

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

TESI DI LAUREA MAGISTRALE IN
INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI INDUSTRIALI

MEMBRANE NANOSTRUTTURATE PER APPLICAZIONI
FOTOCATALITICHE: DEGRADAZIONE DI COMPOSTI ORGANICI
VOLATILI

Relatore: Chia.mo Prof. MICHELE MODESTI

Correlatore: Ing. MARTINA ROSO

Laureando: ELENA PORCU

ANNO ACCADEMICO 2011-2012

Riassunto

Questo lavoro di tesi riguarda la progettazione di membrane nanostrutturate, concepite per applicazioni ambientali. In particolare, sono state concepite per la fotocatalisi di composti organici volatili.

Le membrane prodotte sono costituite da un substrato di nanofibre in poliacrilonitrile (PAN), sopra il quale vengono depositate le particelle di biossido di titanio (TiO_2). Il substrato in PAN è ottenuto tramite la tecnica dell' *electrospinning*, mentre le nanoparticelle di catalizzatore sono introdotte nelle membrane tramite *electrospraying*. Questa configurazione è stata scelta per rendere i siti attivi del catalizzatore facilmente accessibili, sia dalle radiazioni ultravioletta (necessaria per l'attivazione del TiO_2) che dalle molecole di gas. Le condizioni con cui è stata eseguita l'elettrofilatura e la deposizione del catalizzatore sono state scelte in base a studi di ottimizzazione precedenti. Tali condizioni consentono di ottenere nanofibre sottili, omogenee e prive di difetti. Anche la distribuzione delle nanoparticelle di TiO_2 risulta uniforme e omogenea. Risulta, inoltre, limitata la quantità di catalizzatore che non si deposita sul substrato polimerico. Le membrane così prodotte sono state caratterizzate mediante analisi al microscopio elettrico a scansione (SEM) e analisi termogravimetriche (TGA).

L'attività fotocatalitica delle membrane è stata verificata mediante la conduzione di test, sia in continuo che in discontinuo, con un reattore appositamente concepito per la fotocatalisi. Per tali prove, il composto organico volatile scelto è il toluene, che è stato introdotto nel reattore in presenza di vapor d'acqua. Complessivamente, sono stati testati in discontinuo 3 set costituiti da 5 membrane, e un set costituito da 10 membrane. Quest'ultimo è stato, poi, testato anche in continuo, riducendo nuovamente a 5 il numero di unità. Dai risultati ottenuti è emerso che non è possibile condurre una degradazione ossidativa completa del toluene ad anidride carbonica a causa della stabilità del toluene stesso e dell'effettiva difficoltà di attaccare l'anello aromatico caratteristico. È emerso, inoltre, che il catalizzatore necessita di una prima fase di attivazione e che gli intermedi di reazione che si formano durante la fotocatalisi sono maggiormente adsorbiti sui siti attivi, rispetto al toluene. Si ha così la disattivazione del catalizzatore stesso, che passa da un colore bianco ad un colore giallo – bruno.

Infine, a differenza di quanto riportato in letteratura, per il caso specifico la presenza del vapor d'acqua è fondamentale per la degradazione del toluene.

INTRODUZIONE	5
CAPITOLO 1 - INQUINAMENTO INDOOR E COMPOSTI ORGANICI VOLATILI.....	7
1.1. INQUINAMENTO INDOOR.....	7
1.2. I COMPOSTI ORGANICI VOLATILI	10
1.2.1. Toluene.....	13
1.3. TECNICHE PER LA RIMOZIONE DEI VOCS.....	14
1.3.1. Incenerimento.....	14
1.3.2. Adsorbimento	15
1.3.3. Condensazione	15
1.3.4. Biofiltrazione.....	16
1.3.5. Fotocatalisi eterogena.....	16
1.4. PRINCIPI BASE DELLA FOTOCATALISI ETEROGENEA	18
1.4.1. Ossidazione fotocatalitica.....	19
1.4.2. Degradazione fotocatalitica su biossido di titanio.....	21
1.5. FOTOCATALISI DEL TOLUENE SU TiO ₂	23
CAPITOLO 2 - NANOFIBRE ED ELETTROFILATURA	27
2.1. LE NANOFIBRE	27
2.1.1. Tecniche di produzione	28
2.1.1.1. Template synthesis	28
2.1.1.2. Self assembly	28
2.1.1.3. Separazione di fase.....	28
2.1.1.4. Drawing.....	28
2.1.1.5. Melt blown	29
2.1.1.6. Separazione di fibre multi-componente.....	29
2.1.1.7. Electrospinning	29
2.2. L'ELETTROFILATURA.....	29
2.2.1. Descrizione del processo di elettrofilatura	30
2.2.2. Meccanismo di formazione delle nanofibre	33
2.2.2.1. Avvio del getto.....	33
2.2.2.2. Elongazione del segmento.....	35
2.2.2.3. Regione di instabilità.....	36
2.2.2.4. Evaporazione del solvente.....	37
2.2.3. Parametri	37
2.2.3.1. Parametri della soluzione polimerica	38
2.2.3.2. Condizioni di processo	40
2.2.3.3. Parametri ambientali	43
2.2.4. Modelli teorici.....	44
2.2.5. Possibili strutture delle nanofibre.....	47
2.2.6. Applicazioni.....	49
2.3. L'ELECTROSPRAYING	52
CAPITOLO 3 - MATERIALI E METODI.....	55
3.1. MATERIALI	55
3.1.1. Polimero.....	55
3.1.2. Solventi.....	55
3.1.3. Catalizzatore	56
3.1.4. Agente disperdente.....	56
3.1.5. Miscela per test di degradazione fotocatalitica	57
3.2. STRUMENTI.....	57
3.2.1. Sonicatore	57
3.2.2. Apparecchiatura per l'electrospinning e l'electrospraying	59

