontando le performance riportate nei due grafici è evidente come il numero di moli reagite sia leggermente superiore nel caso di una portata d'aria di 1 NL/min. Tale considerazione è valida per ogni tipologia di membrana testata.

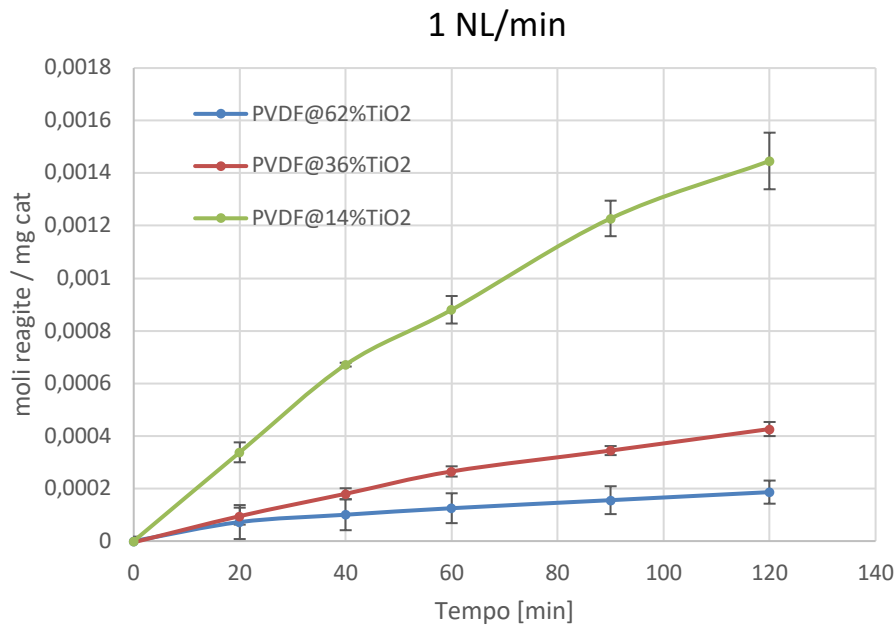


Figura 5.21 Confronto dell'andamento nel tempo dell'abbattimento di fenolo con l'impiego di flusso d'aria a 1 NL/min per diverse tipologie di membrana

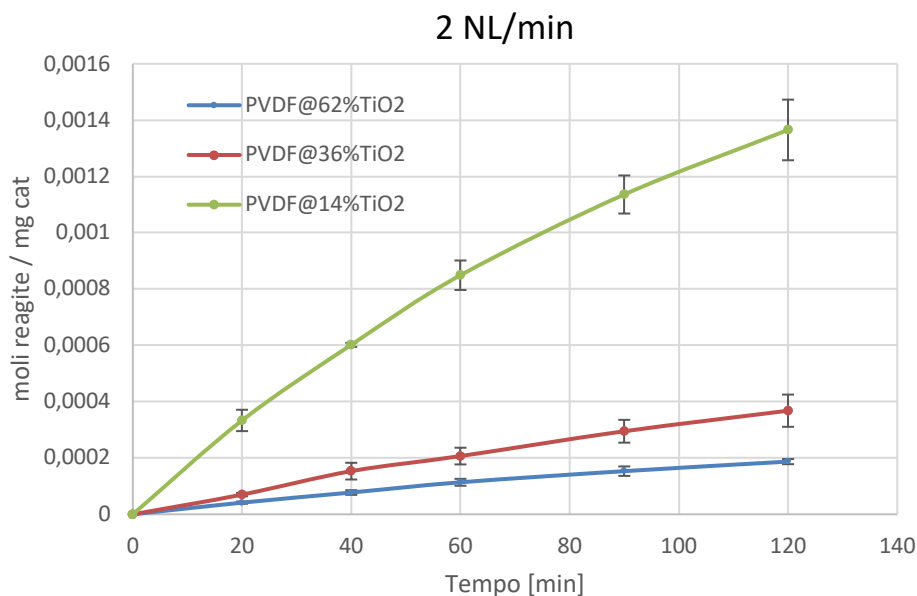


Figura 5.22 Confronto dell'andamento nel tempo dell'abbattimento di fenolo con l'impiego di flusso d'aria a 2 NL/min per diverse tipologie di membrana

Ultimo confronto importante riguarda le due tipologie di membrane ottenute attraverso i due diversi processi produttivi. Tale confronto viene eseguito considerando il numero di moli reagite normalizzate sul contenuto in grammi di catalizzatore. Anche in questo caso la membrana più performante risulta essere il substrato PVDF@14%TiO₂, la quale appartiene alla tipologia di membrane ottenute per realizzazione del *core* polimerico tramite elettrofilatura coassiale e dello *shell* mediante atomic layer deposition. La membrana ottenuta mediante elettrofilatura coassiale, indicata in arancione in Figura 5.23 e 5.24, mostra un comportamento simile alle altre. Anche per questa tipologia la velocità di reazione e le performance si dimostrano inversamente proporzionali alla quantità di catalizzatore aderita al substrato polimerico.

