



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

DIPARTIMENTO DI PROCESSI CHIMICI DELL'INGEGNERIA

**TESI DI LAUREA SPECIALISTICA IN
INGEGNERIA CHIMICA PER LO SVILUPPO SOSTENIBILE**

**STUDIO DELL'ATTIVITÀ FOTOCATALITICA DI MEMBRANE
OTTENUTE MEDIANTE TECNOLOGIE
ELETTROIDRODINAMICHE (EHD)**

RELATORE: PROF. MICHELE MODESTI

CORRELATORE: ING. MARTINA ROSO

LAUREANDA: MICHELA PINTO

ANNO ACCADEMICO 2010-2011

Indice

Introduzione	1
Capitolo 1	
ELETTROFILATURA E NANOFIBRE	3
1.1 Le nanofibre	3
1.1.1 Tecniche di produzione.....	3
1.1.1.1 Drawing	4
1.1.1.2 Template synthesis	4
1.1.1.3 Separazione di fase	5
1.1.1.4 Self assembly, melt blown e separazione di fibre multi-componente.....	5
1.1.1.5 Electrospinning	6
1.2 L'elettrofilatura	7
1.2.1 Descrizione della tecnica	7
1.2.1.1 Avvio del getto	8
1.2.1.2 Elongazione del segmento	10
1.2.1.3 Regione di instabilità	11
1.2.1.4 Evaporazione del solvente	12
1.2.2 Parametri	12
1.2.2.1 Parametri della soluzione polimerica	13
1.2.2.2 Condizioni di processo	14
1.2.2.3 Parametri ambientali	17
1.2.3 Modelli teorici	18
1.2.4 Possibili strutture delle nanofibre	20
1.2.5 Applicazioni	21
Capitolo 2	
LA FOTOCATALISI PER LA RIMOZIONE DEI VOC.....	25
2.1 Indoor Air Quality (IAQ).....	25
2.2 I Composti Organici Volatili (VOCs).....	27
2.2.1 Il metanolo	29
2.3 Tecniche per la rimozione dei VOC.....	31
2.3.1 Incenerimento	31
2.3.2 Adsorbimento.....	32
2.3.3 Condensazione	32
2.3.4 Biofiltrazione	33
2.3.5 Grafite	38
2.4 La fotocatalisi eterogenea come AOP	33
2.4.1 Principi base della fotocatalisi eterogenea	34
2.4.2 Ossidazione fotocatalitica (PCO)	36
2.4.2.1 Degradazione fotocatalitica su biossido di titanio	38
2.4.2.2 Degradazione fotocatalitica del metanolo su TiO ₂	40
Capitolo 3	
MATERIALI E METODI	43
3.1 Materiali	43
3.1.1 Polimeri	43
3.1.2 Solventi	44
3.1.3 Catalizzatore	45

3.1.4 Altro	46
3.2 Strumenti	47
3.2.1 Omogeneizzatore	47
3.2.2 Apparato strumentale dell'electrospinning	48
3.3 Metodi di caratterizzazione e analisi	49
3.3.1 Microscopio Elettronico a Scansione (SEM)	49
3.3.2 Analisi termogravimetrica (TGA)	52
3.3.3 Diffrazione a Raggi X (XRD)	53
3.3.4 Gascromatografo con spettrometro di massa (GC/MS)	54

Capitolo 4

PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DELLE MEMBRANE	59
4.1 Membrane in polimetilmetacrilato-co-acido metacrilico	59
4.1.1 Preparazione del primo strato	59
4.1.2 Preparazione del secondo strato	60
4.1.2.1 Preparazione della sospensione	60
4.1.3 Caratterizzazione	63
4.1.3.1 Caratterizzazione al SEM	64
4.1.3.2 Analisi termo gravimetrica (TGA)	66
4.2 Membrane ceramiche in biossido di titanio	69
4.2.1 Preaparazione	69
4.2.1.1 Preparazione della soluzione	69
4.2.1.2 Produzione della membrana	70
4.2.1.3 Trattamento termico	71
4.2.2 Caratterizzazione	72
4.2.2.1 Microscopia elettronica a scansione	72
4.2.2.2 Analisi termo gravimetrica	74
4.2.2.3 Diffrazione ai raggi X	76

Capitolo 5

DEGRADAZIONE FOTOCATALITICA DEL METANOLO

5.1 Introduzione ai test di attività fotocatalitica	79
5.1.1 Schema d'impianto	79
5.1.2 Catalisi eterogenea nel sistema in discontinuo	80
5.1.3 Catalisi eterogenea nel sistema in continuo.....	84
5.1.4 Analisi GC/MS	88
5.1.5 Test preliminari	89
5.2 Degradazione fotocatalitica del metanolo: Risultati	90
5.2.1 Risultati catalisi eterogenea nel sistema in discontinuo	91
5.2.1.1 Effetto della superficie	100
5.2.2 Risultati catalisi eterogenea nel sistema in continuo	101
5.3 Confronto dei risultati ottenuti	109
5.3.1 Confronto tra le due tipologie di membrane utilizzate	109
5.3.2 Confronto tra caso discontinuo e caso continuo	114

Conclusioni	119
--------------------------	------------

Bibliografia	121
---------------------------	------------

Introduzione

Lo stile di vita dell'uomo è molto cambiato nel corso del tempo. Ai giorni nostri, un individuo comune trascorre circa l'80% della sua giornata in ambienti indoor (abitazioni, uffici, mezzi di trasporto, negozi, etc.). Di conseguenza, l'attenzione rivolta alla cura e alla pulizia degli ambienti è sempre maggiore, e sempre maggiore è l'uso di prodotti chimici in grado di far fronte a questa esigenza (detergenti e detersivi, vernici, prodotti per trattare mobili, deodoranti per ambienti, etc.). Questi prodotti, se da un lato soddisfano il bisogno di avere ambienti confortevoli e piacevoli dal punto di vista estetico, dall'altro rappresentano una fonte di inquinamento. Ecco quindi che spesso e volentieri, l'inquinamento indoor supera quello outdoor. In questo contesto, nasce e acquista via via maggiore importanza la tematica dell'Indoor Air Qualità (IAQ).

I Composti Organici Volatili (VOC) rientrano nella categoria degli inquinanti indoor, e sono ritenuti essere i maggiori responsabili della *Sick Building Syndrome* (SBS). Sulla base di questo, risulta chiaro come l'interesse per lo sviluppo e il perfezionamento di tecniche per l'abbattimento di VOC, sia in continua crescita. Fra le varie tecniche proposte, la fotocatalisi si distingue perché, al contrario di altre, non si limita a trasferire l'inquinante da una fase a un'altra, ma è in grado di decomporlo a sostanze non dannose (anidride carbonica e acqua). Inoltre, risulta essere economicamente sostenibile.

Dall'incontro tra le tecniche di abbattimento di VOC e le nanotecnologie, un altro settore di recente sviluppo, nasce l'idea di utilizzare membrane di nanofibre come mezzo per reazioni di fotocatalisi.

Il presente lavoro si pone l'obiettivo di testare e confrontare l'attività fotocatalitica di due tipologie di membrane, entrambe prodotte tramite tecniche elettroidrodinamiche (EHD), in particolare *electrospinning*. Nel primo caso, il catalizzatore è inserito sotto forma di nanoparticelle; nel secondo, la membrana è di tipo ceramico ed è costituita interamente da nanofibre di catalizzatore. Le prove di fotocatalisi vengono realizzate in un impianto messo a punto in un lavoro di tesi precedente e vengono condotte sia in discontinuo che in continuo.

Il lavoro è articolato in cinque capitoli; dopo una preliminare descrizione delle tecniche EHD (Capitolo 1) e della fotocatalisi come tecnica per la degradazione di VOC (Capitolo 2), si entra nel cuore dell'argomento. Il Capitolo 4 tratta la preparazione e la caratterizzazione delle membrane e il Capitolo 5 si occupa di descrivere le prove di fotocatalisi, con relativi risultati. Il Capitolo 3 riporta i materiali e i metodi di analisi utilizzati per gli esperimenti.

Capitolo 1

Elettrofilatura e nanofibre

Questo capitolo offre una panoramica introduttiva sulle nanofibre, illustrandone le principali tecniche di produzione. Si focalizza l'attenzione sulla tecnica dell'*electrospinning*; verranno descritti il funzionamento del processo, i parametri in gioco e le applicazioni possibili.

1.1 Le nanofibre

Le nanofibre rientrano nel campo della nanotecnologia, che si definisce come la scienza che lavora con materiali, strutture o dispositivi che hanno almeno una dimensione uguale o inferiore a 100nm. Anche se per convenzione 100nm rappresenta il valore soglia per rientrare nell'ambito delle nanotecnologie, si considerano *nano* anche strutture, materiali o dispositivi con dimensione di qualche centinaio di nanometri (anche fino a 500nm). Se lo si scompone in due parti – *nano* e *fibra* – il significato del termine *nanofibra* diventa chiaro e evidente. Il prefisso *nano* indica una quantità fisica un miliardo di volte più piccola rispetto all'unità di misura di riferimento (per esempio, un nanometro corrisponde a un milionesimo di metro: $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$). Il termine *fibra* di per sé ha molteplici significati. Nell'ambito di questo studio viene utilizzato per indicare una struttura o un oggetto con particolari caratteristiche geometriche: sottile e allungato, a forma di filo, in cui la lunghezza è di gran lunga superiore al diametro. Unendo le due parti si ottiene quindi una definizione di nanofibra, intesa come una struttura monodimensionale (un filo) di diametro dell'ordine di qualche centinaio di nanometri.

1.1.1 Tecniche di produzione

Le tecniche di produzione delle nanofibre, così come quelle di nanostrutture o nanodispositivi, si basano su due differenti tipologie di approccio:

- *Top – down approach*: l'idea è quella di partire da un oggetto grande e di ridurne le dimensioni fino al valore desiderato.
- *Bottom up approach*: si tratta di costruire la nanostruttura a partire dai singoli mattoni che la compongono, quali possono essere atomi e molecole.

E' ovvio che l'approccio *top – down* è più adatto per la produzione di oggetti più grandi (sempre restando nella scala nano), mentre l'approccio *bottom up* è preferibile nel caso di oggetti più piccoli.

I metodi più utilizzati per la preparazione di nanofibre polimeriche sono: *drawing*, *template synthesis*, separazione di fase, *self assembly*, *melt blown*, separazione di fibre multi – componente e *electrospinning*.

1.1.1.1 Drawing

In questa tecnica si parte da una goccia del materiale che andrà a formare le fibre, depositata su di una superficie (Figura 1.1 (a)). Una micropipetta di diametro di alcuni micrometri viene immersa nella goccia vicino alla linea di contatto (Figura 1.1 (b)). Successivamente la micropipetta viene estratta dal liquido e viene allontanata a una velocità prefissata, trascinando con sé una nanofibra (Figura 1.1 (c)). Questo viene ripetuto più volte partendo da gocce diverse. Questo processo necessita di un materiale viscoelastico, che possa subire forti deformazioni e al contempo mantenere la sua coesione nonostante gli sforzi elevati cui è sottoposto durante la fase di trascinamento della fibra.

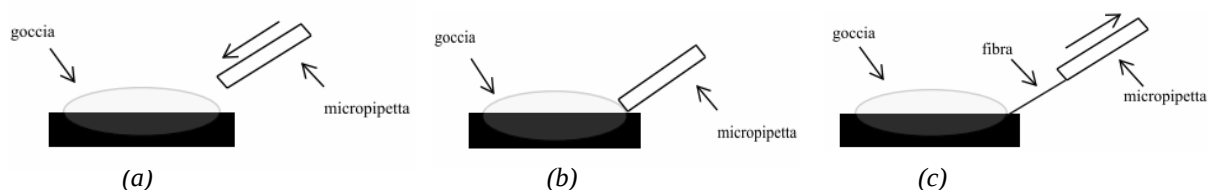


Figura 1.1 Drawing di una nanofibra. (a) goccia depositata su di una superficie e avvicinamento della micropipetta; (b) immersione della micropipetta nel liquido; (c) estrazione e allontanamento della micropipetta dal liquido con conseguente trascinamento della fibra.

1.1.1.2 Template synthesis

Questa tecnica prevede l'utilizzo di uno stampo (*template*). Come stampo viene usata una membrana di un ossido di metallo con pori nanometrici, che la attraversano per tutto il suo spessore. Da un lato della membrana, adiacente ai pori, si trova la soluzione polimerica e sopra di essa viene posta acqua; dall'altro lato della membrana si ha invece una soluzione solidificante. La soluzione polimerica, per effetto della pressione esercitata dall'acqua e della resistenza opposta dalla membrana porosa, viene estrusa, e, entrando in contatto con la soluzione solidificante (posta dall'altro lato della membrana), dà origine a nanofibre, il cui diametro è determinato dalle dimensioni dei pori della membrana. In Figura 1.2 è illustrata la tecnica appena descritta.

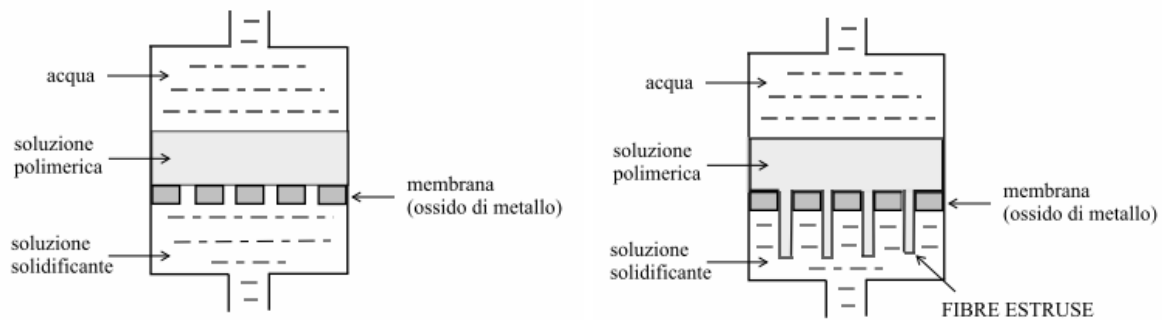


Figura 1.2 Template synthesis per la produzione di nanofibre.

1.1.1.3 Separazione di fase

La tecnica della separazione di fase prevede tre diverse fasi: innanzitutto il polimero viene disciolto in un solvente; successivamente si ha il processo di reticolazione, in cui si instaurano legami intermolecolari tra le catene polimeriche. In un terzo momento, la fase solvente viene estratta; la separazione si basa sull'incompatibilità fisica tra due sostanze: viene infatti aggiunto un secondo solvente, compatibile con il primo ma incompatibile (dal punto di vista fisico) con il polimero. In questo modo il solvente in cui inizialmente era stato disciolto il polimero viene estratto e quello che resta è una struttura polimerica porosa e costituita da una rete di nanofibre.

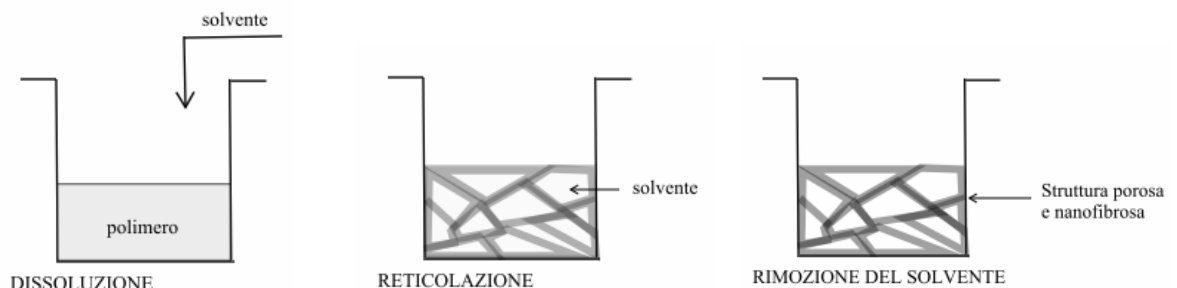


Figura 1.3 Produzione di nanofibre mediante separazione di fase.

1.1.1.4 Self assembly, melt blown e separazione di fibre multi - componente

Nella tecnica *self assembly* le nanofibre vengono prodotte per assemblaggio di molecole più piccole, ovvero i mattoni che costituiscono le fibre stesse. Ciò che rende possibile l'assemblaggio delle molecole sono le forze intermolecolari. La forma delle unità fondamentali (i singoli mattoni che insieme formano la fibra) determina la forma della nanofibra macromolecolare che si ottiene.

La tecnica *melt blown* utilizza flussi d'aria a elevate velocità: il polimero viene soffiato attraverso la testa di un estrusore grazie a un flusso d'aria a elevata velocità e si deposita su di un collettore come una rete di fibre, di dimensioni nanometriche e micrometriche.

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

1.1.1.5 Electrospinning

Tramite l'applicazione di un campo elettrico, la soluzione polimerica, contenuta all'interno di una siringa, viene caricata e, spinta da una pompa volumetrica (*syringe pump*), uscendo dall' ago forma un getto di fluido. La goccia in uscita dalla punta dell'ago infatti, per effetto delle cariche viene deformata; successivamente il getto così formato viene stirato e assottigliato fino a formare una fibra, questo a causa dell'evaporazione del solvente e della repulsione tra le cariche. Le fibre che si formano vengono depositate su di un opportuno collettore. Il processo, che sarà descritto dettagliatamente nel Paragrafo 1.2, può essere applicato a diversi tipi di polimeri e permette di ottenere fibre di forme e misure diverse, a seconda dei parametri di processo fissati. All'interno delle tecniche di produzione l'elettrofilatura si rivela essere pertanto la più flessibile.

In Tabella 1.1 vengono riassunti vantaggi e svantaggi delle tecniche sopra descritte.

Tabella 1.1 Riassunto delle tecniche di produzione delle nanofibre, con relativi vantaggi e svantaggi.

Processo	Vantaggi	Svantaggi
Drawing	Apparato strumentale necessario minimo.	Processo discontinuo.
Template synthesis	Utilizzando diversi stampi si possono ottenere facilmente fibre con diametri diversi.	
Separazione di fase	Apparato strumentale necessario minimo. Proprietà meccaniche delle fibre possono essere modellate variando la concentrazione polimerica.	Limitato a certi tipi di polimeri.
Self assembly	Ottimo per ottenere fibre molto piccole.	Processo molto complicato.
Melt blown	Conveniente dal punto di vista economico.	Le fibre ottenute non hanno buone proprietà meccaniche (non si può indurre una direzione preferenziale durante la formazione della fibra). Va bene solo per polimeri a basso peso molecolare.
Separazione di fibre multi-componente	Apparato strumentale necessario minimo.	Risulta difficile il controllo delle dimensioni delle fibre. Il processo non è molto flessibile.
Electrospinning	Conveniente dal punto di vista economico. Possono essere ottenute nanofibre lunghe e continue. E' un processo flessibile.	Instabilità del getto.

1.2 L'elettrofilatura

La tecnica dell'*electrospinning* affonda le sue radici negli inizi del XX secolo, quando vengono pubblicati i primi studi al riguardo (Zeleny, 1914), e quando Formhals (1934), per la prima volta, brevetta un processo in grado di produrre fibre micrometriche di acetato di cellulosa a partire da una soluzione, sfruttando mezzi elettrostatici. Da allora in avanti sono stati condotti diversi studi di questo tipo, che hanno posto le basi per la filatura elettrostatica. Tuttavia è soprattutto grazie ai lavori degli ultimi 20 anni che è stato possibile acquisire una conoscenza approfondita e una piena comprensione della tecnica. Determinanti sono stati gli studi di Hohman *et al.* (2001a e 2001b) sulla fluidodinamica e quelli di Shin *et al.* (2001) e di Spivak e Dzenis (1998) sull'elettrostatica associate all'*electrospinning*. Ed è in questi anni che vengono condotti diversi studi sull'influenza che parametri della soluzione, quali viscosità (Doshi e Reneker, 1995) e conducibilità (Hayati *et al.*, 1987), e parametri di processo, quali distanza (Doshi e Reneker, 1995; Jaeger *et al.*, 1998 e Reneker *et al.*, 2000) e voltaggio applicato (Deitzel *et al.*, 2001a, Doshi e Reneker, 1995) hanno su diametro delle fibre, instabilità del getto e formazione di perline (gocce).

1.2.1 Descrizione della tecnica

La tecnica dell'elettrofilatura richiede un apparato strumentale molto semplice, composto da:

- Soluzione polimerica;
- *Syringe pump*;
- Elettrodo in contatto con la soluzione;
- Generatore di alta tensione collegato all'elettrodo;
- Collettore messo a terra dove vengono raccolte le fibre.

La soluzione è contenuta all'interno di una siringa (pochi ml); l'elettrodo è collegato con l'ago della siringa, in modo da caricare la soluzione. A una certa distanza dall'ago viene posizionato il collettore, collegato con la messa a terra: su di esso vengono depositate le nanofibre. Una pompa del tipo *syringe pump* (per portate molto basse) permette di impostare la portata della soluzione in uscita dalla siringa. Una volta acceso il generatore e impostato il voltaggio desiderato (in genere compreso fra 10kV e 20kV), una goccia della soluzione in uscita dalla punta dell'ago viene deformata fino ad assumere forma conica per effetto del campo elettrico e dal cono stesso parte un getto, costituito da una nanofibra, diretto verso il collettore (la direzione del getto è determinata dalla direzione del campo elettrico). L'elevata densità di carica sulla superficie del getto causa una forte instabilità di carica, e fa sì che la fibra elettrofilata oscilli velocemente (il movimento è assimilabile a quello di una frusta). Le *frustate* sono talmente veloci da dare l'impressione

che dalla singola goccia si diramino molte nanofibre; in realtà, fotografie del getto dimostrano che la fibra è una sola e la rapidità con cui la fibra si muove crea un effetto ottico per cui le fibre sembrano molteplici. La rete di nanofibre depositata sul collettore è composta da un'unica nanofibra che si dispone su di esso in maniera del tutto casuale. Il solvente (in genere presente in soluzione in percentuale superiore all'80%) evapora nel tragitto dall'ago al collettore. Sarebbe auspicabile scegliere solvente, distanza tra ago e collettore e temperatura, tali da assicurare che la fibra filata sia del tutto secca nel momento in cui raggiunge il collettore e che quindi il solvente sia evaporato completamente. Eventuali cariche residue presenti sulla nanofibra vengono scaricate al contatto con il collettore (collegato alla messa a terra), e la membrana di nanofibre può essere staccata dal collettore. In Figura 1.4 è riportato uno schema del processo di elettrofilatura.

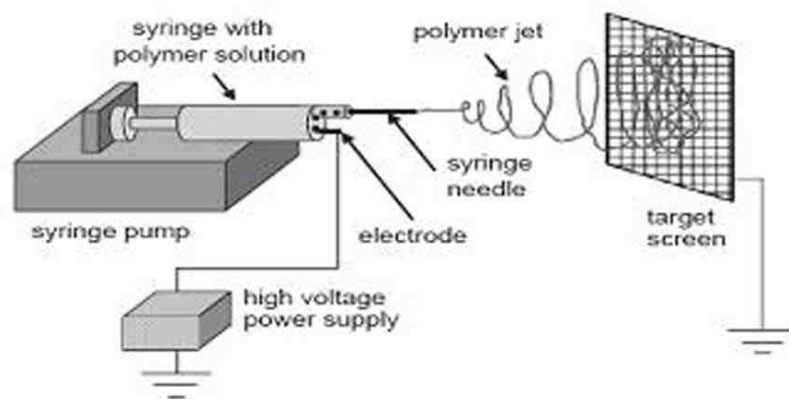


Figura 1.4. Rappresentazione schematica del processo di electrospinning.

Reneker e Fong (2001) suddividono il processo di elettrofilatura in diversi passaggi chiave: avvio del getto; elongazione del segmento; regione di instabilità (movimento a colpo di frusta); solidificazione con conseguente formazione della fibra (evaporazione del solvente). Nei seguenti paragrafi vengono illustrati uno per uno i passaggi appena elencati.

1.2.1.1 Avvio del getto

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

1) Generazione della goccia

La soluzione polimerica viene pompata attraverso l'ago della siringa a portate molto basse. In assenza di campo elettrico, sulla punta dell'ago si formano delle goccioline che cadono per effetto della gravità. La tensione superficiale del liquido (indicata con γ) e la

forza di gravità (F_G) sono le uniche forze che agiscono sulla superficie della goccia; il raggio della gocciolina (r_0) prodotta all'uscita dall'ago di raggio interno R è (1.1):

$$r_0 = \sqrt[3]{\frac{3R\gamma}{2\rho g}} \quad (1.1)$$

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

Le goccioline possono cadere anche in presenza di campo elettrico, qualora la tensione generata sia bassa. Una volta raggiunto un voltaggio sufficientemente elevato, la forza elettrica (F_E) e la forza di gravità si oppongono alla tensione superficiale ($F_\gamma = F_E + F_G$) e il diametro massimo che consente di mantenere la goccia in equilibrio sulla punta dell'ago diminuisce al valore r , con $r < r_0$. La forza elettrica del campo che si crea tra l'ago e il collettore, posti a distanza L l'uno dall'altro, è (1.2):

$$F_E = \frac{4\pi\epsilon V^2}{\ln(4L/R)^2} \quad (1.2)$$

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

In questo caso il raggio della goccia risulta (1.3):

$$r = \sqrt[3]{\frac{3}{2\rho g} \left[R\gamma - \frac{2\epsilon V^2}{\ln(4L/R)} \right]} \quad (1.3)$$

Aumentando il voltaggio applicato, il valore del raggio diminuisce, finché viene raggiunto il voltaggio critico V_C , in corrispondenza del quale si raggiunge la condizione di instabilità della goccia. A causa del campo elettrico, all'interno della goccia di soluzione – in grado di condurre elettricità – si ha separazione di cariche. Dal momento che l'ago è caricato positivamente, sulla superficie della gocciolina si accumulano cariche positive, mentre le cariche negative migrano verso l'interno, fino a raggiungere una situazione di equilibrio in cui il campo elettrico all'interno della goccia è nullo. La separazione delle cariche genera una forza che si oppone alla tensione superficiale. La velocità delle cariche dipende sia dal voltaggio applicato sia dalla mobilità delle specie ioniche presenti. La stabilità di una goccia caricata elettricamente sulla punta dell'ago è garantita finché la tensione superficiale (che agisce verso l'interno) prevale rispetto alle forze di repulsione delle cariche accumulate sulla superficie (rivolte verso l'esterno); la condizione di stabilità della goccia in presenza di campo elettrico è quindi (1.4):

$$F_E \leq g\rho \left(\frac{r^2}{\beta} - V \right) \quad (1.4)$$

dove β è il fattore di forma della goccia. Tuttavia la massima carica superficiale che una goccia può sopportare è data dalla condizione di Rayleigh (1882) (1.5):

$$Q_R = 8\pi\sqrt{\epsilon\gamma r^3} \quad (1.5)$$

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

2) Formazione del cono di Taylor

La goccia, sotto l'effetto del campo elettrico, subisce una deformazione. La goccia così stirata assume la forma di un cono, dal quale parte un sottile getto di liquido (Taylor, 1964). Questo cono prende il nome da chi l'ha scoperto e viene detto cono di Taylor; si forma in corrispondenza del voltaggio critico V_C , espresso dalla (1.6):

$$V_C^2 = \left(\frac{2L}{h}\right)^2 [\ln\left(\frac{2h}{R}\right) - 1.5] (0.117\pi RT) \quad (1.6)$$

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

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

Kalayci *et al.* (2005) hanno studiato la geometria del cono di Taylor (Figura 1.4). V_1 e V_2 si riferiscono rispettivamente al volume del getto vero e proprio e al volume dello spazio in cui il getto è contenuto.

1.2.1.2 Elongazione del segmento

Il getto si forma non appena si oltrepassa il valore del voltaggio critico: la sua formazione è pressoché istantanea. La forza di repulsione delle cariche superficiali accumulate nel getto, dal momento che il campo elettrico ha una specifica direzione, ha essa stessa una

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

1.2.1.3 Regione di instabilità

Il getto, che per il tratto iniziale è dritto (§1.2.1.2), diventa instabile e nel suo transito verso il collettore si incurva e manifesta un andamento ondulatorio e oscillatorio. L'incurvarsi del getto fa sì che l'area superficiale aumenti: la densità delle cariche pertanto diminuisce. Diversi studi sono rivolti alla modellazione del getto sotto l'effetto del campo elettrico (Reneker *et al.*, 2000; Yarin *et al.*, 2001a, 2001b, Spivak *et al.*, 2000): il movimento a colpo di frusta è dato dalla concorrenza tra diverse forme di instabilità, quali instabilità di Raleigh, instabilità simmetrica rispetto all'asse, instabilità con incurvature. In particolare, la tipologia di instabilità che si ottiene dipende dal campo elettrico: campi elettrici intensi favoriscono instabilità a colpo di frusta (*whipping mode*). In questo caso la direzione preponderante delle forze repulsive che si instaurano all'interno del getto non è assiale. I movimenti del getto, paragonabili a colpi di frusta, sono racchiusi all'interno di uno spazio di forma conica, e sono arrangiati simmetricamente rispetto all'asse lungo il quale giace il tratto dritto del getto. In questa fase, sia la velocità di aumento dell'area superficiale sia la velocità di evaporazione del solvente sono piuttosto elevate; il diametro del getto in questo modo viene ulteriormente ridotto. La fase dell'instabilità a frusta (*whipping instability*) è pertanto quella maggiormente responsabile nella riduzione delle dimensioni delle nanofibre durante il processo di elettrofilatura. In questo stadio, le forze che agiscono sul getto sono: la forza di gravità, la forza elettrostatica (allunga il getto e lo spinge verso il collettore), le forze repulsive di Coulomb (introducono l'instabilità e "movimenti a frusta"), le forze viscoelastiche (si oppongono alla frammentazione del getto nel campo elettrico), le forze di tensione superficiale (lavorano in opposizione allo stiramento del getto), le forze di attrito tra la superficie del getto e l'ambiente circostante (aria o gas che siano). La combinazione di tutte queste forze determina il diametro del getto. La descrizione quantitativa del processo risulta particolarmente difficile, dal momento che molte di queste forze variano molto velocemente nel tempo a causa dell'evaporazione del solvente e della dissipazione delle cariche. Di conseguenza, i modelli matematici che si hanno a disposizione circa la fase di instabilità non sono pienamente soddisfacenti.

In Figura 1.5 si può vedere appunto la forma del getto, con il cono di Taylor, il tratto rettilineo e la zona di instabilità.

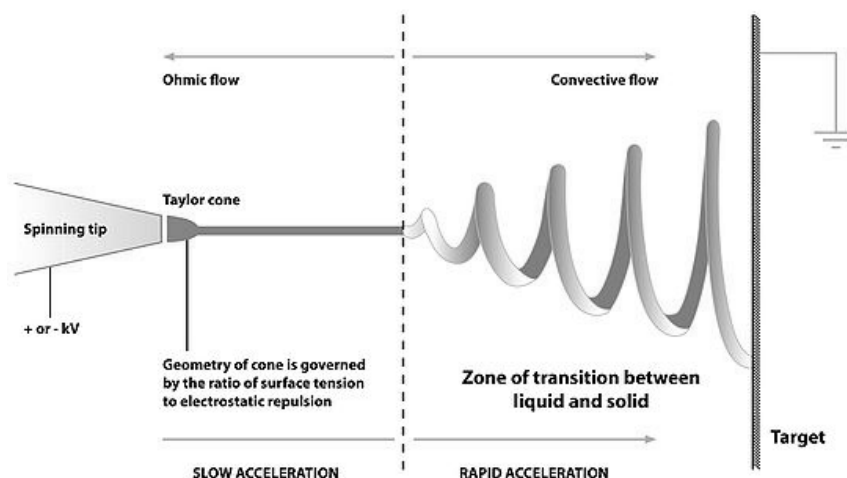


Figura 1.5. Rappresentazione del getto. Si osservi in particolare il cono di Taylor e la regione di instabilità (whipping instability).

1.2.1.4 Evaporazione del solvente

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

1.2.2 Parametri

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

1.2.2.1 Parametri della soluzione polimerica

I parametri legati alle proprietà della soluzione polimerica sono quelli che hanno un peso maggiore nel processo di *electrospinning*. Il peso molecolare del polimero e la natura del solvente, la viscosità, la tensione superficiale e la conducibilità della soluzione, sono pertanto determinanti per la riuscita del processo e per la produzione di fibre con le caratteristiche desiderate. Di seguito vengono illustrati brevemente i singoli parametri di soluzione e viene data ragione del perché essi risultino così importanti nell'ambito dell'elettrofilatura.

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

2. Tensione superficiale. Perché il processo di *electrospinning* possa iniziare, è necessario che la soluzione caricata per effetto del campo elettrico sia in grado di vincere la sua tensione superficiale. Tuttavia, anche una volta formato il getto, la tensione superficiale può svolgere un ruolo negativo. Si ricordi innanzitutto che la tensione superficiale ha come effetto la diminuzione dell'area superficiale per unità di massa. Nel caso di una soluzione poco viscosa, le interazioni tra le molecole di solvente e le catene polimeriche sono scarse; pertanto, ci sono una grande quantità di molecole di solvente libere, che tendono a agglomerarsi tra loro per effetto della tensione superficiale. Questo non succede nel caso di soluzioni più viscosi, dove le interazioni tra solvente e polimero sono più significative. Quando la soluzione viene stirata sotto l'effetto del campo elettrico le molecole di solvente vengono distribuite sulle catene polimeriche (a loro volta interagenti attraverso gli *entanglements*): in questo modo si riduce la tendenza delle molecole di solvente a interagire tra loro per formare agglomerati, effetto della tensione

superficiale. Partire da soluzioni caratterizzate da tensione superficiale bassa, favorisce la formazione di fibre lisce. Per abbassare la tensione superficiale si può intervenire scegliendo solventi a bassa tensione superficiale, oppure introducendo dei tensioattivi in soluzione.

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

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

1.2.2.2 Condizioni di processo

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

1. Voltaggio. Il voltaggio induce le cariche all'interno della soluzione, generando una certa forza elettrostatica. Aumentando il valore del voltaggio fino a superare un determinato valore critico, la forza elettrostatica è tale da vincere la tensione superficiale, e consentire lo sviluppo del cono di Taylor e la formazione del getto. A seconda della portata, sarà necessario impostare un voltaggio più o meno elevato per garantire la

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

2. Portata. La portata determina il quantitativo di soluzione disponibile per l'*electrospinning* nell'unità di tempo. Voltaggio e portata sono strettamente correlati: a seconda del voltaggio applicato è necessario impostare un determinato valore di portata, se si vuole mantenere costante e stabile il cono di Taylor. All'aumentare della portata ci si aspetta che il diametro delle fibre aumenti, dal momento che maggiore è il volume di soluzione da filare nell'unità di tempo. Questo però non è sempre vero; se la portata è uguale alla velocità con cui la soluzione è 'tirata' dal getto (determinata dalla forza del campo elettrico e quindi dal voltaggio), all'aumentare della portata aumenta il numero di cariche. In questo caso, lo stiramento del getto è maggiore e le fibre prodotte hanno diametri minori, in contrasto con quanto detto precedentemente. Se si lavora con portate maggiori, a causa del maggiore volume di soluzione da trattare, il tempo necessario perché il solvente evapori del tutto è più alto. Se la velocità con cui il getto si sposta verso il collettore è molto elevata, e quindi il tempo impiegato per raggiungere il collettore è molto piccolo, il solvente non ha il tempo sufficiente per evaporare. Le fibre pertanto, quando si depositano sul collettore e entrano in contatto con le fibre già depositate, si fondono insieme e si sciolgono, proprio a causa del solvente residuo. Per questo motivo è quindi preferibile lavorare con portate più basse, in modo tale da consentire al solvente di evaporare completamente.

3 Tipo di collettore. Il collettore generalmente è una piastra di materiale conduttore, che viene messa a terra per garantire che la differenza di potenziale tra l'ago e il collettore stesso sia stabile e costante. Se venisse scelto un materiale non conduttore, le cariche presenti sulla superficie del getto tenderebbero ad accumularsi molto velocemente sul collettore, con conseguente crollo della differenza di potenziale e quindi del numero di fibre depositate. Inoltre, a causa delle cariche accumulate sul collettore si creano delle

forze di repulsione che ostacolano la deposizione di nuove fibre. Ne risulta un *mat* di fibre molto rado rispetto a quello che si ottiene nel collettore messo a terra, dove le cariche che si depositano vengono dissipate non appena toccano il collettore. Anche nel caso di un collettore conduttore si può verificare quello che succede nel caso di un collettore non conduttore: quando lo strato di nanofibre depositato diventa consistente, si ha lo stesso fenomeno di accumulo di cariche e l'insorgere di forze repulsive che impediscono il depositarsi di nuove fibre. Spesso vengono scelti collettori caratterizzati da un disegno (*pattern*): le linee del *pattern* presente sul collettore diventano le linee preferenziali lungo le quali si depositano le fibre. La rete di fibre depositata riproduce quindi il *pattern* del collettore. C'è poi la possibilità di scegliere tra collettori statici e in movimento. I collettori rotanti permettono di ottenere fibre maggiormente allineate. Inoltre, danno più tempo al solvente per evaporare, oltre a velocizzare l'evaporazione stessa.

4. Diametro dell'ago. Aghi con diametro interno più piccolo riducono la tendenza a formare goccioline lungo le fibre e consentono di ottenere fibre con diametri ridotti. Questo accade perché nel caso di aghi con diametro interno piccolo la tensione superficiale della soluzione sulla punta dell'ago aumenta, ed è necessaria quindi una forza di Coulomb più grande per rompere la goccia e formare il getto (a parità di voltaggio applicato). L'accelerazione del getto pertanto diminuisce e la soluzione dispone di più tempo per essere stirata prima di raggiungere il collettore. Tuttavia, con aghi troppo piccoli talvolta non è possibile riuscire a far uscire una goccia di soluzione dalla punta.

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

1.2.2.3 Parametri ambientali

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

1. Umidità. Se l'umidità dell'ambiente è elevata sulle fibre si possono formare dei pori, le cui dimensioni dipendono dal grado di umidità. Questo accade perché il getto a causa dell'evaporazione del solvente si raffredda e al contatto con la sua superficie il vapore acqueo presente nell'aria può condensare. I pori sono dovuti all'evaporazione dell'acqua e del solvente. L'umidità incide anche sulla velocità di evaporazione del solvente. Quando l'umidità è molto bassa il solvente evapora in fretta; l'evaporazione del solvente può essere anche maggiore della velocità con cui la soluzione polimerica fuoriesce dall'ago. Se si verifica questo l'ago si ottura nel giro di pochi minuti. Infine, l'umidità influenza anche la distribuzione delle cariche, ma questo è un problema ancora da studiare.

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

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

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

1.2.3 Modelli teorici

Come già detto precedentemente, Taylor ha introdotto il concetto di voltaggio critico, e ne ha determinata la formulazione; il voltaggio critico è quindi quel valore di voltaggio in corrispondenza del quale, bloccati tutti gli altri parametri, la goccia di soluzione polimerica presente sulla punta dell'ago viene deformata fino a formare un cono (cono di Taylor) e rimane in equilibrio sotto l'azione del campo elettrico e della tensione superficiale. Il voltaggio critico è dato da:

$$V_C^2 = \left(\frac{2L}{h}\right)^2 [\ln\left(\frac{2h}{R}\right) - 1.5] (0.117\pi RT) \quad (1.7)$$

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

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

Nel 1971 Baumgarten osserva che l'aumento della viscosità provoca un aumento del diametro delle fibre, secondo la seguente (1.8):

$$d = \eta^{0.5} \quad (1.8)$$

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

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

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

$$m = \rho\pi D^2 (dz) \quad (1.9)$$

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

$$\rho\pi D^2 v(dt) \big|_z - \rho\pi D^2 v(dt) \big|_{z+dz} = 0 \quad (1.10)$$

dove v è la velocità del liquido. Dalla (1.10) segue la (1.11):

$$\frac{\partial D^2}{\partial t} + \frac{\partial v D^2}{\partial z} = 0 \quad (1.11)$$

2. Conservazione della quantità di moto. Per la quantità di moto si ha:

$$\rho \pi D^2 v^2 (dt)|_z - \rho \pi D^2 v^2 (dt)|_{z+dz} + p \pi D^2 (dt)|_z - p \pi D^2 (dt)|_{z+dz} = 0 \quad (1.12)$$

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

$$\frac{\partial v}{\partial t} + v \frac{\partial v}{\partial z} = - \frac{1}{\rho D^2} \frac{\partial p D^2}{\partial z} \quad (1.13)$$

Di seguito si riporta l'equazione di bilancio ricavata da Feng (2002, 2003), più precisa e dettagliata dal momento che tiene conto di un maggior numero di fenomeni e fattori che possono incidere sul comportamento del getto (1.14):

$$\frac{d}{dz} (\pi D^2 \rho v) = \pi D^2 \rho g + \frac{d}{dz} [\pi D^2 (-p + \tau_{zz})] + \frac{\gamma}{D} 2\pi D D' + 2\pi D (t_t - t_n D') \quad (1.14)$$

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

3. Conservazione della carica. Feng (2002, 2003) ha proposto la relazione di conservazione della carica (1.15):

$$I = \pi D^2 K E + 2\pi D v \sigma \quad (1.15)$$

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

Le forze che agiscono sul getto devono soddisfare la seconda legge di Newton. Reneker *et al.* (2000) suggeriscono un modello che però non tiene conto dell'instabilità del getto (1.16):

$$m \frac{d^2 P}{dt^2} = f_C + f_E + f_V + f_S + f_A + f_G \quad (1.16)$$

Di seguito sono riportate le espressioni per le forze che rientrano nell'equazione sopra riportata (1.17-1.22).