3.3.	METODI DI CARATTERIZZAZIONE ED ANALISI E STRUMENTI DI MISURA.....	60
3.3.1.	<i>Microscopio Elettronico a Scansione (SEM)</i>	60
3.3.2.	<i>Analisi termogravimetrica (TGA)</i>	65
3.3.3.	<i>Gascromatografo con spettrometro di massa (GC-MS)</i>	67
CAPITOLO 4 - PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DELLE MEMBRANE		74
4.1.	PREPARAZIONE DELLE MEMBRANE	74
4.1.1.	<i>Elettrofilatura della soluzione polimerica</i>	75
4.1.2.	<i>Electrospraying della sospensione di catalizzatore</i>	76
4.2.	CARATTERIZZAZIONE DELLE MEMBRANE.....	79
CAPITOLO 5 - DEGRADAZIONE FOTOCATALITICA DEL TOLUENE.....		83
5.1.	INTRODUZIONE AI TEST DI ATTIVITÀ FOTOCATALITICA	83
5.1.1.	<i>Schema di impianto</i>	83
5.1.2.	<i>Il reattore</i>	84
5.1.3.	<i>Analisi GC/MS</i>	86
5.1.4.	<i>Elaborazione dei dati sperimentali: caso in discontinuo</i>	90
5.1.4.1.	Calcolo delle concentrazioni iniziali e delle concentrazioni istantanee di toluene.....	91
5.1.4.2.	Normalizzazione dei risultati per grammo di catalizzatore.....	91
5.1.5.	<i>Elaborazione dei dati sperimentali: caso in continuo</i>	92
5.1.5.1.	Calcolo delle composizioni di toluene.....	93
5.1.5.2.	Normalizzazione dei risultati per grammo di catalizzatore.....	93
5.1.5.3.	Riconduzione al caso discontinuo.....	94
5.1.6.	<i>Test preliminari</i>	95
5.1.6.1.	Test bianco senza membrane	95
5.1.6.2.	Test luce senza membrane	96
5.1.6.3.	Test bianco con membrane	96
5.1.6.4.	Test luce con membrane senza toluene.....	96
5.2.	RISULTATI DELLA DEGRADAZIONE FOTOCATALITICA DEL TOLUENE	98
5.2.1.	<i>Primo set di membrane</i>	98
5.2.2.	<i>Secondo set di membrane</i>	100
5.2.3.	<i>Terzo set di membrane</i>	103
5.2.4.	<i>Quarto set di membrane</i>	107
5.2.5.	<i>I sottoprodotti di reazione</i>	113
5.3.	CONFRONTO DEI RISULTATI OTTENUTI.....	122
CONCLUSIONI.....		125
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI		127

Introduzione

Questa tesi si inserisce all'interno di una problematica che ha suscitato molto interesse negli ultimi decenni, ossia quella relativa all'inquinamento degli ambienti confinati o inquinamento *indoor*. Diversi studi hanno dimostrato come all'interno degli ambienti confinati siano presenti diverse sostanze dannose per la salute dell'uomo, che vengono rilasciate, anche in concentrazioni considerevoli, da diverse fonti, quali i prodotti per la pulizia e la manutenzione della casa, i prodotti antiparassitari, le colle, gli adesivi e i solventi. Inoltre, sostanze nocive possono essere rilasciate da collanti o solventi utilizzati per la messa in opera delle *moquettes* e di altri rivestimenti, come pure dai rivestimenti dei mobili. Tra le sostanze inquinanti maggiormente emesse vi sono i composti organici volatili (VOC's). Gli effetti sulla salute dovuti all'esposizione ai composti organici volatili dipende dalla durata dell'esposizione stessa, dalla frequenza delle esposizioni, dal tipo e dalla concentrazione dell'inquinante. Essi, inoltre, sono la maggiore causa della „sick building syndrom, (SBS) o “sindrome da ambiente malato”, i cui sintomi sono dati da mal di testa, nausea, vertigini, disturbi neurologici. Nel peggiore dei casi, l'esposizione prolungata ad alcuni composti organici volatili provoca la comparsa di tumori. È chiaro, quindi, come sia importante e necessario individuare delle tecniche efficienti per il loro abbattimento. Tra queste, la fotocatalisi sembra essere una tecnica soddisfacente. Infatti, non solo le reazioni fotocatalitiche vengono condotte con condizioni operative blande e in assenza di reagenti pericolosi e/o costosi ma, consentono di trasformare gli inquinanti in sostanze non dannose né per l'uomo né per l'ambiente.

Lo scopo di questa tesi è quello di preparare delle membrane fotocatalitiche per poterne valutare l'efficienza di degradazione rispetto ad un composto organico volatile di tipo aromatico: il toluene. Tale sostanza, infatti, è largamente usata come solvente e in una grande varietà di prodotti.

Nel Capitolo 1 verranno affrontati in linea generale le problematiche legate all'inquinamento *indoor*. Mentre, verranno affrontate più dettagliatamente le problematiche legate ai composti organici volatili, le relative tecniche di abbattimento e, infine, verrà affrontata, in linea teorica, la fotocatalisi del toluene.

Nel Capitolo 2 ci si occuperà delle nanofibre e delle relative tecniche di produzione, dedicando una maggiore attenzione all'*electrospinning*. Infine, verrà descritto il processo relativo all'*electrospraying*.

Si proseguirà, nel Capitolo 3, con la descrizione dei materiali utilizzati per la preparazione delle membrane e la conduzione dei test fotocatalitici, nonché con la descrizione della strumentazione adoperata per la caratterizzazione delle membrane e per la conduzione delle analisi vere e proprie.

La preparazione e la caratterizzazione delle membrane verrà, invece, presentata nel Capitolo 4.

Infine, i risultati ottenuti verranno presentati nel capitolo 5, dedicandosi prima alla descrizione del reattore e dell'impianto di degradazione complessivo, alla descrizione delle condizioni operative con le quali sono state eseguite le analisi e alla descrizione dei metodi di elaborazione dei dati sperimentali.