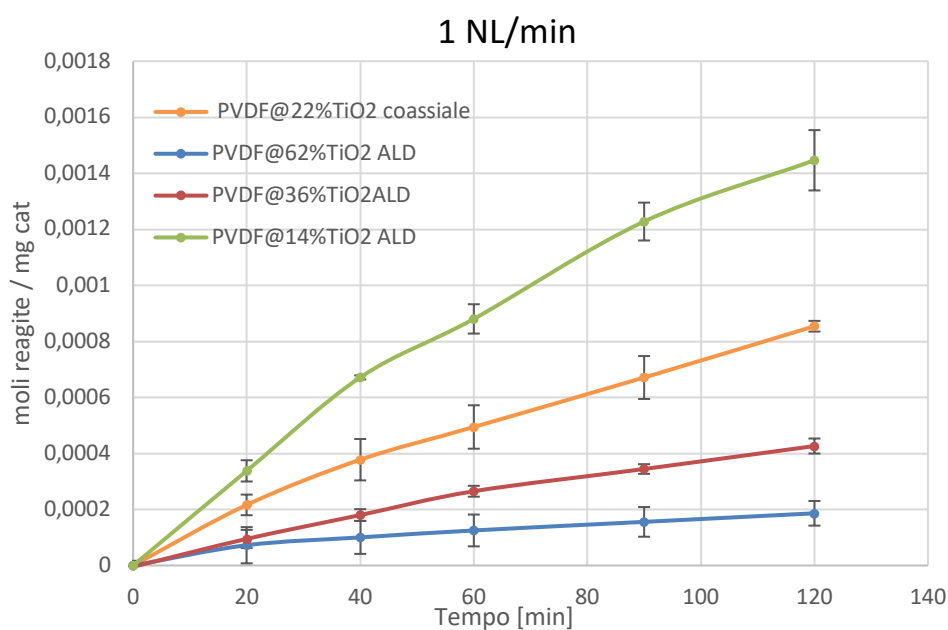


Figura 5.23 Confronto dell'andamento nel tempo dell'abbattimento di fenolo con l'impiego di flusso d'aria a 1 NL/min per diverse tipologie di membrana

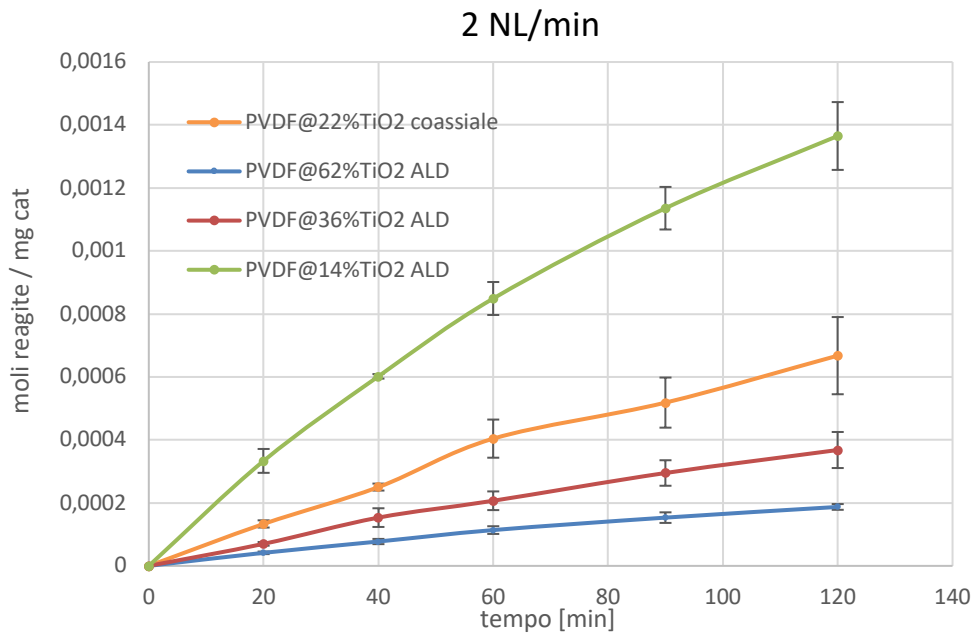


Figura 5.24 Confronto dell'andamento nel tempo dell'abbattimento di fenolo con l'impiego di flusso d'aria a 2 NL/min per diverse tipologie di membrana