Forza di Coulomb (1.17):

$$f_C = \frac{e^2}{l^2} \quad (1.17)$$

Forza elettrica (1.18):

$$f_E = -\frac{eV}{L} \quad (1.18)$$

Forza viscoelastica (1.19):

$$f_V = \frac{d\sigma_V}{dt} = \frac{G}{l} \frac{dl}{dt} - \frac{G}{\eta} \sigma_V \quad (1.19)$$

Tensione superficiale (1.20):

$$f_S = \frac{\alpha \pi D^2 k}{\sqrt{(x_i^2 + y_i^2)}} [i|x| \text{sign}(x) + j|y| \text{sign}(y)] \quad (1.20)$$

Forza di attrito con l'aria (1.21):

$$f_A = 0.65 \pi D \rho_{aria} v^2 \left(\frac{2\nu D}{\nu_{aria}} \right)^{-0.81} \quad (1.21)$$

Forza gravitazionale (1.22):

$$f_G = \rho g \pi D^2 \quad (1.22)$$

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

1.2.4 Possibili strutture delle nanofibre

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

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

all'interno della quale si creano i pori, originati dalla fase povera di polimero (la cui solidificazione è più lenta).

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

Le fibre ramificate si ottengono quando getti secondari più piccoli si sviluppano dal getto principale, oppure quando il getto si rompe in più getti. Questo accade perché durante la fase di stiramento e di evaporazione del solvente la forma e la quantità di carica per unità superficiale presente nel getto vengono modificate; ne consegue che l'equilibrio tra le forze elettriche e la tensione superficiale non è più rispettato e il getto diventa instabile. Questa instabilità porta al diramarsi di uno o più getti più piccoli dal getto principale.

Le fibre elicoidali vengono prodotte a partire dalla miscela di due polimeri differenti, dei quali uno dei due è conduttore. Quando la fibra viene depositata sul collettore, le cariche del polimero conduttore risalgono sulla superficie della fibra: in questo modo si crea uno squilibrio tra le forze elettrostatiche repulsive e le forze viscoelastiche. Quello che accade è che la struttura della fibra viene modificata nel tentativo di ritornare a una situazione di equilibrio tra le forze; si formano in questo modo fibre elicoidali (Kessick e Tepper, 2004).

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

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

1.2.5 Applicazioni

Nel diagramma riportato in Figura 1.6 sono riassunte le principali applicazioni cui possono essere destinate le nanofibre ottenute con l'*electrospinning*. Si possono identificare quattro grandi aree di interesse: Bioingegneria, Ingegneria Ambientale e

Biotecnologie, Energia e Elettronica, e infine Difesa e Sicurezza (Ramakrishna *et al.*, 2005).

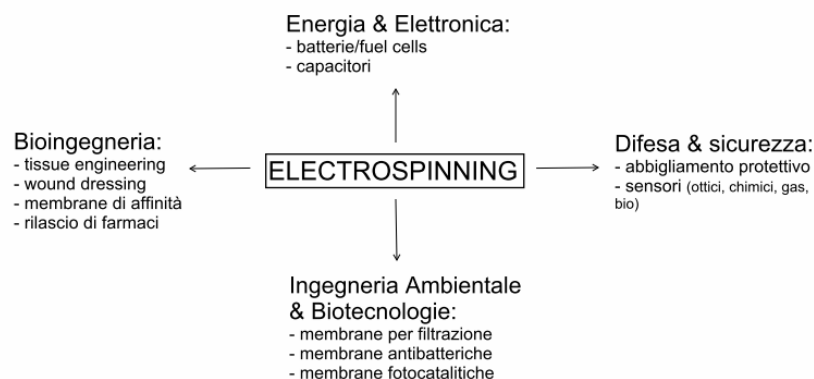


Figura 1.6. Applicazioni delle nanofibre ottenute con la tecnica dell'*electrospinning*.

1. Bioingegneria. Nel campo della Bioingegneria le nanofibre vengono utilizzate per l'ingegneria tissutale (ricostruzione dei tessuti), la medicazione di ferite, membrane di affinità e rilascio di farmaci.

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

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

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

terapeutiche quindi si può giocare con questi parametri per ottenere un prodotto con le caratteristiche desiderate.

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

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

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

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

Inserendo all'interno delle nanofibre particelle di catalizzatore, le membrane di nanofibre possono essere anche utilizzate nell'ambito della fotocatalisi. Inoltre, sempre a questo scopo, si possono realizzare membrane puramente ceramiche. Il processo di fotocatalisi verrà dettagliatamente trattato nel Cap.2 del presente lavoro.

3. Energia e Elettronica. Come è ben noto, grandi sforzi sono stati dati nella ricerca nel campo dell'energia pulita e nelle energie rinnovabili. Si pensi per esempio ai generatori eolici e solari, alla batteria a idrogeno e alle batterie polimeriche. Studi recenti si sono rivolti a creare delle batterie costituite da membrane di nanofibre polimeriche come una nuova tipologia di generazione di energia. Le nanofibre diventano utili a questo scopo dal momento che godono di una struttura porosa dovuta alla rete di fibre stesse e di un'elevata area specifica (poco ingombro per elevate superfici disponibili). Pertanto diversi studiosi hanno lavorato alla progettazione e realizzazione di batterie a polimeri usando nanofibre di polimeri conduttori.

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

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

A conclusione di questo primo capitolo si vuole nuovamente sottolineare come la tecnica dell'*electrospinning* sia vantaggiosa per la produzione di nanofibre. Si ricordi infatti come la strumentazione di cui necessita è molto semplice e semplice è la realizzazione della tecnica stessa. Si tratta inoltre di una tecnica molto flessibile, applicabile a un gran numero di polimeri e relative soluzioni polimeriche; vasta è anche la gamma di applicazioni cui può essere destinata.

Capitolo 2

La fotocatalisi per la rimozione dei VOC

In questo capitolo viene descritta la fotocatalisi come metodo di degradazione dei composti organici volatili (*volatile organic compounds*, VOC). Dopo un'introduzione sulla qualità dell'aria interna (IAQ) e sull'inquinamento indoor, sulle principali cause che lo determinano, sulle conseguenze che esso può avere sulla salute umana e sui VOC (il metanolo in particolare), verranno discussi i principali metodi di rimozione e abbattimento dei VOC, ponendo l'accento sulla degradazione fotocatalitica.

2.1 Indoor Air Quality (IAQ)

Per qualità dell'aria interna si intende la qualità dell'aria all'interno e nelle vicinanze di edifici e strutture. Si fa riferimento agli ambienti *indoor*, intesi come spazi chiusi e confinati, non di tipo industriale (per i quali è prevista una normativa specifica); si intendono quindi abitazioni, ambienti di lavoro, scuole, spazi commerciali (negozi), ambienti per attività culturali e sportive, mezzi di trasporto (cabine degli aerei e delle automobili, autobus, treni), etc. Per lo stile di vita che una persona comune conduce, all'interno di questi spazi si trascorre la gran parte del tempo. E' quindi di fondamentale importanza che l'aria presente in questi ambienti sia 'pulita'. Con questi presupposti, si capisce quindi come l'*indoor air quality* sia un argomento di notevole importanza, oltre che di interesse attuale.

L'inquinamento indoor è dovuto al rilascio di gas o particelle da parte di beni e oggetti d'uso comune. Il livello di inquinanti presenti è influenzato dalla presenza o meno di sistemi di ventilazione, in grado di diluire gli inquinanti introducendo aria dall'esterno, oltre che dalle condizioni di temperatura e umidità dell'ambiente stesso.

Tra le fonti di inquinamento indoor rientrano combustibili quali petrolio, gas naturale, legna e carbone, prodotti del tabacco e fumo passivo, materiali da costruzione, mobili, prodotti per la pulizia della casa e per la cura personale, asbesto (utilizzato fino agli anni '80 per materiali per l'edilizia e per la coibentazione degli edifici) e fonti esterne, quali ad esempio pesticidi, diserbanti e radon. L'importanza relativa di una fonte dipende da quanto pericoloso è l'inquinante che rilascia e dall'entità dell'emissione. Il rilascio di inquinante può essere continuo o intermittente, a seconda della fonte; per esempio, emissioni causate da mobili e materiali da costruzione sono continue, mentre emissioni

derivanti dall'uso di detergenti o detersivi, vernici e altri prodotti usati per svolgere determinate attività (manutenzione e pulizia, cura personale, etc.) sono circoscritte al momento dell'uso. Tuttavia, nel caso di rilascio intermittente, livelli elevati dell'inquinante emesso possono persistere nell'ambiente anche per un arco temporale molto elevato.

Gli effetti che l'inquinamento indoor può avere sulla salute umana si distinguono in base al momento della loro manifestazione: effetti immediati e effetti a lungo termine.

1. Effetti immediati e Sick Building Syndrome (SBS). Effetti immediati si possono manifestare dopo ripetute esposizioni, ma anche dopo solo una esposizione all'inquinante. Generalmente si tratta di irritazioni agli occhi, al naso e alla gola, mal di testa, vertigini e capogiri, senso di affaticamento e fiacchezza^[1]. Questi sintomi rientrano nella cosiddetta *sick building syndrome* (SBS), termine usato appunto per descrivere situazioni in cui le persone che occupano un ambiente indoor accusano malessere e fastidi, apparentemente legati al tempo trascorso all'interno dell'ambiente stesso, e che non possono essere identificati con nessuna particolare patologia. I segnali della SBS sono: gli occupanti lamentano un senso di malessere e disagio e in particolare mal di testa, nausea, vertigini, fiacchezza, difficoltà nel concentrarsi, irritazioni a occhi, naso o gola, tosse secca, pelle secca o pruriginosa; la casa dei sintomi è sconosciuta; gli occupanti ricevono sollievo e quindi si sentono meglio non appena lasciano l'ambiente in cui si trovano. La sindrome SBS deriva da una concorrenza di cause: la presenza di inquinanti indoor, la presenza di inquinanti outdoor, scarsa ventilazione degli ambienti, batteri, muffe, virus e pollini presenti nell'ambiente e fattori quali umidità e temperatura.

2. Effetti a lungo termine. Altri effetti si possono manifestare anche anni dopo che si è verificata l'esposizione oppure solo dopo esposizioni ripetute o lunghe. Fra questi rientrano cardiopatie, malattie dell'apparato respiratorio e cancro. Le conseguenze possono essere anche fatali.

Nonostante siano state condotte molte ricerche sull'inquinamento indoor, resta ancora da capire come concentrazione di inquinante e durata dell'esposizione possano determinare l'insorgere di un determinato problema. A ciò, si aggiunga che ogni persona reagisce in modo differente e totalmente soggettivo all'esposizione. Inoltre, ulteriori ricerche sono necessarie per meglio comprendere quali effetti siano causati da esposizioni alle concentrazioni di inquinanti mediamente presenti negli ambienti indoor, e quali siano invece da attribuire a esposizioni brevi in termini di durata, ma caratterizzate da concentrazioni più elevate di inquinante.

Alla luce di quanto appena illustrato, risulta evidente come la qualità dell'aria sia una tematica fondamentale: è quindi necessario adottare comportamenti e strategie che

[¹] Si noti come i sintomi legati alla SBS siano molto simili a quelli dell'influenza. Si capisce quindi come sia difficile diagnosticare la sindrome e determinarne la causa.

permettano di migliorare la qualità dell'aria negli ambienti indoor. Questo è possibile principalmente in tre modi: controllando la fonte dell'inquinante (casa molto difficile da realizzare), mantenendo una buona ventilazione negli ambienti (cosa necessaria ma non sufficiente), pulizia dell'aria, ovvero rimozione degli inquinanti. In questo senso, molti studi sono stati condotti, ma di questo si parlerà nel paragrafo 2.3.

Si vuole prima parlare di una classe molto importante di inquinanti, sia in termini di percentuali presenti, sia in termini di rischi ad essi correlati; si tratta dei composti organici volatili (*Volatile Organic Compounds*, VOC), descritta nel paragrafo che segue.

2.2 I Composti Organici Volatili (VOCs)

L'EPA (*Environmental Protection Agency*, US) definisce i composti organici volatili come tutti i composti organici del carbonio che partecipano alle reazioni fotochimiche che si verificano in atmosfera, eccetto quelli per cui l'EPA ha valutato reattività fotochimica bassa e quindi trascurabile. I composti organici volatili quindi sono composti organici la cui composizione è tale da permettere loro di evaporare in condizioni normali di temperatura e pressione indoor.

La volatilità di un composto è tanto più elevata quanto più basso è il suo punto di ebollizione; la volatilità di un composto può quindi essere stimata in funzione della sua temperatura di ebollizione. Risulta pertanto più semplice e più immediato definire i composti organici volatili in funzione della temperatura di ebollizione. Secondo la definizione dell'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS), per composti organici volatili (VOCs) si intendono tutti i composti organici con punto di ebollizione nel *range* 50-260°C, a esclusione dei pesticidi. La *World Health Organization* ha suddiviso i composti organici in base al loro punto di ebollizione; in Tabella 2.1 è riportata la suddetta classificazione.

Tabella 2.1. *Classificazione dei composti organici volatili secondo World health Organization (WHO).*

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

L'esposizione ai VOC può avere effetti sulla salute; la natura e l'entità degli effetti dipendono dal composto organico volatile con cui si entra in contatto, dalla concentrazione e dal livello del contaminante e dalla durata dell'esposizione. A seconda della sostanza si possono avere effetti più o meno tossici; per alcuni VOC gli effetti sulla salute sono sconosciuti.

In Tabella 2.2 sono riportate le principali classi di composti organici volatili che si possono distinguere nell'ambito dell'inquinamento indoor, con le relative fonti di emissione (Cheng e Brown, 2003).

Tabella 2.2. *Composti organici volatili: classi e principali fonti di emissioni.*

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

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

In Tabella 2.3 (Namiesnik *et al.*, 1992) e Tabella 2.4 (Brown *et al.*, 1994) sono riassunte rispettivamente le specifiche fonti e le più rilevanti velocità di emissione.

Tabella 2.3 Specifiche fonti di emissione responsabili dell'inquinamento indoor.

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

Tabella 2.4. Fonti di emissione e rispettive velocità di rilascio.

Sorgente	Velocità di rilascio [$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$]
<u>Prodotti per la manutenzione della casa</u>	
Detergenti a base di solventi	Fino a 2.6×10^8
Cere	$1.0 \times 10^6 - 9.4 \times 10^7$
Deodoranti per ambienti	$1.3 \times 10^6 - 3.7 \times 10^6$
Detersivi/Disinfettanti	$1.7 \times 10^4 - 1.1 \times 10^6$
<u>Prodotti da costruzione</u>	
Adesivi a base di solventi	$5.1 \times 10^6 - 1.7 \times 10^7$
Adesivi a base di acqua	$< 10^4 - 2.1 \times 10^6$
Collanti	2.1×10^3 (EVA); 2.7×10^5 (PVA)
Sigillanti	$300 - 7.2 \times 10^4$
Vernici per pavimenti	$830 - 4.7 \times 10^3$

Sulla base di queste considerazioni, risulta chiaro come siano di attuale interesse lo studio della degradazione di questi composti, lo sviluppo di nuovi metodi di abbattimento e il perfezionamento e l'approfondimento dei metodi già in uso.

Ai fini di questo lavoro, nel paragrafo seguente vengono descritte nel dettaglio le caratteristiche del metanolo.

2.2.1 Il metanolo

Il metanolo in virtù delle sue caratteristiche chimico – fisiche (Tabella 2.5), in particolare del suo punto di ebollizione, rientra nella categoria dei composti organici volatili.

Tabella 2.5. *Proprietà chimico – fisiche del metanolo.*

Proprietà/Caratteristica	Dato
Formula	CH ₃ OH
Peso molecolare	32.04 g/mol
Temperatura di ebollizione	64.7°C (P = 1atm)

Nell'ambiente indoor possono essere presenti diverse fonti di emissione di metanolo, quali specialmente: sverniciatori, vernici spray (*aerosol paints*), pitture.

Il metanolo (frasi di rischio: R11, R23/24/25 e R39), oltre che per ingestione e per contatto con la pelle, è tossico per inalazione. La tossicità da metanolo può essere acuta o cronica. La tossicità acuta, la quale si riferisce agli effetti di una singola dose o di più dosi ravvicinate nel tempo, consiste in disturbi della vista (la vittima accusa vista annebbiata e offuscata), che possono portare anche alla cecità; possono manifestarsi inoltre problemi a livello neurologico, quali disfunzioni motorie permanenti. La tossicità cronica si verifica viceversa quando l'organismo è esposto a piccole dosi ripetute nel tempo, le quali prese singolarmente non comporterebbero alcun effetto. E' l'accumulo della sostanza all'interno dell'organismo che determina la dose tossica. Gli effetti associati alla tossicità cronica del metanolo sono: emicrania, stordimento e capogiri, insonnia, nausea, disturbi gastrici, congiuntiviti, disturbi della vista e cecità. La *California Environmental Protection Agency* (CalEPA), studiando gli effetti dell'inalazione di metanolo sullo sviluppo dei topi, ha calcolato un valore di riferimento per l'esposizione cronica pari a 10 mg/m³; questo valore corrisponde al livello di metanolo in corrispondenza del quale o al di sotto del quale generalmente non si manifestano effetti collaterali.

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

Infine, non è disponibile nessuna informazione riguardante i possibili effetti cancerogeni, né per gli umani né per gli animali. Il metanolo non è classificato come sostanza cancerogena.

In Tabella 2.6 si riportano i valori limite dei principali parametri di tossicità e sicurezza per il metanolo. A tal proposito si ricordi come per TLV-TWA (*threshold limit value time-weighted average*) si intenda il valore massimo consentito per un'esposizione prolungata (8 ore al giorno e/o 40 ore a settimana); per TLV-STEL (*threshold limit value short-term exposure limit*) si intende il valore massimo consentito per esposizioni brevi (non oltre 15 minuti) e occasionali (non oltre 4 esposizioni nell'arco della giornata), intervallate da

almeno un'ora di distanza l'una dall'altra. Infine, con LC50 (concentrazione letale media) si intende la concentrazione di una sostanza, valutata statisticamente, che si prevede causi la morte (durante l'esposizione o entro un determinato tempo consecutivo all'esposizione) del 50 per cento degli animali esposti per un determinato periodo di tempo.

Tabella 2.6. Parametri di sicurezza e tossicità per il metanolo.

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

Una volta emesso in atmosfera, il metanolo persiste in fase vapore con un tempo di dimezzamento pari a 17,8 giorni. Dalla reazione con i radicali idrossilici (presenti in atmosfera in seguito a reazioni fotochimiche) si può produrre formaldeide, sostanza che rientra nella categoria dei composti organici volatili, della quale si sospetta la cancerogenicità, al momento non ancora accertata. Si capisce quindi come la rimozione del metanolo dall'aria sia importante non solo per gli effetti che esso stesso può dare, ma anche per ridurre la possibile formazione di formaldeide.

2.3 Tecniche per la rimozione dei VOC

Nel paragrafo precedente si è visto come il tema della qualità dell'aria degli ambienti indoor sia di attuale interesse e di fondamentale importanza, a maggior ragione se si considera come lo stile di vita è cambiato negli ultimi decenni. I composti organici volatili appartengono alla categoria degli inquinanti indoor. Sono state sviluppate diverse tecniche mirate alla rimozione dei VOC dall'aria; la fotocatalisi fa parte di queste. Vengono presentate le diverse tecniche esistenti (<http://faculty.washington.edu/tlarson/Cee493/Notes/VOC%20Controls.pdf>); alla fotocatalisi verrà dedicato il paragrafo successivo (§2.4).

2.3.1 Incenerimento

Questa tecnica consiste nel bruciare i composti organici volatili; in questo modo, l'inquinante viene ossidato a anidride carbonica e acqua (prodotti dell'ossidazione completa). Questa tecnica permette di raggiungere efficienze di abbattimento superiori al 95%; l'efficienza dipende da diversi parametri, fra cui in particolare tempo di residenza, temperatura e turbolenza. Si distingue tra incenerimento termico e incenerimento catalitico.

1. Incenerimento termico. Questa tecnica ricopre ampio campo di applicazioni. I principali parametri ad essa associati sono: temperatura, tempo di residenza e turbolenza all'interno della camera di combustione. Tendenzialmente le condizioni operative prevedono: concentrazioni di inquinante inferiori al 50% del LEL (*Lower Explosive Level*), temperature tra 870°C e 1200°C (a seconda del composto da rimuovere) e tempi di residenza compresi tra 0,75 s e 2 s (sempre a seconda del composto da trattare). L'efficienza di abbattimento varia dal 95% al 99%.

2. Incenerimento catalitico. Rispetto al caso precedente, questo processo avviene in presenza di catalizzatore. In questo caso le condizioni operative sono tendenzialmente: concentrazioni di inquinante inferiori al 25% del LEL, temperature comprese tra 315°C e 540-650°C e velocità spaziali comprese tra 10000 (metalli alcalini) e 40000 (metalli nobili) h⁻¹ (dove per velocità spaziale si intende la velocità di attraversamento del catalizzatore e viene calcolata come rapporto tra velocità del gas e altezza del letto catalitico). La temperatura di esercizio varia a seconda del composto da trattare; la velocità spaziale è determinata invece dal tipo di catalizzatore impiegato. In genere come catalizzatori vengono usati ossidi di metalli nobili quali platino e palladio, ma anche ossidi di metalli alcalini quali vanadio, titanio o manganese.

2.3.2 Adsorbimento

Nei processi di adsorbimento l'inquinante allo stato gassoso viene rimosso dalla corrente gassosa per trasferimento dello stesso sulla superficie di un materiale solido con proprietà adsorbenti. Generalmente vengono utilizzati i carboni attivi, ma possono essere impiegati anche gel di silice, setacci molecolari, polimeri e alluminio attivato. L'efficienza di abbattimento è elevata: un sistema a carboni attivi opportunamente progettato è in grado di raggiungere efficienze del 95-98%. L'adsorbimento può essere chimico o fisico. L'adsorbimento chimico è poco usato, causa la difficile rigenerazione del materiale adsorbente. Nell'adsorbimento fisico le molecole di inquinante interagiscono con il materiale adsorbente tramite forze elettrostatiche secondarie, rimanendovi debolmente intrappolate; proprio per questo, la rigenerazione del materiale è facile. La capacità del materiale adsorbente di trattenere il composto da rimuovere è funzione di diversi parametri, quali: temperatura, pressione, concentrazione e peso molecolare di contaminante, umidità e presenza di eventuali particelle nella corrente gassosa (possono ostruire i siti di adsorbimento).

2.3.3. Condensazione

Se una corrente gassosa ricca di vapore viene raffreddata, l'agitazione molecolare cala, le molecole rallentano e entrano maggiormente in contatto tra loro. Tra esse si instaurano forze intermolecolari elettrostatiche, che ne causano la condensazione. La temperatura in

corrispondenza della quale accade questo è detta temperatura di rugiada. Abbassando ulteriormente la temperatura, la tensione di vapore dell'inquinante cala; al diminuire della tensione di vapore, diminuisce parallelamente la concentrazione di inquinante in fase vapore. La tecnica della condensazione in genere raggiunge efficienze superiori al 90%. All'interno della condensazione si possono distinguere tre diverse tipologie: condensazione convenzionale, refrigerazione e condensazione criogenica.

1. Condensazione convenzionale. Vengono usate aria o acqua per abbassare la temperatura fino a 4°C. Utilizzando fluidi refrigeranti si può arrivare circa fino -18°C. I condensatori possono essere a contatto diretto (corrente gassosa e fluido freddo entrano in contatto diretto tra loro, senza l'interposizione di nessuna superficie) o a superficie (il raffreddamento avviene per scambio di calore attraverso una superficie che separa corrente gassosa e fluido refrigerante).

2. Refrigerazione. Nel caso della refrigerazione, vengono usati fluidi refrigeranti compressi e si raggiungono temperature fino a -100°C circa.

3. Condensazione criogenica. Si utilizzano in questo caso, gas allo stato liquido, quali per esempio azoto e anidride carbonica, per ottenere temperature fino a -195°C.

2.3.4 Biofiltrazione

In questa tecnica, la corrente gassosa inquinata, in cui sono presenti composti organici volatili, viene fatta passare attraverso un biofiltro, ovvero una matrice di natura biologica, in grado di adsorbire e digerire concentrazioni variabili di composti organici volatili, convertendoli in anidride carbonica e acqua. In questa matrice, vive una popolazione di funghi o batteri, per la quale il contaminante rappresenta il cibo. L'aria inquinata da VOC passa quindi attraverso il biofiltro, l'inquinante viene trattenuto e avviene la digestione da parte dei batteri; all'atmosfera vengono restituite anidride carbonica e acqua. Si distinguono biofiltri convenzionali e biofiltri ingegnerizzati, questi ultimi dotati di un'area superficiale di gran lunga maggiore.

La fotocatalisi fa parte delle tecniche di rimozione dei composti organici volatili. Ad essa, oggetto di questo lavoro, viene interamente dedicato il prossimo paragrafo.

2.4 La fotocatalisi eterogenea come AOP

La fotocatalisi eterogenea ha trovato nel corso degli anni numerosissime applicazioni. Recentemente, data la necessità sempre maggiore di rimuovere inquinanti da mezzi gassosi o liquidi, si è pensato di applicare la fotocatalisi ai processi di depurazione e di trattamento di sistemi inquinati. Ecco quindi come la fotocatalisi entra a far parte della categoria dei processi di ossidazione avanzata (*Advanced Oxidation Processes*). Questi

processi si basano sulla produzione di radicali ossidrilici ($\text{HO}\cdot$), specie chimiche altamente ossidanti (hanno potere ossidante molto elevato), caratterizzate da elevata reattività e forte instabilità, e per questo di vita molto breve. I radicali ossidrilici sono in grado di reagire con diversi composti organici e portarli a completa mineralizzazione, con conseguente formazione di anidride carbonica e acqua. In sintesi quindi, sostanze inquinanti vengono trasformate in sostanze non pericolose né per l'ambiente né per l'uomo. L'enorme vantaggio che i processi di ossidazione avanzata offrono, è la distruzione dell'inquinante, al contrario di quanto avviene in altre tecniche più convenzionali (quali adsorbimento o condensazione), in cui la sostanza contaminante viene solamente trasferita da una fase ad un'altra (in questo modo il problema, ovvero la presenza dell'inquinante, non viene eliminato alla radice, ma viene piuttosto spostato su qualcos'altro).

Sulla base di questi presupposti, risulta chiaro come la fotocatalisi possa essere applicata alla degradazione dei composti organici volatili. La degradazione fotocatalitica di VOC è stata ampiamente studiata; nell'articolo di Wang *et al.* (2007) viene presentata una panoramica dei numerosi lavori che sono stati fatti al riguardo. Sono stati condotti studi relativi alla degradazione di diverse sostanze (benzene, formaldeide, acetone, acetaldeide, xileni, etc.) e in diverse condizioni di umidità, concentrazione iniziale di inquinante, presenza di altri composti nella corrente inquinata, etc. Nella gran parte dei casi, la fotocatalisi viene condotta in presenza di radiazioni UV, dal momento che i catalizzatori assorbono in questo intervallo di lunghezze d'onda. Lavori più recenti tuttavia, sono riusciti a operare con la luce solare e quindi nel *range* del visibile. Questo è possibile andando a modificare i catalizzatori con ioni metallici o ossidi metallici, allo scopo di spostare la loro banda di assorbimento nel campo del visibile (catalizzatori dopati). Riuscire a fare questo significherebbe semplificare notevolmente il processo di fotocatalisi e renderlo maggiormente appetibile per applicazioni reali. Lo studio di Anpo e Takeuchi (2003) riassume quanto fatto in questo senso.

2.4.1 Principi base della fotocatalisi eterogenea

In questo paragrafo vengono descritte le basi su cui si fonda la fotocatalisi eterogenea. La fotocatalisi eterogenea, così detta perché la fase del catalizzatore è diversa da quella dei reagenti e del mezzo di reazione, si fonda su alcuni principi fondamentali. In Figura 2.1 è riportato schematicamente il processo di fotocatalisi eterogenea, così come avviene su di una particella di semiconduttore esposta a radiazione luminosa.

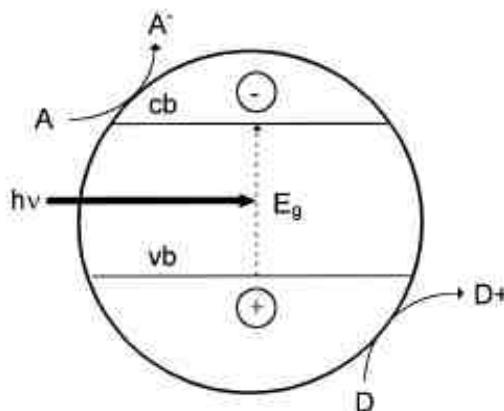


Figura 2.1 Rappresentazione schematica della fotocatalisi eterogenea su di una particella di semiconduttore esposta alla luce. A è la specie accettore adsorbita; D è la specie donatore adsorbita; vb e cb sono rispettivamente le bande di valenza e di conduzione, $h\nu$ indica l'energia proveniente dalla radiazione luminosa e E_g l'energia che permette agli elettroni di essere promossi alla banda di conduzione.

Innanzitutto il catalizzatore è costituito da un semiconduttore (SC); un semiconduttore è caratterizzato da una struttura elettronica a bande di energia, in cui la banda più alta occupata, detta banda di valenza, e la banda più bassa non occupata, detta banda di conduzione, sono separate da una banda cosiddetta proibita (*band gap*), ovvero una regione di energie proibite (non accessibili agli elettroni). In presenza di una fonte luminosa, vengono emessi fotoni. Quando un fotone di energia uguale o maggiore del *band gap* viene assorbito da una particella di semiconduttore, un elettrone della banda di valenza (vb) riceve l'energia sufficiente per essere promosso alla banda di conduzione (cb). Al contempo, si crea una lacuna h^+ nella banda di valenza. A questo punto, si possono presentare due possibili casi: o l'elettrone promosso alla banda di conduzione (e_{cb}^-) e la lacuna rimasta nella banda di valenza (h_{vb}^+) si ricombinano velocemente sulla superficie o nel *bulk* della particella dissipando calore e ripristinando la situazione di partenza, oppure possono rimanere bloccate nei nuovi stati e lì possono reagire con le specie (donatori e accettori) adsorbite o vicine alla superficie della particella. Nel secondo caso, si hanno reazioni di ossidoriduzione anodiche e catodiche. Il livello di energia più basso della banda di conduzione è il potenziale di riduzione dei fotoelettroni; l'energia più alta della banda di valenza corrisponde invece alla capacità di ossidare delle foto lacune. Questi rispecchiano quindi la capacità del sistema di promuovere reazioni di riduzione e reazioni di ossidazione. Definito il potenziale di banda piatta (V_{fb}) come l'energia di entrambi i portatori di carica (elettroni e lacune), le molecole adsorbite possono essere ridotte dagli elettroni della banda di conduzione se caratterizzate da potenziale di ossidoriduzione più positivo del valore di potenziale di banda piatta della banda di conduzione; allo stesso modo, le specie adsorbite possono essere ossidate dalle

lacune della banda di valenza se caratterizzate da potenziale di ossidoriduzione più negativo del potenziale di banda piatta della banda di valenza (Litter, 1999).

Il primo *step* della fotocatalisi eterogenea è l'adsorbimento delle specie reagenti sulla superficie del catalizzatore semiconduttore: una volta che le specie reagenti sono state adsorbite la reazione può compiersi.

2.4.2 Ossidazione fotocatalitica (PCO)

Si è detto come una delle maggiori applicazioni della fotocatalisi sia l'ossidazione fotocatalitica (*Photo Catalytic Oxidation*, PCO) di contaminanti. In Figura 2.2 si riporta una schematizzazione di quanto avviene in questo processo. Il primo *step* consiste nella formazione di coppie elettroni – lacune nel semiconduttore (catalizzatore), la qual cosa richiede che venga fornita un'energia maggiore del *band gap* (banda proibita) tra banda di valenza (VB) e banda di conduzione (CB). Quando l'energia somministrata (ovvero i fotoni) supera il *band gap*, all'interno del semiconduttore si creano le coppie elettroni – lacune, allora ci sarà scambio di carica tra queste coppie e le specie reagenti (adsorbite sulla superficie) e avverrà la reazione di foto ossidazione. Un foto catalizzatore, per essere considerato buono, deve essere capace di adsorbire contemporaneamente due reagenti, che posano essere ridotti e ossidati, previa attivazione fotonica, attraverso un efficiente assorbimento ($h\nu > E_g$). Al momento, il biossido di titanio (TiO_2) il catalizzatore più importante e maggiormente usato. Altri semiconduttori usati comunemente nell'ossidazione fotocatalitica sono ZnO , ZnS , CdS , Fe_2O_3 e SnO_2 . In Figura 2.3 vengono riassunti i valori di *band gap* per i catalizzatori più comunemente impiegati. Da questo valore, che indica l'energia che è necessario superare per far sì che si creino le coppie elettroni – lacune e che possano quindi avvenire le reazioni di ossidoriduzione, si può facilmente risalire alla lunghezza d'onda che deve avere la fonte luminosa per attivare il catalizzatore impiegato (2.1):

$$\lambda = \frac{hc}{E} \quad (2.1)$$

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

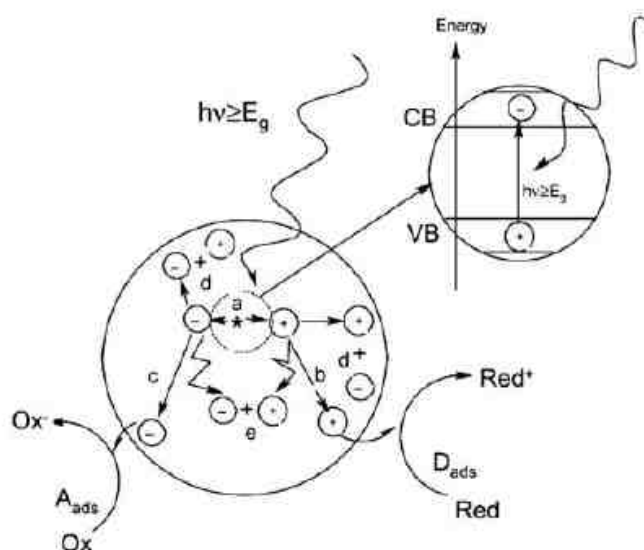


Figura 2.2 Rappresentazione schematica del processo di ossidazione fotocatalitica su di una particella di semiconduttore. (a) generazione della coppia elettrone – lacuna; (b) ossidazione della specie che dona gli elettroni (D); (c) riduzione della specie capace di accettare elettroni (A); (d) e (e) ricombinazione delle coppie elettroni – lacune sulla superficie e nel bulk della particella, rispettivamente (Carp et al., 2004).

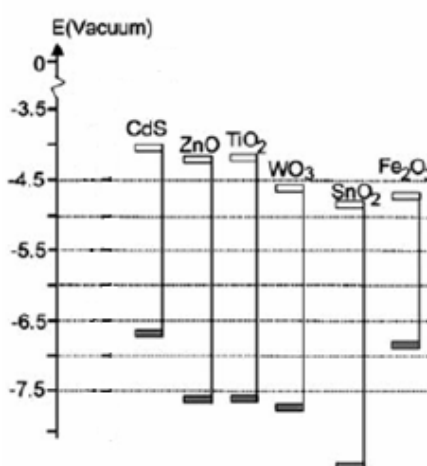


Figura 2.3 Posizioni delle bande di energia per i catalizzatori più comunemente utilizzati nei processi di ossidazione fotocatalitica. Sono riportati il livello più basso della banda di conduzione e il livello più alto della banda di valenza (Carp et al., 2004).

Il valore di *band gap* per il biossido di titanio è pari a 3.2 eV, cui corrisponde una lunghezza d'onda di 388 nm, valore che rientra nel campo delle radiazioni UV. Questi valori rappresentano rispettivamente il valore minimo di energia e il valore massimo di lunghezza d'onda che la radiazione luminosa deve avere (Wang et al., 2007)).

Un cenno particolare va fatto sulla cinetica dei processi fotocatalitici; la cinetica deve tenere conto anche del fenomeno di adsorbimento fisico delle specie sulla superficie del

catalizzatore. Per studiare le reazioni di degradazione fotocatalitica, viene generalmente impiegato il modello di Langmuir – Hinshelwood (2.2):

$$r = -\frac{dC_\tau}{d\tau} = \frac{kKC_\tau}{1 + KC_\tau} \quad (2.2)$$

Dove r è la velocità di reazione, C_τ è la concentrazione di inquinante, τ è il tempo di illuminazione, k è la costante cinetica apparente e K è la costante di equilibrio di adsorbimento. Questa formulazione, specifica per la catalisi eterogenea, tiene conto sia del fenomeno fisico dell'adsorbimento (tramite la costante K), sia del fenomeno chimico delle reazioni di ossidoriduzione (tramite la costante k).

Dal momento che le prove sperimentali realizzate in questo lavoro di ricerca utilizzano il biossido di titanio come catalizzatore e il metanolo come inquinante da rimuovere, vengono ora descritti i meccanismi della degradazione fotocatalitica su TiO_2 prima, e il meccanismo specifico del metanolo poi.

2.4.2.1 Degradazione fotocatalitica su biossido di titanio

Il meccanismo di ossidazione fotocatalitica su biossido di titanio prevede innanzitutto la formazione delle coppie elettroni – lacune per effetto della radiazione luminosa. In Figura 2.4 è rappresentata schematicamente la struttura a bande di energia per il biossido di titanio.

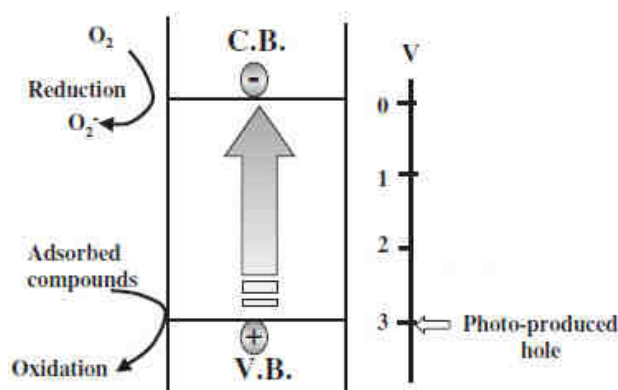
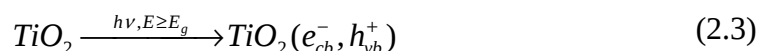
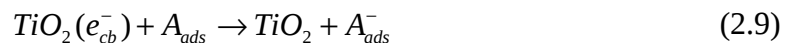
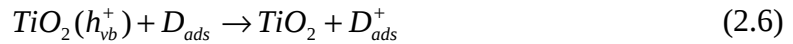


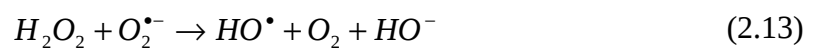
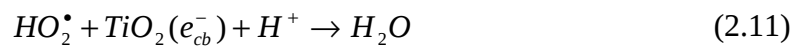
Figura 2.4 Rappresentazione schematica della struttura a bande di energia nel biossido di titanio (Hashimoto et al., 2005).

Il meccanismo che sta alla base della fotocatalisi eterogenea è piuttosto complesso; il seguente set di reazioni (2.3-2.9), spiega quello che avviene sulla superficie del semiconduttore. Le reazioni riportate rappresentano una semplificazione di quanto accade realmente (Litter, 1999).





C'è tuttora oggi un dibattito aperto sul meccanismo di ossidazione; in particolare, rimane aperto il dubbio sul fatto che l'ossidazione della specie adsorbita sia da imputare all'azione dei radicali idrossilici o piuttosto all'azione diretta delle foto lacune presenti sul catalizzatore. In genere la specie A è ossigeno; si aggiungono quindi altre specie radicaliche (reazioni 2.10-2.15), le quali favoriscono ulteriormente reazioni di ossidoriduzione (Litter, 1999).



I radicali ossidrilici reagiscono con il contaminante presente nella corrente gassosa e innescano il meccanismo di ossidazione che, attraverso una serie di passaggi, porta alla completa mineralizzazione con formazione di CO₂ e H₂O.

In Figura 2.5 riportato un disegno che riassume quanto detto circa la fotocatalisi di composti organici su biossido di titanio.

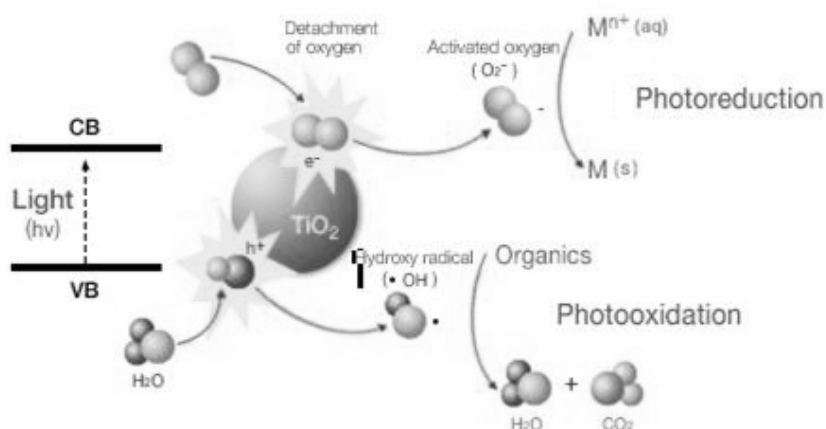
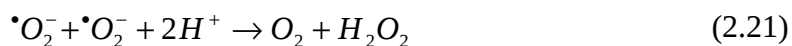
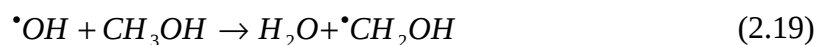


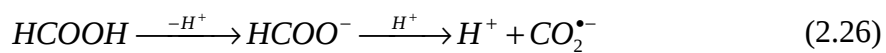
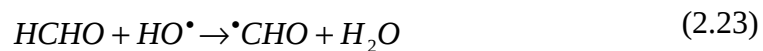
Figura 2.5 Illustrazione riassuntiva dell'ossidazione fotocatalitica di composti organici su TiO_2 .