Capitolo 1

Inquinamento indoor e composti organici volatili

1.1. Inquinamento indoor

L'inquinamento indoor si riferisce alla presenza di contaminanti fisici, chimici e biologici nell'aria degli ambienti chiusi di vita e di lavoro non industriali e in particolare di tutti i luoghi confinati adibiti a dimora, svago, lavoro e trasporto. Pertanto, con il termine "*indoor*" si intendono le abitazioni, gli uffici pubblici e privati (ospedali, scuole, uffici, caserme, ecc.), le strutture commerciali (alberghi, banche, ecc.), i locali destinati ad attività ricreative e/o sociali (cinema, bar, ristoranti, negozi, strutture sportive, ecc.) ed infine i mezzi di trasporto pubblici e privati (auto, treno, aereo, nave, ecc.). La maggior parte degli inquinanti indoor provengono dall'esterno e sono legati all'inquinamento atmosferico ma, sono prodotti in rilevanti quantità anche all'interno degli edifici stessi.

Le principali fonti di inquinamento *indoor* sono l'uomo e le sue attività, i materiali da costruzione, gli arredi e i sistemi di trattamento dell'aria.

Altre possibili fonti di inquinamento sono i prodotti per la pulizia e la manutenzione della casa, i prodotti antiparassitari, le colle, gli adesivi e i solventi. Non va sottovalutata la presenza di residui di amianto, utilizzato in passato per la coibentazione e in materiali da costruzione e che ancor oggi può essere rilasciato negli ambienti interni. Inoltre, sostanze nocive possono essere rilasciate da collanti o solventi utilizzati per la messa in opera delle *moquettes* e di altri rivestimenti, come pure dai rivestimenti dei mobili. Anche le stampanti, i plotter e le fotocopiatrici presenti negli uffici possono determinare emissioni di sostanze inquinanti. I sistemi di ventilazione e condizionamento possono garantire il ricambio dell'aria ma, in caso di malfunzionamento possono essi stessi costituire un'importante penetrazione dall'esterno di inquinanti, ad esempio dal traffico veicolare, dai parcheggi sotterranei, ecc.

Infine, se le condotte e i filtri non sono sottoposti ad una periodica pulizia, possono favorire lo sviluppo e la diffusione di muffe e altri microrganismi capaci di causare disturbi.

L'inquinamento dell'aria negli ambienti confinati rappresenta un problema da non sottovalutare per due motivi. Innanzitutto, per il fatto che la maggioranza della popolazione trascorre fino all'80-90% del tempo in questo tipo di ambienti. Inoltre, il rischio non è limitato a categorie selezionate per età e stato di salute, come nel caso dell'esposizione professionale ma, interessa la quasi totalità della popolazione, che comprende gruppi più suscettibili quali bambini, anziani e persone già affette da patologie croniche, come malattie cardiache, respiratorie, asma bronchiale, allergie. Alcuni inquinanti, come gli ossidi di azoto e gli ossidi di zolfo, si sviluppano nei processi di combustione domestica (fornelli a gas, riscaldamento, ecc.) e possono svolgere un'azione irritante, che viene avvertita da soggetti predisposti (asmatici, bronchitici cronici). Gli allergeni, come acari, spore fungine e gli epiteli animali (pelo di gatto, cane, ecc.) sono più concentrati negli ambienti *indoor* e possono causare sintomi soprattutto a carico dell'apparato respiratorio nei soggetti sensibilizzati. Alcuni inquinanti comportano anche un aumentato rischio di sviluppare tumori, come il fumo di tabacco, sia attivo che passivo, e il radon. Si ricordano infine le intossicazioni acute da monossido di carbonio, dovute al mal funzionamento di caldaie e scaldabagni domestici.

La determinazione dell'inquinamento negli ambienti confinati può essere condotta rilevando qualitativamente e quantitativamente uno o più agenti inquinanti di cui si sospetta la presenza. La scelta della metodica analitica dipende dal tipo di inquinante da rilevare e dalla sua presunta concentrazione. In generale, è necessario eseguire un campionamento preliminare, prelevando un determinato quantitativo di aria attraverso un materiale o un liquido, che verrà sottoposto successivamente all'analisi. La ricerca di agenti biologici, invece, viene spesso eseguita favorendo la riproduzione e lo sviluppo in uno specifico terreno di coltura dei microrganismi (batteri, virus, muffe, ecc.) prelevati dagli impianti di condizionamento e di ventilazione o raccolti nei filtri dei campionatori d'aria e procedendo in un secondo tempo alla loro identificazione. In realtà, in Italia non esiste ancora una normativa specifica per il controllo della qualità dell'aria negli ambienti di vita chiusi ma, a seguito di un accordo tra il Ministero della Salute, le Regioni e le Province Autonome, sono state emanate delle linee guida per la tutela e la promozione della salute negli ambienti confinati (Gazz. Uff. Suppl. Ordin. n. 276 del 27/11/2001).

Tali linee guida forniscono informazioni fondamentali per la valutazione e la gestione, in termini di sanità pubblica, dei rischi per la salute connessi all'inquinamento dell'aria *indoor* ed indicazioni tecniche per orientare le azioni di prevenzione e controllo di tali rischi.

Per assicurare il contenimento dell'inquinamento dell'aria negli ambienti confinati, è necessario agire sia sul piano tecnico che comportamentale.