5.4 Cinetiche di reazione

È interessante valutare la cinetica di reazione dei processi analizzati e ottenere il valore della costante cinetica k , attraverso la quale è possibile stabilire quale tipologia di membrana presenta la velocità di reazione maggiore. Per semplicità si assume che il processo di abbattimento fotocatalitico del fenolo segua una reazione del primo ordine secondo l'equazione di seguito riportata:

$$r = \frac{dc}{dt} = -kc \quad (5.2)$$

Integrando tra un tempo generico e il tempo iniziale:

$$r = \int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = -k \int_{t_0}^t dt \quad (5.3)$$

Risolviendo l'integrale:

$$r = \frac{dc}{dt} = -kc \quad (5.4)$$

E infine l'equazione della costante cinetica:

$$k = \frac{\ln c_2 - \ln c_1}{t_2 - t_1} \quad (5.5)$$

I valori delle concentrazioni c_1 e c_2 sono valori noti ottenuti sperimentalmente durante i test di degradazione. L'unica incognita rimane la costante cinetica k . Tale legge viene applicata ai processi che hanno fatto uso delle membrane ottenute tramite i due distinti processi produttivi: elettrofilatura coassiale, accoppiamento di elettrofilatura standard e atomic layer deposition.

La valutazione delle costanti cinetiche viene eseguita alle portate di 1 NL/min e 2 NL/min. Le tipologie di membrane oggetto di studio sono le seguenti:

- PVDF@22%TiO₂ electrospinning coassiale;
- PVDF@14%TiO₂ electrospinning e ALD trattate a 140°C;
- PVDF@36%TiO₂ electrospinning e ALD trattate a 140°C;
- PVDF@62%TiO₂ electrospinning e ALD trattate a 140°C.

Dalle Figure 5.25 e 5.26 è evidente come l'approssimazione ad una reazione del primo ordine dei processi che hanno visto l'impiego delle membrane ottenute tramite atomic layer deposition è estremamente soddisfacente sia nel caso di 1 NL/min che 2 NL/min. Nel caso invece delle membrane ottenute tramite coassiale (in arancio), tale approssimazione è meno idonea ma comunque accettabile. Alla luce degli errori inevitabilmente introdotti da questa approssimazione della cinetica, la membrana che presenta una velocità di reazione maggiore appartiene proprio alla tipologia ottenuta tramite electrospinning coassiale. Tra le membrane ottenute tramite ALD la membrana caratterizzata dal minor strato di catalizzatore mostra una velocità di reazione maggiore. Non si nota comunque nessuna differenza apprezzabile tra le velocità di reazione nelle condizioni di 1 NL/min e 2 NL/min.

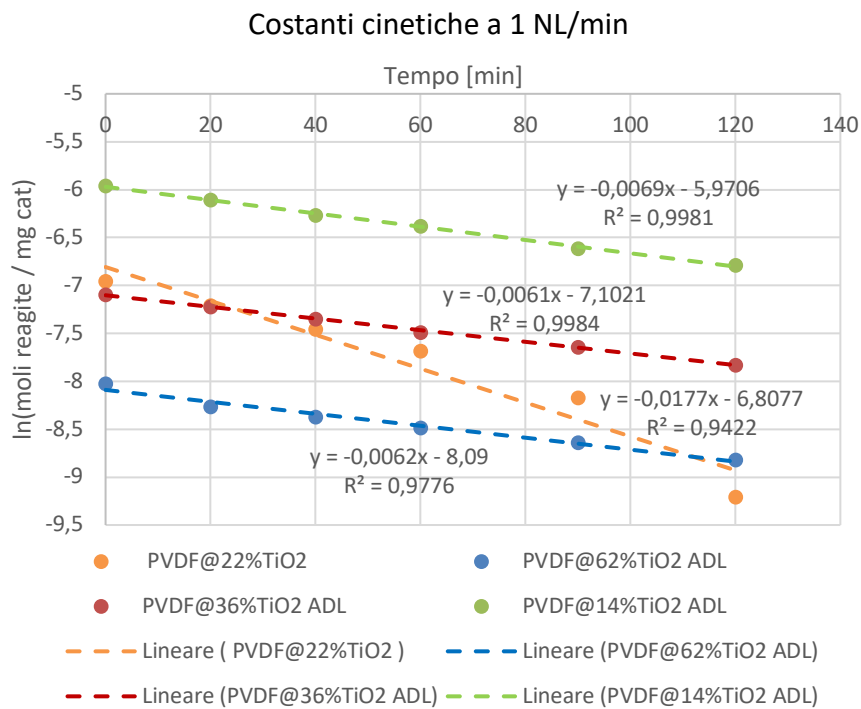


Figura 5.25 Confronto delle cinetiche delle membrane con UV + 1NL

Tabella 5.2 Costanti cinetiche delle membrane con UV + 1NL

Tipologia	K [mol/mgcat/min]
PVDF@22%TiO ₂ electrospinning coassiale	0,0177
PVDF@14%TiO ₂ electrospinning e ALD trattate a 140°C	0,0069
PVDF@36%TiO ₂ electrospinning e ALD trattate a 140°C	0,0061
PVDF@62%TiO ₂ electrospinning e ALD trattate a 140°C	0,0062