2.4.2.2 Degradazione fotocatalitica del metanolo su TiO_2

A conclusione di questo capitolo si riporta il meccanismo di degradazione del metanolo su biossido di titanio. Questo, oltre che per chiarire ulteriormente come avvenga l'ossidazione fotocatalitica, viene descritto anche per anticipare quella che sarà l'applicazione pratica di questo lavoro, ovvero la degradazione fotocatalitica del metanolo, per l'appunto.

Dopo i primi passaggi, in cui si ha la formazione dei radicali idrossilici come già visto, inizia l'ossidazione vera e propria del metanolo. Nel set di equazioni che segue (Marugàn *et al.*, 2005; Yang *et al.*, 2000) si riporta il meccanismo ipotizzato per la reazione (2.16-2.27).





Si osserva come il meccanismo di reazione passi attraverso la produzione di diversi intermedi, fra cui formaldeide (CH_2O) e acido formico ($HCOOH$).

Capitolo 3

Materiali e metodi

Questo capitolo descrive materiali e strumenti impiegati, metodi di caratterizzazione e metodi di analisi.

3.1 Materiali

Vengono innanzitutto trattati i materiali utilizzati per la produzione delle membrane fotocatalitiche. Si distinguono tre categorie principali: polimeri, solventi e catalizzatori.

3.1.1 Polimeri

I polimeri utilizzati per la produzione di nanofibre sono: Poliacrilonitrile – co – acetato di vinile (PAN-co-VA), Polimetilmetacrilato – co – acido metacrilico, (PMMA-co-MAA), e Polivinipirrolidone (PVP).

1. PAN – co – Acetato di Vinile. In Figura 3.1 si riporta la formula di struttura di questo copolimero. Esso è costituito da due unità monometriche, ovvero acrilonitrile e acetato di vinile.

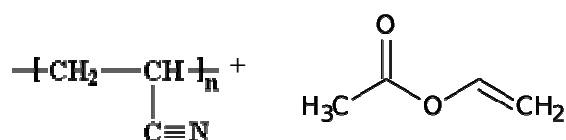


Figura 3.1 Formula di struttura del Poliacrilonitrile e dell'acetato di vinile, costituenti del copolimero utilizzato.

Con questo polimero vengono generalmente prodotte fibre sintetiche resistenti all'invecchiamento, a agenti fisici e chimici e con notevoli proprietà meccaniche. Nel presente studio, viene utilizzato per la produzione di membrane doppio strato, con la sola funzione di supporto alla membrana stessa. Le membrane di nanofibre che ne risultano hanno buone proprietà meccaniche, oltre che grande maneggevolezza. Il prodotto utilizzato è stato fornito come campionatura da Montefibre S.p.A. e la sua purezza supera il 96.9%.

2. PMMA – co – MAA. In Figura 3.2 si riporta la formula di struttura di questo copolimero. Viene utilizzato per fare il secondo strato delle membrane doppio strato; in esso viene inserito il catalizzatore (direttamente nella soluzione polimerica di partenza,

come spiegato nel Capitolo successivo). E' costituito da due unità monometriche, il metilmetacrilato e l'acido metacrilico. Questo copolimero gode di eccellente trasparenza ottica e elevata resistenza meccanica. La presenza dell'acido metacrilico ne aumenta la stabilità termica; inoltre, i gruppi carbossilici favoriscono l'adesione delle nanoparticelle di catalizzatore depositate sulla superficie delle catene polimeriche. Il prodotto utilizzato è fornito dalla Sigma – Aldrich; ha peso molecolare medio numerico $M_n = 15000$ (GPC) e peso molecolare medio ponderale $M_w = 34000$ (GPC).

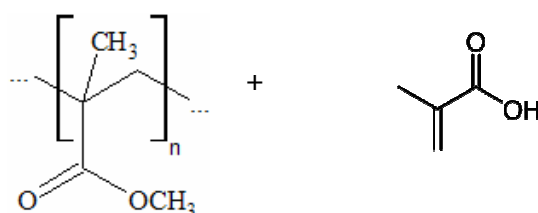


Figura 3.2 Formula di struttura delle unità monometriche del PMMA – co MAA. Sulla sinistra si ha il polimetilmetacrilato, sulla destra l'acido metacrilico.

3. PVP. La formula di struttura del polivinilpirrolidone è riportata in Figura 3.3. Si tratta di un polimero solubile in acqua e in altri solventi polari. In questo lavoro, viene utilizzato per la preparazione delle membrane ceramiche; esso costituisce la parte organica della soluzione (necessaria perché le fibre possano formarsi). In un secondo momento, viene eliminato per trattamento termico (Capitolo 4). Il polimero utilizzato è fornito dalla Sigma – Aldrich; il suo peso molecolare è pari a 1300000 (LS).

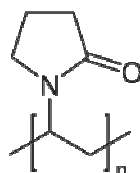


Figura 3.3 Formula di struttura del polivinilpirrolidone.

3.1.2 Solventi

I solventi utilizzati sono: N,N-Dimetilformammide, acetone e etanolo. La scelta dei solventi viene fatta in base alla loro capacità di sciogliere i polimeri impiegati; inoltre, l'aggiunta del solvente deve far sì che le condizioni di conducibilità elettrica, viscosità e tensione superficiale della soluzione da sottoporre all'electrospinning siano ottimali. I quantitativi che permettono di realizzare questo sono stati ricavati in un lavoro di tesi precedente (Scomparin, 2007) o sono stati trovati in letteratura (Alves *et al.*, 2009).

1. N,N-Dimetilformammide. La formula di struttura di questo solvente è riportata in Figura 3.4a. Questo solvente viene usato per sciogliere il copolimero PAN – co – Acetato di vinile e, in rapporto due a uno con l’acetone, per sciogliere il PMMA – co – MAA. La viscosità di questo solvente è di 0.92 cP a 20°C. Il solvente è fornito dalla Sigma – Aldrich; si tratta di reagente ACS, di peso molecolare pari a 73.09 g/mol, con punto di fusione pari a -61°C e punto di ebollizione di 152°C.

2. Acetone. La formula di struttura dell’acetone è riportata in Figura 3.4b. Questo solvente viene usato per sciogliere il PMMA – co – MAA, insieme al solvente precedente. Viene usato acetone fornito dalla Sigma – Aldrich.

3. Etanolo. L’etanolo infine viene usato per sciogliere il polivinilpirrolidone. La sua formula di struttura è riportata in Figura 3.4c. L’etanolo utilizzato è fornito dalla Sigma – Aldrich.

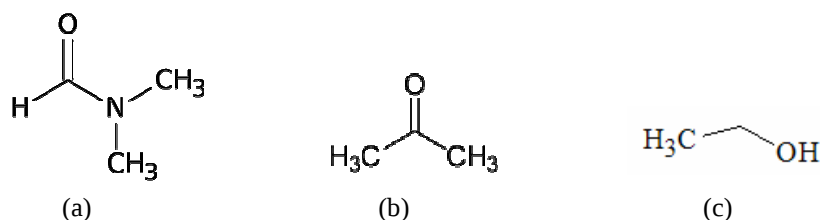


Figura 3.4 Formule di struttura dei solventi utilizzati: (a) DMF, (b) acetone, (c) etanolo.

3.1.3 Catalizzatore

Il catalizzatore utilizzato è biossido di titanio. Per le membrane doppio strato (Capitolo 4), viene usato il catalizzatore AEROXIDE® TiO₂ P25 della Evonik - Degussa, inserito direttamente nella soluzione polimerica. Nel caso delle membrane ceramiche il catalizzatore viene generato partendo da un precursore, l’isopropossido di titanio.

1. AEROXIDE® TiO₂ P25. Il catalizzatore AEROSIL P25 fornito dalla Evonik – Degussa si presenta sotto forma di polvere bianca composta da nanoparticelle di dimensione media di 21 nm. E’ costituito da anatasio per l’80% e da rutilo per il 20%. Questa polvere viene attivata in presenza di luce ultravioletta UV-A (400-315 nm) e UV-B (315-280 nm). Ha area superficiale (BET) di 50±15 m²/g.

2. Isopropossido di titanio. L’isopropossido di titanio ha formula Ti(OCH(CH₃)₂)₄. La sua formula di struttura è riportata in Figura 3.5. Quando reagisce con l’acqua, va a formare biossido di titanio (3.1):

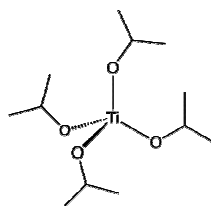
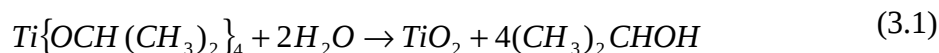


Figura 3.5 Formula di struttura dell’isopropossido di titanio.



Il prodotto utilizzato in questo lavoro è fornito dalla Sigma – Aldrich e ha una purezza del 99.99%. Ha peso molecolare pari a 284.22 g/mol.

3.1.4 Altro

Per la produzione delle membrane vengono utilizzati anche un agente disperdente (per disperdere le nanoparticelle di titanio nella soluzione polimerica di PMMA co – MAA) e acido acetico glaciale (utilizzato nella preparazione della soluzione di partenza delle membrane ceramiche). Inoltre, per le prove di fotocatalisi viene utilizzato metanolo.

1. Agente disperdente. Come agente disperdente viene utilizzato il Dynasytan® MEMO, fornito dalla Evonik – Degussa. Si tratta di un silano (3-Metacrilossipropiltrimetossisilano), la cui formula di struttura è riportata in Figura 3.6 e la formula bruta è $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si}$. Esso ha la funzione di stabilizzare a dispersione di nanoparticelle di catalizzatore. Il silano utilizzato ha viscosità pari a 2 mPa·s e densità pari a 1.045 g/l a (20°C).

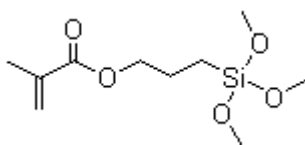


Figura 3.6 Formula di struttura del Dynasytan® MEMO.

2. Acido acetico glaciale. L'acido acetico, la cui formula di struttura è riportata in Figura 3.7, viene usato nella preparazione delle membrane ceramiche. Esso entra nel meccanismo di reazione che porta dall'isopropossido di titanio a biossido di titanio. Dal momento che l'isopropossido reagendo con l'acqua genera depositi di TiO_2 , è necessario che l'acido acetico sia privo di tracce di umidità (glaciale). Se accade questo infatti, si formano cristalli di anatasio già in soluzione e non si ottengono nanofibre lisce ma piene di cristalli. Il prodotto utilizzato è fornito dalla VWR; ha peso molecolare di 60.05 g/mol e densità relativa di 1.05.

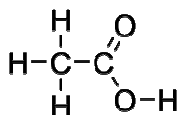


Figura 3.7 Formula di struttura dell'acido acetico.

3. Metanolo. Il metanolo (in Figura 3.8 la formula di struttura) viene usato per contaminare l'aria nelle prove di fotocatalisi. Il metanolo utilizzato è della Sigma – Aldrich: CHROMASOLV® per applicazioni di HPLC, con purezza superiore al 99.9%.

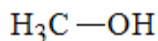


Figura 3.8 Formula di struttura del metanolo.

3.2 Strumenti

In questa sezione vengono brevemente descritti gli strumenti utilizzati nella preparazione delle soluzioni e nelle prove di *electrospinning*.

3.2.1 Omogeneizzatore

Per disperdere le particelle di biossido di titanio (P25) nella soluzione polimerica viene utilizzato un omogeneizzatore. Esso è costituito da un meccanismo rotore statore che, portato a numero di giri elevato, è in grado di spaccare i *clusters* di particelle e di generare una dispersione omogenea. Si descrive brevemente il principio di funzionamento del sistema rotore - statore. L'elevato numero di giri del rotore risucchia assialmente il fluido nella testina di dispersione e viene quindi spinto radialmente attraverso le fessure del rotore-statore. Le forti forze acceleranti esercitano sul materiale delle fortissime forze di tensione e di spinta. Nella fessura tra il rotore e lo statore ha origine inoltre una forte turbolenza che fa miscelare la sospensione in modo ottimale. Fondamentale per il rendimento della dispersione è il risultato del prodotto tra il gradiente ed il tempo di permanenza delle particelle nel campo sollecitato. La velocità periferica ottimale del sistema rotore-statore è di ca. 6 - 24 m/s. In genere un tempo di lavorazione di pochi minuti è sufficiente per il raggiungimento della finezza finale desiderata. Tempi di lavorazioni più lunghi migliorano solo di poco la finezza del materiale, l'energia introdotta fa però aumentare la temperatura del fluido. In Figura 3.9 è illustrato il principio rotore - statore. L'omogeneizzatore utilizzato è ULTRA-TURRAX® T 25 digital prodotto dalla IKA. Questo prodotto permette di raggiungere velocità fino a 24000 min⁻¹.

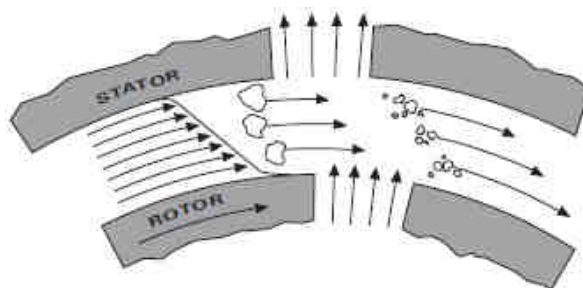


Figura 3.9 Principio rotore - statore dell'omogeneizzatore.

Un'immagine dell'omogeneizzatore è riportata in Figura 3.10a. In Figura 3.10b si riporta un ingrandimento del sistema rotore – statore.



Figura 3.10 *ULTRA-TURRAX® T 25 digital prodotto dalla IKA. (a) strumento completo; (b) sistema rotore – statore.*

3.2.2 Apparato strumentale dell'*electrospinning*

L'impianto di *electrospinning* è costituito da un generatore di alta tensione, una pompa volumetrica, una siringa contenente la soluzione polimerica da elettrofilare e un collettore metallico. In Figura 3.11 viene riportato lo schema di un tipico impianto per elettrofilatura.

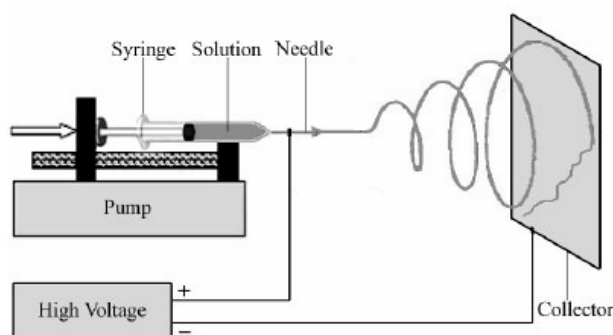


Figura 3.11 *Schema dell'apparato strumentale del processo di electrospinning.*

Per tenere sotto controllo le condizioni di temperatura e umidità, l'ambiente di lavoro viene delimitato da una camera in policarbonato. Per misurare temperatura e umidità

dell'ambiente in cui viene condotto l'*electrospinning* viene usato un termigrometro HD 2301 della Delta Ohm (precisione: $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ per la temperatura e $\pm 0.1\%$ per l'umidità relativa).

3.3 Metodi di caratterizzazione e analisi

La caratterizzazione delle membrane prevede: caratterizzazione morfologica al microscopio ottico a scansione (SEM), caratterizzazione al microscopio elettronico a trasmissione (TEM) e analisi termo gravimetrica (TGA) per quanto riguarda la membrana doppio strato. Le membrane ceramiche verranno invece caratterizzate al SEM e con la tecnica della diffrazione dei raggi X (XRD).

3.3.1 Microscopio Elettronico a Scansione (SEM)

Il Microscopio Elettronico a Scansione (SEM) è uno strumento elettro – ottico che consente, grazie all'emissione di un fascio di elettroni, di analizzare i diversi segnali prodotti dalle interazioni tra gli elettroni stessi del fascio e il campione in esame. L'elaborazione di questi segnali permette di ottenere moltissime informazioni, non solo di natura morfologica, ma anche in merito a composizioni e struttura del campione stesso e delle diverse parti di cui è composto. Questo strumento è molto versatile e è in grado di analizzare una grande varietà di campioni, di natura e forme diversissime tra loro. Solo materiali contenenti fluidi non possono essere analizzati. Campioni non conduttivi, come nel caso di questo lavoro, possono essere facilmente analizzati dopo aver metallizzato il campione, ovvero dopo aver depositato sulla sua superficie un sottile strato di un elemento conduttore (generalmente grafite o oro). Inoltre, la preparazione dei campioni è molto semplice e veloce. Il SEM è costituito da quattro parti: una colonna elettronica (dove viene creato il fascio di elettroni), una camera da vuoto (dove il fascio elettronico interagisce con il campione), un sistema di rivelazione, costituito da diversi tipi di rivelatori (che acquisiscono i segnali dell'interazione tra fascio e campione e li mandano poi agli elaboratori) e infine uno schermo, in cui viene ricostruita l'immagine del campione (Figura 3.12). La sorgente elettronica in cima alla colonna genera il fascio; questo è possibile grazie alla presenza di un filamento (in genere di tungsteno) che, portato a alte temperature, produce elettroni per effetto termoionico. Gli elettroni, grazie a un anodo posto sotto il filamento, subiscono una forte accelerazione a energia variabile (in genere da 200 eV a 30 keV). Il fascio emesso dalla sorgente tuttavia è divergente; tuttavia, grazie all'interposizione di una serie di lenti elettromagnetiche e di fenditure attraverso la colonna, il fascio viene focalizzato e fatto convergere. Alla base della colonna, una serie di bobine di scansione deflette il fascio; questo acquisisce un movimento alternato lungo linee parallele e tra loro equidistanti; in questo modo, una

volta raggiunta la superficie del campione, è in grado di ricoprirne un'area predefinita. Per ultimo, il fascio, focalizzato dalla lente finale, esce dalla colonna e colpisce il campione. Gli elettroni quindi penetrano all'interno del campione e perdono energia, riemessa dal campione stesso sotto varie forme. Non appena colpiscono la superficie del campione, gli elettroni del fascio interagiscono con i nuclei e le nuvole elettroniche degli atomi del campione.

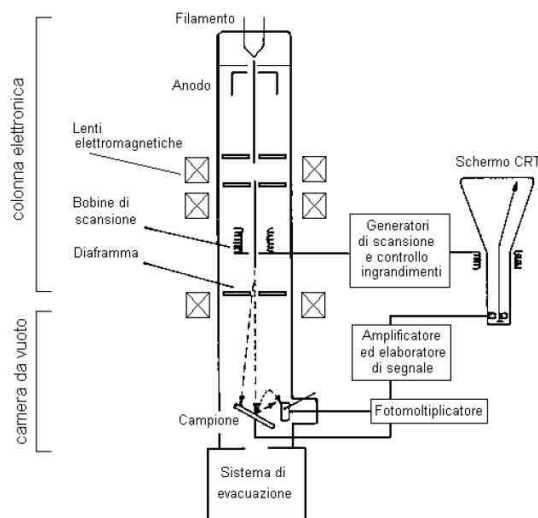


Figura 3.12 Schema generale di un microscopio elettronico a scansione.

La regione del campione da cui si originano i segnali di interazione con il fascio e da cui escono per essere poi rilevati è detto volume di interazione (Figura 3.13); la sua forma e le sue dimensioni dipendono dalle caratteristiche del fascio incidente, oltre che dalla composizione del campione.

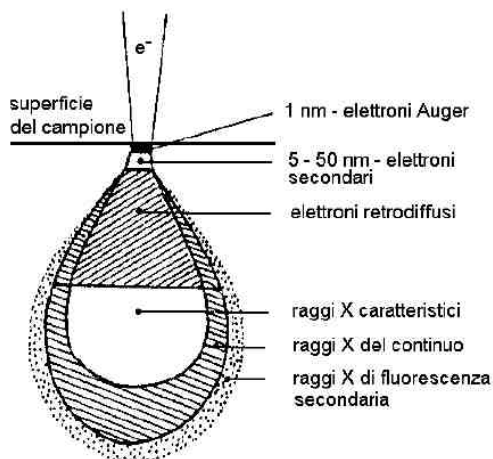


Figura 3.13 Zone del campione in cui hanno origine alcuni specifici segnali.

Quello che risulta da tutto ciò, è la produzione di moltissimi segnali di risposta. Per le nostre analisi in particolare, sono stati usati tre diversi rilevatori, in grado di rilevare tre

diversi tipi di segnale, e in particolare: elettroni secondari (*secondary electrons*, SEI), elettroni retro diffusi (*backscatter electrons*, BEI) e radiazioni X.

1. Elettroni secondari. Gli elettroni secondari sono elettroni a bassa energia (fino a poche decine di eV) provenienti dalla porzione più superficiale del campione (pochi nm di profondità). Questo tipo di segnale è strettamente associato e dipendente dalla morfologia del campione. L'immagine che ne risulta sarà quindi l'immagine in bianco e nero dell'area colpita dal fascio, in cui la scala di grigi metterà in risalto l'aspetto tridimensionale del campione analizzato.

2. Elettroni retrodiffusi. Gli elettroni retro diffusi sono elettroni a elevata energia (da 50 eV fino all'energia degli elettroni del fascio). Questi arrivano da regioni più interne del campione (pochi micron). La loro energia è funzione sia dell'energia del fascio di elettroni, sia della composizione chimica del materiale che costituisce il campione, o meglio del peso atomico medio. L'immagine che ne risulta è un'immagine in bianco e nero in cui la scala di grigi evidenzia la diversità delle varie parti del campione in riferimento alla composizione chimica. In particolare, risulteranno chiare le parti composte da materiali con peso atomico più elevato, e più scure le parti a peso atomico medio inferiore (il limite è il nero, che corrisponde a parti vuote di campione, cioè non emissione).

3. Raggi X. La radiazione X deriva dalla ionizzazione dell'atomo nelle orbite più interne da parte del fascio incidente. Nella fase di ionizzazione l'atomo perde energia. L'atomo ionizzato potrà riacquistare la stabilità scendendo a livelli energetici inferiori, sia andando ad occupare la lacuna con elettroni più esterni, sia emettendo un altro elettrone che ha assorbito l'energia appena liberata (elettrone Auger). Le radiazioni X così emesse sono caratteristiche dell'atomo che le genera e ne consentono pertanto il riconoscimento. Lo scopo della microanalisi a raggi X è quello infatti di ottenere un'analisi chimica puntuale del campione.

Bisogna precisare che nel caso del SEM, grazie alla scansione del fascio elettronico, viene restituita un'immagine virtuale, costruita a partire dai segnali emessi dal campione, che vengono raccolti dai rivelatori e convertiti successivamente da analogici in segnali digitali per poter essere rielaborati.

Infine, è bene fare un breve cenno sui parametri che, opportunamente variati, consentono di ottenere una bella immagine. Importanti sono sia le operazioni strettamente correlate al campione, ovvero il suo posizionamento, quindi il suo movimento trasversale e verticale, la messa a fuoco e la scelta dell'ingrandimento da utilizzare. Altri parametri sono associati invece al fascio elettronico, che può essere configurato in modo diverso a seconda dell'analisi da fare. I parametri del fascio che si possono modificare sono: l'accelerazione (agendo sulla differenza di potenziale, variabile da alcune centinaia di Volt a 30 kV) e il diametro finale (o *spot – size*, che può variare da un micron a alcuni micron circa,

intervenendo sulle lenti elettromagnetiche). Il microscopio utilizzato è un SEM Camscan MX 2500.

3.3.2 Analisi termogravimetrica (TGA)

L'analisi termogravimetrica consente di monitorare la variazione nel tempo della massa di un campione in funzione della temperatura. Come risultato, si ottiene una curva di decomposizione termica, ovvero l'andamento del peso del campione all'aumentare della temperatura. Questa analisi è interessante per determinare e quantificare l'eventuale presenza di residuo inorganico, per poter individuare in che termini temperatura e decomposizione termica sono correlati e per conoscere la stabilità termica del materiale in esame. Particolarmente importante, ai fini di questo lavoro, è la determinazione e la quantificazione del residuo inorganico presente; nel caso specifico, l'analisi permette di verificare e quantificare la presenza di biossido di titanio all'interno delle membrane prodotte. Lo strumento (Figura 3.14) è composto da una fornace (per la quale si può programmare un certo profilo di temperatura, oltre che scegliere il gas in cui condurre l'analisi), una bilancia con due porta campioni e un dispositivo di controllo e regolazione della temperatura.



Figura 3.14 Immagine di un macchinario impiegato per analisi termogravimetriche.

Uno dei due porta campioni è occupato dal campione da analizzare; l'altro rappresenta il riferimento. Il calcolatore, tramite l'apposito software, registra quindi le variazioni di peso del campione rispetto al riferimento (è necessario effettuare una taratura preliminare). La perdita di peso misurata dalla bilancia viene compensata dall'unità modulare elettrica, nella quale è situata una bobina magnetica; quest'ultima è percorsa da corrente e genera una forza repulsiva che riporta la scala della bilancia al valore zero. L'assorbimento di corrente necessario per modulare la scala è proporzionale alla variazione di peso, che viene così registrato. Generalmente il forno opera tra la temperatura ambiente e 1500°C, con velocità di riscaldamento che variano da poco più di

zero fino a 200°C al minuto. All'interno della fornace possono essere flussati azoto (per mantenere l'ambiente inerte) o aria. Lo strumento utilizzato è lo strumento Q600 fornito dalla TA Instruments.

3.3.3 Diffrazione a raggi X (XRD)

La diffrazione a raggi X è una tecnica utilizzata per l'analisi di materiali cristallini. Essa si basa sullo *scattering* dei raggi X da parte delle nuvole elettroniche dei singoli atomi presenti all'interno della struttura. In Figura 3.15 si riporta una schematizzazione della tecnica.

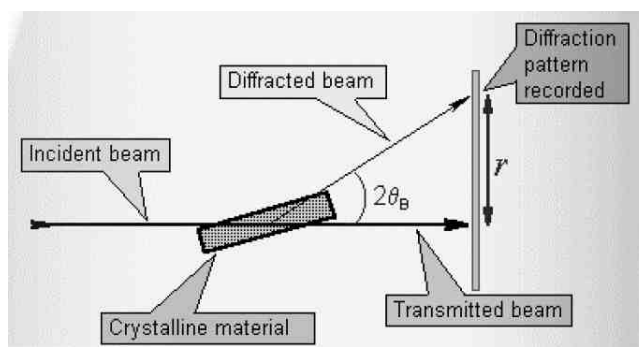


Figura 3.15 Schematizzazione del principio di funzionamento della diffrazione a raggi X.

Il materiale cristallino viene colpito da un fascio di raggi X. Una parte di essi passerà attraverso il campione e verrà trasmessa, un'altra parte verrà invece diffratta. La diffrazione, e in particolare l'angolo di diffrazione, è strettamente correlata alla struttura del materiale cristallino, ovvero alla dimensione dei cristalli, alla disposizione dei piani e al loro orientamento nello spazio. Essa inoltre, è specifica per ogni reticolo cristallino. Quindi, rilevando con un apposito detector i raggi X diffratti, si ottengono preziose informazioni circa la struttura cristallina del materiale. In particolare, si possono misurare: distanza tra i piani all'interno dei reticoli, determinare l'orientamento nello spazio dei piani e dei reticoli cristallini e determinare la struttura di materiali sconosciuti. Confrontando i risultati ottenuti con diffrattogrammi di riferimento è possibile determinare il materiale di cui è composto il campione analizzato. La diffrazione a raggi X si basa sulla legge di Bragg (3.1):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

Dove n è un numero intero, λ è la lunghezza d'onda del raggio incidente, d è la distanza tra i piani all'interno del reticolo e θ è l'angolo che il raggio diffratto forma rispetto al piano. Gli strumenti impiegati per questo tipo di analisi sono costituiti da una parte in cui

vengono prodotti i raggi X, una camera in cui è contenuto il campione e un sistema di rivelazione. I raggi X vengono prodotti nel momento in cui elettroni a alta velocità colpiscono un collettore metallico (Figura 3.16). Si ha quindi una sorgente di elettroni, la quale genera un fascio che viene opportunamente accelerato verso un collettore metallico. Il sistema di rivelazione è una lastra fotografica (Figura 3.17).

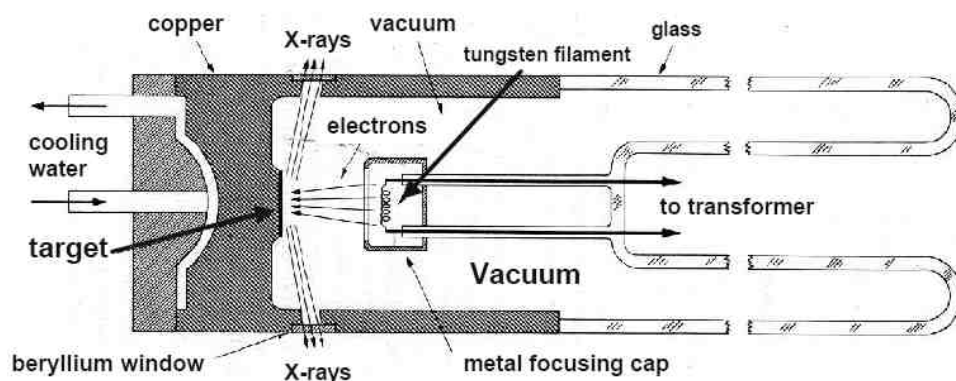


Figura 3.16 Produzione dei raggi X. Sezione della sorgente.

Dalla Figura 3.17 si osserva che i raggi diffratti formano dei coni. Un film circolare viene usato per registrare il pattern dei raggi diffratti. Ogni cono infatti interseca il film dando così origine alle linee di diffrazione, che sul film sono visibili come archi.

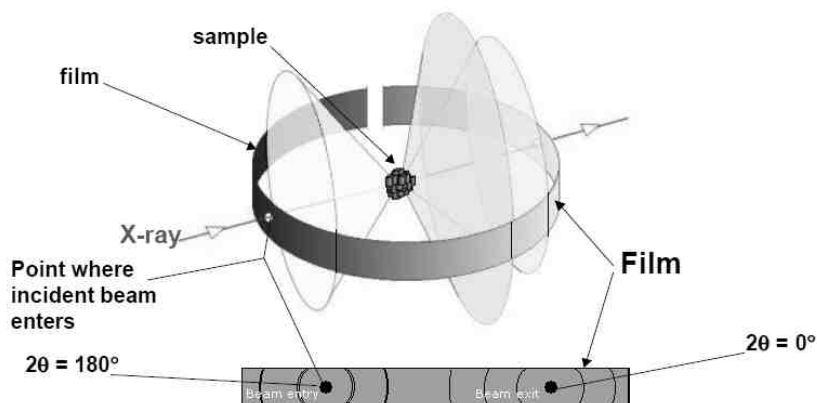


Figura 3.17 Sistema di rivelazione per la diffrazione a raggi X.

Ai fini di questo lavoro, la diffrazione a raggi X verrà impiegata per la caratterizzazione delle membrane ceramiche, in particolar modo per la determinazione della fase cristallina (anatasio, rutilo, brookite) che costituisce le nanofibre in TiO_2 prodotte.

3.3.4 Gascromatografo con spettrometro di massa (GC/MS)

La degradazione fotocatalitica del metanolo, applicazione reale del presente lavoro, verrà monitorata sfruttando la tecnica della gascromatografia abbinata alla spettrometria di

massa. In questo modo sarà possibile rilevare e quantificare le specie in gioco nelle reazioni fotocatalitiche. La metodologia analitica del gas massa (GC/MS) combina la tecnica gas-cromatografica (GC) con le potenzialità della spettrometria di massa (MS), per la determinazione qualitativa e quantitativa di un'ampia gamma di sostanze, prevalentemente organiche, a bassa polarità e basso peso molecolare, accomunate da una temperatura di ebollizione sempre inferiore a 300°C. I principali vantaggi che si ottengono utilizzando lo spettrometro di massa come rivelatore dopo la separazione cromatografia dei componenti, rispetto ai detectors comunemente usati dai GC (rivelatori a conducibilità termica, TCD; rivelatori a ionizzazione di fiamma, FID; rivelatori a cattura di elettroni, ECD) consistono in una sensibilità maggiore. Le due tecniche associate possiedono quindi una capacità analitica notevolmente superiore rispetto alle singole metodologie usate separatamente. Il GC sfrutta le differenti proprietà delle varie specie chimiche presenti in una miscela gassosa per la loro separazione. Una volta che i singoli componenti della miscela sono stati separati, questi passano all'interno del MS dove vengono sottoposti a ionizzazione e conseguente frammentazione. Questa tecnica di analisi risulta quindi essere l'unione di due diverse tecniche. Vengono ora descritte una per una.

1. Gascromatografia (GC). La gascromatografia è una tecnica di separazione, in grado di separare tra loro componenti di una stessa miscela. Il termine gascromatografia si riferisce al fatto che la fase mobile è un gas. Essa consiste nello sfruttare la diversa attitudine che ogni molecola o ione possiede, nel distribuirsi tra due differenti fasi (una stazionaria e una mobile), presenti nella colonna. Una specie chimica depositata sulla fase stazionaria e immessa nella corrente di fase mobile, si distribuirà infatti dinamicamente tra le due fasi, in misura proporzionale alla diversa affinità che possiede per esse. La sostanza si distribuirà fra le due fasi a seconda delle sue particolari proprietà chimico-fisiche. Indicando con C_m e C_s le sue concentrazioni nella fase mobile e nella fase stazionaria rispettivamente, possiamo valutare il rapporto tra le due concentrazioni, indicato con K . K prende il nome di coefficiente di distribuzione, e indica appunto come la sostanza si ripartisce tra la fase mobile e quella stazionaria. E' dal valore di K che dipende il tempo di ritenzione, cioè il tempo che occorre alla sostanza per percorrere l'intera fase stazionaria. Infatti il tempo che una sostanza trascorre nella colonna dipende dal valore di C_s rispetto a C_m : così, un' elevata concentrazione nella fase stazionaria, rispetto a quella nella fase mobile, indica una maggiore affinità per la prima. In altre parole, l'eluente (fase mobile) incontrerà una certa difficoltà nel trascinare con sé alcune sostanze, mentre altre, relativamente più affini ad esso e meno verso la fase stazionaria, verranno più facilmente dislocate dalle posizioni che occupano e trasportate così verso la fine della colonna, separandosi sempre di più dalle sostanze maggiormente trattenute. Quello che accade è che tra la fase stazionaria e la fase mobile si creano delle interazioni (fisiche o chimiche a seconda dei casi) che fanno sì che alcune sostanze siano

trattenute di più in colonna rispetto ad altre, e che presentino quindi un tempo di ritenzione più alto. Gli elementi principali che costituiscono un gascromatografo sono: iniettore (o camera di iniezione); colonna e detector.

Il compito della camera di iniezione è quello di assicurare l' istantanea vaporizzazione del campione. La camera di iniezione è corredata da un sistema di resistenze variabili attraverso le quali è possibile fissare la temperatura ritenuta più adatta per la vaporizzazione della miscela. Il gascromatografo utilizzato per le prove condotte nel corso del lavoro, dispone di due sistemi di iniezione. I gas da analizzare possono infatti essere introdotti dentro un iniettore *split/splitless* (con la modalità *split* accade che solo una parte di quanto viene iniettato vada effettivamente in colonna; il quantitativo dipende dal rapporto di *split*) mediante siringa manualmente. In alternativa, i gas possono essere introdotti attraverso un sistema di introduzione a valvola multiporta con *loop* di volume fissato e noto, che viene opportunamente vuotato grazie ad una pompa rotativa. La valvola multi-via presenta un tempo morto prima dell'ingresso in colonna in quanto situato più a valle. Però a differenza della siringa il sistema valvola - *loop* permette l'ingresso di una quantità di campione più precisa e riproducibile. Nella fig. 3.18 si vedono le 2 posizioni della valvola di *loop*. In Figura 3.18b il gas di trasporto (indicato con *eluent*) entra e esce senza passare nel loop, il quale si trova in posizione di carico (viene caricato il campione da analizzare); mentre in Figura 3.18a, il *loop* si trova in posizione di analisi e il campione caricato viene trascinato dal gas di trasporto nel GC. Il *loop* utilizzato nelle prove condotte in questo lavoro è da 2 ml.

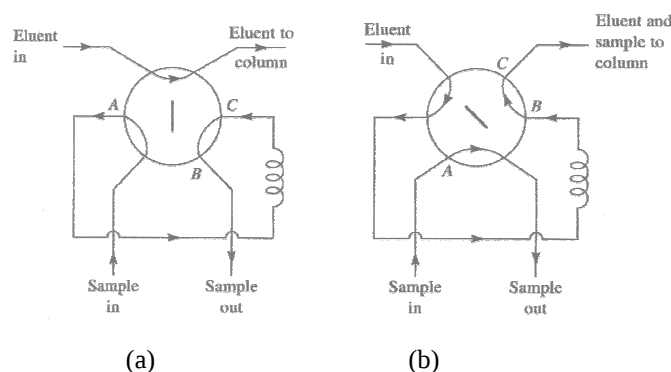


Figura 3.18 Valvola di *loop*. (a) il *loop* è in posizione di analisi: il gas carrier passa attraverso il *loop* e trascina con sé il campione da analizzare. (b) il *loop* è in posizione di carico: il gas carrier non passa dal *loop* (*loop* escluso) e il campione può essere caricato.

Infine, il detector, il quale è un dispositivo in grado di rivelare la presenza di composti diversi dal gas *carrier* in uscita dalla colonna. Ci sono diversi tipi di rivelatori, fra cui: detector a ionizzazione di fiamma (FID), rivelatori a cattura di elettroni (ECD) e rivelatori a termo conducibilità (HWD). In questo caso specifico, il rivelatore altro non è che lo spettrometro di massa, di cui ora verranno descritte le principali caratteristiche.

In Figura 3.19 si riporta la schematizzazione di un gascromatografo.

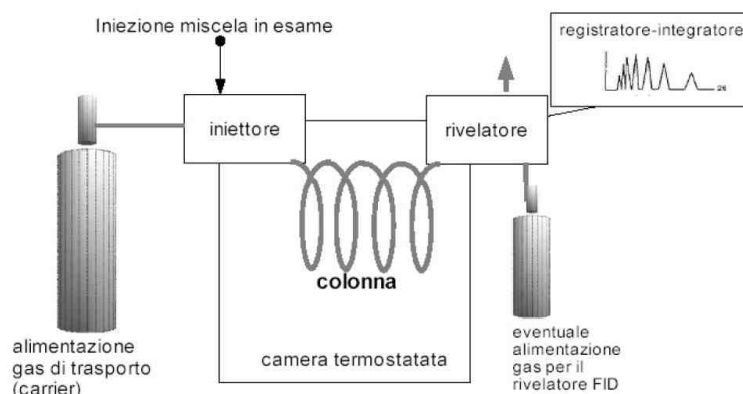


Figura 3.19 Schema di un gascromatografo tipico.

2. Spettrometria di massa. Lo spettrometro di massa è composto di tre parti principali (Figura 3.20): una sorgente per la ionizzazione, un analizzatore per la separazione degli ioni (quadrupolo), un rivelatore.

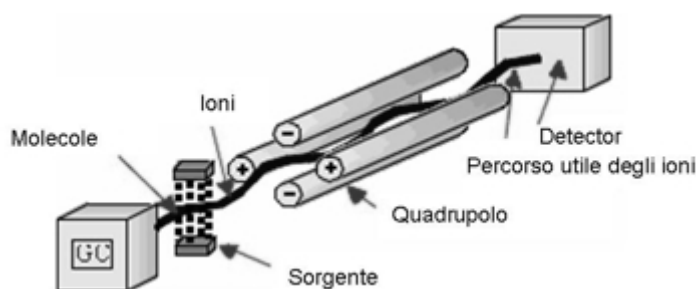


Figure 3.20 Struttura dello spettrometro di massa.

Nella sorgente gli ioni vengono formati bombardando con un fascio di elettroni ad alta energia (circa 70 eV) il gas che esce dal GC. L'impatto tra gli elettroni prodotti dal filamento e le molecole di gas porta alla formazione di ioni. L'energia fornita dal raggio di elettroni e l'instabilità degli ioni molecolari generalmente producono anche una rottura della molecola in frammenti più piccoli anch'essi carichi positivamente o negativamente. Benché vengano prodotti contemporaneamente sia ioni positivi che ioni negativi, viene scelta una sola polarità (generalmente positiva). Gli ioni molecolari e i frammenti di ioni vengono accelerati e focalizzati attraverso una serie di lenti o *skimmers* verso il quadrupolo. Questo è costituito da quattro barre metalliche cilindriche in cui gli ioni vengono separati in base al loro rapporto massa su carica (m/z). Gli ioni vengono rivelati, dopo la separazione, trasformando l'energia prodotta dalla collisione degli ioni sulla superficie del rivelatore. Gli spettri vengono acquisiti, memorizzati e presentati grazie ad un software; il risultato ottenuto sarà quindi un tracciato che riporta la misura del segnale elettronico prodotto dal detector in funzione del tempo, proprio come un cromatogramma.

L'identificazione degli analiti viene eseguita per confronto dei tempi di ritenzione relativi con quelli delle miscele gassose di riferimento degli analiti da determinare, e mediante la comparazione degli spettri prodotti dalla frammentazione delle molecole con spettri noti contenuti in appositi database (*library*) pubblicati dal NIST (National Institute of Standards and Technology). Comunemente vengono effettuate analisi GC-MS in modalità scansione totale (*full scan*) in cui gli spettri di massa vengono registrati ad intervalli di tempo regolari. Ogni picco del cromatogramma corrisponde ad una specifica sostanza con un determinato tempo di ritenzione, che potrà essere identificata da uno spettro (di massa) caratteristico della sostanza da analizzare. Attraverso l'analisi degli spettri di massa così ottenuti è possibile acquisire informazioni sulla struttura dell'analita. In alternativa, gli spettri di massa possono essere registrati in modalità SIR (*Selected Ion Recording*), in cui la scansione interessa non l'intero intervallo di masse considerato, ma soltanto alcuni frammenti tipici dell'analita da determinare. Il principale vantaggio di questo tipo di acquisizione è che si aumenta notevolmente la sensibilità dello strumento fino a 500 volte rispetto all'acquisizione in *full scan*. E' quindi possibile rilevare sostanze presenti in concentrazioni molto basse.