Ad esempio, è utile costruire o ristrutturare gli edifici rendendoli igienicamente sani, compatibili con l'ambiente ed efficienti nell'uso dell'energia e sottoporre gli impianti di condizionamento e ventilazione ad una periodica manutenzione. È altrettanto utile incentivare nella collettività stili di vita più sani e favorire la produzione e l'utilizzo di prodotti in grado di comportare minori rischi per la salute e per l'ambiente, sia negli ambienti di vita che di lavoro. In questo ambito è di primaria importanza vietare e scoraggiare l'abitudine al fumo. In ambito domestico è possibile utilizzare detergenti e disinfettanti ugualmente efficaci ma, meno irritanti e tossici di quelli che contengono cloro, ammoniaca o formaldeide. Tra i prodotti vernicianti è preferibile scegliere i colori all'acqua, che danno le stesse garanzie di durata dei prodotti tradizionali a base di solventi organici. Esistono inoltre tanti altri prodotti potenzialmente pericolosi utilizzati in casa, come ad esempio gli antiparassitari, gli smacchiatori, alcuni tipi di colle, ecc., il cui utilizzo dovrebbe avvenire sempre secondo le norme di sicurezza indicate nelle confezioni. Un'azione preventiva fondamentale è comunque sempre quella di assicurare un buon ricambio d'aria negli ambienti. In tabella 1.1 sono riportati per tre diversi ambienti, le principali fonti di inquinante e il tipo di inquinante rilasciato.

Tabella 1.1 *Principali fonti di inquinante e tipo di inquinante rilasciato per tre diversi ambienti confinati.*

AMBIENTE	FONTE	INQUINANTE
CASA	Fumo di tabacco	Particolato respirabile (PM10), monossido di carbonio, composti organici volatili (VOCs)
	Fornelli a gas	Ossidi di azoto, monossido di carbonio
	Forni a legna e camini	PM10, monossido di carbonio, idrocarburi policiclici aromatici (IPA), polveri
	Materiali da costruzione	Radon e formaldeide
	Terreno sottostante fabbricati	Radon
	Mobili e prodotti per la casa	VOCs, formaldeide
	Riscaldamento a gas	Ossidi di azoto, monossido di carbonio
	Riscaldamento a kerosene	Ossidi di azoto, monossido di carbonio, ossidi di zolfo, polveri
	Isolanti	Amianto, lana di vetro
	Detergenti, solventi, vernici, colle	VOCs
	Condizionatori	Agenti biologici (batteri, muffe, virus); agenti capaci di causare allergie (acari della polvere domestica, spore fungine dalle muffe, derivati di animali domestici)
UFFICIO	Fumo di tabacco	PM10, monossido di carbonio, VOCs
	Materiali da costruzione	VOCs, formaldeide
	Arredamento	VOCs, formaldeide
	Fotocopiatrici	VOCs, ozono
	Condizionatori	Agenti biologici (batteri, muffe, virus); agenti capaci di causare sensibilizzazione allergica (spore fungine dalle muffe, acari)
TRASPORTI	Aria ambiente	Ozono sugli aerei, monossido di carbonio e idrocarburi
	Condizionatori per auto	Agenti biologici (batteri, muffe, virus)

1.2. I composti organici volatili

Come si è potuto notare dalla tabella 1.1, i composti organici volatili vengono emessi dalla maggior parte delle fonti e sono, pertanto, tra i principali inquinanti presenti negli ambienti confinati.

L'Organizzazione Mondiale della Sanità, considera composti organici volatili (VOCs) tutti i composti organici con punto di ebollizione compreso tra i 50 e i 260°C, fatta eccezione per i pesticidi. Infatti, la volatilità di un composto è tanto più elevata quanto più basso è il suo punto di ebollizione e pertanto può essere stimata in funzione della

sua temperatura di ebollizione. Sempre in base al loro punto di ebollizione, l'OMS ha suddiviso i composti organici nel seguente modo:

- composti organici molto volatili,
- composti organici volatili,
- composti organici semivolatili.

Le caratteristiche delle tre categorie sono riportate in tabella 1.2 , mentre in tabella 1.3 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 1.2. *Classificazione dei composti organici volatili secondo l'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS)*

DESCRIZIONE COMPOSTI	SIGLA	RANGE PUNTO DI EBOLLIZIONE [°C]	ESEMPI DI COMPOSTI
Composti organici molto volatili	VVOC	da < 0 a 50-100	Propano, butano, clorometano
Composti organici volatili	VOC	da 50-100 a 240-260	Formaldeide, acetone, toluene, metanolo
Composti organici semivolatili	SVOC	da 240-260 a 380-400	Pesticidi

Tabella 1.3. *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
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.

Infine, in Tabella 1.4 (Namiesnik et al., 1992) sono riassunte rispettivamente le specifiche fonti di emissione.

Tabella 1.4. *Specifiche fonti di emissione responsabili dell'inquinamento indoor*

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

Studi precedenti hanno dimostrato come la concentrazione dei VOC all'interno degli ambienti confinati sia, in alcuni casi, 5 volte superiore rispetto alla concentrazione

dell'ambiente esterno (A.P Jones, 1999). Gli effetti sulla salute dovuti all'esposizione ai composti organici volatili dipende dalla durata dell'esposizione stessa, dalla frequenza delle esposizioni, dal tipo e dalla concentrazione dell'inquinante. Essi, inoltre, sono la maggiore causa della *sick building syndrom*, SBS o "sindrome da ambiente malato", i cui sintomi sono dati da mal di testa, nausea, congestioni nasali e delle vie respiratorie in generale, senso di affaticamento, disturbi all'apparato oculare, febbre, vertigini, dolori muscolari, disturbi neurologici quali difficoltà di concentrazione, tensione, difficoltà mnemoniche. Le esposizioni frequenti e prolungate ai composti organici volatili come benzene, p-diclorobenze, cloroformio, metilene cloruro etc. possono portare allo sviluppo di tumori.

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, il perfezionamento e l'approfondimento dei metodi già in uso.

1.2.1. Toluene

Il toluene (o metilbenzene, C_7H_8) è un composto organico volatile di tipo aromatico, appartenente alla classe degli alchilbenzeni. A temperatura ambiente e a 1 atm si presenta come un liquido incolore, dall'odore pungente. Inoltre, presenta una temperatura di ebollizione pari a $110.8\text{ }^\circ\text{C}$ e il suo peso molecolare è pari a $92,13\text{ g/mol}$. La sua struttura è riportata in figura 1.1.