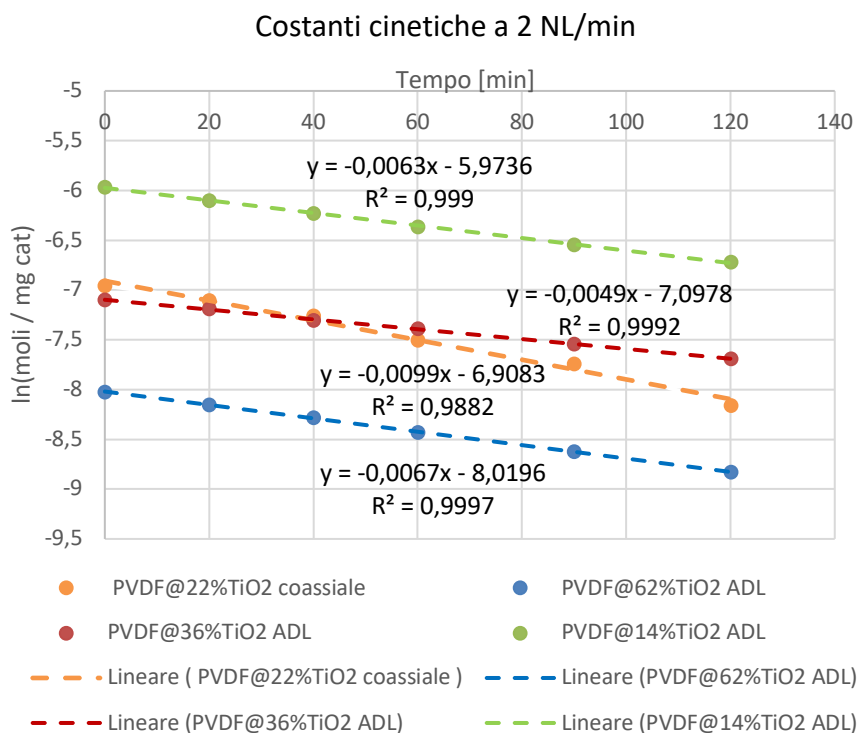


Figura 5.26 Confronto delle cinetiche delle membrane con UV + 2NL

Tabella 5.3 Costanti cinetiche delle membrane con UV + 2NL

Tipologia	K [mol/mgcat/min]
PVDF@22%TiO ₂ electrospinning coassiale	0,0099
PVDF@14%TiO ₂ electrospinning e ALD trattate a 140°C	0,0063
PVDF@36%TiO ₂ electrospinning e ALD trattate a 140°C	0,0049
PVDF@62%TiO ₂ electrospinning e ALD trattate a 140°C	0,0067

5.5 Determinazione delle specie reattive dell'ossigeno (R.O.S.)

Come già anticipato, la degradazione di inquinanti organici tramite AOPs è resa possibile grazie alla presenza di specie reattive dell'ossigeno. Nonostante il principale protagonista della degradazione degli inquinanti sia il radicale ossidrilico OH•, esistono comunque altre specie reattive la cui formazione in fase liquida dipende dalle caratteristiche dell'inquinante e dell'ambiente di reazione. In questo lavoro di tesi si è cercato di individuare sperimentalmente le specie reattive responsabili della degradazione del fenolo. L'approccio sperimentale ha previsto di ripetere gli esperimenti di degradazione del fenolo in presenza di diversi *scavenger*, ovvero sostanze chimiche che introdotte nell'ambiente di reazione reagiscono con una determinata specie radicalica sottraendola dall'interazione con l'inquinante e limitandone di fatto la degradazione. Valutando tra gli *scavenger* utilizzati quello che rallenta o inibisce

completamente la conversione di fenolo è possibile individuare la specie reattiva responsabile dell'ossidazione. In tabella 5.3 l'elenco degli *scavengers* aggiunti in fase sperimentale ai 150 ml di soluzione 12 mg/l di fenolo e acqua miliQ. Ciascuno di essi è stato testato separatamente in presenza di UV, portata d'aria a 2 NL/min e membrana PVDF@22%TiO₂ ottenuta tramite electrospinning coassiale.

Tabella 5.4 Scavengers e relativi R.O.S.