L'analisi quantitativa viene effettuata integrando il picco risultante dalla corrente ionica totale di ogni analita identificato. Il valore di area ottenuto viene confrontato con il valore dell'area del picco relativo allo standard interno, oppure posto su una curva di taratura ottenuta dall'analisi di miscele gassose a concentrazione nota. La taratura può essere effettuata su un unico punto, ad una concentrazione molto vicina a quella degli analiti da quantificare, oppure costruendo un'apposita curva di taratura ottenuta con miscele standard a differente concentrazione. In Figura 3.21 si riporta la foto di un sistema GC/MS a scopo illustrativo.



Figura 3.21 Gascromatografo con spettrometro di massa (GC/MS).

Nel presente lavoro, si usa un GC/MS Carlo Erba, con una colonna capillare a polarità intermedia SUPELCO MDN 35, (30m x 0.25mm, 0.25 μ m) (M761-01A) Le analisi vengono condotte prevalentemente in SIR, allo scopo appunto di amplificare il segnale. Come metodo di taratura per l'analisi quantitativa è stato scelto quello a un punto.

Capitolo 4

Preparazione e caratterizzazione delle membrane

La preparazione e la caratterizzazione delle membrane fotocatalitiche sono l'oggetto di questo capitolo. Vengono esposti i problemi emersi nelle varie fasi di produzione (dalla preparazione delle soluzioni all'elettrofilatura) e le soluzioni adottate per farvi fronte, in riferimento a entrambe le tipologie di membrane.

4.1 Membrane in polimetilmetacrilato - co - acido metacrilico

4.1.1 Preparazione del primo strato

La prima tipologia di membrana realizzata consiste in una membrana doppio strato. Il primo strato è ottenuto dall' elettrofilatura di una soluzione di poliacrilonitrile (PAN) – co – acetato di vinile in N,N-dimetilformammide (DMF); esso non riveste alcun ruolo in relazione alla fotocatalisi, ma ha la sola funzione di supporto per lo strato superiore, che rappresenta la parte di membrana fotocataliticamente attiva. In particolare, lo strato di PAN - co- acetato di vinile consente di ottenere una membrana molto maneggevole e facile da staccare, caratteristiche estremamente necessarie dal momento che la membrana deve essere trasferita dal collettore su cui viene depositata ai supporti interni al reattore. Per la produzione di questo primo strato si è fatto riferimento a lavori di tesi svolti precedentemente nello stesso laboratorio, i quali hanno fornito le condizioni ottimali per ottenere delle membrane prive di difetti, sia relativamente alla preparazione delle soluzioni polimeriche, sia relativamente alla fase di *electrospinning* (Bosco A., 2008; Scomparin S., 2007). La soluzione è costituita dal 12% (ponderale) di PAN - co - acetato di vinile in DMF, e è ottenuta per agitazione (*magnetic stirring*) a temperatura ambiente del sistema polimero - solvente. In Tabella 4.1 sono riportate le condizioni del processo di elettrofilatura.

Tabella 4.1 Riassunto delle condizioni operative di *electrospinning* del primo strato (PAN – co – Acetato di vinile).

Portata [ml / h]	Vtaggio [kV]	Distanza collettore [cm]	Quantità depositata [ml]
1	15	27	2

4.1.2 Preparazione del secondo strato

Il secondo strato rappresenta la parte di membrana effettivamente coinvolta nella reazione di fotocatalisi. La soluzione polimerica di partenza è costituita dal 23% wt di polimetilmetacrilato (PMMA) – co – acido metacrilico in DMF e acetone, inseriti in rapporto 2:1. Allo scopo di promuovere la formazione di fibre prive di difetti e di ridurre il diametro ad un valore medio di 350 ± 103 nm, viene aggiunto un sale, il cloruro di litio (LiCl), in rapporto pari a 0,1% ponderale rispetto al quantitativo di polimero. La concentrazione di sale è quella risultata ottimale dagli studi precedentemente condotti (Scomparin S., 2007).

Diversa è la metodologia di inserimento del catalizzatore, TiO₂ (Degussa, P25). Nel lavoro di Bosco A. (2008) il catalizzatore viene introdotto con la tecnica di *electrospraying*. In questa tecnica, come nell'elettrofilatura, l'induzione di carica impartita da un generatore di tensione comporta inizialmente un'instabilità nella soluzione; quando la repulsione tra le cariche prevale sulla tensione superficiale si ha l'atomizzazione del getto della soluzione/dispersione di partenza. Una volta prodotta la membrana di PMMA – co – acido metacrilico, il catalizzatore viene quindi depositato sulla membrana stessa in forma di nano particelle. I punti critici di questo tipo di approccio sono essenzialmente due: l'omogeneità e la stabilità della soluzione di partenza per l'*electrospraying*, e l'uniformità di deposizione delle particelle catalitiche sulle fibre sottostanti. Dalle analisi termogravimetriche riportate nello studio si osserva che il quantitativo di catalizzatore varia in modo consistente passando dal centro ai lati della membrana. Si pensa pertanto di inserire il catalizzatore non più depositandolo sulle fibre di polimetilmetacrilato sotto forma di particelle, ma inserendolo già in fase di preparazione della soluzione. In questo modo si ha una semplificazione del processo di produzione della membrana; la criticità maggiore ora risulta essere l'ottenimento di una sospensione uniforme e stabile.

4.1.2.1 Preparazione della sospensione

Il catalizzatore impiegato è il biossido di titanio fotocatalitico, Degussa P25. Si rimanda ai precedenti capitoli per la descrizione e le caratteristiche tecniche del materiale. Come precedentemente detto, è necessario ottenere una sospensione uniforme, in cui le particelle di catalizzatore siano disperse finemente nella soluzione. Quest'operazione risulta piuttosto difficile, dal momento che il catalizzatore è molto leggero (ha una densità molto

bassa, quindi anche per masse modeste ha un volume molto elevato), e la fase in cui si va a inserire il biossido di titanio è molto viscosa. La viscosità della fase disperdente, se da un lato complica la fase di inserimento del catalizzatore, dall'altro però fa sì che le particelle della fase dispersa siano "bloccate" e godano quindi di scarsa mobilità, cosa che impedisce loro di sedimentare e di agglomerarsi. Favorisce quindi la stabilità della sospensione. E' da tenere presente, a questo proposito, che l'acetone viene aggiunto solamente alla fine, dal momento che si tratta di un composto molto volatile: in fase di omogeneizzazione infatti (come si dirà in seguito) la temperatura aumenta sensibilmente, con conseguente evaporazione dei volatili. La fase disperdente consiste quindi nel polimero disciolto in DMF, e quindi solo una parte del solvente; la viscosità è quindi maggiore. Ragionevolmente non conviene quindi né aggiungere il catalizzatore alla fine, quando cioè il polimero è stato disciolto nel solvente, né disperdere il catalizzatore nel solvente e solo alla fine addizionare il polimero. Quello che si fa è dapprima disciogliere (agitazione magnetica) il PMMA – co – MAA in metà quantitativo di DMF. Dal momento che si vuole sciogliere il polimero in solamente metà solvente, il sistema viene contemporaneamente agitato e scaldato e mantenuto alla temperatura controllata di 70°C (mediante un bagno termostatico). L'altra metà di solvente viene utilizzata per disperdere il biossido di titanio. L'operazione di dispersione viene realizzata con l'omogeneizzatore (descritto nel Capitolo 3), usato al massimo della sua potenza. Durante questa operazione, a causa della forte agitazione molecolare che si crea all'interno della soluzione, si va incontro a un surriscaldamento della soluzione stessa, che può portare, se non adeguatamente controllato, a una parziale evaporazione del solvente e di conseguenza a una variazione della composizione della soluzione. Per evitare questo l'omogeneizzazione viene realizzata in più stadi con raffreddamenti intermedi. Una volta ottenuta la dispersione essa viene immediatamente (onde evitare la sedimentazione delle nanoparticelle) addizionata alla soluzione polimero – DMF. Il nuovo sistema viene omogeneizzato, ancora una volta in più stadi con raffreddamenti intermedi. Solo alla fine si aggiungono acetone e cloruro di litio, e il tutto viene agitato. Dopo l'uniformità, la stabilità della sospensione è il secondo requisito da soddisfare; una sospensione si definisce stabile quando la fase dispersa col passare del tempo non mostra la tendenza a sedimentare e a formare agglomerati. La formazione di *clusters* di particelle è dannosa per due motivi: da un lato compromette l'uniformità di distribuzione stessa del catalizzatore, dall'altro incide negativamente sulla reazione di fotocatalisi. Si tratta infatti di catalisi eterogenea (Capitolo 2), e pertanto strettamente dipendente dalla superficie disponibile per la reazione. Immediata conseguenza della formazione di *clusters* è la riduzione della superficie libera offerta dalle particelle, e quindi della superficie specifica di catalizzatore disponibile. E' necessario quindi inibire la formazione di aggregati e rendere stabile la dispersione, andando a modificare la superficie delle particelle di catalizzatore. A questo scopo viene introdotto in soluzione un agente disperdente che

freni l'aggregazione tra particelle; si tratta di un silano (in particolare: Dynasylan® MEMO, Evonik), sostanza che una volta inserita nella dispersione è in grado di formare complessi con le particelle di titanio, rivestendole completamente e in questo modo impedendo loro di agglomerarsi. I silani vengono utilizzati per diverse applicazioni. Per esempio, risultano essere molto utili come agenti complessanti, in quanto capaci di instaurare legami duraturi tra sostanze organiche e inorganiche. In virtù di questo risultano utili per il presente lavoro. In generale, una molecola di silano possiede ai suoi estremi gruppi differenti con funzionalità differenti, specifiche per il gruppo.

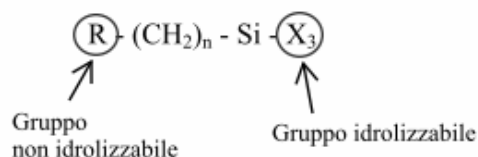


Figura 4.1 Struttura di una molecola di silano. In rosso sono evidenziati i due gruppi funzionali.

Con riferimento alla Figura 4.1, il gruppo X rappresenta l'estremo idrolizzabile, il quale, in seguito a idrolisi, determina la formazione del gruppo silanolo. Questo gruppo risulta essere piuttosto reattivo, e può reagire (reazione di condensazione) con molecole aventi gruppi idrossilici, quali le molecole di biossido di titanio appunto. Queste infatti presentano sulla loro superficie gruppi idrossilici esposti all'atmosfera, che possono quindi reagire per condensazione con il gruppo silanolo, dando origine a un legame silossano. Il gruppo R (sempre con riferimento alla Figura 4.1), viceversa, non è idrolizzabile, e si lega pertanto con superfici simili, quali quelle di molecole di polimeri. Le molecole di catalizzatore vengono quindi rivestite di silano. In Figura 4.2 è riportato il meccanismo di azione^[1].

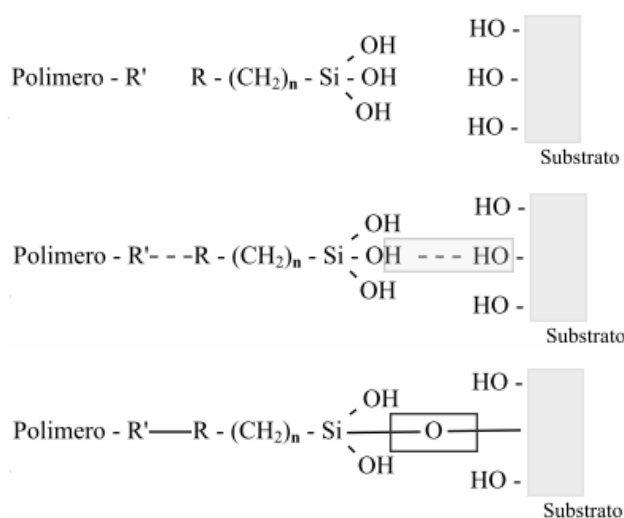


Figura 4.2 Meccanismo di azione di una molecola di silano.

^[1] Fonte delle informazioni e delle immagini riguardanti gli agenti disperdenti : www.gelest.com.

Il silano viene dosato in quantità ben precise. Studi al riguardo dimostrano come la quantità ideale da introdurre sia quella che permette di ottenere quattro mono - strati (ogni strato ha spessore equivalente a un particella di silano). Il quantitativo necessario per formare un singolo mono - strato è dato dalla seguente (4.1) (Yong V., 2004):

$$m_s = \frac{M_s m_c A_{sp}}{A_s} \quad (4.1)$$

Nella (4.1) m_s è la massa di silano necessaria per ottenere un *monolayer*, m_c è la massa di catalizzatore impiegato, A_{sp} è l'area specifica del biossido di titanio (pari a 50000 m² / kg, vedi Capitolo 3), M_s è il peso molecolare del silano (248.4 g / mol, Capitolo 3) e A_s è l'area molare di copertura del MEMO (10⁵ m² / mol).

La dispersione viene immediatamente elettrofilata, in modo da non dare il tempo e la possibilità alle particelle di sedimentare e di agglomerarsi. In Tabella 4.2 sono riassunte le condizioni di *electrospinning*.

Tabella 4.2 Riassunto delle condizioni operative di *electrospinning* del secondo strato (PMMA – co – MAA).

Portata [ml / h]	Voltaggio [kV]	Distanza collettore [cm]	Quantità depositata [ml]
1.5	17	15	2

Le considerazioni in merito alla preparazione della dispersione di partenza per il secondo strato di membrana sono derivate da un primo tentativo, che ha prodotto una membrana con molti difetti (gocce) e molti *clusters* di particelle di catalizzatore. Come si vedrà nel paragrafo successivo, relativo alla caratterizzazione, la prima membrana realizzata presentava una grande quantità di agglomerati di particelle di titanio. La soluzione di partenza in questo caso era ottenuta andando a disperdere il titanio nella soluzione polimero – solvente, senza seguire il procedimento descritto poco sopra e senza introdurre il silano. La necessità di ridurre i *clusters* ha portato all'elaborazione del metodo di preparazione spiegato.

4.1.3 Caratterizzazione

Una volta che siano state preparate, le membrane devono essere caratterizzate, sia da un punto di vista morfologico, sia da un punto di vista chimico (in termini qualitativi e quantitativi). Le metodologie di analisi impiegate in questa fase sono la microscopia elettronica a scansione, la microscopia elettronica a trasmissione e l'analisi termogravimetrica. Le prime due tecniche permettono di studiare le membrane da un punto di vista morfologico e da un punto di vista chimico, seppur in termini solamente qualitativi. Con queste due tecniche è quindi possibile valutare la qualità delle fibre (liscie

o con difetti), i diametri e l'orientamento, e è inoltre possibile verificare la presenza di catalizzatori. Con il TEM si riesce a fare qualche considerazione sulla distribuzione delle particelle di catalizzatore stesso. L'analisi termogravimetrica (TGA), permette di determinare la frazione percentuale (in peso) di catalizzatore, e, se effettuata in diverse parti della membrana, di verificare l'omogeneità di distribuzione del catalizzatore stesso. I paragrafi che seguono trattano singolarmente le tre tipologie di caratterizzazione fatte, presentando risultati e considerazioni al riguardo.

4.1.3.1 Caratterizzazione al SEM

Come detto precedentemente, in un primo momento ci si è limitati a disperdere il catalizzatore nella soluzione polimero – solvente, con l'aiuto dell'omogeneizzatore. La membrana ottenuta a partire da questa dispersione presentava però moltissimi *clusters*: all'interno della dispersione, poco stabile, le particelle di titanio si sono agglomerate tra loro (Figura 4.3). Dall'analisi chimica si ha la conferma che i “palloni” che si vedono sono *clusters* di catalizzatore. Si riportano i grafici di microanalisi effettuati su una fibra qualsiasi (Figura 4.4) e su un agglomerato di particelle (Figura 4.5). Si osserva che il picco del titanio nella seconda immagine è molto più alto, questo a dimostrazione del fatto che i *clusters* sono appunto agglomerati di particelle di titanio. I picchi di alluminio sono dovuti al fatto che la membrana, e quindi il campione, sono depositati su foglio di alluminio. Il picco dell'oro invece si ha perché i campioni, prima di essere analizzati, vengono dorati (v. Capitolo 3).

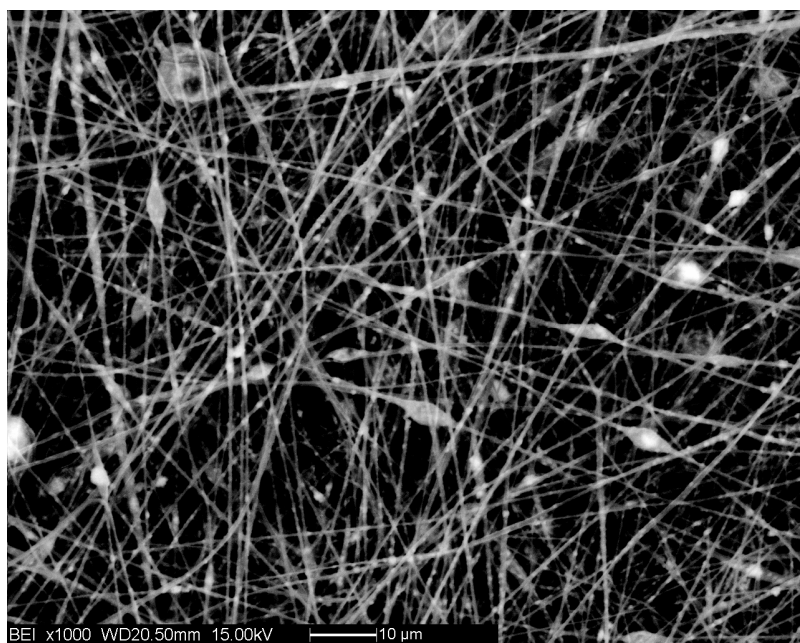


Figura 4.3 Immagine al SEM della membrana doppio strato, prima di introdurre le modifiche e quindi caratterizzata da clusters.

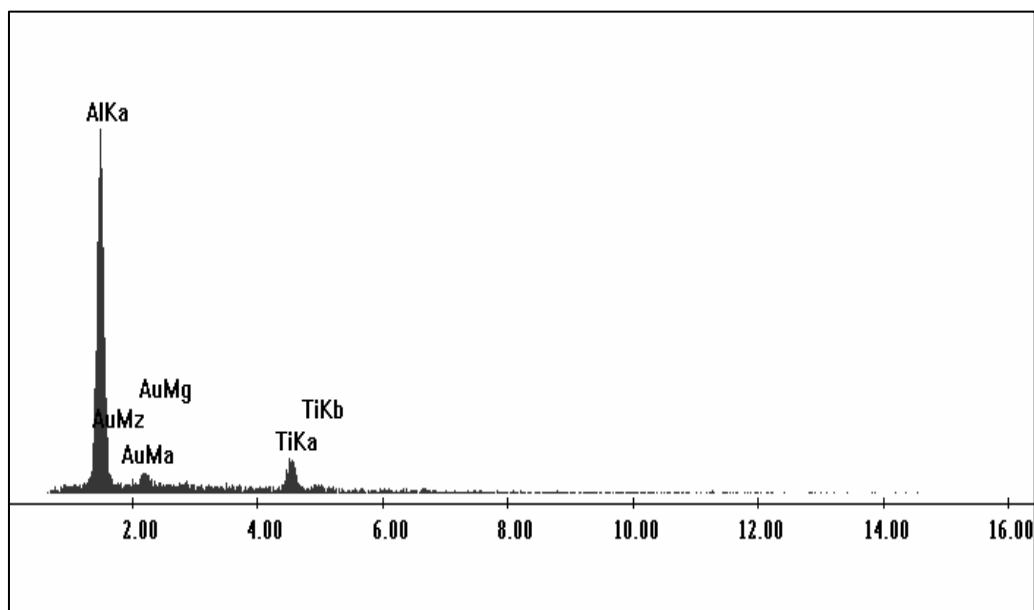


Figura 4.4 Microanalisi della membrana in polimetilmetacrilato. La microanalisi è effettuata su di una fibra.

Sulla base dei risultati ottenuti da questa prima analisi sono stati introdotti gli accorgimenti descritti nel paragrafo 4.1.2 in merito alla preparazione della dispersione. L'analisi al SEM evidenzia ancora la presenza di difetti e di grappoli di particelle di titanio, ma in misura significativamente inferiore al caso precedente (Figura 4.6).

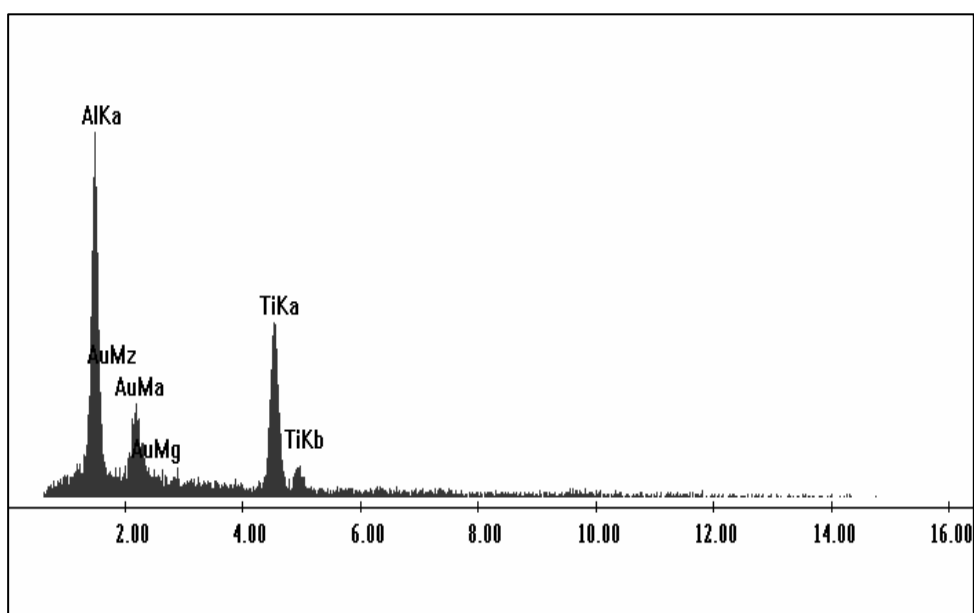


Figura 4.5 Microanalisi della membrana in polimetilmetacrilato. La microanalisi è effettuata su di un cluster.

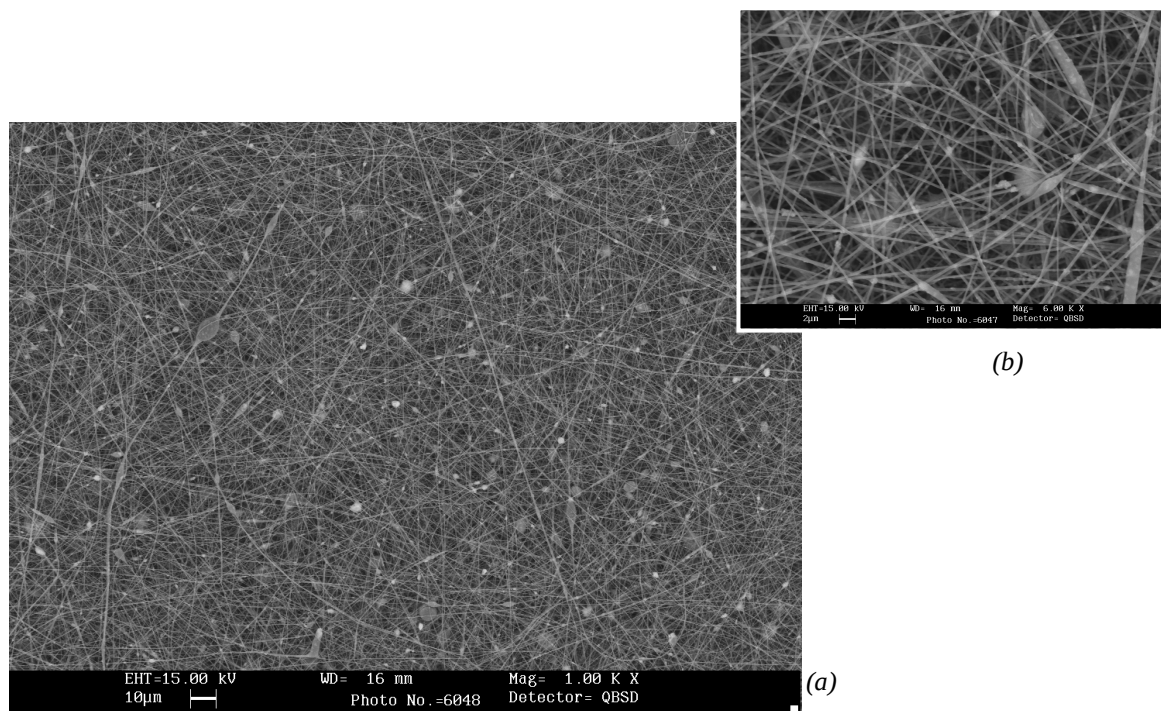


Figura 4.6 Membrana ottenuta apportando le modifiche alla preparazione della sospensione di partenza. Detector: elettroni di back scattering. Ingrandimento: (a) 1000x, (b) 6000x.

4.1.3.2 Analisi termogravimetrica (TGA)

L'analisi termogravimetrica permette di quantificare la percentuale di catalizzatore presente all'interno della membrana. E' importante verificare inoltre che il quantitativo di titanio sia pressappoco costante in tutte le zone della membrana (centro e lati). Se così non fosse, ci sarebbero zone della membrana maggiormente attive dal punto di vista fotocatalitico rispetto ad altre; questo comprometterebbe la riproducibilità della produzione di membrane e inoltre sarebbe dannoso dal punto di vista pratico dal momento che non consentirebbe di sfruttare appieno le membrane (alcune porzioni non potrebbero essere utilizzate ai fini della reazione), e il prelievo della porzione di membrana da trasferire al reattore sarebbe influenzato dalla sua posizione. Inoltre se all'interno della porzione di membrana trasferita al reattore ci fossero forti disuniformità nella distribuzione del catalizzatore si avrebbe una minore efficacia della membrana stessa relativamente all'abbattimento dell'inquinante. Ci sarebbero infatti zone ricche di catalizzatore, e zone povere di catalizzatore. Questo comporterebbe una superficie specifica di titanio globalmente inferiore, con conseguente peggioramento della degradazione di VOC.

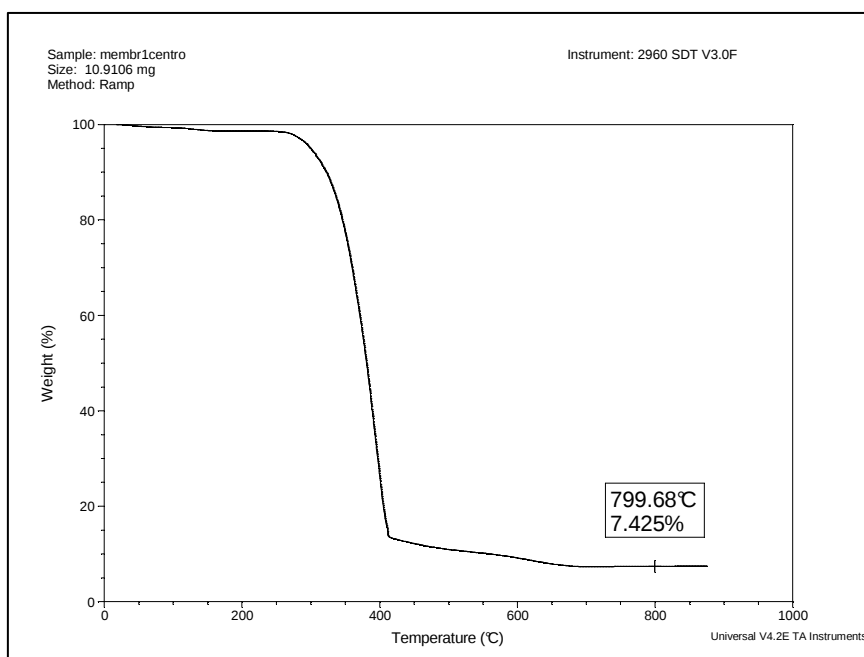


Figura 4.7 Analisi termogravimetrica della membrana doppio strato. Posizione del campione: centro.

Si va quindi a effettuare l'analisi termogravimetrica in diversi punti della membrana. I grafici ottenuti sono riportati nelle Figure 4.7, 4.8 e 4.9. Si osserva che la frazione ponderale di catalizzatore è grossomodo costante passando dal centro ai lati e è circa pari a 8%.

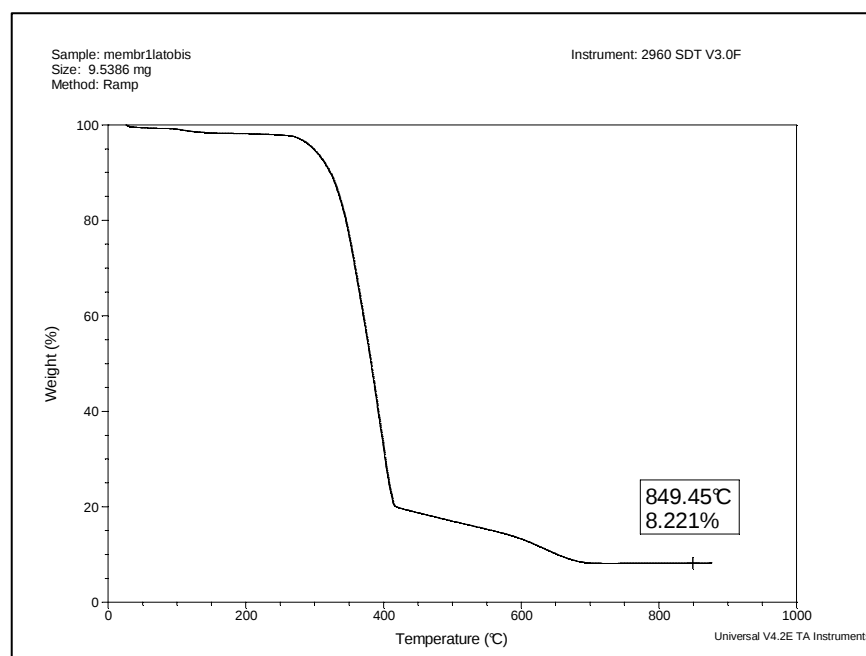


Figura 4.8 Analisi termogravimetrica della membrana doppio strato. Posizione: lato.

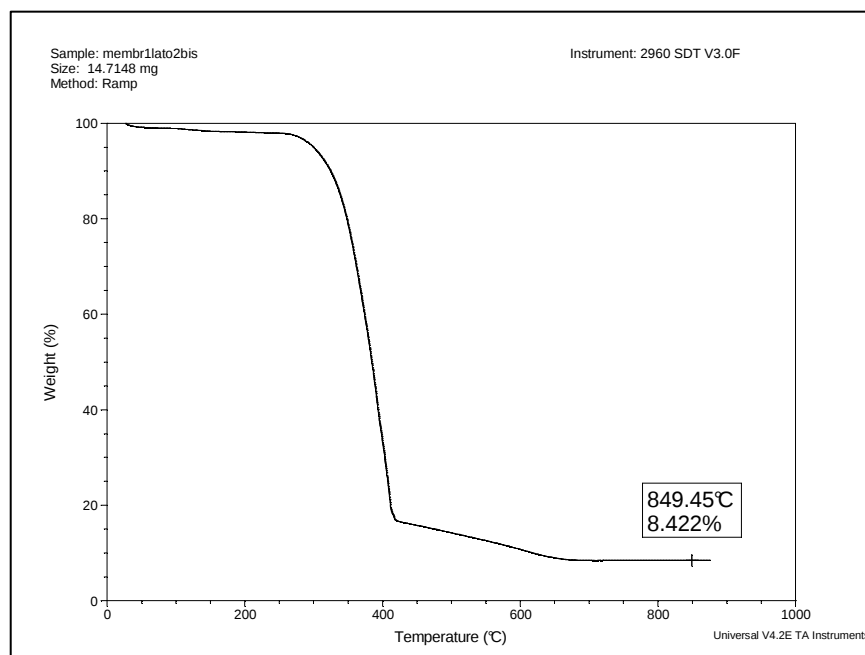


Figura 4.9 Analisi termogravimetrica della membrana doppio strato. Posizione: lato.

Le curve ottenute dall'analisi termogravimetrica presentano un andamento di questo tipo: a 300°C circa il campione inizia a perdere la parte organica e si ha un crollo del peso tra i 300°C e i 400°C; si osserva però che successivamente si ha un secondo calo del peso (la curva presenta una gobba). Sembra che il campione quindi perda la parte organica in due momenti differenti. Questo è imputabile al fatto che la membrana è formata da due polimeri diversi, che ragionevolmente hanno tempi, temperature e meccanismi di degradazione differenti.

Rispetto ai lavori precedenti la metodologia di inserimento del catalizzatore adottata in questo lavoro permette di raggiungere una omogeneità nella distribuzione delle particelle di titanio che non era possibile raggiungere con la tecnica dell'*electrospraying*. Nonostante infatti l'aggiunta di un elettrodo aggiuntivo (in grado di ampliare la superficie di copertura), la distribuzione delle particelle non è uniforme e si registrano variazioni consistenti passando dalle zone perpendicolari all'anello (dove si ha il 12% di catalizzatore) a quelle più esterne (dove il titanio è presente solamente all'1-2%). Essa quindi è strettamente dipendente dal posizionamento dell'anello stesso.

L'inserimento del catalizzatore direttamente in fase di preparazione della sospensione da filare permette quindi di ottenere membrane con una distribuzione di particelle decisamente più uniforme. Inoltre si ha una semplificazione e una riduzione dei tempi del processo di preparazione della membrana dal momento che si elimina la fase di *electrospraying* e la membrana non è più multistrato ma semplicemente doppio strato.

4.2 Membrane ceramiche in biossido di titanio

4.2.1 Preparazione

La seconda tipologia di membrana realizzata è costituita da fibre di biossido di titanio; si tratta pertanto di una membrana completamente ceramica. Per ottenere nanofibre di titanio si parte da una soluzione polimerica dove è presente un precursore, nel caso specifico l'isopropossido di titanio. Dopo aver prodotto la membrana (tramite *electrospinning*), la stessa viene sottoposta a trattamento termico in aria, secondo letteratura [Alves A.K. et al., 2009]. Date le elevate temperature, la parte organica della membrana viene eliminata; quello che resta è una membrana di nanofibre di biossido di titanio, presente nella fase fotocataliticamente attiva (anatasio). Mentre nel caso precedente il biossido di titanio era presente nella membrana sotto forma di nanoparticelle, in questo caso il titanio è presente sotto forma di nanofibre, ed è l'unico componente della membrana. I problemi incontrati riguardano sia la fase di preparazione della soluzione stessa, sia la fase di trattamento termico. Nei seguenti paragrafi vengono descritte nel dettaglio le fasi di preparazione e i problemi incontrati in ognuna di esse, con le relative soluzioni apportate. Il processo di preparazione si articola nelle seguenti fasi:

- Preparazione della soluzione (4 ml di PVP in etanolo al 10% ponderale, uniti a 4 ml di acido acetico e (TIP);
- Preparazione della membrana via *electrospinning*;
- Trattamento termico (in aria a 500°C per un'ora).

4.2.1.1 Preparazione della soluzione

La soluzione di partenza è costituita da 4 ml di una soluzione di polivinilpirrolidone al 10% ponderale in etanolo e da 4 ml di una soluzione di acido acetico glaciale (2 ml) e di isopropossido di titanio (2 ml). Il polivinilpirrolidone rappresenta la parte polimerica, necessaria per poter produrre nanofibre. L'etanolo è il solvente utilizzato per disciogliere il polimero. Tra l'acido acetico e il precursore si innescano delle reazioni che portano alla formazione di biossido di titanio. Quando si verifica questo la soluzione, che inizialmente è trasparente, diventa opaca: in questa fase si formano i cristalli di biossido di titanio. Questa conversione si realizza nell'arco di una giornata circa. La soluzione tuttavia va elettrofilata prima che si formino i cristalli, altrimenti vengono inglobati nelle fibre; questo comprometterebbe l'ottenimento di fibre lisce. A scopo puramente illustrativo, viene riportata l'immagine al SEM di una membrana ottenuta dalla filatura di una soluzione in cui i cristalli di biossido di titanio si erano già formati (Figura 4.10).

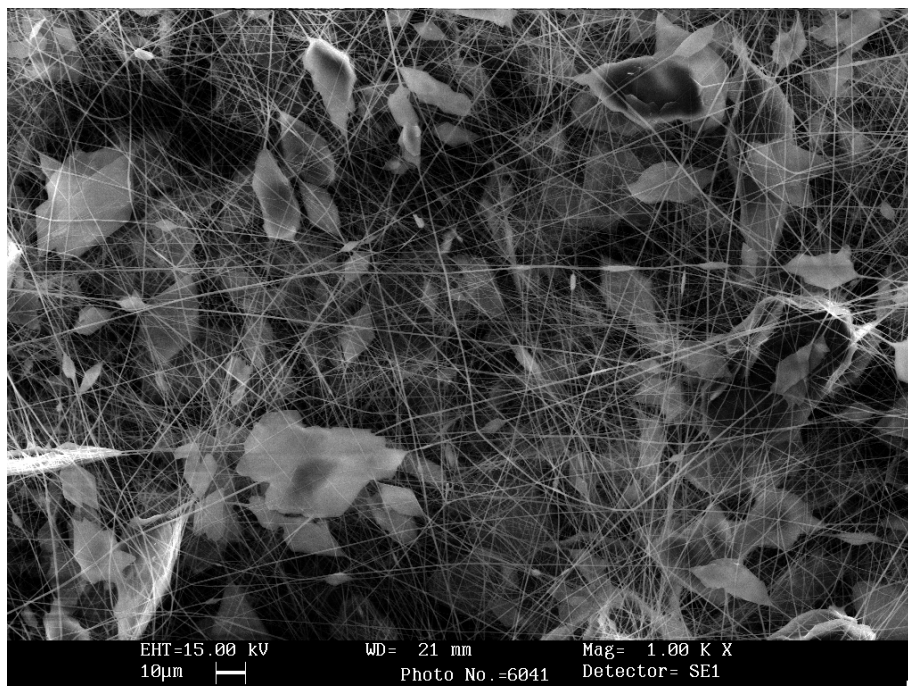


Figura 4.10 Membrana prodotta dopo la formazione dei cristalli di biossido di titanio.

Per evitare di avere cristalli all'interno delle membrane è quindi necessario che la soluzione venga filata poco tempo dopo la sua preparazione, in modo da non dare ai cristalli il tempo di formarsi. Si procede nel seguente modo: dapprima si prepara la soluzione polimero – solvente (PVP – etanolo) e solo quando il polimero è completamente sciolto si aggiunge la soluzione con il precursore (TIP – acido acetico glaciale). A questo punto la soluzione complessiva viene agitata (*magnetic stirring*) per un'ora e elettrofilata immediatamente.

4.2.1.2 Produzione della membrana

In Tabella 4.3 sono riportate le condizioni di *electrospinning*.

Tabella 4.3 Riassunto delle condizioni operative di *electrospinning* della membrana in titanio.

Portata [ml / h]	Voltaggio [kV]	Distanza collettore [cm]	Quantità depositata [ml]
2.5	12.5	12	2

Dal momento che la membrana deve essere trattata termicamente e quest'operazione comporta un assottigliamento e una riduzione della stessa, determinanti diventano la scelta del collettore (che verrà poi direttamente messo in muffola) e la quantità di

soluzione depositata. La scelta del collettore adatto viene trattata nel paragrafo successivo.

4.2.1.3 Trattamento termico

Il trattamento termico si realizza in aria a 500°C per un'ora. La temperatura viene scelta in base ai dati di letteratura (Alves A.K. et al., 2009) e in base alle considerazioni fatte nel Capitolo circa il biossido di titanio e le sue transizioni di fase. E' sopra i 500°C che si ha infatti la transizione di fase da anatasio (fotocataliticamente attiva) e rutilo (non attiva dal punto di vista fotocatalitico). La prima membrana prodotta è stata depositata su una piastra in acciaio ricoperta da un foglio di alluminio; successivamente il foglio di alluminio è stato messo per un'ora in muffola, già preriscaldato a 500°C. Tuttavia a causa dell'elevata temperatura e dello shock termico, il risultato ottenuto non è stato affatto soddisfacente: il foglio di alluminio si è accartocciato e la membrana rimanente non era in alcun modo utilizzabile. Per evitare lo shock termico si è deciso di mettere le membrane nella muffola ancora spenta (a temperatura ambiente), successivamente portarla alla temperatura desiderata e mantenerla per un'ora. Si è cercato inoltre di trovare un supporto che non subisse deformazioni a tali temperature, e che fosse in grado di dare una maggiore coesione alla membrana stessa. Dopo il foglio di alluminio, l'idea è stata quella di depositare su delle retine metalliche: in esse, semi rigide, non si è verificata alcuna deformazione; le retine si sono dimostrate inoltre migliori dal punto di vista pratico per gli spostamenti dall'apparato dell'*electrospinning* alla muffola. Sono state testate due tipologie di retine differenti, una a maglia larga e una maglia stretta. Bisogna dire però che il vantaggio dell'assenza di deformazione però è annullato dal fatto che le retine non sono state in grado di dare coesione alla membrana; dopo il trattamento termico infatti le membrane risultavano inutilizzabili. Questo si è verificato nel caso di entrambe le retine. L'ultima soluzione adottata, che si è dimostrata la migliore, è quella di usare una retina ricoperta con un foglio di alluminio. Dopo il trattamento termico non si verifica nessuna deformazione del supporto e la membrana resta ben coesa. Un ulteriore vantaggio è dato dal fatto che la membrana durante il trattamento termico si stacca da sola dal supporto, cosa importante dal momento che poi la si deve trasferire al reattore, senza quindi dover introdurre degli accorgimenti per agevolare il distacco. Questo si verifica dal momento che la parte organica funge da collante tra la membrana e il supporto; l'adesione al supporto viene quindi meno nel momento in cui la parte organica stessa viene degradata. La soluzione che vede l'utilizzo di una retina con l'alluminio steso sopra risulta quindi essere la migliore e viene quindi utilizzata per la successiva produzione delle membrane di questo tipo. Bisogna dire a questo punto che la membrana ceramica che si ottiene è leggera e molto fragile; si cerca di sopperire a questo depositando una quantità maggiore di soluzione. Inizialmente si deposita sulla retina con alluminio una quantità pari a 0,6 ml;

portando questo valore a 2 ml si ottiene uno strato più spesso di nano fibre, e pertanto anche la membrana post trattamento termico risulta più consistente.