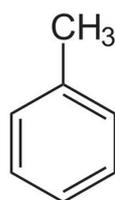


Figura 1.1 Formula di struttura del toluene

È un composto caratterizzato dalle frasi R 11, 20 (facilmente infiammabile e nocivo) e frasi S 16, 25, 29, 33 (conservare lontano da fiamme e scintille, non fumare, evitare il contatto con gli occhi, non gettare i residui nelle fognature, evitare l'accumulo di cariche elettrostatiche). Se inalato provoca irritazioni alle vie respiratorie, se assorbito provoca disturbi sul sistema nervoso centrale, ubriachezza, spasmi, perdita della conoscenza paralisi respiratoria, blocco cardiovascolare. Se ingerito può provocare

vomito. Provoca irritazioni anche a contatto con la pelle e dermatiti in seguito a contatti prolungati. Provoca infine irritazione alle mucose per contatto oculare.

Il toluene è una sostanza ampiamente usata come solvente e in una grande varietà di prodotti, come vernici, adesivi, resine, cosmetici, rivestimenti, disinfettanti, detergenti.

1.3. Tecniche per la rimozione dei VOCs

Attualmente esistono molte tecniche attraverso le quali è possibile rimuovere i composti organici volatili. Vengono pertanto presentate di seguito le diverse tecniche esistenti, le quali vengono descritte di seguito.

1.3.1. Incenerimento

Questa tecnica consiste nel bruciare i composti organici volatili. In questo modo l'inquinante viene ossidato a anidride carbonica e acqua (che sono i prodotti dell'ossidazione completa) ed è possibile raggiungere efficienze di abbattimento superiori al 95%. L'efficienza dipende da diversi parametri, in particolare dal tempo di residenza, temperatura e turbolenza. Esistono due tipi di incenerimento, quello di tipo termico e quello di tipo catalitico.

L'incenerimento termico ricopre un ampio campo di applicazioni. I principali parametri ad esso 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*) e a seconda del composto da rimuovere prevedono temperature tra 870°C e 1200°C e tempi di residenza compresi tra 0,75s e 2s. L'efficienza di abbattimento varia dal 95% al 99%.

L'incenerimento catalitico, invece, avviene in presenza di catalizzatore e 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.

1.3.2. Adsorbimento

Nei processi di adsorbimento l'inquinante allo stato gassoso viene rimosso dalla corrente gassosa e trasferito 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, in particolare 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, a causa della difficile rigenerazione del materiale adsorbente. Nell'adsorbimento fisico invece, 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, che possono ostruire i siti di adsorbimento.

1.3.3. Condensazione

Se una corrente gassosa ricca di vapore viene raffreddata, l'agitazione molecolare cala, le molecole rallentano ed entrano maggiormente in contatto tra loro. Tra esse si instaurano quindi 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 e 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.

Per la condensazione convenzionale vengono usate aria o acqua al fine di abbassare la temperatura fino a 4°C. Utilizzando fluidi refrigeranti si può arrivare circa fino -18°C. I condensatori possono essere a contatto diretto o a superficie. Nel primo caso la

corrente gassosa e il fluido freddo entrano in contatto diretto tra loro, senza l'interposizione di nessuna superficie, nel secondo caso invece, il raffreddamento avviene per scambio di calore attraverso una superficie che separa corrente gassosa e fluido refrigerante. Infine, per quanto riguarda la refrigerazione vengono usati fluidi refrigeranti compressi e si raggiungono temperature fino a -100°C circa, mentre per la condensazione criogenica si utilizzano gas allo stato liquido, quali per esempio azoto e anidride carbonica, per ottenere temperature fino a -195°C .

1.3.4. Biofiltrazione

In questa tecnica, la corrente gassosa inquinata, in cui sono presenti composti organici volatili, viene fatta passare attraverso un biofiltro, ossia 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 VOCs passa quindi attraverso il biofiltro, l'inquinante viene trattenuto e digerito da parte dei batteri. All'atmosfera vengono restituite anidride carbonica e acqua. Si distinguono biofiltri convenzionali e biofiltri ingegnerizzati, ossia ultimi dotati di un'area superficiale di gran lunga maggiore.

1.3.5. Fotocatalisi eterogenea

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, HO^{\cdot} , specie chimiche che hanno un potere ossidante molto elevato, caratterizzate da elevata reattività e forte instabilità. Hanno perciò 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. Dunque, le 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, descritte nei paragrafi precedenti, come l'adsorbimento o la 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 VOCs 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.

1.4. Principi base della 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 1.2 è riportato schematicamente il processo di fotocatalisi eterogenea, così come avviene su di una particella di semiconduttore esposta a radiazione luminosa.

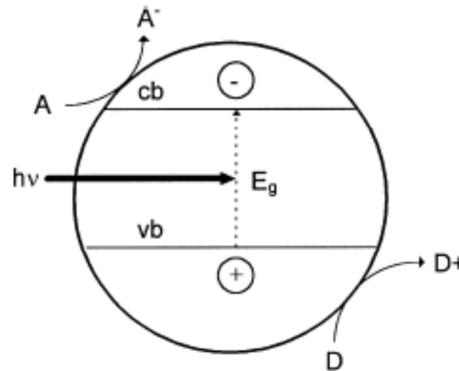


Figura 1.2 Rappresentazione schematica della fotocatalisi eterogenea su di una particella di semiconduttore esposta alla luce. *A* è la specie accettore adsorbita; *D* è la specie donatore adsorbita; *vb* e *cb* sono rispettivamente le bande di valenza e di conduzione, *hν* indica l'energia proveniente 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.