Scavenger	R.O.S.	Quantità scavenger in 150 ml di soluzione [mg]
Alcol t-butilico	•OH	55,5
Nitrato d'argento	e ⁻	127,5
EDTA	h ⁺	219
Benzochinone	•O ²⁻	81

Dai risultati riportati in Figura 5.27 è possibile notare un rallentamento della velocità di reazione nel caso dell'aggiunta di benzochinone all'ambiente di reazione. Il benzochinone è responsabile della limitazione dei radicali •O²⁻. Nel processo fotocatalitico in esame il radicale •O²⁻ sembra essere la specie radicalica ossidante responsabile dell'abbattimento della molecola del fenolo. Il profilo di degradazione ottenuto con gli altri scavenger non mostra nessuna sostanziale differenza se confrontato con il profilo ottenuto dal test per il quale è stata impiegata solamente la membrana PVDF@22%TiO₂. Il grafico riportato in Figura 5.28 riporta la massima attività percentuale dimostrata da ciascun test di fotocatalisi al variare dello scavenger utilizzato. Ad un valore del 100%, utilizzato come riferimento, corrisponde un'attività pari a quella dimostrata dalla membrana in assenza di scavenger. Dal grafico risulta ancora più chiaro il ruolo del radicale perossido, per il quale l'attività massima è inferiore del 40% rispetto al riferimento.

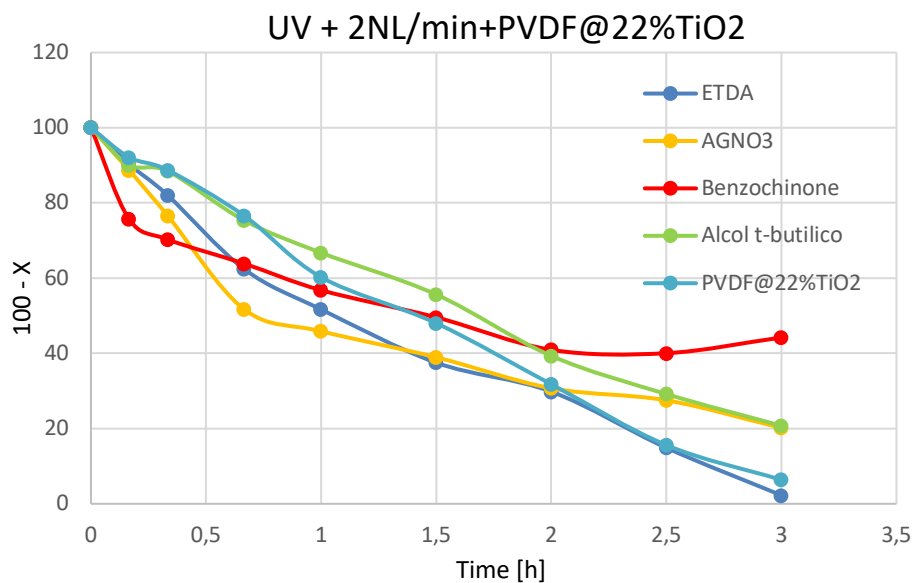


Figura 5.27 Confronto dell'andamento nel tempo dell'abbattimento di fenolo con l'impiego di diversi scavengers e portata d'aria a 2 NL/m

Attività del sistema catalitico in presenza di scavenger

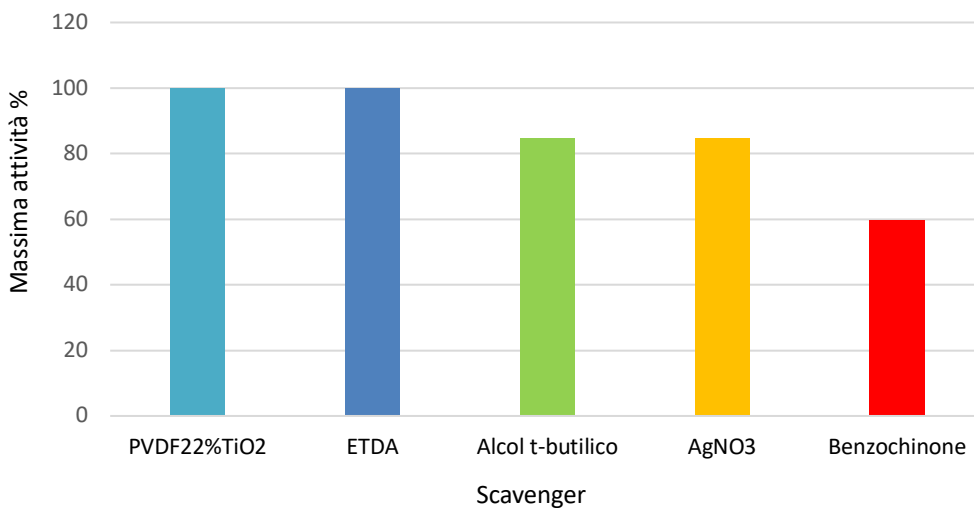


Figura 5.28 Confronto della massima attività nel tempo dell'abbattimento di fenolo con l'impiego di diversi scavengers e portata d'aria a 2 NL/m