Riassumendo, le condizioni di *electrospinning* e di trattamento termico sono le seguenti:

- *Electrospinning*:
 - ✓ Portata: 2.5 ml / h;
 - ✓ Voltaggio: 12.5 kV;
 - ✓ Distanza: 12 cm;
 - ✓ Tipo di collettore: retina a maglia stretta con foglio di alluminio;
 - ✓ Quantità depositata: 2 ml.
- Trattamento termico:
 - ✓ Ambiente: aria;
 - ✓ Temperatura iniziale: temperatura ambiente (25°C circa);
 - ✓ Rampa: 10°C / min;
 - ✓ Temperatura finale: 500°C;
 - ✓ Isoterma: 1 ora.

4.2.2 Caratterizzazione

Nuovamente, le membrane dopo essere state preparate devono essere opportunamente caratterizzate. Le analisi utilizzate per questa tipologia di membrana sono ancora una volta la microscopia elettronica a scansione, l'analisi termo gravimetrica e, diversamente rispetto a prima, la diffrazione ai raggi X (*XRD*). Nei seguenti paragrafi vengono illustrati i risultati ottenuti dalle analisi appena citate.

4.2.2.1 Microscopia elettronica a scansione (SEM)

Le membrane vengono prima di tutto caratterizzate al SEM. Si è visto già (Figura 4.10) che la prima membrana realizzata conteneva i cristalli di titanio, dal momento che la soluzione era stata filata quando le reazioni di esterificazione tra acido acetico e isopropossido di titanio si erano già innescate. Sulla base delle considerazioni fatte in precedenza, si apportano le modifiche già descritte alle diverse fasi di preparazione.

In Figura 4.11 è riportata l'immagine di una membrana ottenuta secondo il procedimento già descritto, prima del trattamento termico. In Figura 4.12 e in Figura 4.13 sono riportate le immagini di una membrana ceramica in titanio, ottenuta con le condizioni definitive riportate nel paragrafo precedente, dopo essere stata trattata termicamente. Si osserva che i diametri, dopo il trattamento termico, diventano più piccoli e le fibre sono più sottili.

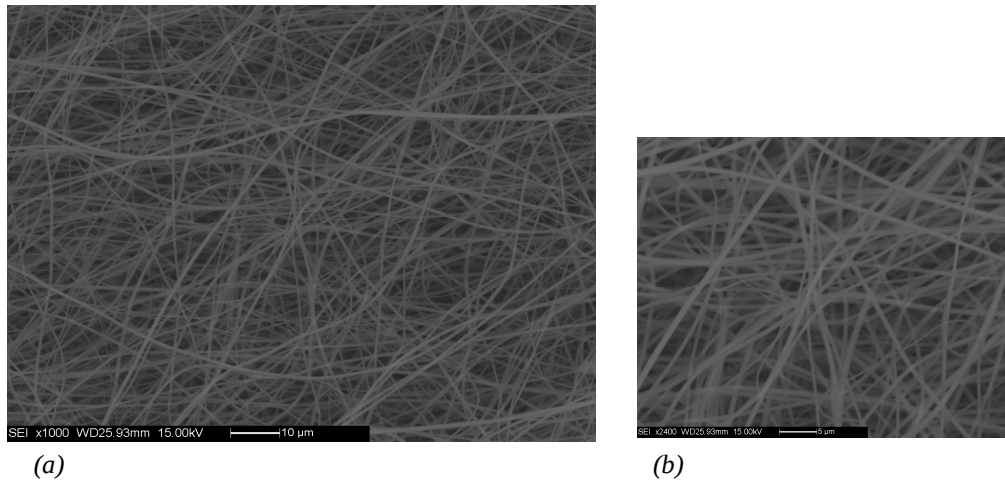


Figura 4.11 Immagine al SEM di una membrana di nanofibre di titanio, prima del trattamento termico. Detector: elettroni secondari. Ingrandimento: (a) 1000x; (b) 2400x.

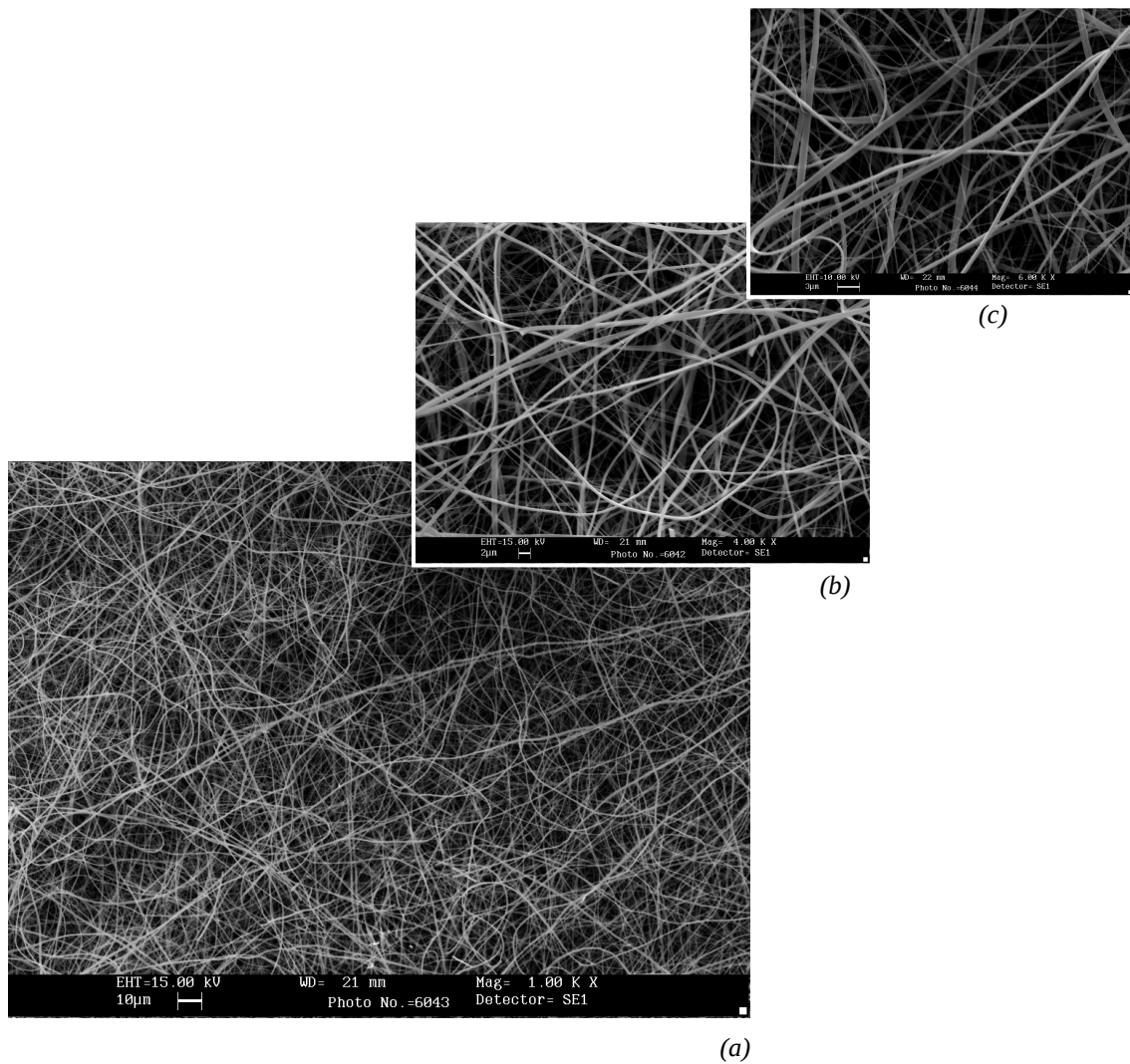


Figura 4.12 Immagine al SEM di una membrana di nanofibre di titanio. Detector: elettroni secondari. Ingrandimento: (a) 1000x; (b) 4000x; (c) 6000x.

Le immagini permettono di verificare e dimostrare che le membrane che si ottengono dopo il trattamento termico sono costituite da nanofibre. Le fibre in biossido di titanio sono molto sottili e hanno quindi diametri molto piccoli: questo in virtù del fatto che perdendo la parte organica le singole fibre si rimpiccioliscono di diametro. Si riporta di seguito la foto della stessa membrana, scattata però utilizzando gli elettroni di *back scattering*. Su di essa si possono fare le stesse considerazioni. Si osservi l'omogeneità del colore delle fibre, testimonianza del fatto che esse sono costituite interamente da biossido di titanio^[2].

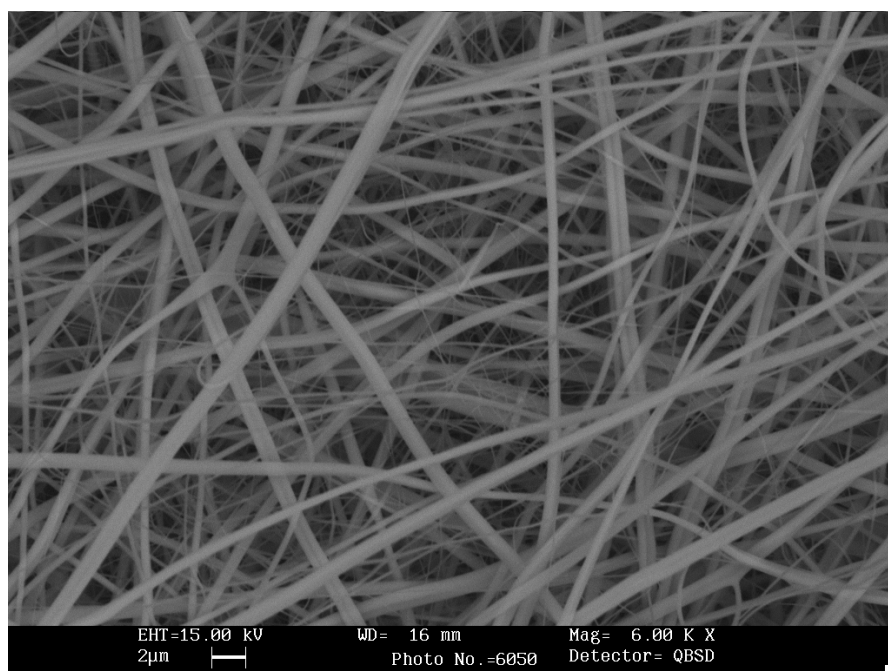


Figura 4.13 Immagine al SEM di una membrana ceramica, fatta interamente di biossido di titanio. Detector: elettroni di back scattering; ingrandimento:6000x.

4.2.2.2 Analisi termogravimetrica

L'analisi termogravimetrica viene fatta sia sulla membrana prima del trattamento termico sia sulla membrana dopo il trattamento termico. Di seguito sono riportati i grafici ottenuti (Figura 4.14 e Figura 4.15 relative rispettivamente alla membrana prima e dopo il trattamento). In entrambe le immagini è riportato l'andamento del peso rispetto alla temperatura. Dal momento che i campioni sono costituiti da una parte organica e una parte ceramica, ci si aspetta che la parte organica venga degradata con conseguente diminuzione di peso del campione e la parte ceramica rimanga. Incrementando la

^[2] Gli elettroni di *back scattering* consentono infatti (Capitolo 3) di visualizzare una scala di grigi, in cui il colore è funzione del peso atomico del materiale. In questo caso l'uniformità del colore permette di dire che le fibre sono costituite da un unico composto, nel caso specifico il biossido di titanio.

temperatura si arriva a un punto in cui il peso crolla: questo è il momento in cui la parte organica viene bruciata. La percentuale di peso che resta quando si raggiunge il *plateau* (non ci sono più variazioni) è detta residuo e indica, nel caso specifico, il contenuto di biossido di titanio. L'analisi pre - trattamento viene fatta per valutare il contenuto di titanio all'interno della membrana, quella post trattamento per verificare che la membrana sia composta da solo biossido di titanio. Infatti sottoponendo alla TGA la membrana ceramica non si dovrebbero vedere variazioni di peso dal momento che la parte organica è stata eliminata" e il biossido di titanio non si degrada nelle condizioni applicate.

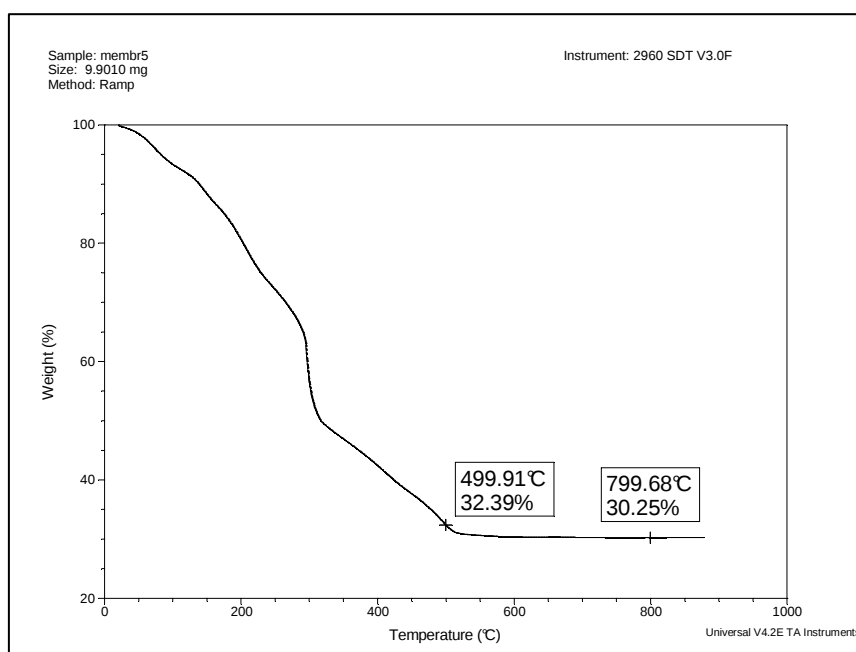


Figura 4.14 Analisi termogravimetrica della membrana in PVP e isopropossido, prima del trattamento termico.

Il profilo di temperatura scelto per effettuare l'analisi è un profilo a rampa con incremento pari a 20°C / min., con temperatura iniziale di circa 30°C, temperatura finale di 900°C. La membrana, prima del trattamento termico, contiene al suo interno circa il 30% ponderale di titanio. Questo è infatti il valore del residuo a 800°C (Figura 4.13), che coincide con il quantitativo di titanio dal momento che la parte organica è stata rimossa. Dato che la temperatura cui si lavora durante il trattamento termico è quella di 500°C, è interessante andare a vedere se già a questa temperatura la parte organica è stata degradata e valutare quindi il valore del residuo. Questi dati vengono ricavati grazie al software della strumentazione. Si osserva (Figura 4.13) che a 500°C c'è ancora il 2% circa di polimero (a 500°C il residuo vale 32.39% e a 800°C il residuo vale 30.25%). Il profilo di temperatura scelto per calcinare le membrane prevede ad ogni modo un'isoterma a 500°C della durata di un'ora. Si ipotizza che questo residuo di parte organica venga comunque

rimosso. Questa resta un'ipotesi dal momento che dal grafico di Figura 4.14 si registra un calo del peso di circa 2%. Potrebbe essere che vi sia rimasta una minima frazione di parte polimerica o che l'analisi sia affetta da leggeri errori causati per esempio dalla presenza di residui organici sul portacampione. La presenza tuttavia di una frazione così bassa di parte organica può essere accettabile, e consente comunque di dire che le membrane ottenute sono interamente ceramiche.

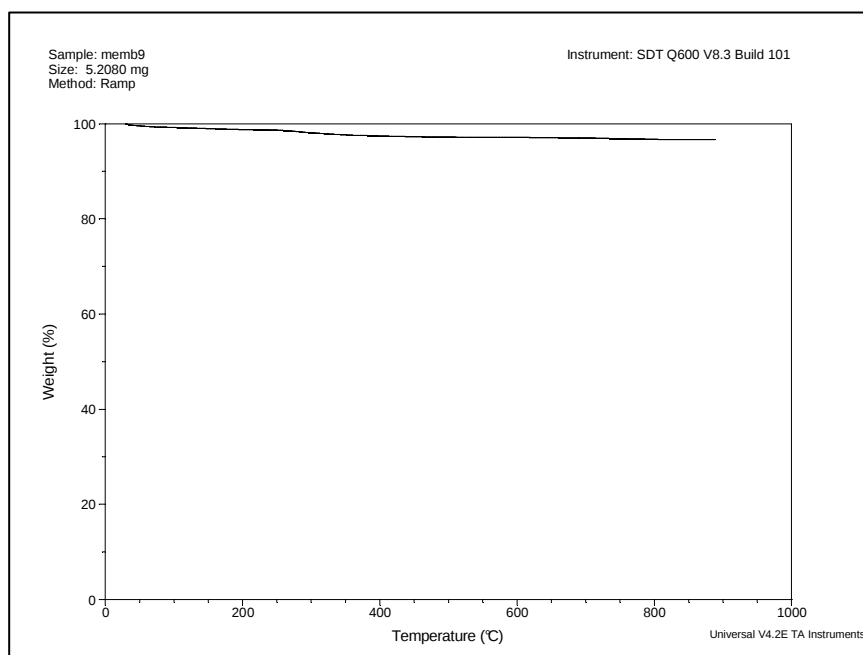


Figura 4.15 Analisi termogravimetrica della membrana ottenuta a partire da PVP e precursore (TIP), dopo calcinazione.

4.2.2.3 Diffrazione ai raggi X

La membrana viene analizzata successivamente con la tecnica della diffrazione ai raggi X (la tecnica e gli strumenti impiegati sono descritti al Capitolo 3). Si ricordi comunque che questa tecnica permette di identificare le fasi cristalline dei materiali; in particolare consente di determinare in corrispondenza di quali angoli si ha la diffrazione del raggio incidente; questi angoli sono specifici non solo per ogni sostanza, ma anche per la singola fase. Il biossido di titanio (vedi Capitolo 2) ha tre fasi. La fase fotocataliticamente attiva, la sola che per questo motivo riveste un certo interesse ai fini di questo lavoro, è l'anatasio. Una volta garantito che la membrana sia formata da biossido di titanio è necessario determinare di che fase si tratti, e la diffrazione ai raggi X permette appunto questo. In Figura 4.15 si riporta l'andamento dell'intensità della radiazione rispetto al termine 2θ , angolo di diffrazione. I picchi si hanno in corrispondenza dei valori: 25,30°, 37,95°, 48,05° e 55°. Dal confronto tra questi valori e quelli reperibili in letteratura (Tabella 4.4) risulta evidente che la membrana è costituita da anatasio.

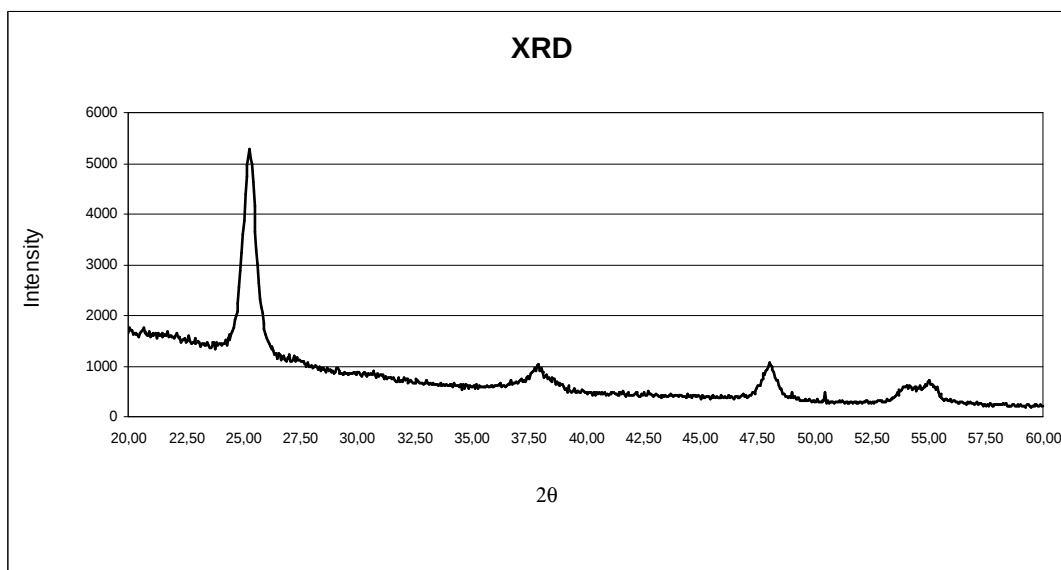


Figura 4.16 Analisi XRD: andamento dell'intensità del raggio diffratto rispetto al valore 2θ .

Di seguito in Tabella 4.4 sono riportati i dati sperimentali relativi all'anatase (American Mineralogist Crystal Structure Database: <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>).

Tabella 4.4 Dati sperimentali relativi alla fase anatasio del biossido di titanio. Sono sottolineati i valori degli angoli in corrispondenza dei quali si hanno i picchi di intensità del raggio diffratto.

2θ [degree]	Intensità
<u>25.29</u>	<u>100.00</u>
36.91	6.22
37.73	9.93
38.54	7.15
<u>48.02</u>	<u>27.27</u>
<u>53.81</u>	<u>17.33</u>
<u>55.04</u>	<u>16.96</u>
62.07	2.96
<u>62.63</u>	<u>12.98</u>
68.66	5.77
70.26	6.22
74.97	9.52
76.00	2.57
82.61	4.74
83.12	1.88

Capitolo 5

Degradazione fotocatalitica del metanolo

Le membrane prodotte con la tecnica dell'*electrospinning* (per la preparazione e la caratterizzazione si rimanda al Capitolo 4) sono state successivamente testate al fine di valutarne l'efficienza fotocatalitica. In questo capitolo viene trattata la parte sperimentale di degradazione fotocatalitica di composti organici volatili. A seguito di una preliminare descrizione dell'impianto e dei metodi impiegati per condurre i test, vengono riportati i risultati ottenuti con opportune considerazioni al riguardo.

5.1 Introduzione ai test di attività fotocatalitica

Le membrane precedentemente descritte sono state prodotte per essere utilizzate nell'ambito della fotocatalisi e, in particolare, per la degradazione di composti organici volatili. E' necessario quindi verificare e valutare le proprietà fotocatalitiche delle stesse. I test sulle membrane sono stati condotti in riferimento alla degradazione fotocatalitica di metanolo. Il processo di abbattimento dell'inquinante è stato condotto dapprima in discontinuo e successivamente in continuo. Il caso discontinuo, già realizzato nel precedente lavoro di tesi (Bosco, 2009), è stato ripetuto per verificarne il funzionamento con le nuove membrane e con il nuovo inquinante, a parità di layout di sistema. Inoltre si è rivelato utile come punto di partenza per la messa a punto del sistema in flusso, più complesso, ma decisamente più rappresentativo della situazione reale, e per questo più interessante in vista di future applicazioni.

5.1.1 Schema di impianto

In Figura 5.1 si riporta lo schema dell'impianto utilizzato per le prove di abbattimento. Come si vede dall'immagine, lo schema prevede una linea di aria, il cui flusso è regolato da un flussimetro. Il flusso d'aria lambisce un recipiente in cui è contenuto il metanolo; in questo modo, l'aria viene 'inquinata' e si arricchisce di una determinata frazione vapore di inquinante (si rimanda ai paragrafi successivi per il calcolo di questa frazione). L'aria inquinata di metanolo viene quindi fatta entrare nel rettore, a monte del quale viene posto un recipiente che funge da equalizzatore. Questo permette di 'ammortizzare' eventuali

fluttuazioni del flusso e quindi di concentrazione di inquinante in ingresso al reattore, garantendo in questo modo la costanza dell'alimentazione sia in termini di portata sia in termini di composizione.

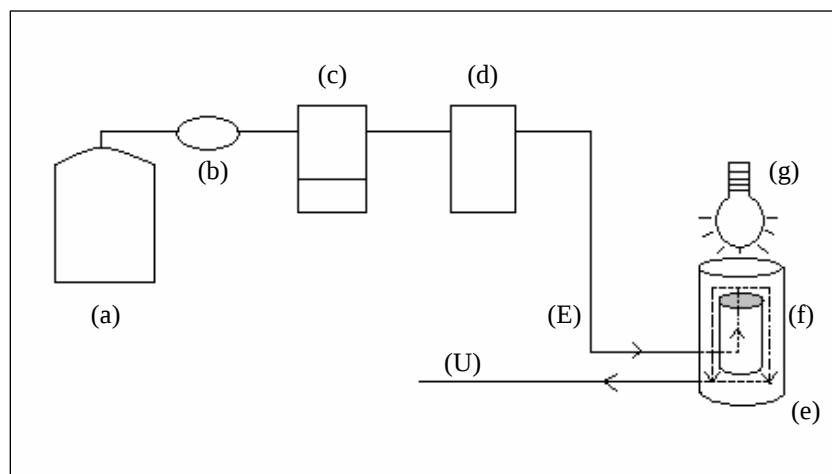


Figura 5.1 Schema di impianto. (a) aria tecnica di bombola; (b) regolatore di portata; (c) serbatoio VOC; (d) equalizzatore; (e) reattore; (f) membrana fotocatalitica; (g) lampada UV; (E) prelievo in entrata; (U) prelievo in uscita e analisi GC/MS.

Il reattore fotocatalitico è costituito da due cilindri coassiali; l'entrata si trova alla base del cilindro interno, sulla cui sommità è posizionata la membrana. Il gas pertanto entra alla base del cilindro interno, passa attraverso la membrana, fluisce nell'intercapedine tra i due cilindri e esce dal reattore andando al sistema di abbattimento dei gas; l'uscita si trova alla base del cilindro più esterno. Le linee di entrata e di uscita del reattore dispongono ognuna di un punto per i prelievi. A intervalli di tempo regolari vengono effettuati i prelievi del gas in entrata e/o in uscita (a seconda delle condizioni di esercizio, come si vedrà in seguito); i gas prelevati vengono poi analizzati con la tecnica GC/MS (gascromatografia – spettrometria di massa). La membrana foto catalitica viene attivata mediante irraggiamento UV; sopra al reattore viene posta quindi una lampada che, nel caso specifico, ha potenza pari a 9 W e lunghezza d'onda pari a 290 nm (emissione negli UV – B).

5.1.2 Catalisi eterogenea nel sistema in discontinuo

Nel caso discontinuo, il sistema viene inizialmente condizionato fino a raggiungere lo stato stazionario (1-2 ore), in cui ingresso e uscita sono statisticamente uguali in termini di concentrazione. Una volta raggiunta questa condizione, vengono chiusi i rubinetti in entrata e in uscita al reattore, vengono spenti i flussi e si accende la lampada, dando inizio alla reazione. Viene innanzitutto fatto un prelievo iniziale, appena chiusi i flussi e prima di accendere la lampada. Accesa la lampada vengono quindi effettuati prelievi a intervalli

di tempo regolari di 15 minuti, allo scopo di vedere la variazione nel tempo della concentrazione di inquinante e di prodotti di reazione; in questo modo è possibile tracciare i profili di concentrazione e l'andamento della reazione nel tempo. Il sistema viene monitorato per 2 ore.

Elaborazione dei dati sperimentali

Si riporta ora la procedura, comprensiva di tutti i passaggi, impiegata per i calcoli, e con la quale sono stati ricavati i risultati riportati nei paragrafi che seguiranno. La procedura è la stessa sia per la membrana doppio strato, sia per la membrana ceramica; per metanolo e anidride carbonica i passaggi sono gli stessi, fatta eccezione per il calcolo della composizione iniziale. I punti seguiti sono pertanto validi sia per metanolo che per anidride carbonica; per il primo punto viene fatta n'opportuna distinzione.

Procedura:

1. Composizioni iniziali.

E' necessario innanzitutto conoscere le moli di etanolo e di anidride carbonica presenti all'istante iniziale t_0 ; per istante iniziale si intende il momento successivo alla chiusura dei flussi e precedente all'accensione della lampada (primo prelievo).

- Metanolo. La frazione molare iniziale di metanolo ($y_{MetOH,0}$) viene calcolata a partire dalla frazione molare in fase vapore di metanolo all'equilibrio (alla temperatura di $0^\circ C$), secondo la seguente (5.1):

$$y_{MetOH,0} = y_{eq,0^\circ C} \frac{A_{MetOH,0}}{A_{eq,0^\circ C}} \quad (5.1)$$

Dove: $y_{MetOH,0}$ è la frazione molare iniziale, cioè la frazione molare al tempo zero $t = t_0$, quando vengono spenti i flussi (prima di accendere la lampada); $y_{eq,0^\circ C}$ è la frazione molare di metanolo presente in fase vapore all'equilibrio a $0^\circ C$; $A_{MetOH,0}$ è l'area del picco del metanolo al tempo $t = t_0$ (calcolata dall'integrazione del picco ottenuto dall'analisi GC/MS); $A_{eq,0^\circ C}$ è l'area del picco di metanolo, ricavata dall'integrazione del picco di metanolo, dopo l'analisi GC/MS di un campione della fase vapore presente all'equilibrio a $0^\circ C$. La $y_{MetOH,0}$ viene calcolata dall'equazione di Raoult-Dalton di equilibrio liquido vapore (5.2):

$$y_i P = \gamma_i x_i P_i^{sat}(T) \quad (5.2)$$

Dove: y_i è la frazione del composto i (nel caso specifico il metanolo) in fase vapore, P è la pressione del sistema (in questo caso pressione atmosferica), γ_i è il coefficiente di attività del composto i , x_i è la frazione di i in fase liquida e P_i^{sat} è la pressione di saturazione alla temperatura fissata (in questo caso $0^\circ C$). Per il calcolo della pressione di saturazione sono stati usati i parametri riportati nella libreria del programma di simulazione ProII. Dato che

il metanolo in fase liquida è puro, si assumono x_i e γ_i sono pari a 1, pertanto si ha che (5.3):

$$y_{MetOH,0^\circ C} = \frac{P_{MetOH}^{sat}(T)}{P} \quad (5.3)$$

La composizione iniziale di metanolo viene quindi calcolata secondo la (5.1). Dalla frazione molare iniziale si risale facilmente alle moli iniziali $n_{MetOH,0}$: è sufficiente moltiplicare infatti $y_{MetOH,0}$ per il numero di moli totali n_{TOT} , calcolato dalla legge dei gas perfetti (5.4):

$$n_{TOT} = \frac{PV}{RT} \quad (5.4)$$

Dove V è il volume del reattore espresso in m^3 , R la costante universale dei gas ($R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T la temperatura espressa in K.

- Anidride carbonica. L'anidride carbonica iniziale (al tempo t_0) viene calcolata dalla seguente (5.5):

$$y_{CO2,0} = y_{CO2,amb} \frac{A_{CO2,0}}{A_{CO2,amb}} \quad (5.5)$$

Dove $y_{CO2,0}$ è la frazione molare di anidride carbonica al tempo t_0 , $y_{CO2,amb}$ è la frazione molare di anidride carbonica presente nell'ambiente, $A_{CO2,0}$ è l'area del picco del frammento 44 (tipico dell'anidride carbonica) risultante dall'analisi GC/MS del prelievo effettuato al tempo t_0 , $A_{CO2,amb}$ è l'area del picco frammento 44 ricavata dal cromatogramma ottenuto dall'analisi GC/MS di un campione di aria dell'atmosfera. Il valore di $y_{CO2,amb}$ è facilmente reperibile (<http://co2now.org/>). Il numero di moli iniziali di anidride carbonica è dato dal prodotto di $y_{CO2,0}$ e n_{TOT} , quest'ultimo dato ottenuto dalla (5.4).

I punti successivi sono uguali per il metanolo e l'anidride carbonica, pertanto non si farà alcuna distinzione nella descrizione della procedura. L'unica differenza sta nel fatto che quelli che per il metanolo sono abbattimento percentuale e moli scomparse, per l'anidride carbonica sono aumento percentuale e moli prodotte. Inoltre, per il metanolo le aree vengono calcolate sul picco totale di metanolo, per la CO_2 si calcola l'area del picco del frammento 44, estratto dal picco dell'aria.

2. Determinazione dell'abbattimento/aumento delle specie coinvolte.

Come già detto in precedenza, una volta accesa la luce vengono effettuati prelievi ogni 15 minuti, per un tempo totale di due ore. Per ogni prelievo viene effettuata l'analisi GC/MS e vengono calcolate le aree del picco del metanolo e del frammento 44 relativo all'anidride carbonica. La variazione percentuale viene calcolata per ogni istante t_i (con i

= 15, 30, ..., 120 min, cioè a intervalli regolari di 15 minuti per un tempo complessivo di due ore), in riferimento all'istante iniziale t_0 , sulla base delle aree dei picchi (5.6):

$$\Delta_{i-0} = \frac{|A_i - A_0|}{A_0} \quad (5.6)$$

Dove Δ_{i-0} indica la variazione (abbattimento nel caso del metanolo, aumento nel caso della CO_2) al tempo t_i rispetto all'istante iniziale; A_i è l'area del picco all'istante t_i e A_0 è l'area del picco all'istante iniziale t_0 .

3. Determinazione delle moli istantanee.

Le moli di metanolo istantanee, ovvero pretesi all'istante t_i , vengono calcolate come (5.7):

$$(n_i = n_0 - |\Delta_{i-0}| n_0)_{\text{MetOH}} \quad (5.7)$$

Per l'anidride carbonica vale invece (5.8):

$$(n_i = n_0 + |\Delta_{i-0}| n_0)_{\text{CO}_2} \quad (5.8)$$

Dove n_i sono le moli (di metanolo o di anidride carbonica, a seconda) presenti all'istante t_i .

4. Determinazione delle moli scomparse (metanolo) e prodotte (CO_2) per ogni istante.

Calcolate le moli istantanee n_i (sia per il metanolo che per l'anidride carbonica), è possibile calcolare le moli scomparse di metanolo ($n_{\text{scomparse},i}$) e le moli prodotte di CO_2 ($n_{\text{prodotte},i}$) a partire dall'istante iniziale t_0 , fino all'istante t_i (5.9 per il metanolo, 5.10 per l'anidride carbonica). Questo calcolo viene effettuato per ogni t_i .

$$n_{\text{scomparse},i} = |n_i - n_0| \quad (5.9)$$

$$n_{\text{prodotte},i} = n_i - n_0 \quad (5.10)$$

5. Determinazione di sottoprodotti e adsorbimento.

E' interessante infine valutare la differenza tra le moli scomparse di metanolo e le moli prodotte di CO_2 per ogni istante t_i (Equazione 5.11). Infatti, dato che il meccanismo di reazione prevede la formazione di una mole di anidride carbonica per ogni mole di metanolo che reagisce, questa differenza (chiamata Δ_i) non è altro che la somma del numero di moli di metanolo coinvolte nel fenomeno fisico di adsorbimento e del numero di moli di metanolo che vanno a formare sottoprodotti, invece che degradarsi completamente a CO_2 e H_2O .

$$\Delta_i = (n_{MetOH, scomparse} - n_{CO2, prodotte})|_i \quad (5.11)$$

Dal confronto con questo valore e i cromatogrammi ottenuti (che permettono di verificare la presenza o meno di sottoprodotti di reazione), è possibile trarre delle deduzioni circa l'adsorbimento. Tuttavia, per valutare effettivamente le moli di metanolo adsorbite e quantificare quindi l'entità dell'adsorbimento fisico, è necessario effettuare prove mirate e con strumenti specifici, in grado di misurare appunto l'adsorbimento di gas sulle membrane.

6. Normalizzazione dei risultati per grammo di catalizzatore.

Allo scopo di rendere confrontabili i risultati ottenuti per i diversi casi e le diverse membrane, i dati ottenuti vengono ripartiti su di una base comune, ovvero sui grammi di catalizzatore presenti nelle membrane utilizzate per le prove. Il calcolo dei grammi di catalizzatore è differente per le due tipologie di membrane; per le membrane doppie strato consiste nel moltiplicare il peso totale della membrana per la frazione ponderale di catalizzatore presente (determinata dall'analisi termogravimetrica). Nel caso della membrana ceramica, i grammi di catalizzatore altro non sono che i grammi complessivi della membrana stessa; è pertanto sufficiente pesarla. La normalizzazione consiste nel rapporto tra le moli scomparse di metanolo e i grammi di catalizzatore (5.12) e le moli prodotte di anidride carbonica e i grammi di catalizzatore (5.13). Dalla differenza tra i valori normalizzati così ottenuti, si può calcolare nuovamente la differenza tra moli scomparse e moli prodotte, anch'essa normalizzata sui grammi di catalizzatore (5.14).

$$(\underline{n}_{scomparse, MetOH} = \frac{n_{scomparse, MetOH}}{g_{cat}})_i \quad (5.12)$$

$$(\underline{n}_{prodotte, CO2} = \frac{n_{prodotte, CO2}}{g_{cat}})_i \quad (5.13)$$

$$\underline{\Delta}_i = (\underline{n}_{scomparse, MetOH} - \underline{n}_{prodotte, CO2})_i \quad (5.14)$$

Dove $\underline{n}_{scomparse, MetOH}$, $\underline{n}_{prodotte, CO2}$ e $\underline{\Delta}_i$ sono rispettivamente i valori normalizzati di $n_{scomparse, MetOH}$, $n_{prodotte, CO2}$ e Δ_i . Ancora una volta, i calcoli vengono effettuati per ogni t_i .

5.1.3 Catalisi eterogenea nel sistema in continuo

Anche nel caso continuo il sistema viene condizionato fino a raggiungere lo stato per cui ingresso e uscita siano statisticamente uguali. Si lavora con flussi molto bassi, sia perché più rappresentativi della situazione reale (in cui il flusso è dato semplicemente dai moti convettivi dell'aria indoor), sia perché in questo modo il tempo di contatto tra gas e membrana (e quindi catalizzatore) è sufficiente perché la reazione avvenga. Causa i valori molto bassi di flusso, il condizionamento richiede tempi più lunghi. Una volta raggiunta

la condizione per cui ingresso e uscita sono statisticamente uguali viene accesa la lampada (dopo aver fatto un prelievo, che rappresenta il riferimento iniziale). I prelievi vengono fatti sia in ingresso che in uscita. Nel caso continuo la coordinata rispetto alla quale è interessante osservare il decorso della reazione è quella spaziale; ciononostante, anche in questo caso i prelievi vengono effettuati ogni 15 minuti per un totale di due ore, per valutare se l'attività del catalizzatore subisca delle variazioni nell'arco temporale fissato.

Elaborazione dei dati sperimentali

Viene ora descritta la procedura impiegata nel caso continuo per ottenere i risultati riportati nei prossimi paragrafi, così come è stato fatto per il caso discontinuo. Dal momento che si lavora in continuo, la coordinata lungo la quale si vuole osservare il decorrere della reazione è quella spaziale, piuttosto che quella temporale. I prelievi vengono quindi fatti sia in ingresso al reattore sia in uscita. Tuttavia, la reazione viene comunque monitorata per due ore (facendo prelievi ogni 15 minuti), allo scopo di rilevare eventuali variazioni nell'attività fotocatalitica delle membrane. Trattandosi di un sistema in flusso, non si parlerà più di moli ma di portate molari (mol/s).

1. Composizioni iniziali.

Le frazioni molari di metanolo ($y_{\text{MetOH},E}$) e anidride carbonica ($y_{\text{CO}_2,E}$) della portata in ingresso vengono calcolate in maniera analoga al caso discontinuo. Calcolata quindi la frazione molare in fase vapore di metanolo all'equilibrio a 0°C e la frazione di CO₂ nell'ambiente, si possono calcolare rispettivamente le frazioni molari di metanolo e di anidride carbonica presenti nella corrente entrante (5.15, 5.16):

$$y_{\text{MetOH},E} = y_{eq,0^\circ\text{C}} \frac{A_{\text{MetOH},E}}{A_{eq,0^\circ\text{C}}} \quad (5.15)$$

$$y_{\text{CO}_2,E} = y_{\text{CO}_2,amb} \frac{A_{\text{CO}_2,E}}{A_{\text{CO}_2,amb}} \quad (5.16)$$

Dove $A_{\text{MetOH},E}$ e $A_{\text{CO}_2,E}$ sono rispettivamente l'area del picco del metanolo e l'area del picco del frammento 44 dei cromatogrammi ottenuti da analisi GC/MS. A differenza del caso discontinuo (dove venivano calcolate le moli iniziali di metanolo e di anidride carbonica), nel caso continuo vengono calcolate le portate entranti di metanolo e di CO₂, date dal prodotto delle rispettive frazioni molari in ingresso e la portata molare totale entrante (5.17, valida sia per il metanolo che per l'anidride carbonica).

$$\dot{n}_E = y_E \dot{n}_{TOT} \quad (5.17)$$

Quest'ultimo viene calcolato dalla legge dei gas perfetti come (5.18):

$$\dot{n}_{TOT} = \frac{P\dot{V}}{RT} \quad (5.18)$$

Dove $\dot{V}$ è la portata volumetrica in entrata al reattore.