1.4.1. Ossidazione fotocatalitica

Si è detto come una delle maggiori applicazioni della fotocatalisi sia l'ossidazione fotocatalitica (*Photo Catalytic Oxidation*, PCO) di contaminanti. In Figura 1.3 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. Tra queste coppie e le specie reagenti (adsorbite sulla superficie) ci sarà quindi uno scambio di carica e avverrà la reazione di foto ossidazione.

Un fotocatalizzatore, 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) è 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 1.4 vengono riassunti i valori di *band gap* per i catalizzatori più comunemente impiegati.

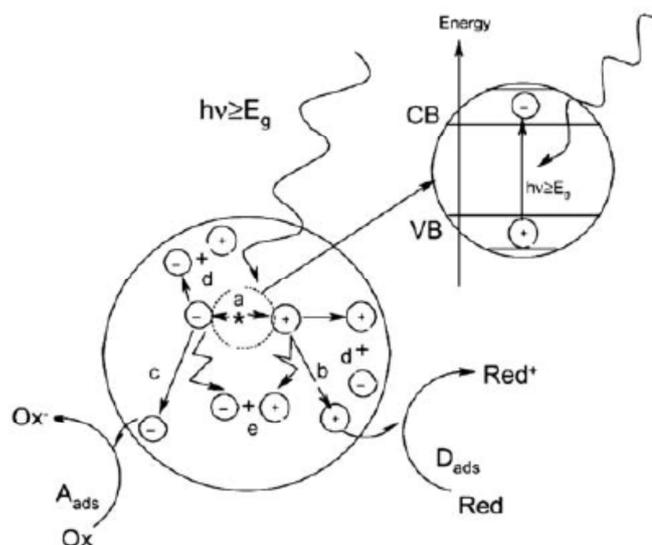


Figura 1.3 Rappresentazione schematica del processo di ossidazione fotocatalitica su di una particella di semiconduttore. (a) generazione della coppia elettrone-lacuna; (b) ossidazione della specie che dona gli elettroni (D); (c) riduzione della specie capace di accettare elettroni (A); (d) e (e) ricombinazione delle coppie elettroni – lacune sulla superficie e nel bulk della particella, rispettivamente (Carp et al., 2004)

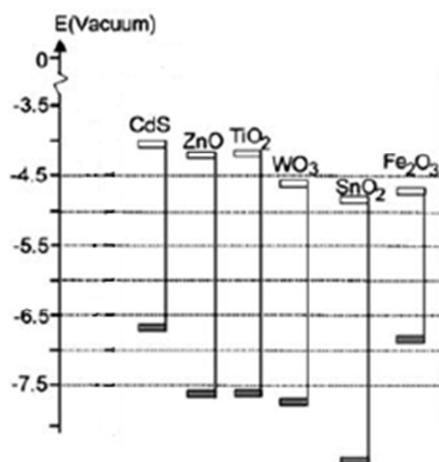


Figura 1.4 Posizioni delle bande di energia per i catalizzatori più comunemente utilizzati nei processi di ossidazione fotocatalitica. Sono riportati il livello più basso della banda di conduzione e il livello più alto della banda di valenza (Carp et al., 2004)

Dal valore di band gap, 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:

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

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.

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:

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

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.

1.4.2. 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 1.5 è rappresentata schematicamente la struttura a bande di energia per il biossido di titanio.

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.

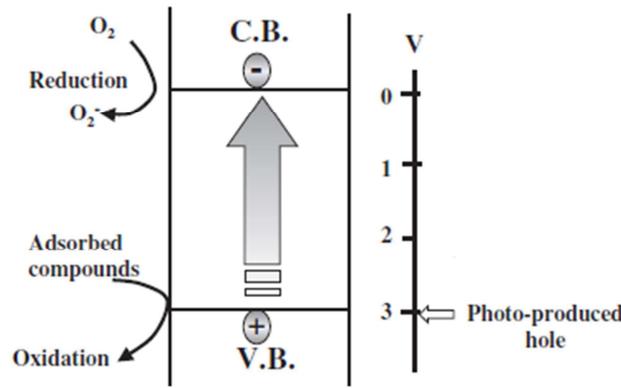
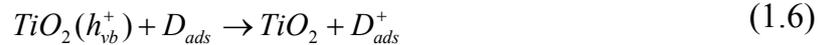


Figura 1.5 Rappresentazione schematica della struttura a bande di energia nel biossido di titanio (Hashimoto et al., 2005)

Le reazioni riportate rappresentano una semplificazione di quanto accade realmente (Litter, 1999).



Esiste ancora 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 fotolacune 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 CO_2 e H_2O .

In Figura 1.6 riportato un disegno che riassume quanto detto circa la fotocatalisi di composti organici su biossido di titanio.

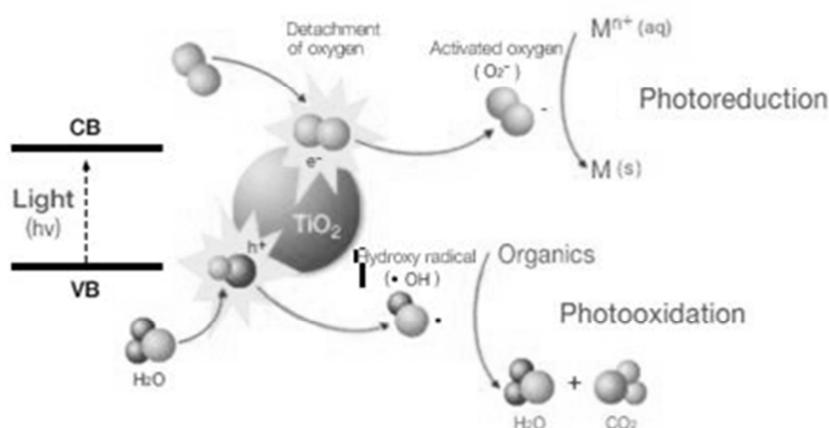


Figura 1.6 *Illustrazione riassuntiva dell'ossidazione fotocatalitica di composti organici su TiO_2*

1.5. Fotocatalisi del toluene su TiO_2

I meccanismi di reazione che portano alla degradazione del toluene tramite fotocatalisi sono stati ampiamente studiati. Infatti, il toluene non solo è una delle sostanze maggiormente emesse negli ambienti confinati ma, è in generale largamente usato anche nell'industria di processo, per la preparazione di cloro-derivati o per l'ottenimento di alcol benzilico, acido benzoico e benzaldeide. Quest'ultima è una sostanza molto utilizzata, a sua volta, nell'industria farmaceutica e cosmetica.