Conclusioni

In questo lavoro di tesi è stata prodotta e testata una particolare tipologia di membrane nanostrutturate denominata *core-shell*. Tali membrane vengono impiegate nell'abbattimento in fase liquida di composti organici recalcitranti mediante processi di ossidazione avanzata (AOPs) fotocatalitici. Le fibre *core-shell* sono caratterizzate da un core interno in PVDF, polimero piezoelettrico, e uno shell o guscio esterno in biossido di titanio, ossido di metallo fotocatalitico. A causa della natura non-centrosimmetrica tipica dei materiali piezoelettrici, lo stress meccanico applicato alle fibre in PVDF porta alla generazione di un campo elettrico nel polimero. Tale campo elettrico contribuisce alla separazione delle cariche fotoindotte nel TiO₂, la cui ricombinazione è la causa principale della disattivazione del catalizzatore e delle limitate performance della fotocatalisi. L'interazione sinergica tra le proprietà piezoelettriche del PVDF e le proprietà fotocatalitiche del TiO₂ definisce le basi teoriche della piezo-fotocatalisi.

Per la produzione delle nanofibre *core-shell* sono state studiate e implementate due tecnologie produttive diverse. La prima opzione prevede l'ottenimento di tale struttura mediante elettrofilatura coassiale, processo durante il quale il core e lo shell vengono filati contemporaneamente. In alternativa le nanofibre possono essere ottenute combinando l'electrospinning (ES) standard all'atomic layer deposition (ALD). Tramite ES viene ottenuto il substrato polimerico puro che viene poi ricoperto da un layer esterno in TiO₂ grazie al processo di ALD. La struttura *core-shell* ottenuta mediante quest'ultimo processo produttivo è morfologicamente ottima: il coating in biossido ricopre uniformemente tutte le fibre della membrana e presenta uno spessore costante. I risultati ottenuti mediante electrospinning coassiale non sono altrettanto soddisfacenti: la distribuzione del biossido sulle fibre non è uniforme e lo shell presenta agglomerati di particelle di catalizzatore.

Le due tecnologie produttive vanno valutate anche dai punti di vista pratico ed economico. In base a questi due ultimi aspetti risulta conveniente l'electrospinning coassiale, in quanto permette di ottenere membrane composite in un unico e semplice step e in condizioni operative ambientali. Il secondo approccio produttivo si è rivelato invece particolarmente articolato e complesso: dopo i due step di elettrofilatura standard e ALD è stato necessario convertire il TiO₂ amorfo in cristallino mediante trattamento termico in reattore a microonde. Le alte temperature di quest'ultimo processo e dell'ALD rendono questo approccio produttivo particolarmente energivoro ed economicamente meno conveniente rispetto alla sola elettrofilatura coassiale. Grava sull'aspetto economico anche il prezzo elevato dei precursori del biossido di titanio impiegati nell'ALD: il reagente TDMAT ha un costo pari a circa 35 volte il costo del TiO₂ P25 impiegato nel coassiale.

Al fine di testare l'effetto piezoelettrico del PVDF, entrambe le membrane ottenute mediante i due approcci sono state testate in presenza di radiazione ultravioletta e di portate d'aria di 1 NL/min e 2NL/min. Il raddoppio della portata d'aria e quindi della deformazione imposta sulle membrane non ha portato però a differenze sostanziali in termini di degradazione fotocatalitica. Evidenze sulle proprietà piezoelettriche del polimero sono emerse però dai risultati dei test in cui sono state testate membrane ottenute tramite ALD e contenenti percentuali diverse PVDF cristallino: all'aumentare del grado di cristallinità aumenta leggermente (10%) anche la conversione del fenolo.

Dai risultati dei test di fotocatalisi eseguiti su entrambe le tipologie di membrane non sono in realtà emerse sostanziali differenze in termini di performance. Per entrambe le tipologie l'efficacia in termini di degradazione del fenolo aumenta all'aumentare della superficie specifica delle nanofibre. Per tale motivo, a prescindere dal processo produttivo impiegato, le membrane più performanti sono quelle con uno spessore e una quantità di biossido di titanio minori.