2. Determinazione dell'abbattimento/aumento delle specie coinvolte

Nel caso continuo l'abbattimento di metanolo e la produzione di CO₂, vengono valutati tra ingresso e uscita. Per fare questo si vanno a valutare le aree dei picchi di metanolo e anidride carbonica ottenuti dall'analisi GC/MS delle uscite del reattore. Con la seguente (5.19), si calcolano l'abbattimento (metanolo) e la produzione (anidride carbonica), indicati genericamente con $\Delta_{E/U}$, passando da ingresso a uscita:

$$(\Delta_{E/U} = \frac{|A_U - A_E|}{A_E})_i \quad (5.19)$$

Dove A_E e A_U sono rispettivamente le aree in ingresso e in uscita. Questo calcolo viene fatto per ogni istante t_i . E' bene precisare che questo valore è diverso per il metanolo e per l'anidride carbonica.

3. Determinazione delle portate molari in uscita.

A questo punto è possibile calcolare la portata molare in uscita di metanolo (5.20) e di anidride carbonica(5.21):

$$(\dot{n}_{MetOH,U} = \dot{n}_{MetOH,E} - |\Delta_{E/U}| \dot{n}_{MetOH,E})_i \quad (5.20)$$

$$(\dot{n}_{CO_2,U} = \dot{n}_{CO_2,E} + |\Delta_{E/U}| \dot{n}_{CO_2,E})_i \quad (5.21)$$

I calcoli vengono ripetuti per ogni prelievo.

4. Determinazione delle portate scomparse (metanolo) e prodotte (CO₂).

Dalla differenza tra portata entrante e portata uscente, si ottengono le portate reagita (metanolo) e prodotta (CO₂) (Equazioni 5.22 e 5.23).

$$(\dot{n}_{scomparsa} = |\dot{n}_U - \dot{n}_E|)_{MetOH,i} \quad (5.22)$$

$$(\dot{n}_{prodotta} = \dot{n}_U - \dot{n}_E)_{CO_2,i} \quad (5.23)$$

5. Calcolo di sottoprodotti e adsorbimento.

Anche in questo caso, come nel caso discontinuo, può essere utile valutare la differenza tra portata di metanolo reagita e portata di anidride carbonica prodotta (5.24). Infatti, dal momento che la stechiometria prevede la produzione di una mole di CO₂ per ogni mole di metanolo che reagisce, se questa differenza non è nulla è evidente che parte del metanolo va a formare sottoprodotti. Inoltre, una parte viene anche coinvolta nel fenomeno fisico dell'adsorbimento. Come già detto precedentemente, per quantificare l'adsorbimento sulle

membrane sono necessarie analisi mirate, che esulano dall'obiettivo del presente studio. Tuttavia, dal confronto tra i risultati ottenuti e i cromatogrammi, è possibile fare qualche considerazione al riguardo.

$$(\dot{\Delta} = \dot{n}_{scomparsa, MetOH} - \dot{n}_{prodotta, CO_2})_i \quad (5.24)$$

Il calcolo viene effettuato per ogni analisi.

6. Normalizzazione sui grammi di catalizzatore.

Allo scopo di rendere confrontabili i risultati ottenuti, la portata reagita di metanolo e la portata prodotta di CO₂, vengono normalizzate sulla base dei grammi di catalizzatore presenti nelle membrane impiegate nelle prove. Per la membrana doppio strato i grammi di catalizzatore vengono calcolati dal prodotto tra la frazione ponderale di biossido di titanio presente nella membrana (ottenuta da analisi termogravimetrica) e il peso totale della membrana. Nel caso della membrana ceramica i grammi di catalizzatore coincidono con il peso della membrana stessa. Di seguito sono riportate le formule necessarie per la normalizzazione (5.25, 5.26, 5.27).

$$(\dot{n}_{scomparsa, MetOH} = \frac{\dot{n}_{reagita, MetOH}}{g_{cat}})_i \quad (5.25)$$

$$(\dot{n}_{prodotta, CO_2} = \frac{\dot{n}_{prodotta, CO_2}}{g_{cat}})_i \quad (5.26)$$

$$(\dot{\Delta} = \dot{n}_{reagita, MetOH} - \dot{n}_{prodotta, CO_2})_i \quad (5.27)$$

Si ripete la normalizzazione per ogni istante t_i .

7. Riconduzione a caso *batch*.

Oltre al confronto tra le due tipologie di membrane, si vogliono confrontare anche i risultati ottenuti nel caso discontinuo con quelli ottenuti nel caso continuo. A questo scopo, è necessario cercare di ricondurre il continuo a un sistema *batch*. Questo è possibile, dal momento che il sistema è stato monitorato per due ore a intervalli di 15 minuti, come nel caso discontinuo. Quello che si fa è andare a valutare il numero di moli per grammo di catalizzatore ottenute nell'intervallo di tempo che va da t_0 a un dato t_i . Si usano i dati normalizzati. Dal momento che il metanolo è coinvolto nel fenomeno fisico dell'adsorbimento, questo calcolo viene applicato solamente all'anidride carbonica. Essa infatti, non essendo coinvolta nel fenomeno fisico ma solo in quello chimico, permette di isolare il fenomeno della fotocatalisi da tutti gli altri. Le moli di CO₂ per grammo di catalizzatore ottenute fino all'istante t_i sono date dalla seguente (5.28):

$$\underline{n}_{prodotta, CO_2}|_i = \underline{n}_{prodotta, CO_2}|_{i-1} + \dot{n}_i(t_i - t_{i-1}) \quad (5.28)$$

Si parte naturalmente da un valore nullo al tempo t_0 (all'istante iniziale non si ha reazione, la lampada viene accesa solo dopo che è stato fatto il prelievo al tempo zero).

I test vengono condotti per entrambe le tipologie di membrane; si hanno pertanto quattro casi distinti: caso discontinuo con membrana doppio strato (CP16 e PMMA), caso discontinuo con membrana ceramica in biossido di titanio puro, caso continuo con membrana doppio strato, caso continuo con membrana ceramica.

5.1.4 Analisi GC/MS

I prelievi vengono analizzati con la gascromatografia – spettrometria di massa. La colonna utilizzata è una colonna capillare a polarità intermedia SUPELCO MDN 35, (30m x 0.25mm, 0.25 μ m); la programmata di temperatura impostata al gascromatografo consiste in un'isoterma a 40°C di due minuti, una rampa fino a 200°C a 30°C/min e un'isoterma a 200°C della durata di un minuto (Figura 5.2). Si lavora con un rapporto di split pari uno a cento (una parete entra in colonna, cento escono). Questo consente di separare i componenti da analizzare e di ottenere quindi picchi ben separati tra di loro, oltreché stretti. Il sistema di iniezione consiste in una valvola loop, di volume pari a 2 ml. Questo garantisce che le iniezioni siano sempre uguali e permette di condurre analisi quantitative senza l'impiego di uno standard interno di riferimento.

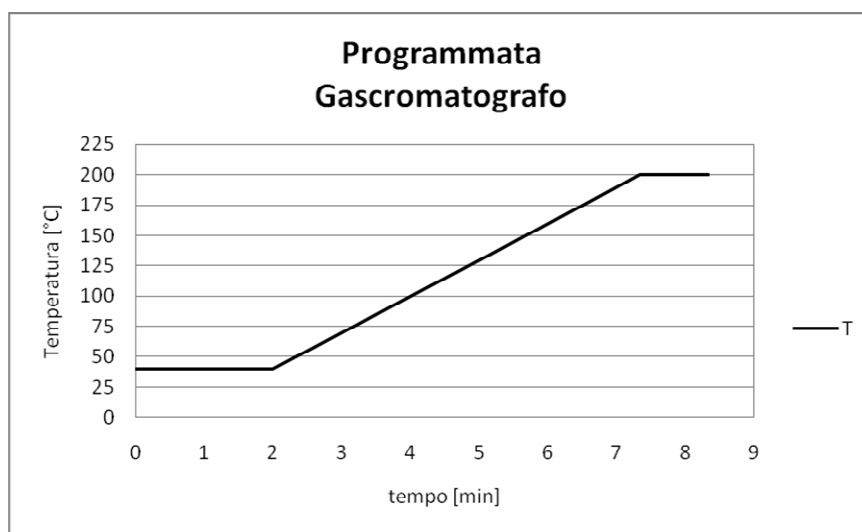


Figura 5.2 Programmata impiegata nell'analisi gascromatografica: profilo di temperatura nel tempo.

Dal momento che le concentrazioni sono basse, il segnale di risposta dello strumento è debole. Per amplificare il segnale di risposta (cosa necessaria per ridurre l'incertezza e gli errori), si sceglie di acquisire il segnale in uscita dallo spettrometro di massa, isolando i soli frammenti di interesse (analisi SIR di tre canali), ovvero i frammenti tipici del metanolo (inquinante, del quale va monitorato il calo), il 29 e il 31, e il frammento tipico

dell'anidride carbonica (prodotto di reazione, del quale si vuole monitorare la crescita), il frammento 44. Il frammento 29 è comune sia al metanolo che alla formaldeide e all'acido formico; pertanto, anche scegliendo di monitorare i soli frammenti 29, 31 e 44, è possibile rilevare l'eventuale presenza di sottoprodotti.

5.1.5 Test preliminari

Si vuole ora esporre e spiegare il modo di procedere. Prima di effettuare le prove di fotocatalisi vere e proprie, sono stati fatti diversi test preliminari. Questi test, di seguito illustrati, vengono condotti con lo scopo di verificare che la reazione di fotocatalisi (con conseguente degradazione di metanolo e produzione di anidride carbonica), sia il risultato solo ed esclusivamente della combinazione di membrana fotocatalitica e luce insieme, e non piuttosto di una sola delle due componenti prese singolarmente. I test effettuati preliminarmente sono diversi per il caso discontinuo e per il caso in flusso. In entrambi i casi vengono riprodotte le stesse operazioni che verranno poi eseguite nelle prove vere e proprie di fotocatalisi, a meno di un elemento che distingue il test dalla prova effettiva.

Per il caso discontinuo vengono fatti i seguenti test:

1. Test bianco senza membrana: questo test viene condotto senza la membrana fotocatalitica; dopo un condizionamento di una o due ore, vengono chiusi i rubinetti in ingresso e in uscita al reattore, vengono chiusi i flussi e si verifica che quantitativo di metanolo e di anidride carbonica rimangano costanti nell'arco di tempo scelto per monitorare la reazione (2 ore). Questa prova serve più che altro per vedere la variabilità della risposta del GC/MS.

2. Test luce senza membrana: anche questo test viene condotto senza la membrana fotocatalitica; dopo aver condizionato il sistema per una o due ore, vengono chiusi i rubinetti in ingresso e in uscita al reattore, vengono spenti i flussi e viene accesa la lampada. Si verifica quindi che la concentrazione di metanolo e quella di CO₂ non varino nel tempo fissato per monitorare la reazione (2 ore). Questo test ha lo scopo di verificare che la luce da sola non basti affinché la reazione di fotocatalisi avvenga.

3. Test bianco con membrana: questa prova viene condotta con la membrana fotocatalitica; anche questa volta viene effettuato un condizionamento di una o due ore, al termine del quale vengono chiusi i rubinetti in ingresso e in uscita e vengono spenti i flussi. La lampada rimane spenta. Con questa prova ci si vuole assicurare che il catalizzatore non basti da solo a permettere alla reazione di avvenire. Questo test permette di fare alcune considerazioni sull'adsorbimento fisico dell'inquinante sui siti catalitici.

Nel caso continuo vengono condotti i corrispettivi test:

1. Test bianco senza membrana: questa prova viene condotta in assenza di membrana. Il sistema viene condizionato (con gli stessi flussi impostati poi durante la prova vera e propria) per il tempo necessario, finché entrata e uscita sono statisticamente

uguali (questo tempo corrisponde per i flussi impiegati a circa 4 ore). A questo punto vengono effettuati prelievi in ingresso e in uscita per la il tempo di monitoraggio della reazione (2 ore). Questa prova viene fatta con lo scopo di valutare la variabilità della risposta del GC/MS e verificare la riproducibilità delle analisi.

2. Test luce senza membrana: anche questo test viene effettuato senza membrana fotocatalitica. Dopo una prima fase di condizionamento (della durata di 4 ore), viene accesa la lampada e si analizzano ingresso e uscita per due ore. In questo modo è possibile verificare che non ci sia reazione per effetto della sola radiazione luminosa.

3. Test bianco con membrana: a differenza dei due test precedenti, questo test viene condotto in presenza di membrana. Il sistema viene condizionato per circa 4 ore, al termine delle quali vengono analizzati ingresso e uscita per il tempo di monitoraggio della reazione (2 ore). Questa prova permette di verificare che la membrana da sola non sia in grado di far avvenire la reazione; i risultati ottenuti da questo test offrono inoltre spunti interessanti per quanto riguarda l'adsorbimento fisico dell'inquinante sui siti catalitici, fase importante nel fenomeno della catalisi eterogenea.

L'insieme dei risultati ottenuti da questi test preliminari permettono di dire che i risultati ottenuti nelle prove di fotocatalisi sono frutto della combinazione di membrana fotocatalitica e radiazione luminosa; i test preliminari infatti dimostrano come non vi sia reazione in presenza di una sola delle due componenti. E' evidente quindi come, ai fini del lavoro, sia molto importante condurre questi test prima di passare alle prove di reazione vere e proprie. Inoltre, i test effettuati con la membrana e senza luce forniscono informazioni molto importanti circa l'adsorbimento del reagente sui siti catalitici. L'adsorbimento fisico è la prima fase del processo di catalisi eterogenea e, in quanto tale, diventa assai utile capirne il meccanismo, e capire se e quanto esso possa essere determinante per il fenomeno chimico della reazione. Le prove condotte in questo lavoro, tuttavia, permettono solamente di farsi un'idea di come questo fenomeno sia effettivamente presente e di quanto inquinante venga trattenuto nelle membrane per effetto dell'adsorbimento stesso. Al riguardo, sarebbe interessante condurre prove mirate allo studio della porosità delle membrane e dell'adsorbimento sulle stesse.

5.2 Degradazione fotocatalitica del metanolo: Risultati

In questo paragrafo vengono riportati i risultati ottenuti dai test di degradazione fotocatalitica di metanolo. Le analisi quantitative vengono fatte sulle aree dei picchi. Verranno innanzitutto presentati i risultati relativi al caso discontinuo, sia per le membrane doppio strato, sia per le membrane ceramiche. Si passerà poi ad analizzare i risultati del caso in flusso, anche questa volta per entrambe le tipologie di membrane. La procedura utilizzata per i calcoli è quella descritta nei precedenti paragrafi (§5.1.2 e §5.1.3). Tutti i risultati ottenuti verranno successivamente (§5.3) normalizzati sulla base

dei grammi di catalizzatore contenuto nelle membrane, in modo da renderli tra loro confrontabili e avere una base comune per il confronto tra le diverse membrane. Prima di passare all'analisi dei diversi casi, si ricordi che il meccanismo della degradazione fotocatalitica del metanolo (Capitolo 2) prevede la produzione di una mole di anidride carbonica per ogni mole di metanolo reagita; i sottoprodotti di reazione sono formaldeide e acido formico (intermedi di reazione) e formiato di metile (ottenuto dalla reazione tra metanolo e monossido di carbonio, prodotto dell'ossidazione parziale). Sulla base di questo verranno fatte alcune considerazioni in merito.

5.2.1 Risultati catalisi eterogenea nel sistema in discontinuo

In questo paragrafo vengono presentati i risultati ottenuti nel caso di sistema *batch*, per entrambe le tipologie di membrane. Il condizionamento viene effettuato con portate di 60 cc/min. Il volume del reattore è pari a 770 cm³.

1. Membrana doppio strato. Si ricordi come le membrane doppio strato siano costituite da uno strato di PAN – co – acetato di nitrile, avente la sola funzione di supporto, e uno strato di PMMA, in cui il catalizzatore è inserito previa dispersione nella soluzione polimerica di partenza. In Tabella 5.1 si riportano l'abbattimento percentuale di metanolo e l'aumento percentuale di anidride carbonica, rappresentati anche graficamente in Figura 5.2 e in Figura 5.3. I calcoli sono stati fatti rispettivamente sull'area del picco del metanolo e sull'area del frammento 44 (frammento tipico dell'anidride carbonica).

Tabella 5.1 Caso discontinuo - membrana doppio strato. Variazioni percentuali nel tempo di metanolo e anidride carbonica, entrambe calcolate di volta in volta in riferimento all'istante iniziale t_0 .

Tempo [min]	Scomparsa MetOH [%]	Produzione CO ₂ [%]
0	0	0
15	10.90	40.26
30	7.66	59.08
45	23.44	69.48
60	28.77	90.74
75	28.03	115.23
90	35.36	103.17
105	39.92	95.83
120	41.30	133.11

In riferimento alla Tabella 5.1 e alla Figura 5.2, si osserva che nell'arco delle due ore il metanolo cala di circa il 40%; al termine della prova quindi, all'interno del reattore, resta il 60% del metanolo presente all'istante iniziale. Allo stesso modo (Tabella 5.1 e Figura

5.3), il profilo della CO_2 presente nel reattore assume un andamento crescente nel tempo; passate le due ore, l'incremento di anidride carbonica supera il 120%.

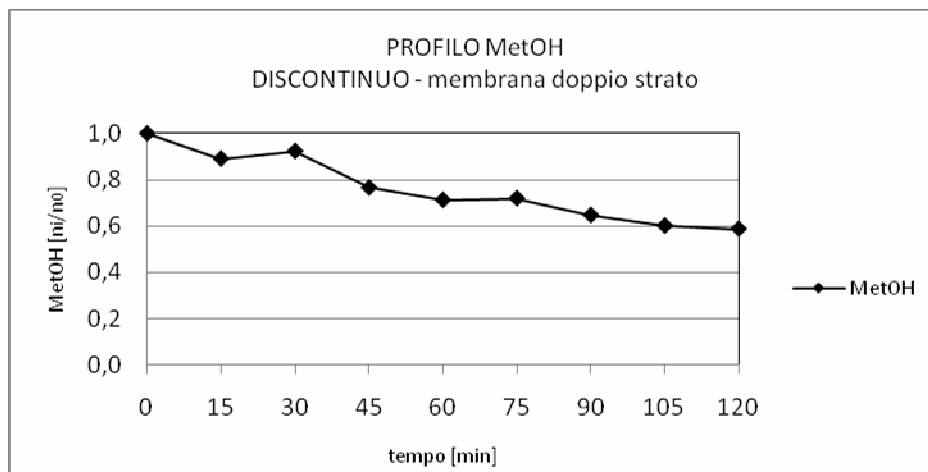


Figura 5.2 Caso discontinuo – membrana doppio strato. Profilo del metanolo nel tempo all'interno del reattore. In ascissa si ha la coordinata temporale, in ordinata viene riportato il rapporto tra moli n_i all'istante t_i e moli iniziali n_0 all'istante t_0 .

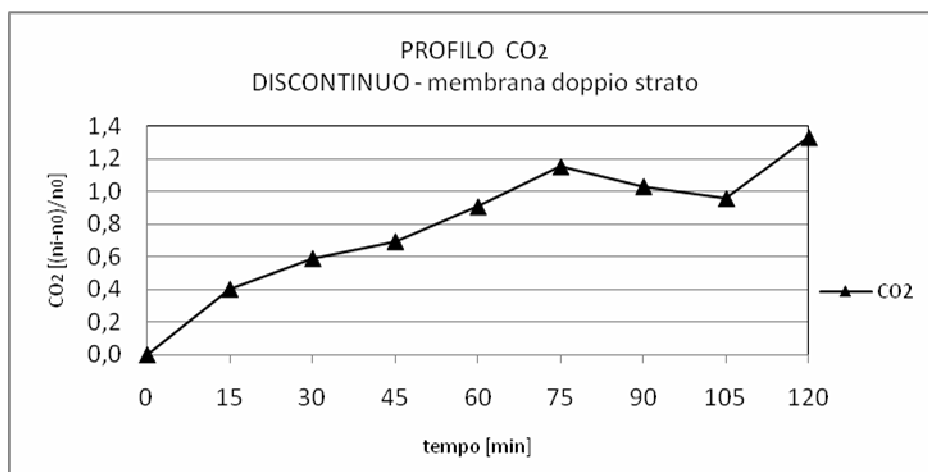


Figura 5.3 Caso discontinuo – membrana doppio strato. Profilo dell'anidride carbonica all'interno del reattore rispetto al tempo. In ascissa è riportata la coordinata temporale, in ordinata è riportato il rapporto tra moli prodotte all'istante t_i e le moli iniziali presenti all'istante t_0 .

Dai calcoli sulla stechiometria della reazione, risulta una differenza tra le moli scomparse di metanolo e le moli di anidride carbonica prodotta, quando invece la stechiometria della reazione è 1 a 1 (una mole di metanolo si ossida a una mole di CO_2). La differenza rilevata, come già detto precedentemente, può essere dovuta sia alla presenza di sottoprodotti, sia al fenomeno dell'adsorbimento fisico: parte delle moli di metanolo quindi o vanno a formare intermedi di reazione, anziché andare a completa ossidazione, o vengono adsorbite fisicamente sui siti del catalizzatore. In questo caso però, l'analisi GC/MS non ha rilevato la presenza di sottoprodotti, dal momento che non sono presenti

altri picchi nei cromatogrammi (Figura 5.4). Questo significa che la differenza tra moli scomparse di metanolo e moli prodotte di anidride carbonica, è da attribuire all'adsorbimento, piuttosto che alla formazione di sottoprodotti (non rilevati dall'analisi). Quanto appena detto, verrà quantificato e riportato graficamente successivamente.

In Figura 5.4 si riportano i cromatogrammi totali ottenuti nell'arco delle due ore, e in particolare quelli al momento iniziale, dopo 60 min e dopo 2 ore. In Figura 5.5 si riportano gli stessi, isolando però il solo frammento 44 (frammento tipico dell'anidride carbonica). Si osservi come il picco del metanolo cali nel tempo, mentre invece il picco della CO₂ cresca. In particolare (Tabella 5.1), il metanolo presente dopo un'ora è il 71% di quello iniziale (cala del 29%), dopo due ore arriva al 59% (sempre rispetto al quantitativo iniziale), con un calo totale del 41%. Parallelamente, la CO₂ dopo un'ora è aumentata del 91%, dopo le due ore del 133% circa, rispetto all'istante zero.

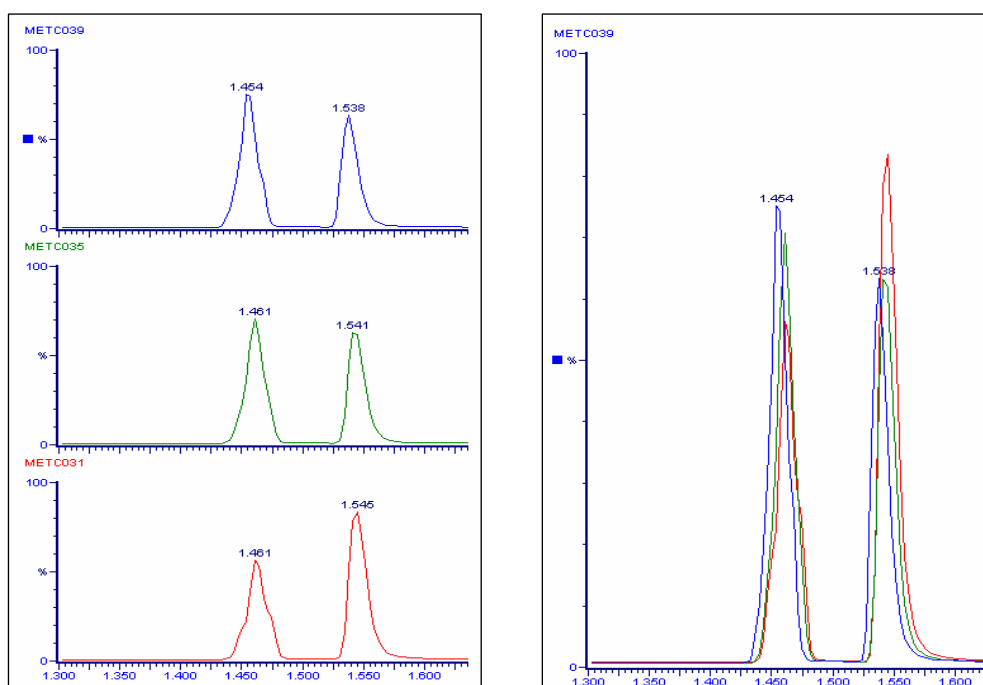


Figura 5.4 Caso discontinuo – membrana doppio strato. Cromatogramma globale. Nell'immagine sulla destra i cromatogrammi sono, dal basso verso l'alto: $t = 0$ min, 60 min e 120min. Nell'immagine a destra, gli stessi sono riportati sovrapposti.

Dai cromatogrammi si osserva quanto già detto, ovvero che non è rilevata la presenza di sottoprodotti (i picchi, anche dopo le due ore, sono sempre e solo due, quello dell'aria e quello del metanolo). Questo, sulla base di considerazioni derivanti dal meccanismo di reazione e dalla sua stechiometria, permette di concludere che l'ossidazione del metanolo vada a completezza senza formazione di prodotti intermedi di reazione; o meglio, si pensa che gli eventuali sottoprodotti siano presenti in quantità inferiori alla sensibilità dello strumento a disposizione e quindi tali da non essere rilevabili. La differenza tra numero di moli di metanolo scomparse e il numero di moli di anidride carbonica prodotte,

sembrerebbe essere imputabile piuttosto all'adsorbimento fisico (parte delle moli di metanolo contate all'interno delle moli scomparse in realtà non sono coinvolte nella fotocatalisi, bensì nell'adsorbimento fisico). Come già detto, per quantificare l'adsorbimento di metanolo sulle membrane sarebbe necessario effettuare delle prove mirate, a completamento delle analisi effettuate in questo studio. Tuttavia, con i dati a disposizione, è possibile fare delle considerazioni al riguardo.

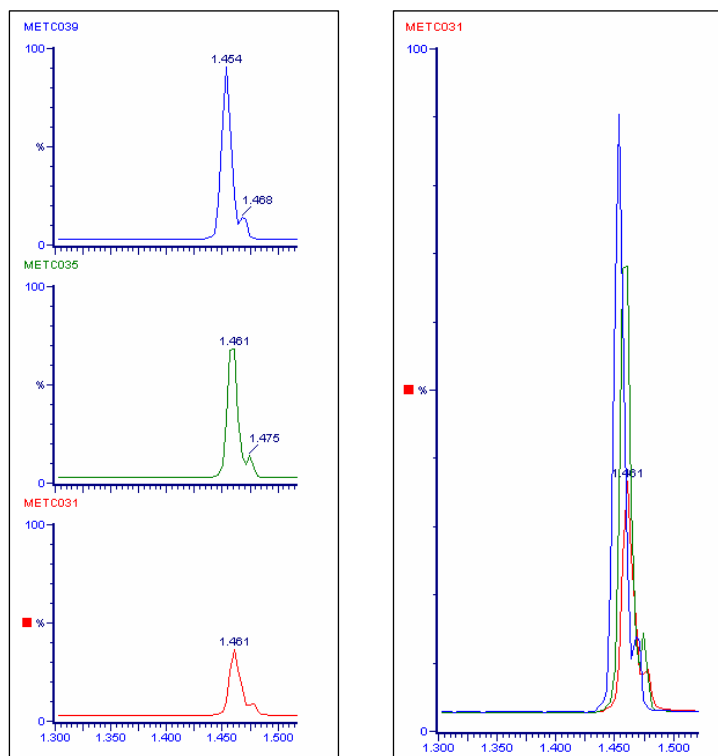


Figura 5.5 Caso discontinuo – membrana doppio strato. Cromatogrammi del frammento 44 (CO_2). A destra sono riportati dal basso verso l'alto: $t = 0$ min, 60 min, 120 min. Sulla sinistra sono riportati gli stessi cromatogrammi sovrapposti.

Prima però, è bene riportare (Figure 5.6 e 5.7), rispettivamente per metanolo e anidride carbonica, le moli istantaneamente presenti nel reattore in funzione del tempo; in ognuno dei due grafici la seconda serie rappresenta le moli scomparse (metanolo) o le moli prodotte (anidride carbonica) nel tempo. Questi grafici permettono di visualizzare in modo immediato l'evoluzione delle moli di inquinante e delle moli di CO_2 presenti nel reattore, per ogni istante t_i . Inoltre, è interessante riportare in un unico grafico l'andamento delle moli di metanolo scomparse e delle moli di anidride carbonica prodotte (Figura 5.8); la terza serie di dati rappresenta la differenza tra le due curve. Particolarmente importante è capire che significato ha quest'ultima curva. Essa, come già detto, rappresenta la differenza tra moli scomparse di metanolo e moli reagite di CO_2 (Δ), e indica il quantitativo di metanolo che è scomparso senza andare a completa ossidazione; questa quantità tiene conto sia del contributo dovuto alle reazioni secondarie e alla formazione di prodotti intermedi, sia il contributo dato dal fenomeno dell'adsorbimento.

In questo caso specifico tuttavia, dal momento che non si ha formazione di sottoprodotti (l'analisi GC/MS non ne ha rilevato la presenza, Figura 5.4), la quantità Δ coincide con l'adsorbimento. Rapportando questa quantità al totale delle moli di metanolo scomparse, risulta che la scomparsa di metanolo è dovuta per il 90% a fenomeni di adsorbimento e al 10% alla reazione. Si tiene a precisare che queste informazioni non sono supportate da alcuna valutazione precisa e specifica dell'adsorbimento.

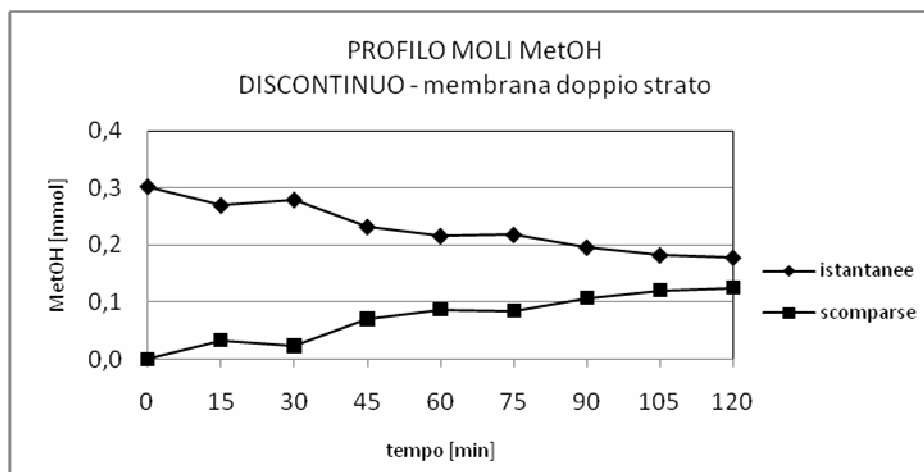


Figura 5.6 Caso discontinuo – membrana doppio strato. Andamento delle moli di metanolo (esprese in mmol) istantanee presenti nel reattore, e delle moli scomparse (calcolate sempre in riferimento all'istante iniziale).

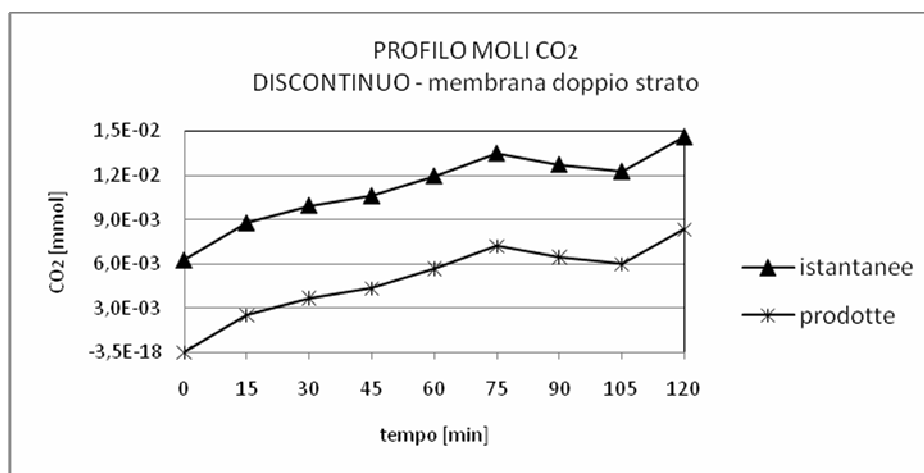


Figura 5.7 Caso discontinuo – membrana doppio strato. Andamento delle moli di anidride carbonica (esprese in mmol) istantanee all'interno del reattore, e delle moli prodotte nel tempo (calcolate sempre in riferimento all'istante iniziale).

In riferimento alle Figure 5.5. e 5.6, si vede che per il metanolo si parte da 0.3 mmol e si arriva a 0.018 mmol. Per l'anidride carbonica si va da 0.006 mmol a 0.015 mmol.

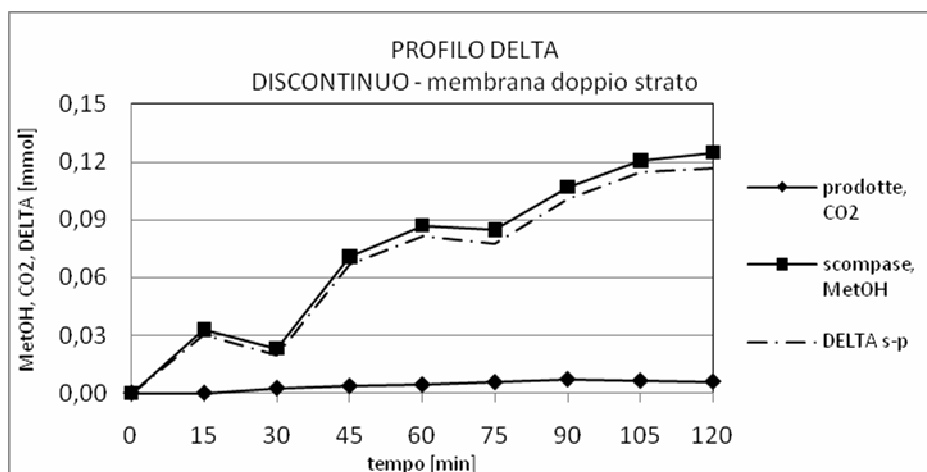


Figura 5.8 Caso discontinuo – membrana doppio strato. Andamento della scomparsa di metanolo, della produzione di anidride carbonica e della differenza Δ nel tempo.

2.Membrana ceramica in biossido di titanio. In Tabella 5.2 si riportano nuovamente la diminuzione percentuale di metanolo e l'aumento percentuale di anidride carbonica. Gli stessi sono rappresentati graficamente in Figura 5.9 e Figura 5.10. Si osserva che il calo di inquinante e l'incremento di CO_2 sono molto più grandi rispetto al caso precedente. Per fare considerazioni circa l'attività fotocatalitica delle due tipologie di membrane, è necessario però prima normalizzare i risultati sui grammi di titanio presenti all'interno delle membrane; per questo, si rimanda al paragrafo successivo.

Tabella 5.2 Caso discontinuo - membrana ceramica. Variazioni percentuali nel tempo di metanolo e anidride carbonica, entrambe calcolate di volta in volta in riferimento all'istante iniziale t_0 .

Tempo [min]	Scomparsa MetOH [%]	Produzione CO_2 [%]
0	0	0
15	13.14	72.07
30	19.26	173.53
45	31.65	327.87
60	43.03	615.96
75	57.76	477.50
90	66.99	649.78
105	71.34	718.98
120	74.37	901.42

Si osserva che il metanolo cala di circa il 74%, la CO_2 aumenta di 9 volte rispetto all'istante iniziale. Il metanolo presente nel reattore dopo le due ore è il 27% circa di quello presente inizialmente all'istante zero.

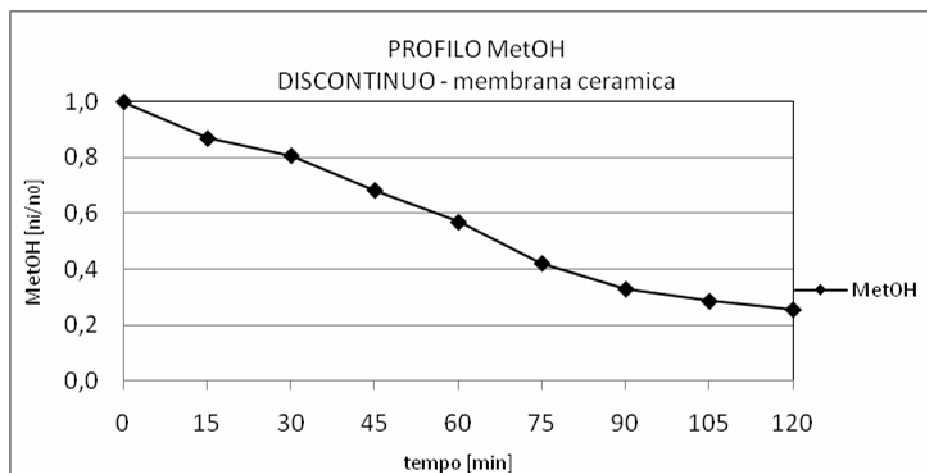


Figura 5.9 Caso discontinuo – membrana ceramica. Profilo del metanolo nel tempo all'interno del reattore. In ascissa si ha la coordinata temporale, in ordinata viene riportato il rapporto tra moli n_i all'istante t_i e moli iniziali n_0 all'istante t_0 .

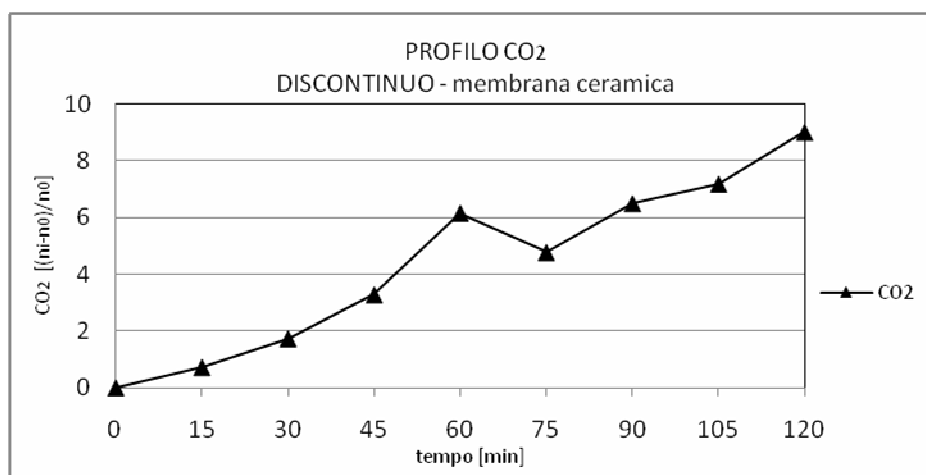


Figura 5.10 Caso discontinuo – membrana ceramica. Profilo dell'anidride carbonica all'interno del reattore rispetto al tempo. In ascissa è riportata la coordinata temporale, in ordinata è riportato il rapporto tra moli prodotte all'istante t_i e le moli iniziali presenti all'istante t_0 .

Questa volta i cromatogrammi ottenuti dalle analisi (Figura 5.11), presentano un terzo picco, oltre a quelli dell'aria e del metanolo; si rileva quindi la presenza di sottoprodotti. Per identificare i composti presenti, alcune analisi sono state fatte sia seguendo solo i frammenti tipici di metanolo e anidride carbonica, sia seguendo tutti i frammenti compresi nel range 10-100, in modo da poter fare un'analisi qualitativa sui cromatogrammi ottenuti. Quello che ne risulta è che il sottoprodotto che si ottiene non è né formaldeide né acido formico (nonostante su di essi ricadessero le aspettative), ma è formiato di metile, composto ottenuto dalla reazione tra il metanolo non reagito e il monossido di carbonio, esso stesso sottoprodotto di reazione. Questo prodotto è stato

identificato dal confronto tra lo spettro ottenuto e gli spettri tipici dei composti, reperibili nella libreria del software.

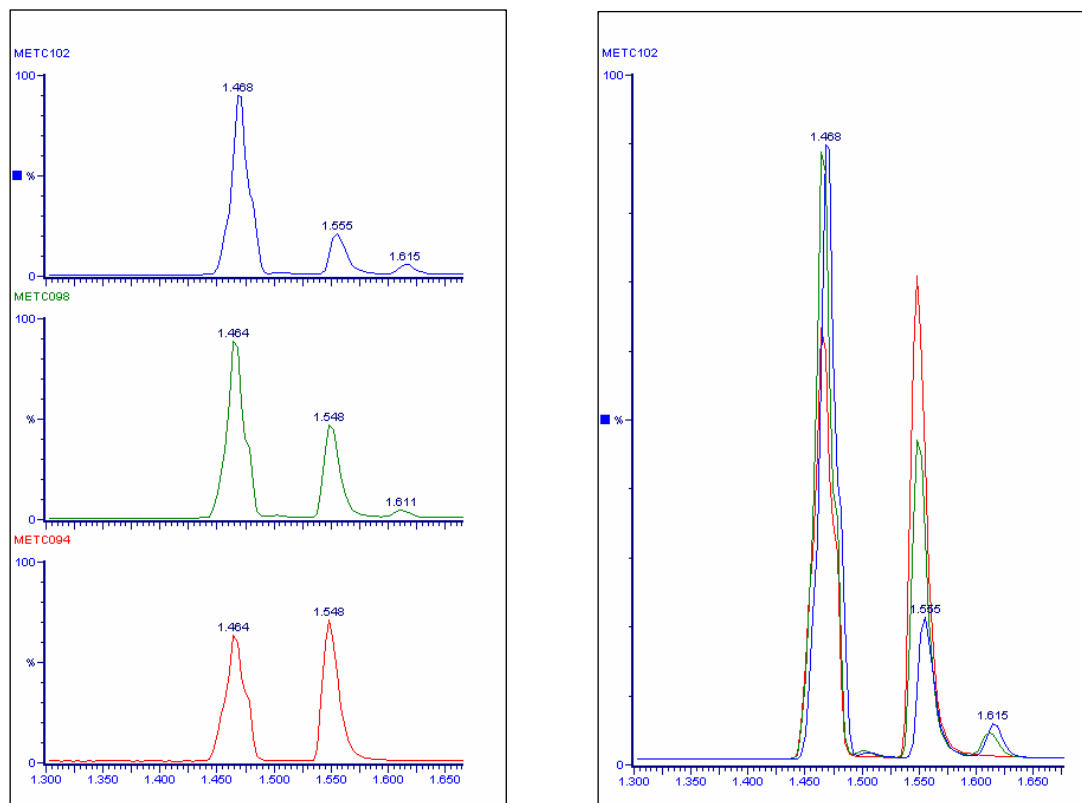


Figura 5.11 Caso discontinuo – membrana doppio strato. Cromatogramma globale. Nell'immagine sulla destra i cromatogrammi sono, dal basso verso l'alto: $t = 0$ min, 60 min e 120min. Nell'immagine a destra, gli stessi sono riportati sovrapposti. Nell'immagine sulla destra il primo picco corrisponde a quello dell'aria, il secondo a quello del metanolo e il terzo a quello dei sottoprodotti (formiato di metile).