La degradazione fotocatalitica è caratterizzata da alcuni aspetti particolarmente critici. Innanzitutto, il toluene è una sostanza molto stabile e, quindi, non semplice da degradare, a causa della presenza dell'anello benzenico. Quest'ultimo infatti, risulta difficile da ossidare e per poter ottenere CO_2 e acqua è necessario provocarne la rottura. Però, prima che ciò accada, in generale il toluene si trasforma in sostanze

intermedie, a loro volta molto stabili. Effettivamente, quello che si verifica è che la reazione di fotocatalisi dei composti aromatici è più lenta rispetto ad altre sostanze, come ad esempio gli alcoli. Inoltre, sebbene la fotocatalisi del toluene sia stata ampiamente studiata, i meccanismi di reazioni proposti nei vari studi differiscono l'uno dall'altro.

In figura 1.7 è mostrato un meccanismo teorico di degradazione del toluene (*Sang Bum Kim et al.*, 2001)

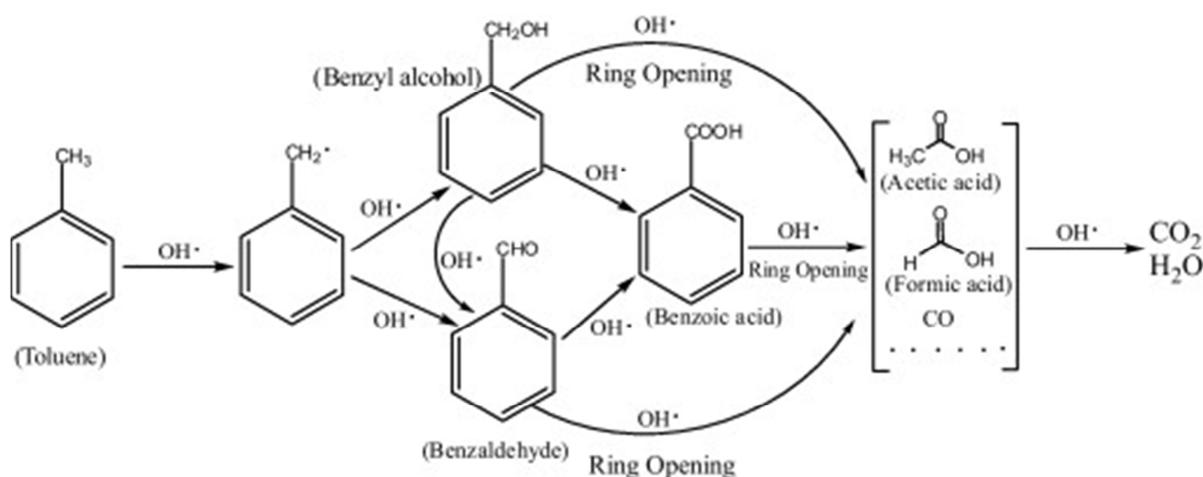


Figura 1.7 Meccanismo teorico di degradazione del toluene.

Secondo gli autori, una volta formati i radicali $\text{OH}\cdot$, questi reagiscono con il gruppo metilico, portando alla formazione di radicali benzilici. Un'ulteriore reazione con i radicali ossidrilici porta alla formazione dell'alcol benzilico o della benzaldeide. Entrambi possono essere ulteriormente ossidati ad acido benzoico, oppure possono subire un'apertura dell'anello aromatico e portare alla formazione dell'acido acetico, per quanto riguarda l'alcol benzilico, o dell'acido formico per quanto riguarda la benzaldeide. Questi due sottoprodotti possono essere ottenuti anche a partire dallo stesso acido benzoico. Infine, l'acido acetico e la formaldeide reagiscono sempre con i radicali $\text{OH}\cdot$ per ottenere i prodotti di degradazione finali, quali acqua e biossido di carbonio.

A prescindere dai meccanismi di reazione, attraverso i quali il toluene viene degradato, quello che si osserva in questi studi è che alcuni dei prodotti di reazione causano la disattivazione del catalizzatore, il quale passa da un colore bianco ad un colore giallo-bruno. Inoltre, si è osservato che la presenza del vapor d'acqua in alcuni casi migliora

notevolmente la fotocatalisi del toluene. Gli effetti della presenza del vapor d'acqua sono, tuttavia, ancora poco chiari. Infatti, tali effetti possono essere positivi, negativi o inesistenti, a seconda dell'inquinante e delle quantità con le quali l'acqua è presente nel sistema di reazione. Si pensa, infatti, che per valori alti, esista una competizione tra l'adsorbimento dell'inquinante e l'adsorbimento delle molecole d'acqua stesse (C. A. Korologos *et al.*, 2011). Per quanto riguarda il toluene, la presenza del vapor d'acqua ne migliora la degradazione e ritarda la disattivazione del catalizzatore.