Per il proseguimento futuro di tale lavoro sperimentale si ritiene utile considerare i seguenti aspetti:

- Per una migliore valutazione dell'effetto piezoelettrico del PVDF sulla fotocatalisi è consigliabile cambiare la modalità con le quali vengono stressate le nanofibre nell'ambiente di reazione. L'utilizzo del flusso d'aria non si è dimostrato efficace ed utile alla dimostrazione di tale ipotesi, al contrario la sonicazione potrebbe rivelarsi utile alla causa;
- Collegandosi al punto precedente, si consiglia di modificare la struttura del reattore in modo tale che questo possa essere inserito in un sonicatore ed escogitare una soluzione strutturale interna che consenta di mantenere la membrana bloccata rispetto al movimento del liquido dovuto al flusso d'aria;
- Per dimostrare le proprietà piezoelettriche del PVDF sarebbe interessante depositare del catalizzatore tramite ALD su un polimero non piezoelettrico e testarne e confrontarne l'attività catalitica.
- Si ritiene opportuno indagare quale sia il minimo spessore di biossido di titanio depositabile tramite ALD sul substrato polimerico che permetta di ottenere le migliori performance catalitiche.

Nomenclatura

ADL = Atomic layer deposition

AOPs = Processi di Ossidazione Avanzata

CB = Banda di conduzione

CVD = chemical vapor deposition

d.d.p. = Differenza di potenziale

DFA = Acido difluoroacetico

DMF = Dimetilformammide

DSC = calorimetria a scansione differenziale

E = modulo del campo elettrico

ES = Electrospinning

ETDA = Acido etilendiamminotetraacetico

ECL = Electro chemical luminescence

GPC = Growth per cycle

HPLC = High performance liquid chromatography

NL = normal-litri

PVDF = Polivinidilenfluoruro

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

PM = Peso Molecolare

ROS = Reactive oxygen species

SEM = Microscopio Elettronico a Scansione

Teb = Temperatura di ebollizione

TEM = Microscopio Elettronico per Trasmissione

TGA = Analisi Termogravimetrica

TiO₂ = Biossido di titanio

Td = Dose time

Tp = Purge time

UR = Umidità relativa

UV = Radiazione ultravioletta

VB = Banda di valenza

XRD = Diffrazione dei raggi X

Riferimenti bibliografici

- [1] T. T. T. Dang, S. T. T. Le, D. Channei, W. Khanitchaidecha, and A. Nakaruk, "Photodegradation mechanisms of phenol in the photocatalytic process," *Research on Chemical Intermediates*, vol. 42, no. 6, pp. 5961–5974, Jun. 2016.
- [2] M. Pelaez *et al.*, "Use of selected scavengers for the determination of NF-TiO₂ reactive oxygen species during the degradation of microcystin-LR under visible light irradiation," *J Mol Catal A Chem*, vol. 425, pp. 183–189, Dec. 2016.
- [3] D. Mailley *et al.*, "A Review on the Impact of Humidity during Electrospinning: From the Nanofiber Structure Engineering to the Applications", doi: 10.1002/mame.202100115i.
- [4] L. Zhang *et al.*, "Construction of precisely controllable and stable interface bonding Au-TiO₂/PVDF composited membrane for biofouling-resistant properties," *Surfaces and Interfaces*, vol. 24, Jun. 2021.
- [5] J. P. Niemelä, G. Marin, and M. Karppinen, "Titanium dioxide thin films by atomic layer deposition: A review," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 32, no. 9. Institute of Physics Publishing, Aug. 23, 2017.
- [6] Q. Wang, X. Wang, Z. Wang, J. Huang, and Y. Wang, "PVDF membranes with simultaneously enhanced permeability and selectivity by breaking the tradeoff effect via atomic layer deposition of TiO₂," *J Memb Sci*, vol. 442, pp. 57–64, Sep. 2013.
- [7] T. Justin Kunene, L. Kwanda Tartibu, K. Ukoba, and T. C. Jen, "Review of atomic layer deposition process, application and modeling tools," *Mater Today Proc*, vol. 62, pp. S95–S109, Jan. 2022.
- [8] D. Ding *et al.*, "Piezo-photocatalytic flexible PAN/TiO₂ composite nanofibers for environmental remediation," *Science of the Total Environment*, vol. 824, Jun. 2022.
- [9] W. Wu, X. Yin, B. Dai, J. Kou, Y. Ni, and C. Lu, "Water flow driven piezo-photocatalytic flexible films: Bi-piezoelectric integration of ZnO nanorods and PVDF," *Appl Surf Sci*, vol. 517, Jul. 2020.
- [10] V. Pore, T. Kivelä, M. Ritala, and M. Leskelä, "Atomic layer deposition of photocatalytic TiO₂ thin films from TiF₄ and H₂O," *Dalton Transactions*, no. 45, pp. 6467–6474, 2008.
- [11] C. J. Oldham *et al.*, "(Invited) Atomic Layer Deposition on Polymers: Applications to Physical Encapsulation of Electrospun Nylon Nanofibers," *ECS Trans*, vol. 33, no. 2, pp. 279–290, Oct. 2010.
- [12] F. Zhou, Z. Zhang, Y. Jiang, G. Yu, Q. Wang, and W. Liu, "One-step in situ preparation of flexible CuS/TiO₂/polyvinylidene fluoride fibers with controlled surface morphology