Nuovamente, si osserva che il numero di moli di metanolo scomparse è maggiore rispetto al numero di moli di anidride carbonica, cosa che non accadrebbe se tutto il metanolo presente andasse a completa ossidazione. Parte del metanolo non viene degradato a CO_2 , ma dà origine a prodotti intermedi di reazione. In parte il metanolo viene anche adsorbito fisicamente sulla membrana. Il fatto che le moli di metanolo di cui si registra la scomparsa sia molto maggiore del numero di moli di anidride carbonica che vengono prodotte, trova quindi spiegazione sia nel fatto che parte del metanolo si perde nella formazione di sottoprodotti e non arriva a completa ossidazione, sia nel fatto che il metanolo è interessato, oltre che dal fenomeno chimico della reazione, anche dal fenomeno fisico dell'adsorbimento. In Figura 5.12 e Figura 5.13 è riportato l'andamento delle concentrazioni di metanolo e anidride carbonica in termini di mmoli. Per il metanolo si parte da 0.2 mmol e si arriva a 0.05 mmol. Per la CO_2 , si parte da 0.006 mmol e si arriva a 0.06 mmol circa. Inoltre, la Figura 5.14 riassume l'andamento delle moli scomparse di metanolo e delle moli prodotte di anidride carbonica; la differenza tra

queste due quantità (Δ) è rappresentata in una terza curva. Questa volta, dal momento che sono presenti sottoprodotti, la cui quantità non è stata determinata (non è stato possibile effettuare la calibrazione per i sottoprodotti per mancanza di materiale), la quantità Δ comprende sia le moli di metanolo scomparse per effetto dell'adsorbimento, sia le moli di metanolo reagite ma che non sono andate a completa ossidazione e hanno invece reagito per formare sottoprodotti. Questa quantità, se rapportata al numero totale di moli scomparse di metanolo, dà un'indicazione della percentuale di metanolo che scompare per effetto dell'adsorbimento e delle reazioni secondarie. In questo caso, il Δ è circa il 65% della scomparsa complessiva. Se paragonato al caso precedente, in cui si aveva il 90% senza formazione di sottoprodotti, si può dedurre che le membrane ceramiche adsorbono meno di quelle di doppio strato.

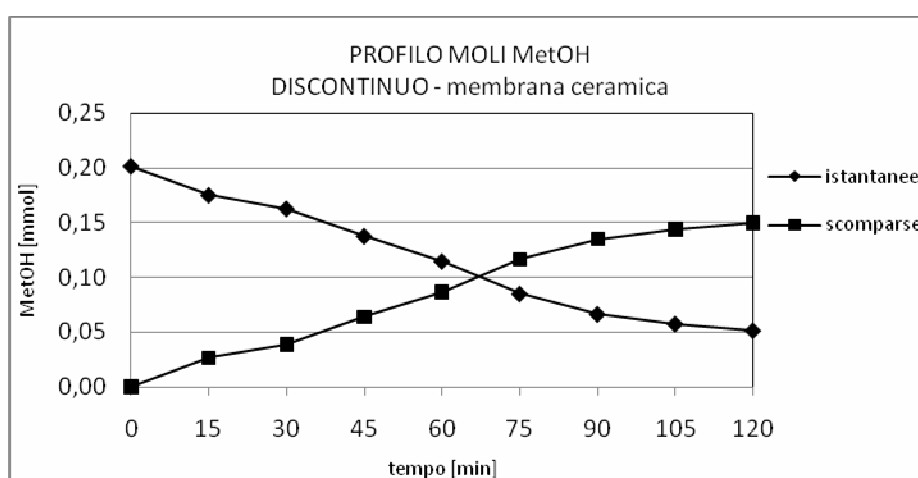


Figura 5.12 Caso discontinuo – membrana ceramica. Andamento delle moli di metanolo (esprese in mmol) istantanee presenti nel reattore, e delle moli scomparse (calcolate sempre in riferimento all'istante iniziale).

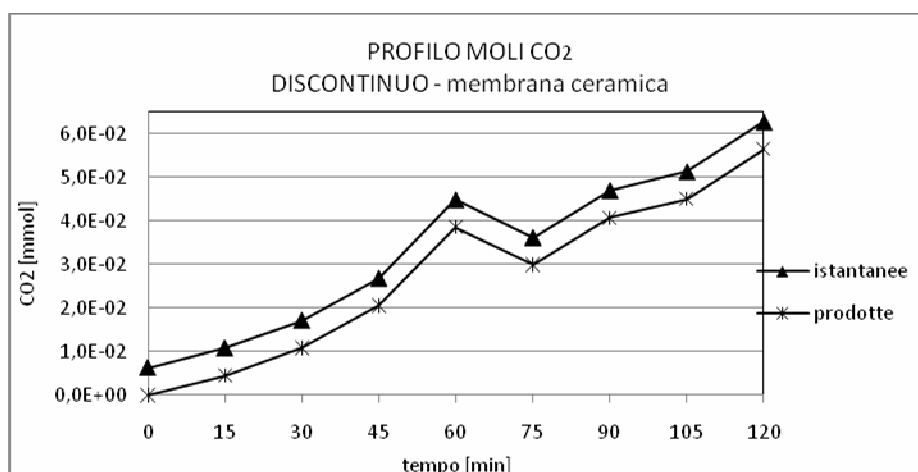


Figura 5.13 Caso discontinuo – membrana ceramica. Andamento delle moli di anidride carbonica (esprese in mmol) istantanee all'interno del reattore, e delle moli prodotte nel tempo (calcolate sempre in riferimento all'istante iniziale).

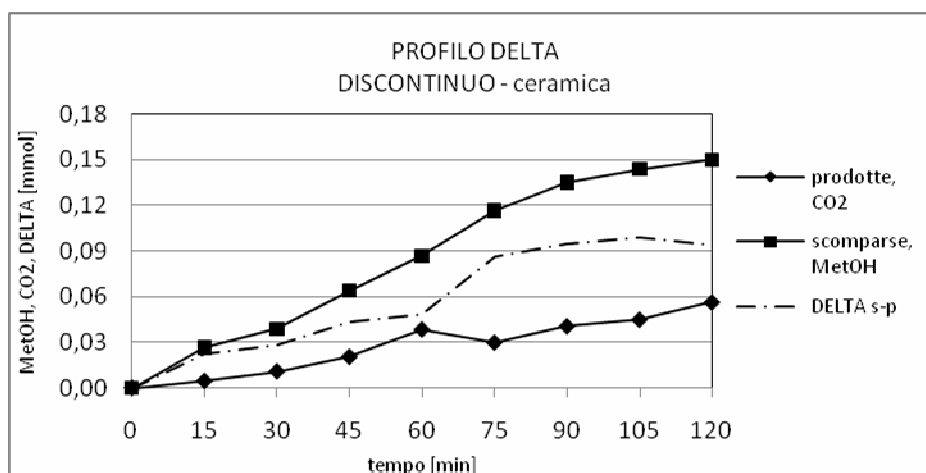


Figura 5.14 Caso discontinuo – membrana ceramica. Andamento della scomparsa di metanolo, della produzione di anidride carbonica e della differenza Δ nel tempo.

5.2.1.1 Effetto della superficie

Per incrementare l'abbattimento di metanolo con la membrana doppio strato, si è pensato di inserire nel reattore una membrana con una superficie molto più estesa. La soluzione di partenza (PMMA con catalizzatore P25) è stata depositata in parte su di una retina metallica e in parte su un foglio di alluminio. Entrambi i supporti, con le fibre depositate sopra, sono stati avvolti intorno al corpo centrale del reattore e inseriti poi nel cilindro esterno. La retina si è dimostrata essere un valido supporto dal momento che permette al gas di passare più volte attraverso la rete di nanofibre, entrando quindi più volte in contatto con la superficie catalitica. Si è scelto di utilizzare come secondo supporto un foglio di alluminio piuttosto che una seconda retina, per problemi di illuminazione. L'inserimento diretto dei supporti con la membrana depositata sopra all'interno del reattore, ha fatto sì che non fosse più necessario depositare uno strato di PAN, utilizzato appunto per rendere più maneggevole la membrana e favorire le operazioni di distacco dal collettore e applicazione al reattore. Accanto ai benefici, questa nuova configurazione ha comportato anche dei problemi. Dal momento che la lampada disponibile era una sola e inoltre posizionata esternamente al reattore (sopra), con questa nuova configurazione non era garantita l'omogeneità dell'illuminazione e della distribuzione di radiazione luminosa. Inserendo un foglio di alluminio all'interno del reattore, le radiazioni luminose vengono riflesse e rimbalzano, favorendo quindi una maggiore uniformità di illuminazione (anche se per arrivare a un'illuminazione più uniforme converrebbe rivedere il layout del reattore e prevedere l'inserimento della lampada all'interno). A fronte dei problemi legati alla scarsa illuminazione di alcune zone del reattore e quindi di membrana, che hanno necessariamente comportato problemi di attivazione del catalizzatore fotocatalitico, il miglioramento dei risultati ottenuti non è stato

proporzionale all'aumento di superficie introdotto. Tuttavia, sono stati registrati un maggiore abbattimento di metanolo, oltreché una maggiore produzione di anidride carbonica; in questo caso inoltre dai cromatogrammi risultano presenti i sottoprodotti. In Tabella 5.3 si riportano il calo e l'aumento percentuali di metanolo e di CO₂, rispettivamente.

Tabella 5.3 Caso discontinuo - membrana PMMA su rete. Variazioni percentuali nel tempo di metanolo e anidride carbonica, entrambe calcolate di volta in volta in riferimento all'istante iniziale t_0 .

Tempo [min]	Scomparsa MetOH [%]	Produzione CO ₂ [%]
0	0	0
15	0.39	20.62
30	7.15	128.84
45	10.10	190.26
60	13.69	305.76
75	12.12	355.28
90	13.03	380.99
105	25.03	608.50
120	30.59	564.39

Rispetto al caso a superficie ridotta (Tabella 5.1), si nota come in questo caso il calo percentuale del metanolo sia inferiore; qui infatti si registra una diminuzione di inquinante del 31% circa, mentre nel caso precedente la diminuzione raggiungeva il 41%. Tuttavia, osservando i risultati ottenuti per l'anidride carbonica, si vede che dopo le due ore nel caso a alta superficie l'anidride carbonica aumenta di circa 6 volte rispetto all'istante zero; nel primo caso solo di una volta (130%). Questo si spiega andando a valutare e confrontare il Δ (differenza tra moli scomparse di metanolo e moli prodotte di CO₂) ottenuto in entrambi i casi. Nel caso a bassa superficie, si è già visto che circa il 90% della scomparsa di metanolo, è dovuto al solo adsorbimento, e appena il 10% alla reazione fotocatalitica. In questo caso invece, il Δ è circa il 40% e è comprensivo del contributo dato dall'adsorbimento e del contributo dato dalla formazione di sottoprodotti (rilevati dall'analisi GC/MS). Questo, insieme a quanto ottenuto per le membrane ceramiche, fa pensare che l'adsorbimento sia dovuto allo strato di PAN.

5.2.2 Risultati catalisi eterogenea nel sistema in continuo

Dopo aver esaminato il caso discontinuo, si passa al caso continuo. Le prime prove sono state condotte con flussi di aria di circa 60 cc/min; in queste condizioni però non è stato registrato alcun calo di metanolo, né tanto meno un aumento della CO₂. Il tempo di contatto tra inquinante e catalizzatore, calcolato come rapporto tra volume della

membrana e flusso, era troppo basso e non era tale da dare modo alla reazione di avvenire. E' bastato abbassare i flussi a 15 cc/min per incrementare (di quattro volte) il tempo di contatto e consentire quindi alla reazione di compiere il suo decorso. Naturale conseguenza di questo, sta nel fatto che i tempi di condizionamento risultano essere molto più lunghi (4-8 ore). Come già detto precedentemente, nel caso continuo la coordinata lungo la quale si vuole osservare lo svolgersi della reazione è la coordinata spaziale. I prelievi sono stati quindi effettuati in entrata e in uscita al reattore. Tuttavia, anche in questo caso il sistema viene monitorato per due ore: si analizzano ingresso e uscita a intervalli regolari di 15 min allo scopo di vedere se nell'arco di tempo prestabilito l'attività del catalizzatore subisca delle variazioni. Le prove vengono condotte per entrambe le tipologie di membrane.

1. Membrana doppio strato. In Tabella 5.4 si riportano le variazioni percentuali di metanolo e di CO₂ tra entrata e uscita, a intervalli regolari di 15 min per due ore.

Tabella 5.4 *Caso continuo - membrana doppio strato. Variazioni percentuali di metanolo e anidride carbonica tra ingresso e uscita, valutate ogni 15 minuti.*

Tempo [min]	Scomparsa E-U MetOH [%]	Produzione E-U CO ₂ [%]
0	9.13	0
15	39.48	48.32
30	78.33	108.40
45	81.94	119.69
60	81.23	131.79
75	81.49	149.82
90	83.94	138.08
105	84.00	145.95
120	83.36	139.23

Lo stesso risultato lo si riporta in un grafico (Figura 5.15, Figura 5.16), in cui si visualizza l'andamento delle variazioni percentuali di inquinante e di anidride carbonica nel tempo. In questo modo è immediatamente visibile se vi siano o meno variazioni nell'attività fotocatalitica della membrana. Si osserva che entrambi gli andamenti, fatta eccezione la prima mezz'ora, in cui si ha l'attivazione del catalizzatore, sono pressoché costanti nel tempo, a dimostrazione del fatto che nell'arco di tempo di monitoraggio del reattore, l'attività fotocatalitica della membrana rimane invariata. La variazione percentuale di metanolo tra ingresso e uscita è circa l'80%; l'anidride carbonica in uscita arriva al 150% circa di quella entrante.

Le stesse considerazioni si possono fare osservando le portate in entrata e in uscita sia di inquinante (Figura 5.17) che di anidride carbonica (Figura 5.18). Dopo le due ore, la

portata entrante di metanolo è di $1\text{E-}4$ mmol/s, quella uscente $2\text{E-}5$ mmol/s. Per la CO_2 si ha portata entrante pari a $1.8\text{E-}6$ mmol/s e portata uscente $4.3\text{E-}6$ mmol/s.

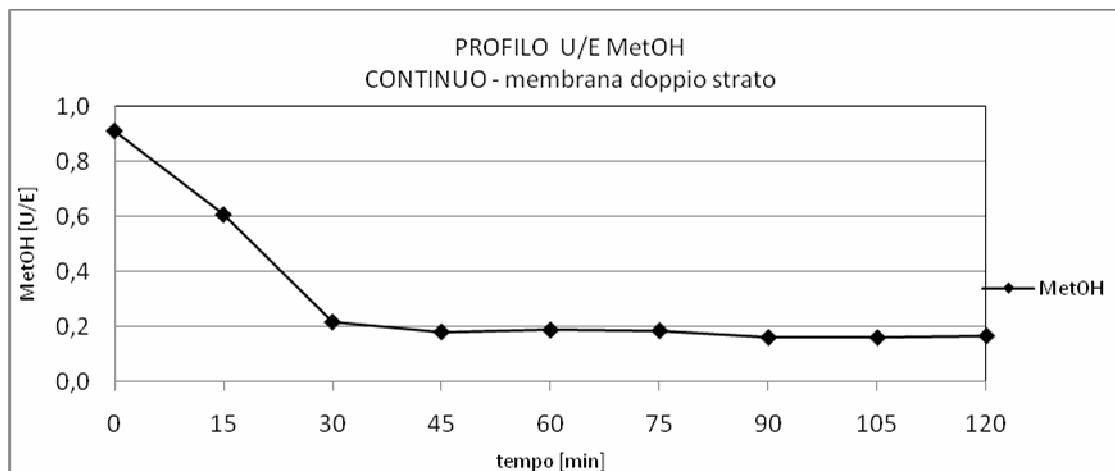


Figura 5.15 Caso continuo – membrana doppio strato. Profilo della scomparsa del metanolo tra entrata e uscita, valutato per ogni istante t_i . In ascissa si ha la coordinata temporale, in ordinata viene riportato il rapporto tra la portata in entrata e la portata in uscita di metanolo.

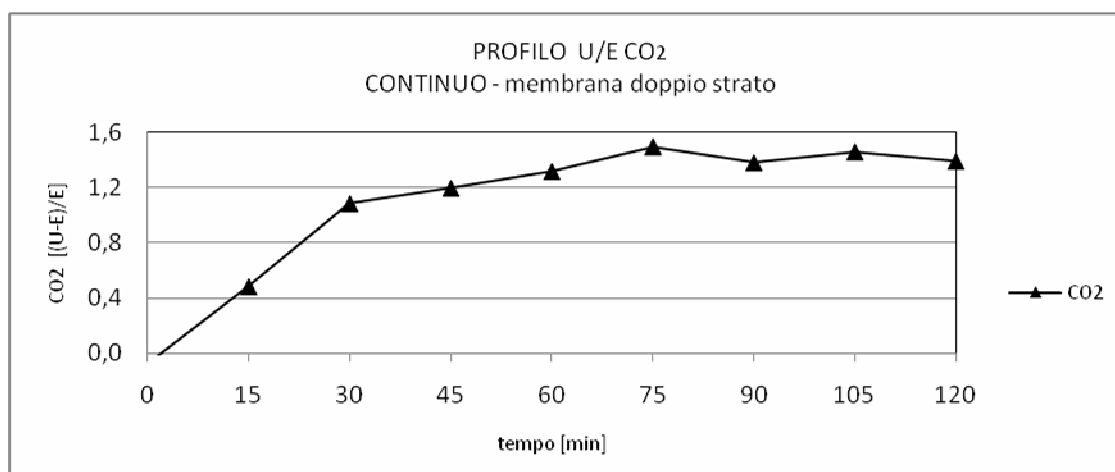


Figura 5.16 Caso continuo – membrana doppio strato. Profilo della produzione di anidride carbonica tra entrata e uscita, valutata per ogni istante t_i . In ascissa si ha la coordinata temporale, in ordinata viene riportato il rapporto tra la portata in entrata e la portata in uscita di CO_2 .

Si riportano, a titolo di esempio, i cromatogrammi (Figura 5.19 e Figura 5.20) in ingresso e in uscita dopo le due ore. Si noti come dal confronto tra i due risultati un crollo del metanolo e un aumento dell'anidride carbonica. Nel cromatogramma in uscita si osserva una lieve curvatura, probabilmente dovuta ai sottoprodotti. Dato che il picco è pressoché impercettibile, si deduce che la quantità di sottoprodotti formati è molto bassa, di poco maggiore alla rilevabilità dello strumento. Nonostante questo, il numero di moli scomparse di metanolo, ancora una volta, non coincide con il numero di moli di anidride

carbonica prodotte (anche se il rapporto stechiometrico è di 1 a 1); questa volta però il delta ottenuto tra portata reagita di metanolo e portata prodotta di CO_2 è imputabile all'adsorbimento fisico (la formazione di sottoprodotti è pressoché nulla).

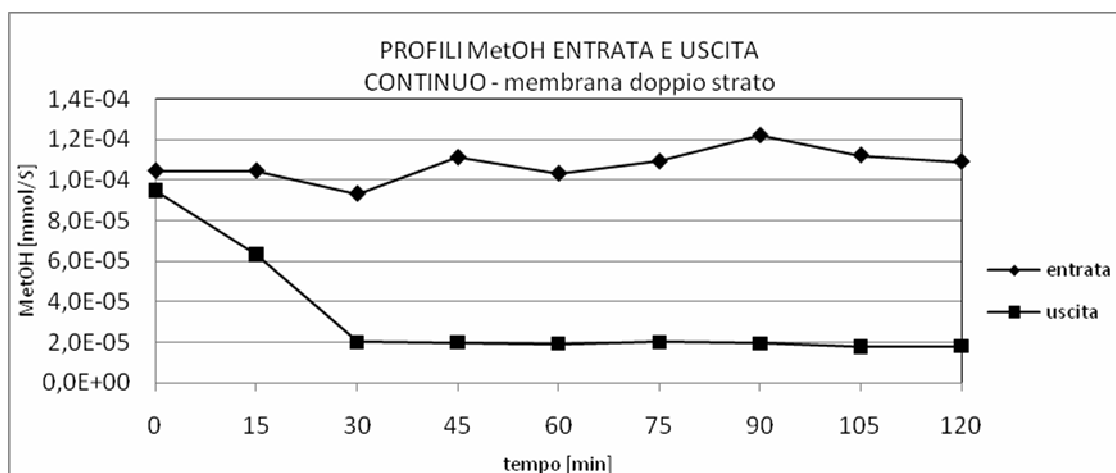


Figura 5.17 Caso continuo – membrana doppio strato. Profilo delle portate di metanolo in entrata e in uscita, valutate per ogni istante t_i . In ascissa si ha la coordinata temporale, in ordinata le portate (esprese in mmol/s).

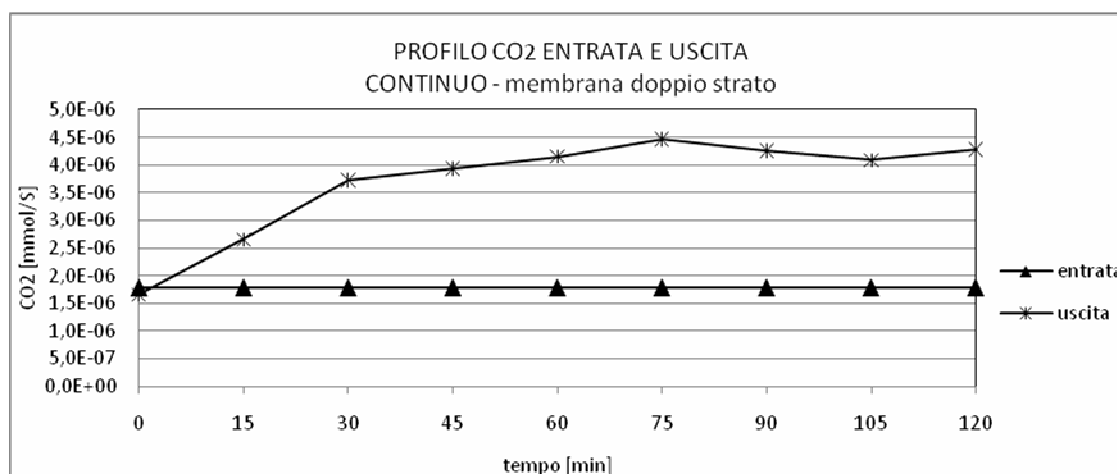


Figura 5.18 Caso continuo – membrana doppio strato. Profilo delle portate di anidride carbonica in entrata e in uscita, valutate per ogni istante t_i . In ascissa si ha la coordinata temporale, in ordinata le portate (esprese in mmol/s).

Anche in questo caso, si osserva una differenza tra portata scomparsa di metanolo e portata prodotta di anidride carbonica. Come nel caso discontinuo della stessa membrana, questa differenza è circa il 90% della portata totale scomparsa (di inquinante). Il calo del metanolo è quindi da attribuirsi in gran parte all'adsorbimento fisico, piuttosto che alla reazione di fotocatalisi.

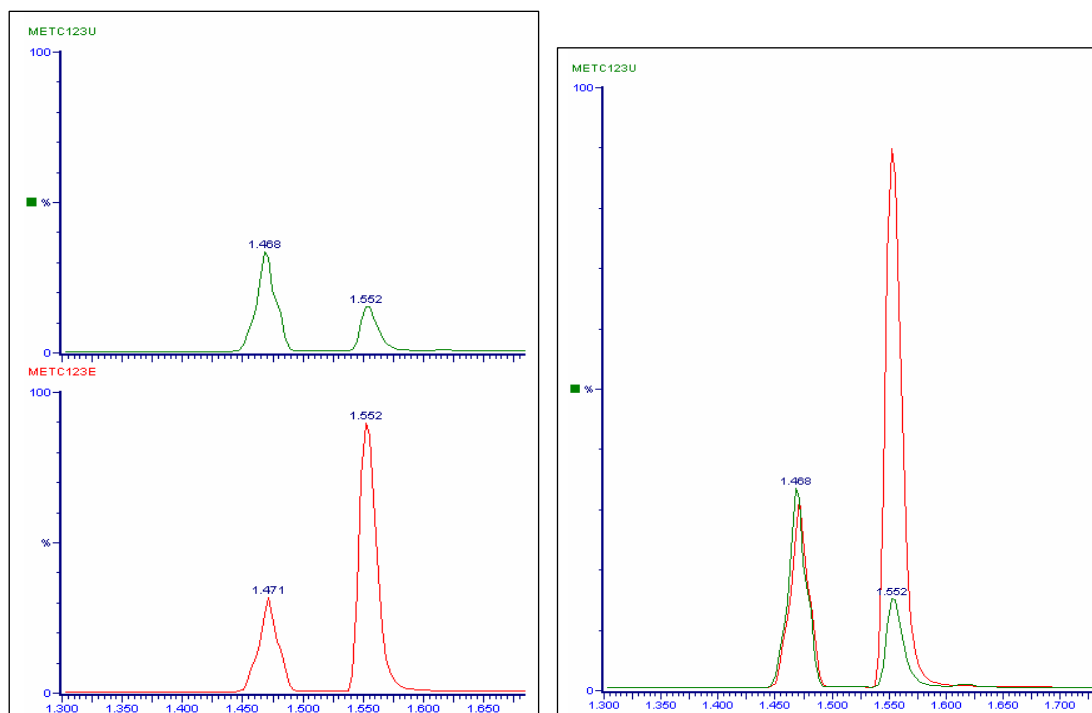


Figura 5.19 Caso continuo – membrana doppio strato. Cromatogramma globale. Nell'immagine sulla destra i cromatogrammi sono, dal basso verso l'alto, entrata e uscita dopo 2 h. Nell'immagine a destra, gli stessi sono riportati sovrapposti.

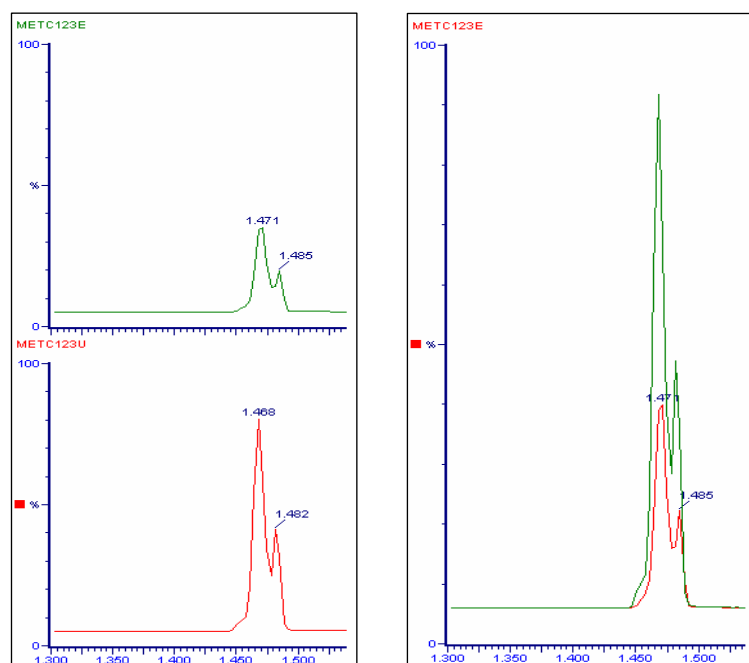


Figura 5.20 Caso continuo – membrana doppio strato. Cromatogramma frammento 44. Nell'immagine sulla destra i cromatogrammi sono, dal basso verso l'alto, entrata e uscita dopo 2 h. Nell'immagine a destra, gli stessi sono riportati sovrapposti.

2. Membrana ceramica in biossido di titanio. Il caso in flusso viene studiato anche con la membrana in biossido di titanio. In Tabella 5.5 si riportano i risultati ottenuti.

Tabella 5.5 Caso continuo - membrana ceramica. Variazioni percentuali di metanolo e anidride carbonica tra ingresso e uscita, valutate ogni 15 minuti.

Tempo [min]	Scomparsa E-U MetOH [%]	Produzione E-U CO ₂ [%]
0	7.03	0
15	41.29	66.03
30	71.37	159.53
45	80.72	159.49
60	84.32	165.70
75	77.91	302.72
90	79.20	223.14
105	78.26	260.10
120	78.48	268.31

Anche in questo caso l'attività fotocatalitica della membrana non subisce grandi variazioni nell'arco delle due ore; questo si può dire sulla base della Figura 5.21 e della Figura 5.22, in cui sono rappresentate le variazioni tra entrata e uscita di metanolo e di anidride carbonica rispetto al tempo, per l'intera durata del processo.

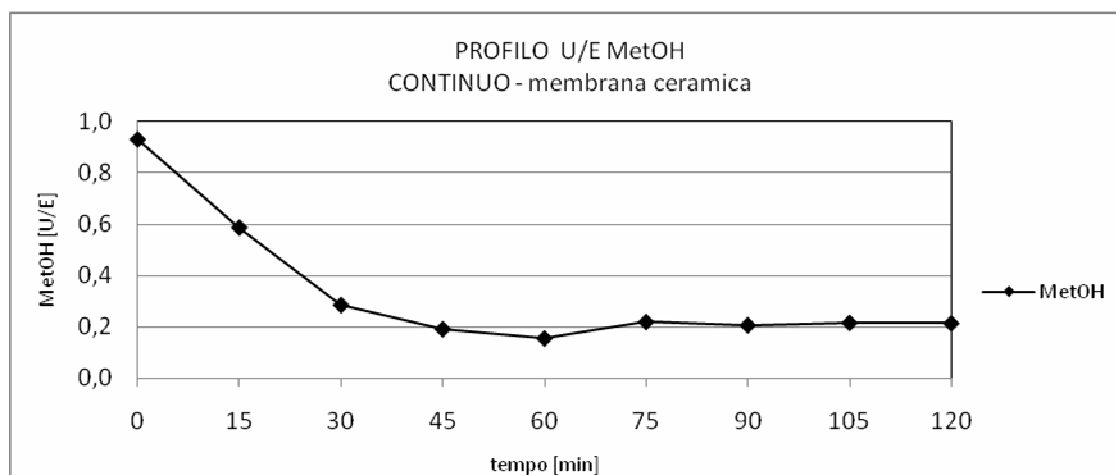


Figura 5.21 Caso continuo – membrana ceramica. Profilo dell'abbattimento del metanolo tra entrata e uscita, valutato per ogni istante t_i . In ascissa si ha la coordinata temporale, in ordinata viene riportato il rapporto tra la portata in entrata e la portata in uscita di metanolo.

L'abbattimento di metanolo e la produzione di anidride carbonica, variano sensibilmente nell'arco della prima mezz'ora, tempo in cui si suppone avvenga l'attivazione del

catalizzatore. Si osserva tuttavia che dopo poco più di 30 minuti il calo percentuale di inquinante (circa 80%) e la produzione di anidride carbonica raggiungono un punto che si mantiene poi costante fino alla fine della prova.

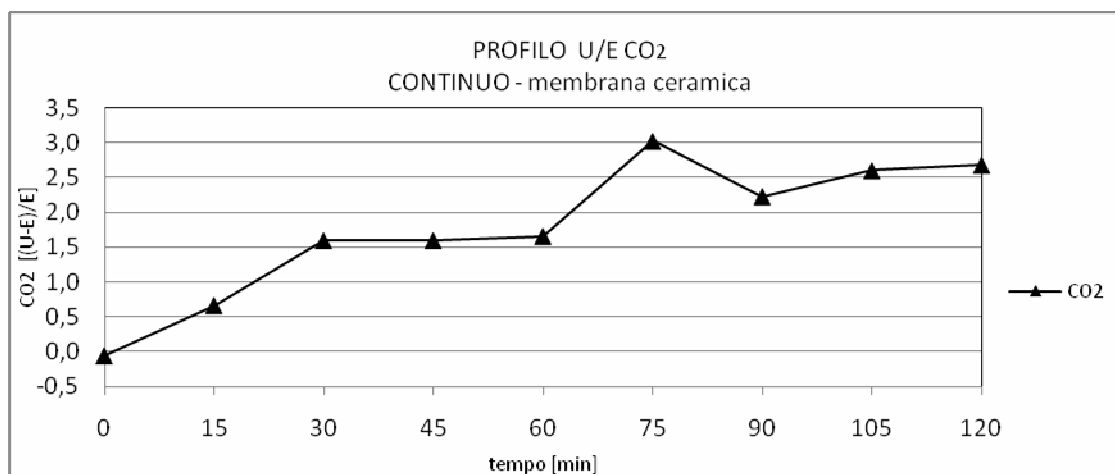


Figura 5.22 Caso continuo – membrana ceramica. Profilo della produzione di anidride carbonica tra entrata e uscita, valutata per ogni istante t_i . In ascissa si ha la coordinata temporale, in ordinata viene riportato il rapporto tra la portata in entrata e la portata in uscita di CO_2 .

Le stesse considerazioni si possono fare osservando l'andamento della portata entrante rispetto alla portata uscente, sia in riferimento al metanolo (Figura 5.23), sia in riferimento all'anidride carbonica (Figura 5.24). Dopo le due ore, la portata entrante di metanolo è pari a circa $1\text{E-}4$ mmol/s, quella uscente a $2,7\text{E-}5$ mmol/s; la portata di anidride carbonica entrante, sempre dopo le due ore, è di $1,8\text{E-}6$ mmol/s, quella uscente $6,6\text{E-}9$ mmol/s.

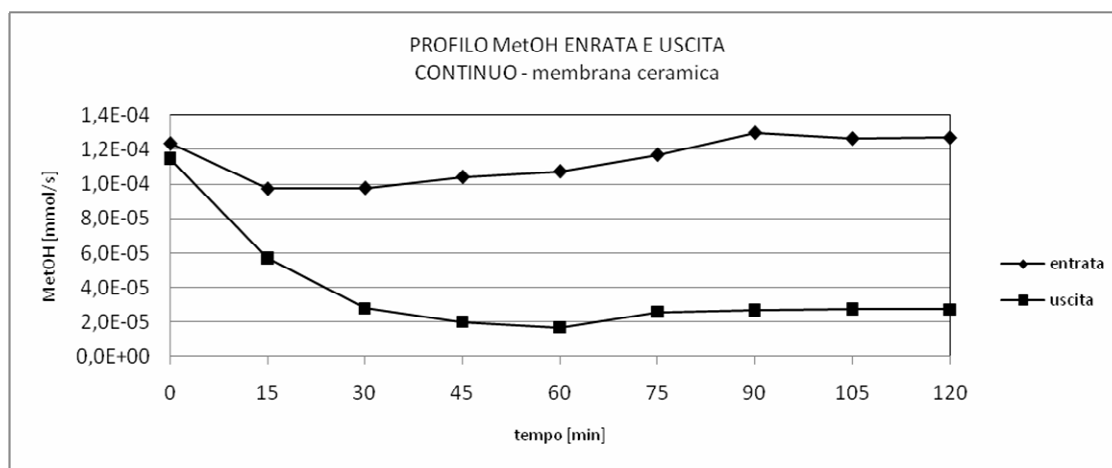


Figura 5.23 Caso continuo – membrana ceramica. Profilo delle portate di metanolo in entrata e in uscita, valutate per ogni istante t_i . In ascissa si ha la coordinata temporale, in ordinata le portate (esprese in mmol/s).

Nuovamente, il numero delle moli di metanolo scomparse è maggiore del numero di moli di anidride carbonica prodotte; questo sia a causa del fatto che il metanolo è coinvolto anche nel fenomeno fisico dell'adsorbimento, sia a causa della presenza di sottoprodotti, in cui si perde parte dell'inquinante.

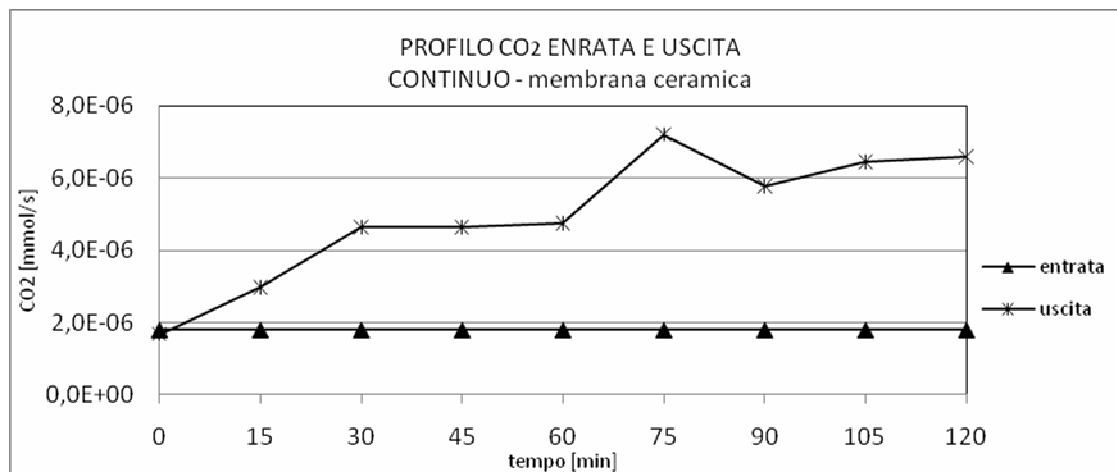


Figura 5.24 Caso continuo – membrana ceramica. Profilo delle portate di anidride carbonica in entrata e in uscita, valutate per ogni istante t_i . In ascissa si ha la coordinata temporale, in ordinata le portate (espresse in mmol/s).

Dai cromatogrammi riportati in Figura 5.25 (che corrispondono a entrata e uscita dopo due ore), balza all'occhio il picco dei sottoprodotti.

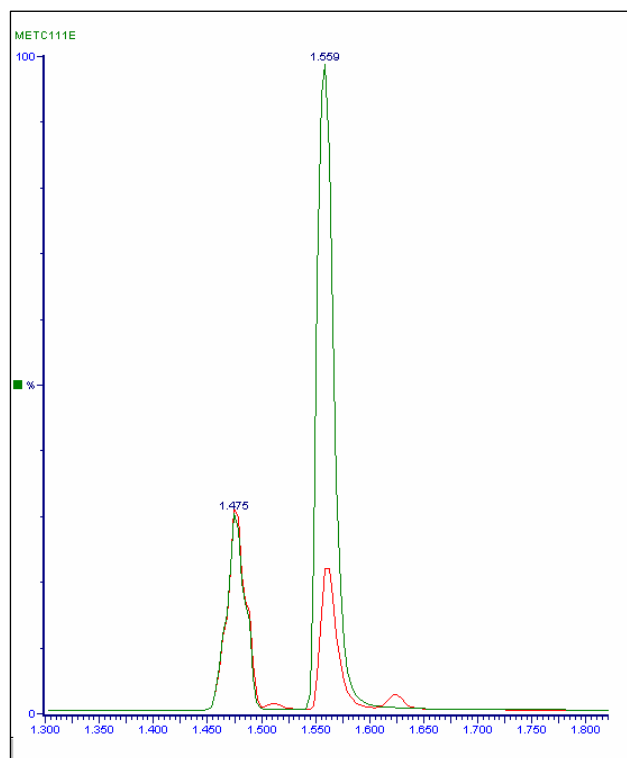


Figura 5.25 Caso continuo – membrana ceramica. Cromatogramma globale. Nell'immagine i cromatogrammi sono entrata e uscita dopo 2 h. Essi sono riportati sovrapposti. Quello tracciato è il cromatogramma in uscita.

5.3 Confronto dei risultati ottenuti

Si vogliono ora confrontare tra loro i risultati ottenuti. Verrà confrontata l'attività fotocatalitica delle due tipologie di membrane a parità di processo (discontinuo o in flusso). Inoltre, a parità di membrana, si confronteranno i casi *batch* e continuo, evidenziandone vantaggi e svantaggi. A tal fine, è necessario prima di tutto normalizzare i dati ottenuti, allo scopo di avere una base comune per il confronto. Si sceglie come base per la normalizzazione il quantitativo di titanio presente all'interno delle membrane fotocatalitiche (grammi di titanio). Questo diventa di vitale importanza soprattutto se si considera che le membrane utilizzate sono di due tipologie completamente differenti. Si tiene a precisare che anche tra membrane dello stesso tipo, ci possono essere differenze anche sostanziali nel quantitativo di catalizzatore presente. E' bene pertanto riportare tutti i risultati ottenuti ai grammi di titanio. Una volta fatto questo sarà possibile confrontarli tra loro. Per confrontare invece caso *batch* con caso in flusso è necessario ricondurre il caso in flusso al caso discontinuo; per fare questo viene seguita la procedura descritta nel Paragrafo 5.1.3.1 (punto 7). Il confronto viene quindi diviso in due differenti confronti:

- confronto tra membrane doppio strato e membrane ceramiche a parità di processo (sia discontinuo che continuo);
- confronto tra processo discontinuo e processo continuo a parità di membrana impiegata (membrana doppio strato o membrana ceramica).