- for visible light-driven photocatalysis,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 144, Sep. 2020.
- [13] N. Li *et al.*, “Precisely-controlled modification of PVDF membranes with 3D TiO₂/ZnO nanolayer: enhanced anti-fouling performance by changing hydrophilicity and photocatalysis under visible light irradiation,” *J Memb Sci*, vol. 528, pp. 359–368, 2017.
- [14] S. Mollayousefi and F. Shojaei, “Preparation, Characterization, and Performance Study of PVDF Nanocomposite Contained Hybrid Nanostructure TiO₂-POM Used as a Photocatalytic Membrane.”
- [15] S. de Vrieze, T. van Camp, A. Nelvig, B. Hagström, P. Westbroek, and K. de Clerck, “The effect of temperature and humidity on electrospinning,” *J Mater Sci*, vol. 44, no. 5, pp. 1357–1362, Mar. 2009.
- [16] J. Aarik, A. Aidla, A.-A. Kiisler, T. Uustare, and V. Sammelselg, “Effect of crystal structure on optical properties of TiO₂ films grown by atomic layer deposition,” 1997.
- [17] R. P. Marco, S. Candidato, and G. Nappo, “Passivation of metals (Co, Cu) with Self-Assembled Monolayers for area-selective Atomic Layer Deposition,” 2018.
- [18] S. Zhuiykov, M. K. Akbari, Z. Hai, C. Xue, H. Xu, and L. Hyde, “Wafer-scale fabrication of conformal atomic-layered TiO₂ by atomic layer deposition using tetrakis (dimethylamino) titanium and H₂O precursors,” *Mater Des*, vol. 120, pp. 99–108, Apr. 2017.
- [19] Q. Xie *et al.*, “Atomic layer deposition of Ti O₂ from tetrakis-dimethyl-amido titanium or Ti isopropoxide precursors and H₂ O,” *J Appl Phys*, vol. 102, no. 8, 2007.
- [20] P. Martins, A. C. Lopes, and S. Lanceros-Mendez, “Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications,” *Progress in Polymer Science*, vol. 39, no. 4. Elsevier Ltd, pp. 683–706, 2014.
- [21] Z. Liang, C. F. Yan, S. Rtimi, and J. Bandara, “Piezoelectric materials for catalytic/photocatalytic removal of pollutants: Recent advances and outlook,” *Appl Catal B*, vol. 241, pp. 256–269, Feb. 2019.
- [22] B. Gusarov, “PVDF piezoelectric polymers : characterization and application to thermal energy harvesting.”, 2018.
- [23] L. Grossi, “sviluppo di media filtranti nanostrutturati mediante tecniche elettrodinamiche”, tesi di laurea magistrale in Ingegneria dei materiali, UniPD, 2017.
- [24] Y. Tao, Z. L. Cheng, K. E. Ting, and X. J. Yin, “Photocatalytic Degradation of Phenol Using a Nanocatalyst: The Mechanism and Kinetics,” *Journal of Catalysts*, vol. 2013, pp. 1–6, Oct. 2013.
- [25] R. Thiruvengkatachari, S. Vigneswaran, and I. S. Moon, “A review on UV/TiO₂ photocatalytic oxidation process,” 2008.

- [26] L. Jay, E. E. M. N. Chirwa, and S. M. Tichapondwa, “The effect of dissolved oxygen on the UV/TiO₂ photocatalytic degradation mechanism of phenol,” *Chem Eng Trans*, vol. 76, pp. 1375–1380, 2019.
- [27] A. Zuccolotto, “Abbattimento sono-fotocatalitico di formaldeide con membrane nanostrutturate”, tesi di laurea magistrale in Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali, UniPD, 2019.
- [28] J. Yin, M. Roso, C. Boaretti, A. Lorenzetti, A. Martucci, and M. Modesti, “PVDF-TiO₂ core-shell fibrous membranes by microwave-hydrothermal method: Preparation, characterization, and photocatalytic activity,” *J Environ Chem Eng*, vol. 9, no. 5, Oct. 2021.
- [29] C. Dong, Y. Fu, W. Zang, H. He, L. Xing, and X. Xue, “Self-powering/self-cleaning electronic-skin basing on PVDF/TiO₂ nanofibers for actively detecting body motion and degrading organic pollutants,” *Appl Surf Sci*, vol. 416, pp. 424–431, Sep. 2017.
- [30] S. M. George, “Atomic layer deposition: An overview,” *Chem Rev*, vol. 110, no. 1, pp. 111–131, Jan. 2010.