5.3.1 Confronto tra le due tipologie di membrane utilizzate

Per confrontare l'attività fotocatalitica delle due tipologie di membrane prodotte e testate è necessario riportare i risultati ottenuti sui grammi di catalizzatore. Successivamente, sarà fatto il confronto tra le due tipologie di membrane a parità di processo, sia per il caso discontinuo, che per il caso continuo.

I risultati vengono normalizzati sui grammi di catalizzatore. Per le membrane di biossido di titanio puro i grammi di catalizzatore restano immediatamente calcolati, dal momento che è sufficiente pesare la membrana. Per la membrana doppio strato è necessario innanzitutto pesare la membrana, e su di essa fare un'analisi termogravimetrica per conoscere la percentuale in peso di catalizzatore presente. Da queste due informazioni viene facilmente valutato il peso di catalizzatore effettivamente presente all'interno della membrana. Il numero di moli di metanolo scomparse e il numero di moli di anidride carbonica prodotte (le portate molari nel caso in flusso), vengono divise per il peso della corrispondente membrana. In Tabella 5.6 si riportano i pesi delle membrane, o meglio, del catalizzatore presente all'interno delle membrane, con la relativa prova condotta.

Tabella 5.6 Grammi di catalizzatore contenuti all'interno delle membrane fotocatalitiche utilizzate nelle prove.

Prova	Tipo di membrana	Quantità di catalizzatore [g]
Discontinuo	Doppio strato (CP16+PMMA)	0.0152
Discontinuo	Ceramica (TiO ₂ puro)	0.031
Continuo	Doppio strato (CP16+PMMA)	0.0259
Continuo	Ceramica (TiO ₂ puro)	0.0263

La normalizzazione riguarda nel caso discontinuo le moli scomparse di metanolo, le moli prodotte di CO₂ e Δ , definito quest'ultimo come la differenza tra le prime due grandezze. I risultati relativi alla membrana doppio strato (catalizzatore: P25) sono riportati in Tabella 5.7. In Tabella 5.8 sono riportati invece quelli relativi alla membrana ceramica (catalizzatore: TiO₂, anatasio).

Tabella 5.7 Caso discontinuo - membrana doppio strato. Risultati della normalizzazione su grammi di P25.

Tempo [min]	MetOH _{scomparso} [mmol/g]	CO _{2,prodotta} [mmol/g]	Δ [mmol/g]
0	0	0	0
15	2.17	0.17	2.00
30	1.52	0.24	1.28
45	4.66	0.29	4.38
60	5.72	0.37	5.35
75	5.57	0.47	5.10
90	7.03	0.43	6.61
105	7.94	0.39	7.55
120	6.23	0.55	5.68

Nel caso continuo invece la normalizzazione riguarda la portata molare reagita di metanolo (ovvero le moli di metanolo scomparse al secondo), la portata prodotta di anidride carbonica e la differenza tra le due grandezze ($\dot{\Delta}$). I risultati sono riportati in Tabella 5.9 (membrana doppio strato, catalizzatore P25) e in Tabella 5.10 (membrana ceramica, catalizzatore TiO₂).

E' già stato detto più volte che il metanolo, oltre a essere coinvolto nel fenomeno chimico della fotocatalisi, partecipa anche al fenomeno fisico dell'adsorbimento. Ovvero, la variazione del numero di moli (o portata) di metanolo a ogni istante nel caso discontinuo, o tra entrata e uscita nel caso continuo, che qui vengono chiamate moli o portata scomparse, in realtà comprendono sia le moli (o portata) di metanolo effettivamente reagite e andate a completa ossidazione, sia le moli (o portata) di metanolo andate a

formare sottoprodotti o intermedi di reazione, sia le moli (o portata) adsorbite fisicamente sul catalizzatore. Dal momento che non è stato possibile quantificare l'adsorbimento in maniera precisa e dal momento che l'obiettivo è quello di confrontare l'attività fotocatalitica delle membrane, si preferisce fare il confronto sulla base delle moli prodotte di anidride carbonica; essa infatti è coinvolta solo nel fenomeno chimico.

Tabella 5.8 Caso discontinuo - membrana ceramica. Risultati della normalizzazione su grammi di TiO_2 .

Tempo [min]	MetOH _{scomparso} [mmol/g]	CO _{2,prodotta} [mmol/g]	Δ [mmol/g]
0	0	0	0
15	0.85	0.15	0.71
30	1.25	0.35	0.90
45	2.06	0.66	1.40
60	2.80	1.24	1.56
75	3.76	0.96	2.79
90	4.36	1.31	3.05
105	4.64	1.45	3.19
120	4.84	1.82	3.02

Tabella 5.9 Caso continuo - membrana doppio strato. Risultati della normalizzazione su grammi di P25.

Tempo [min]	MetOH _{scomparso} [mmol/g s]	CO _{2,prodotta} [mmol/g s]	Δ [mmol/g s]
0	4.41E-4	5.90E-6	4.36E-4
15	1.91E-3	4.00E-5	1.87E-3
30	3.38E-3	8.98E-5	3.29E-3
45	4.21E-3	9.92E-5	4.12E-3
60	3.88E-3	1.09E-4	3.77E-3
75	4.12E-3	1.24E-4	3.99E-3
90	4.74E-3	1.14E-4	4.63E-3
105	4.37E-3	9.61E-5	4.27E-3
120	4.21E-3	1.15E-4	4.09E-3

In Figura 5.26 sono riportate le moli di anidride carbonica prodotte per grammo di catalizzatore nel caso discontinuo per entrambe le tipologie di membrane. In Figura 5.27 è riportata invece la portata di anidride carbonica prodotta per grammo di catalizzatore, per entrambe le tipologie di membrane, nel caso di sistema in flusso. In questo modo il confronto è di immediata visualizzazione.

Tabella 5.10 Caso continuo - membrana ceramica. Risultati della normalizzazione su grammi di TiO_2 .

Tempo [min]	MetOH _{scomperso} [mmol/g s]	CO ₂ _{prodotta} [mmol/g s]	Δ [mmol/g s]
0	3.30E-4	4.51E-6	3.26E-4
15	1.52E-3	4.490E-5	1.48E-3
30	2.65E-3	1.08E-4	2.54E-3
45	3.20E-3	1.09E-4	3.09E-3
60	3.44E-3	1.13E-4	3.33E-3
75	3.47E-3	2.06E-4	3.269E-3
90	3.90E-3	1.52E-4	3.75E-3
105	3.76E-3	1.77E-4	3.58E-3
120	3.78E-3	1.83E-4	3.60E-3

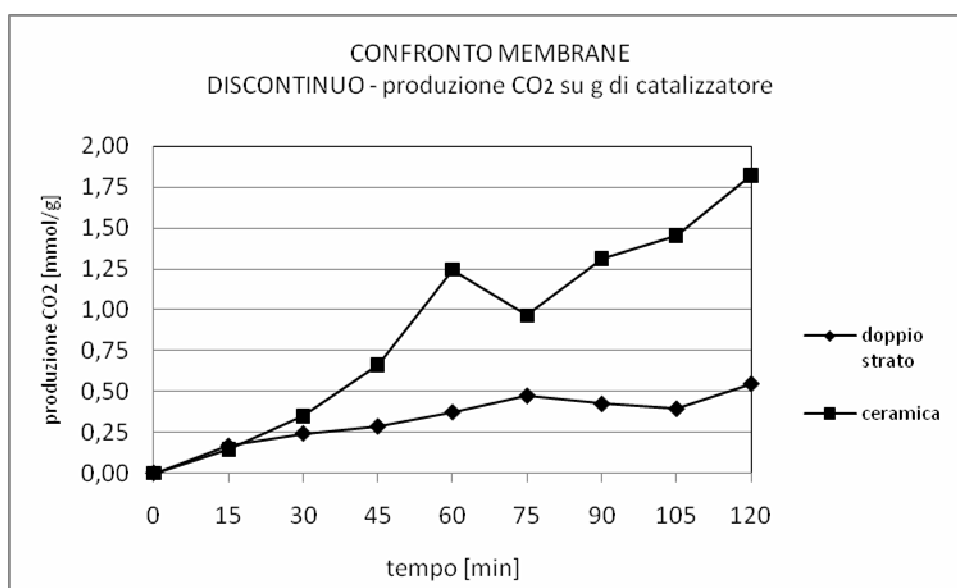


Figura 5.26 Caso discontinuo: confronto tra membrana doppio strato e membrana ceramica. In ascissa è riportata la coordinata temporale, in ordinata la produzione di anidride carbonica normalizzata sui grammi di catalizzatore.

Dai grafici risulta evidente come sia nel caso discontinuo che nel caso continuo, la membrana ceramica presenti attività fotocatalitica maggiore. Nel caso discontinuo la produzione di anidride carbonica per grammo di catalizzatore è decisamente maggiore nel caso della membrana ceramica. Le due curve, quella riferita alla membrana doppio strato e quella riferita alla membrana ceramica, presentano un andamento pressoché coincidente nella prima mezz'ora. Successivamente però, la produzione di anidride carbonica nel caso di membrana ceramica supera di gran lunga quella ottenuta con la membrana doppio strato. Nel caso discontinuo, al termine della prova infatti, passate le due ore stabilite, l'anidride carbonica prodotta, normalizzata su grammo di catalizzatore, è 0.55 mmol/g nel

caso della membrana doppio strato, 1.82 mmol/g nel caso della membrana ceramica. L'anidride carbonica prodotta con la membrana in biossido di titanio puro comporta una maggiore produzione di CO₂ (tre volte più grande); pertanto si può dire che presenta un'attività fotocatalitica maggiore. Lo stesso si può dire per quanto riguarda il caso continuo; anche in questo caso infatti, in un primo momento la portata di anidride carbonica prodotta con la membrana doppio strato coincide pressappoco con quella prodotta impiegando la membrana ceramica. Dopo questa prima fase però, la portata di CO₂ prodotta nel caso della membrana ceramica supera quella prodotta impiegando la membrana doppio strato. Dopo le due ore, la portata prodotta con la membrana doppio strato è pari a 1.15E-4 mmol/(s g); con la membrana ceramica si ha invece 1.83E-4 mmol/(s g).

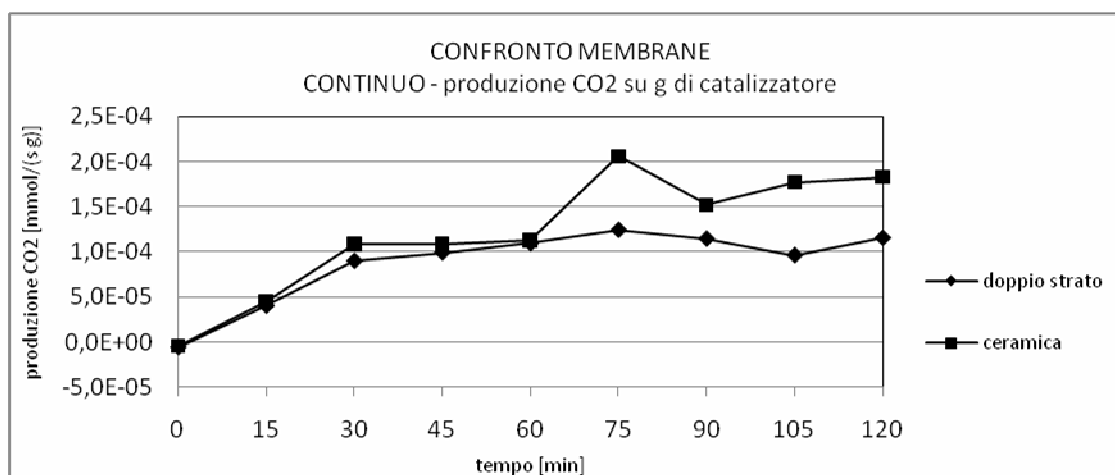


Figura 5.27 Caso continuo: confronto tra membrana doppio strato e membrana ceramica. In ascissa è riportata la coordinata temporale, in ordinata la portata prodotta di anidride carbonica normalizzata sui grammi di catalizzatore.

Dalle Tabelle, confrontando fra loro i valori di Δ , sia per il caso discontinuo che per il caso continuo, si osserva che questo valore in entrambi i casi è maggiore per le membrane doppio strato (ad esempio nel caso discontinuo è pari a 5.68 per le membrane doppio strato, a 3.02 nelle membrane ceramiche). Dai cromatogrammi risulta però che la formazione di sottoprodotti è maggiore nel caso delle membrane ceramiche. Da questo si può dedurre come le membrane doppio strato comportino un maggiore adsorbimento di inquinante sulla loro superficie.

Sulla base di quanto detto e riportato, si può concludere come le membrane ceramiche, costituite da nanofibre di biossido di titanio puro in fase anatase, presentino attività fotocatalitica maggiore rispetto alle membrane doppio strato, in cui il catalizzatore è costituito da nano particelle di biossido di titanio P25.

5.3.2 Confronto tra caso discontinuo e caso continuo

Come già detto precedentemente, per poter confrontare il caso discontinuo con il caso in flusso, è necessario ricondurre quest'ultimo al caso *batch*. Questo è possibile rielaborando i risultati ottenuti per il caso continuo, secondo il punto 7 descritto nel paragrafo 5.1.3.1. Concettualmente, non si fa altro che moltiplicare la portata di anidride carbonica prodotta corrispondente al tempo t_i , per l'intervallo di tempo tra t_i e t_{i-1} . Valutando la cumulata di questi prodotti si ottiene il numero di moli prodotto in corrispondenza del l'istante che si desidera. Riassumendo (5.28):

$$\underline{n}_{ti} = \underline{n}_{to} + \sum_{j=1}^i \dot{\underline{n}}_{ti} (t_j - t_{j-1}) \quad (5.28)$$

Per fare questi calcoli vengono comunque usati i dati normalizzati. In Tabella 5.11 e in Tabella 5.12 si riportano i risultati ottenuti dopo la riconduzione al caso *batch* dei sistemi in flusso, rispettivamente per la membrana doppio strato e per la membrana ceramica. Questi risultati vanno poi confrontati con i risultati normalizzati del caso discontinuo per entrambe le membrane (Tabella 5.8 e Tabella 5.9).

Tabella 5.11 Corrispondenza in batch del caso continuo con membrana doppio strato.

Tempo [min]	MetOH _{scomperso} [mmol/g]	CO _{2,prodotta} [mmol/g]	Δ [mmol/g]
0	0	0	0
15	1.72	0.04	1.68
30	4.76	0.12	4.64
45	8.56	0.21	8.35
60	12.05	0.30	11.74
75	15.75	0.42	15.34
90	20.02	0.52	19.50
105	23.95	0.61	23.35
120	27.74	0.71	27.03

Anche in questo caso il confronto viene fatto in riferimento alla produzione di anidride carbonica, dal momento che essa, al contrario del metanolo, non è coinvolta nel fenomeno fisico dell'adsorbimento, ma solamente nel fenomeno chimico della reazione fotocatalitica.

Confrontando la Tabella 5.11 con la Tabella 5.8, si osserva che dopo le due ore, nel caso discontinuo sono state prodotte 0.55 mmol/g di anidride carbonica (per grammo di P25), nel caso continuo 0.71 mmol/g di anidride carbonica per grammo di P25 (di poco

superiore). Allo stesso modo, nel caso di membrana ceramica, confrontando la Tabella 5.9 con la Tabella 5.12, si osserva che dopo le 12 ore, nel caso discontinuo sono state prodotte 1.82 mmol/g di CO₂ per grammo di biossido di titanio, nel caso continuo 0.98 mmol/g (in questo caso è più evidente la differenza, forse nel caso delle membrane pesa di più il fatto di lavorare con flussi non sufficientemente bassi).

Tabella 5.12 Corrispondenza in batch del caso continuo con membrana ceramica.

Tempo [min]	MetOH _{scomperso} [mmol/g]	CO _{2,prodotta} [mmol/g]	Δ [mmol/g]
0	0	0	0
15	1.37	0.04	1.33
30	3.76	0.14	3.62
45	6.64	0.24	6.40
60	9.73	0.34	9.40
75	12.85	0.52	12.33
90	16.37	0.66	15.71
105	19.75	0.82	18.93
120	23.16	0.98	22.18

Di nuovo, per rendere più immediato il confronto, i risultati vengono riportati graficamente. In Figura 5.28 si ha, per la membrana doppio strato, l'andamento delle moli di anidride carbonica prodotte per grammo di catalizzatore nel caso discontinuo e nel caso in flusso (riportato a caso *batch* secondo la 5.28). In Figura 5.29 viene fatto lo stesso per la membrana ceramica.

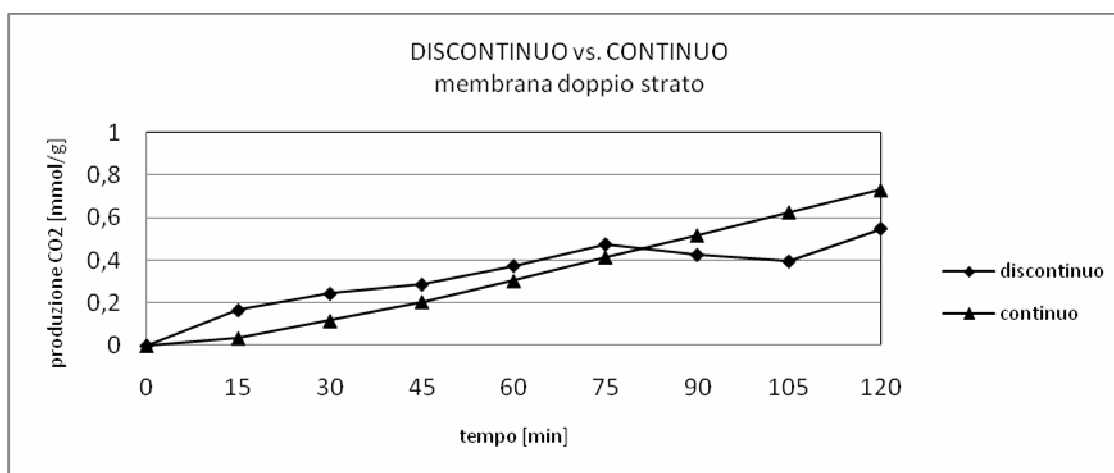


Figura 5.28 Confronto caso discontinuo e caso in flusso: membrane doppio strato. In ascissa è riportata la coordinata temporale, in ordinata sono riportate le moli di anidride carbonica prodotte per grammo di catalizzatore.

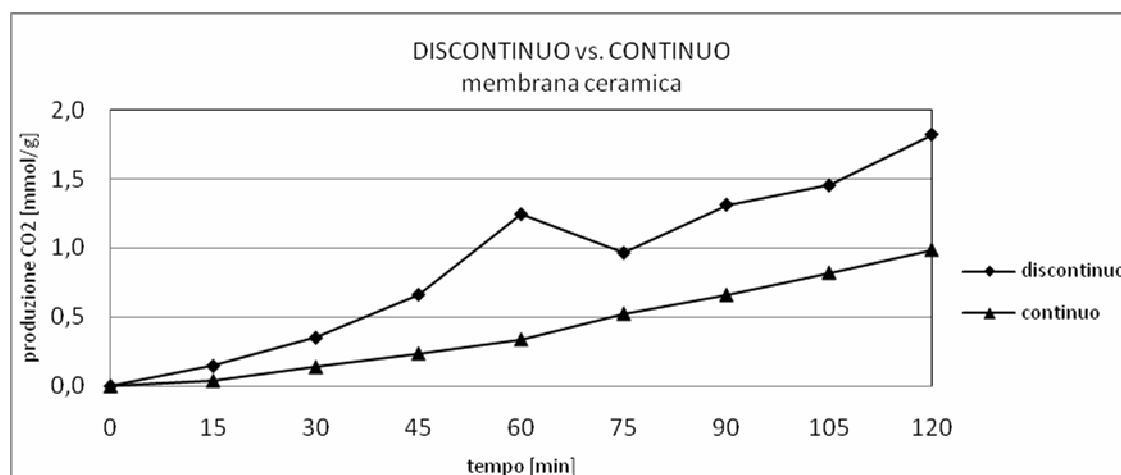


Figura 5.29 Confronto caso discontinuo e caso in flusso: membrane ceramiche. In ascissa è riportata la coordinata temporale, in ordinata sono riportate le moli di anidride carbonica prodotte per grammo di catalizzatore.

Si osserva che i risultati ottenuti nel caso continuo non si discostano di molto da quelli ottenuti nel caso discontinuo. In realtà, ci si aspettava che il caso continuo comportasse un netto miglioramento. Infatti, in esso la portata di alimentazione è sempre fresca e l'anidride carbonica che viene man mano prodotta esce dal sistema, cosa che non avviene nel caso discontinuo, in cui il sistema è chiuso e pertanto le moli di anidride carbonica via via prodotte si accumulano nel sistema stesso. Ora, è risaputo che aumentare la concentrazione dei prodotti sposta l'equilibrio di reazione verso la reazione contraria. Inoltre, si ricordi che dal punto di vista cinetico la velocità di reazione (e quindi la velocità di consumo di metanolo e la velocità di produzione di anidride carbonica) diminuisce mano a mano che la reazione decorre, e quindi mano a mano che il metanolo cala e la CO₂ sale. Nel caso discontinuo, il sistema è chiuso, quindi a seguito della reazione, la concentrazione di metanolo all'interno del reattore cala, quella dell'anidride carbonica invece sale. Questo non accade nel caso continuo: dal momento che il sistema è in flusso, la portata alimentata è sempre fresca e costante, e la reazione non dovrebbe quindi subire rallentamenti. Quanto detto è in parte rispettato nel caso della membrana doppio strato, ma non della membrana ceramica. Il fatto che la differenza non sia così evidente in nessuno dei due casi, può essere spiegato considerando che nel caso in flusso, le portate sono ancora troppo elevate, con conseguenti tempi di contatto non sufficientemente elevati. Le membrane quindi nelle condizioni di flusso realizzato non lavorano al massimo delle loro potenzialità. Questa tuttavia rimane solo un'ipotesi. Sarebbe necessario verificarla, facendo ulteriori prove con flussi ancora più bassi di quelli impostati nel corso di queste prove. Inoltre, sarebbe utile monitorare la reazione per un tempo più lungo, sia nel caso continuo che nel caso discontinuo, in modo da avere una visione più allargata e globale di quanto accade.

Ad ogni modo, si può dire che il continuo sia preferibile al discontinuo, per tutta la serie di vantaggi che, in generale, realizzare un processo in continuo comporta. In particolare, in vista di future applicazioni reali della fotocatalisi per la rimozione dei composti organici volatili, il continuo risulta essere la scelta migliore.

Conclusioni

Le membrane fotocatalitiche prodotte per elettrofilatura si sono dimostrate un valido strumento per l'abbattimento di VOC.

Sono state realizzate due tipologie di membrane, diverse per la metodologia di inserimento del catalizzatore (biossido di titanio). La prima tipologia consiste in una membrana doppio strato: il primo strato ha la sola funzione di supporto e non è fotocataliticamente attivo; il secondo strato, consiste in nanofibre disseminate di nanoparticelle di biossido di titanio, inserito per dispersione nella soluzione polimerica di partenza. La seconda tipologia invece è una membrana ceramica, dove le nanofibre sono esse stesse catalizzatore. Entrambe le membrane sono state opportunamente caratterizzate.

Tramite test di degradazione fotocatalitica di metanolo, ne è stata valutata l'attività fotocatalitica. Le prove di fotocatalisi sono state condotte prima in discontinuo e poi in continuo. Nel primo caso la reazione è stata seguita nel tempo; nel secondo caso nello spazio e nel tempo (allo scopo di vedere eventuali variazioni nell'attività del catalizzatore). In particolare, sono stati monitorati il calo del metanolo e l'aumento dell'anidride carbonica.

I risultati ottenuti sono stati confrontati tra loro, in modo da valutare eventuali differenze tra le due tipologie di membrane e tra i due processi. Per rendere i dati omogenei e tra loro confrontabili, è stato necessario prima di tutto normalizzarli sui grammi di catalizzatore presenti nelle membrane. Inoltre, si è scelto di basare il confronto sull'aumento dell'anidride carbonica (partecipa solamente del fenomeno chimico di reazione), piuttosto che sul calo del metanolo (coinvolto anche nel fenomeno fisico dell'adsorbimento).

A parità di processo, le membrane ceramiche sembrano svolgere un'attività fotocatalitica di gran lunga superiore rispetto alle membrane doppio strato; nel caso discontinuo, per esempio, si ha un abbattimento del 74% (membrane ceramiche), contro un abbattimento del 40% (membrane doppio strato). A parità di membrane, il processo discontinuo e il processo continuo non presentano invece abissali differenze. Nel caso continuo, si è visto che l'attività delle membrane (per entrambe le tipologie) rimane invariata nel tempo fissato per il monitoraggio. Naturalmente, il processo continuo è preferibile rispetto al processo discontinuo, in quanto più vicino a future applicazioni reali.

E' importante precisare che il calo di metanolo registrato nel corso delle prove, è il risultato della somma di due contributi: il contributo dato dalla reazione di fotocatalisi e il contributo dato dall'adsorbimento fisico. Parte dell'inquinante infatti rimane adsorbito. Con i mezzi a disposizione, non è stato possibile quantificare l'entità del fenomeno di

adsorbimento (possibile oggetto di lavori futuri). Tuttavia, dal confronto tra risultati ottenuti e valori attesi dalla stechiometria della reazione, è stato possibile fare delle considerazioni al riguardo. L'entità di adsorbimento non è affatto trascurabile. Soprattutto nel caso delle membrane a base inorganica è strettamente correlato alla struttura mesoporosa delle nanofibre prodotte. Questo significa che le membrane prodotte combinano due delle tecniche di rimozione di VOC: l'adsorbimento e la fotocatalisi.

La degradazione fotocatalitica di inquinanti resta tuttora in fase di ricerca. Rispetto ai lavori svolti in precedenza, la metodologia qui proposta ha consentito la riduzione dei tempi di preparazione delle membrane multistrato, nonché una migliore uniformità, dispersione e adesione delle nanoparticelle allo scaffold di nanofibre. Inoltre lo studio del processo di degradazione sia in discontinuo che in continuo consente di accorciare le distanze che separano la fotocatalisi dall'applicazione reale. Un ulteriore passo sarà quello di valutare catalizzatori che siano attivi nello spettro visibile piuttosto che nell'UV. Concludendo, il lavoro svolto e i risultati ottenuti dimostrano come la combinazione di tecniche EHD e fotocatalisi possa diventare un valido strumento per la rimozione di VOC e, più in generale, per il miglioramento della qualità dell'aria indoor.

Bibliografia

- Alves A. K., Berutti, F. A., Clemens, F. J., Graule, T., Bergmann, C. P. (2009). Photocatalytic Activity of Titania Nanofibers Obtained by Electrospinning. *Materials Research Bulletin*, **44**, 312-317.
- Anpo, M., Takeuchi, M. (2003). The Design and Development of Highly Reactive Titanium Oxide Photocatalysts Operating Under Visible Light Irradiation. *Journal of Catalysis*, **216**, 505–516.
- Baumgarten, P. K. (1971). Electrostatic Spinning of Acrylic Microfibers. *Journal of Colloid Interface Science*, **36**, 71-79.
- Bosco A. (2009). Preparazione di Membrane Nanostrutturate per la Degradazione dei VOC. *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica per lo Sviluppo Sostenibile*. DPCI, Università di Padova.
- Buer, A., Ugbohue, S. C., Warner, S. B. (2001). Electrospinning and Properties of Some Nanofibers. *Textile Research Journal*, **71**, 323-328.
- Carp, O., Huisman, C.L., Reller, A (2004). Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, **32**, 33-177.
- Cheng, M., Brown, S. K. (2003). VOCs Identified in Australian Indoor Air and Product Emission Environments. *Proceedings of National Clean Air Conference*, 23-27.
- Deitzel, J. M., Kleinmeyer, J. D., Harris, D., Beck Tan, N. C. (2001a). The Effect of Processing Variables on the Morphology of Electrospun Nanofibers and Textiles. *Polymer*, **42**, 261-272.
- Doshi, J., Reneker, D. H. (1995). Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers. *Journal of Electrostatics*, **35**, 151-160.
- Feng, J. J. (2002). The Stretching of an Electrified Non-Newtonian Jet: A Model for Electrospinning. *Physics of Fluids*, **14**, 3912-3926.
- Geng, J. J. (2003). Stretching of a Straight Electrically Charged Viscoelastic Jet. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **116**, 55-70.
- Gupta, P., Wilkes, G. L. (2004). Some Investigations on the Fiber Formation by Utilizing a Side – by – Side Bicomponent Electrospinning Approach. *Polymer*, **44**, 6353-6359.
- Formhals, A. (1934). Process and Apparatus for Preparing Artificial Threads. *United States Patent 1975504*.
- Litter, M.I. (1999). Review. Heterogeneous Photocatalysis. Transition Metal Ions in Photocatalytic Systems. *Applied Catalysis B: Environmental*, **23**, 89-114.

- Hashimoto, K., Irie, H., Fujishima, A. (2005). TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese Journal of Applied Physics*, **44** (12), 8269-8285.
- Hayati, I., Bailey, A., Tadros, Th. F. (1987). Investigations into the Mechanism of Electrohydrodynamic Spraying of Liquids: I. Effect of the Electric Field and the Environment on Pendant Drops and Factors Affecting the Formation of Stable Jets and Atomization. *Journal of Colloid and Interface Science*, **117**, 205-221.
- Hayati, I., Bailey, A., Tadros, Th. F. (1987). Investigations into the Mechanism of Electrohydrodynamic Spraying of Liquids: II. Mechanism of Stable Jet Formation and Electrical Forces Acting on a Liquid Cone. *Journal of Colloid and Interface Science*, **117**, 222-230.
- Hohman, M. M., Shin, M., Rutledge, G. and Brenner, M.P. (2001a). Electrospinning and Electrically Forced Jets. I. Stability Theory. *Physics of Fluids*, **13**(8), 2201-2220.
- Hohman, M. M., Shin, M., Rutledge, G. and Brenner, M.P. (2001b). Electrospinning and Electrically Forced Jets. II. Applications. *Physics of Fluids*, **13**(8), 2221-2236.
- Jaeger, R., Bergshoeff, M. M., Martin I battle, C., Schoenherr, H., Vansco, G. J. (1998). Electrospinning of Ultra Thin Polymer Fibers. *Macromolecular Symposia*, **127**, 141-150.
- Kalayci, V. E., Patra, P. K., Ugbohue, S., Kim, Y. K., Warner, S. B. (2005). Charge Consequence in Electrospun Polymer Nanofibers. *Polymer*, **46**, 7191-7200.
- Kessick, R., Tepper, G. (2004). Microscale Polymeric Helical Structures Produced by Electrospinning. *Applied Physics Letters*, **23**, 4807-4809.
- Koombhongse, S., Liu, W., Reneker, D. H. (2001). Flat Polymer Ribbons and Other Shapes by Electrospinning. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **39**, 2598-2606.
- Li, D., McCann, J. T., Xia, Y (2005). Use of Electrospinning to Directly Fabricate Hollow Nanofibers with Functionalized Inner and Outer Surfaces. *Small*, **1**, 83-86.
- Marugàn, J., Hufschmidt, D., Lòpez-Munoz, Selzer, V., Bahnemann (2006). Photonic Efficiency for Methanol Photooxidation and Hydroxyl Radical Generation on Silica – Supported TiO₂ Photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, **62**, 201-207.
- Ramakrishna, S., Fujihara, K., Teo, W., Lim, T., Ma, Z. (2005). *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, p. 382.
- Rayleigh, Lord (1882). On the Equilibrium of Liquid Conducting Masses Charged with Electricity. *Philosophical Magazine*, **14**, 184-188.
- Reneker, D. H., Fong, H. (2001). *Structure Formation in Polymeric Fibers*. Eds: D. R. Salem, M. V. Sussman, Carl Hanser, München, Germany, pp. 225-246.

- Reneker, D. H., Yarin, A. L., Fong, H., Koombhongse, S. (2000). Bending Instability of Electrically Charged Liquid Jets of Polymer Solutions in Electrospinning. *Journal of Applied Physics*, **87**, 4531-4547.
- Scomparin S. (2007). Analisi di Significatività dei Parametri di Processo Mediante Responce Surface Methodology nella Produzione di Nanofibre Polimeriche. *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica per lo Sviluppo Sostenibile*, DPCI, Università di Padova.
- Shin, Y. M., Hohman, M. M., Brenner, M. P. and Rutledge, G.C. (2001). Experimental Characterization of Electrospinning: The Electrically Forced Jet and Instabilities. *Polymer*, **42(25)**, 9955-9967.
- Spivak, A. F., Dzenis, Y. A. (1998). Asymptotic Decay of Radius of a Weakly Conductive Viscous Jet in an External Electric Field. *Applied Physics Letters*, **73**, 3067-3069.
- Spivak, A. F., Dzenis, Y. A., Reneker, D.H. (2000). A Model for Steady State Jet in the Electrospinning Process. *Mechanics Research Communications*, **27**, 37-42.
- Sun, Z., Zussman, E., Yarin, A. L., Wendorff, J. H., Greiner, A. (2003). Compound Core – Shell Polymer Nanofibers by Co – Electrospinning. *Advanced Materials*, **15**, 1929-1932.
- Taylor, G. (1964). Disintegration of Water Drops in an Electric Field. *Proceedings of the Royal Society*, **280**, 383-397.
- Wang, S., Ang, H. M., Tade, M. O. (2007). Volatile Organic Compounds in Indoor Environment and Photocatalytic Oxidation: State of the Art. *Environmental International*, **33**, 694-705.
- Yarin, A. L., Koombhongse, S., Reneker, D. H. (2001a). Bending Instability in Electrospinning of Nanofibers. *Journal of Applied Physics*, **89**, 3018-3026.
- Yarin, A. L., Koombhongse, S., Reneker, D. H. (2001b). Taylor Cone and Jetting From Liquid Droplets in Electrospinning of Nanofibers. *Journal of Applied Physics*, **90**, 4836-4847.
- Yong V. (2004). *Nanotechnology*, **15**, 1338-1343.
- Zhang, Y. Z., Huang, Z. M., Xu, X. J., Lim, C. T., Ramakrishna, S. (2004). Preparation of Core – Shell Structured PCL-r-Gelatin Bi-Component Nanofibers by Coaxial Electrospinning. *Chemistry of Materials*, **16**, 3406-3409.
- Zeleny J. (1914). The Electrical Discharge from Liquid Points, and a Hydrostatic Method of Measuring the Electric Intensity at Their Surfaces. *Physical Review*, **3**, 69-91.

Siti web

<http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>

<http://www.gelest.com>

<http://www.epa.gov>

Ringraziamenti

Ringrazio il Prof. Modesti per la disponibilità che in più occasioni mi ha dimostrato, e per avermi dato l'opportunità di svolgere questa tesi nel suo laboratorio, esperienza ricca dal punto di vista formativo e umano. Ringrazio Martina, per la pazienza che ha avuto nel seguirmi e nell'insegnarmi anche le cose più banali e, soprattutto, per non aver perso la speranza e avermi incoraggiata fino all'ultimo. Un doveroso e sentito grazie va a Alessandra, per gli innumerevoli consigli, e per l'aiuto e il sostegno che mi ha dato nei tanti momenti di difficoltà.

Il primo grazie di questa lunga lista va alla mia famiglia. Ai miei genitori, per la fiducia che mi hanno sempre dato, per avermi sempre lasciata libera di scegliere e per il senso dell'umorismo che SO che dimostreranno leggendo il mio papiro (opera di totale fantasia, ci tengo a precisare). Alle mie sorelle, Paola, Anna e Giulia, per le vacanze al mare e in Piemonte, per la condivisione degli armadi, per l'estrazione dei regali di Natale, perché sono le mie tonte (evito gli usuali appellativi, sarebbero fuori luogo) e perché mi permettono sempre di non fare niente in casa (continuerete a farlo, vero??). Ringrazio a ruota: la nonna Iolanda e la nonna Maria, la zia Emilia, tutti gli zii e le zie (soprattutto la zia Adele lo zio Massimo per le cene e per le belle chiacchierate), tutti i cugini e le cugine. Un grande grazie anche alla Signora Maria (prometto che adesso riordino davvero).

Un immenso grazie alle persone che, oltre alla mia famiglia, ci sono da sempre: alla Dotta (scusa Dottina, ma il nome faccio sempre fatica a ricordarmelo), la mia prima amica di bevute e la mia più grande confidente, e alla Franci, la mia compagna di duo (da domani ci rimettiamo, assolutamente) e di abbuffate in pasticceria.

Grazie agli amici di conservatorio, a Zeno, alla Elena e soprattutto alla Margherita, per le esilaranti esperienze di Adria e della Corsica.

Grazie agli amici di università. In ordine cronologico di conoscenza: a Enrico, mio fedele compagno di relazioni, per avermi insegnato a usare Excel e per avermi sopportata quando insistevo a dargli lezioni di italiano, senza rendermi conto che era una causa persa; a Nicla, per la notte in campeggio a Sistiana, con la Quechua legata agli alberi e il martello a portata di mano per difenderci dai pazzi; a Mura, pooveroooo Muuraaa, per avermi fatto conoscere Isolaverde; alla Valentina, per le intense giornate di studio in biblioteca (soprattutto quelle dedicate allo studio del linguaggio e all'arte del parlare) e per la sagra delle rane; a Biasin,

l'anima delle feste, per i suoi pensieri filosofici e le sue bizzarrie; alla Anna, per avermi comprato il bigliettino di laurea un anno prima, per i numerosissimi favori, per essere stata sempre una valida collaboratrice per l'organizzazione delle feste; a Emanuele (alias Tombino) per aver ascoltato le mie infinite lamentele durante il periodo di tesi, per avermi dato utili consigli e per aver sempre sopportato il soprannome che gli ho dato; a Matteo, per aver tentato, con scarsi risultati, di insegnarmi la geografia del Veneto e perché senza di lui non avrei mai iniziato a guidare oltre la tratta Vittorio – Conegliano; a Massimo, per il quale ormai non ho più segreti, per aver riconosciuto e apprezzato le mie doti vocali; a Alessandro, per le pause caffè, gli spritz, i pettegolezzi e i pianti (oggi come farò??); e inoltre: Paolo, Enrico Serio, Vale Da Lio, Elisa e Marta.

Grazie ai compagni di laboratorio, ottima compagnia in questo periodo di tesi. Primo fra tutti ringrazio Monetti, per avermi aiutata, sopportata e consolata durante le prove e soprattutto per avermi insegnato La Tartaruga, per avermi fatto divertire e per avermi sempre coinvolta nei suoi guai (la prossima settimana ci organizziamo per la nitroglicerina). Grazie a Davide, per le belle chiacchierate (questa te l'ho copiata), per avermi definita cimice simpatica, per essersi più volte preoccupato per la mia salute (anche se ormai sono una nano fibravivente) e per l'impegno che ha messo nel cercare di trasmettermi il suo amore per i serpenti (mi dispiace ma non ci riuscirai mai). Grazie a Daniele (hai visto che non ti ho chiamato C3PO?), per aver dato a me e a Monetti molti motivi di divertimento e ilarità e per aver sopportato senza mai (o quasi mai) lamentarsi le nostre burle. Grazie a Silvia, mia compagna di banco e di sventure (buuuuuu che amarezza), per i consigli, il supporto e l'incoraggiamento (sei il mio GURU!!). Grazie a Denis, per aver più di una volta ascoltato i miei noiosissimi monologhi e per avermi aiutata e consigliata su tutto. Grazie a Za, per avermi spiegato molti trucchi di Word e per avermi messo un po' di fretta (per fortuna), e a Fabio, per i programmi e soprattutto per i meravigliosi scherzi da lui ideati.

Grazie alle mie coinquiline Eugenia (per avermi fatto entrare nella casa di via Canestrini e soprattutto per avermi trasmesso la sua passione per le freddure, brrr) e a Ilaria, anche se lo è stata per poco. Grazie a Giampy, per avermi fatto da guida pre – vacanza a Cork e a Cri, per la memorabile battuta: chi è Vittorio?

Infine, grazie alle persone che ci sono da poco, solo qualche anno, ma che per me è come se ci fossero da sempre. Ruksana, la pantera del Bengala, per avermi insegnato a cucinare, per essere stata in prima fila ad assistere alla mia fase sclero, per avermi prestato il pc da cui sto scrivendo, per sopportare i miei dialoghi notturni. Sergio, sii paziente che fra 5 minuti ringrazio anche te (grazie!!). Grazie a Oren, il nostro factotum, per le serate passate a ascoltare 883 e musica tamarra, per avermi insegnato le parolacce in ebraico (a completare il

mio già ricchissimo vocabolario da scaricatore di porto) e per essere l'unico in casa a capirmi quando parlo di musica classica. Grazie a Serena, per le chiacchierate fino a notte fonda, per le serate davanti a Scrubs, per aver condiviso con me l'esperienza della pazza e, soprattutto, per avermi sempre ascoltata. Grazie a Fabio (anzi, Fabiobazzo, tutto attaccato), per avermi insegnato a dire di no (non sono ancora tanto brava ma sto imparando), perché so che non se la prenderà quando si renderà conto che il papiro è per lui più che per me, perché mi è stato di grande aiuto in quest'ultimo faticosissimo periodo di tesi, e perché nonostante la lontananza, riesce a essere una validissima e insostituibile spalla (non montarti la testa però adesso). Dulcis in fundo, grazie a Giulia e a Silvia, le mie sarde, per la doppia vagante, per le prime feste in via Canestrini, per Pipino il Breve, per le serate, per le vacanze in Sardinia, ma soprattutto, perché se solo penso a com'ero quando sono entrata in questa casa e a come sono ora, mi viene una gran voglia di ringraziarle (Nieddu non piangere!).

Un ultimo grazie lo devo infine a Romeo Rabachin e alla Prof. Federica Lotti, per le bellissime lezioni di storia, di politica, di relazioni umane e di vita che mi hanno sempre regalato.

Grazie a tutti.