Secondo Ting Guo *et al.* (2007), dalla fotocatalisi del toluene si ottengono alcol benzilico, benzaldeide, acido benzoico, p – benzochinone e cresolo. La benzaldeide sembra essere l'intermedio prodotto in maggiori quantità. Non solo, questa sembra essere la responsabile della disattivazione del catalizzatore. Inoltre, la quantità con cui i sottoprodotti si accumulano sul catalizzatore dipende dal livello di umidità del sistema. In particolare, si è osservato che la quantità di benzaldeide accumulata diminuisce con l'aumentare dell'umidità, mentre si ha l'effetto opposto per gli altri prodotti. Essendo la benzaldeide la causa principale della disattivazione del catalizzatore, si deduce che il vapor d'acqua ha un ruolo molto importante per la rigenerazione del catalizzatore stesso.

Secondo Mendez – Roma *et al.* (1998), dalla fotocatalisi del toluene si ottiene come intermedio di reazione l'acido benzoico, passando per il benzene e proprio l'acido benzoico sembra essere il principale responsabile della disattivazione.

Anche nello studio di M. C. Blount *et al.* (2001), è stato osservato che il toluene viene ossidato ad acido benzoico, passando però per la benzaldeide. L'acido si trasforma, infine, in benzene e CO₂. Nuovamente, è stato rilevato un effetto positivo per quanto riguarda la presenza del vapor d'acqua. Infatti, secondo gli autori, man mano che la reazione procede, i radicali OH· adsorbiti vengono consumati e gli intermedi di reazione si accumulano sul catalizzatore. La presenza di vapor d'acqua rifornisce il sistema di radicali, rallentando così la disattivazione del catalizzatore e accelerando la reazione, rispetto al caso in cui si lavora in assenza di vapor d'acqua. Questo fatto è confermato anche dagli studi di Chao Xie *et al.* (2004).

Invece, secondo L. Cao *et al.* (2000), la presenza del vapor d'acqua migliora la fotocatalisi del toluene non solo perché vengono reintrodotti nel sistema i radicali OH· ma, anche perché viene inibita la ricombinazione elettrone – lacuna, fenomeno che

rappresenta un aspetto critico della fotocatalisi in generale. Gli autori, nel loro lavoro, hanno confrontato l'effetto dell'umidità su catalizzatori realizzati con 4 procedure diverse, rilevando un legame tra il tipo di catalizzatore e l'effetto del vapor d'acqua stesso. Infine, hanno individuato come intermedi di reazione soprattutto benzaldeide, acido benzoico e piccole quantità di alcol benzilico. La benzaldeide e l'acido benzoico risultano essere la causa della disattivazione del catalizzatore.

Infine, *A. J Maira et al. (2000)*, hanno osservato che le dimensioni del catalizzatore influenzano il processo di fotocatalisi. In particolare, hanno studiato 4 catalizzatori diversi, le cui dimensioni sono comprese i 6 e i 20 nm, osservando che la fotocatalisi del toluene migliora notevolmente con il diminuire delle stesse, arrivando ad una completa mineralizzazione dell'inquinante nel caso delle particelle caratterizzate dalla dimensione più piccola. Inoltre, anche in questo caso si è osservato che la presenza del vapor d'acqua migliora la fotocatalisi, rallentando la disattivazione del catalizzatore.

Capitolo 2

Nanofibre ed elettrofilatura

In questo capitolo viene presentata una panoramica sulle nanofibre e sulle loro tecnologie di produzione. Particolare risalto verrà dato all'elettrofilatura (*electrospinning*) e all'*electrospraying*, dei quali verranno descritti i meccanismi di funzionamento e i parametri che li governano.

2.1. Le nanofibre

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

Scomponendo il termine nanofibra in due parti (*nano* e *fibra*), il significato del termine diventa evidente. Nel linguaggio tecnico il prefisso *nano* indica una quantità fisica un miliardo di volte più piccola rispetto all'unità di misura di riferimento (per esempio, un nanometro corrisponde a un milionesimo di metro, cioè $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$). Con il termine *fibra* invece si intendono dei materiali lunghi, sottili e filiformi, con una notevole resistenza all'estensione e allo stiramento nella direzione della fibra stessa.. A livello molecolare, le fibre sono costituite da catene polimeriche lunghe e lineari, che giacciono allineate in direzione della fibra. Pertanto la resistenza allo stiramento è data dalla forza dei legami covalenti della catena del polimero e la stabilità della struttura dipende dalle forze di attrazione intermolecolari (legami ad idrogeno, forze dipolo-dipolo, forze di Van der Waals) che impediscono alle catene estese di ripiegarsi.

Nell'ambito di questo studio, quindi, con il termine nanofibra si indica una struttura monodimensionale, in cui la lunghezza è di gran lunga superiore al diametro, che è nell'ordine di qualche centinaio di nanometri.

2.1.1. Tecniche di produzione

Le tecniche di produzione delle nanofibre sono numerose e diverse tra loro. Le principali sono: *template synthesis*, *self assembly*, separazione di fase, *drawing*, *melt blown*, separazione di fibre multi-componente ed *electrospinning*. Di tutte queste viene presentata di seguito una breve descrizione.

2.1.1.1. Template synthesis

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

2.1.1.2. Self assembly

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

2.1.1.3. Separazione di fase

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

2.1.1.4. Drawing

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

coesione, nonostante gli sforzi elevati a cui è sottoposto durante la fase di trascinamento della fibra.

2.1.1.5. Melt blown

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

2.1.1.6. Separazione di fibre multi-componente

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

2.1.1.7. Electrospinning

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

2.2. L'elettrofilatura

I primi studi riguardanti l'*electrospinning* risalgono al 1914 e furono effettuati da *Zeleny* che, per primo, descrisse tale processo nella letteratura tecnica. Risale, invece,

al 1934 per merito di *Formhal* il primo brevetto riguardante un processo che usava mezzi elettrostatici per produrre fibre micrometriche di acetato di cellulosa partendo da una soluzione. Da allora in avanti sono stati condotti diversi studi di questo tipo, che hanno posto le basi per la filatura elettrostatica. Tra questi sono degni di nota quelli di *Baumgarten* nel 1971, che fu il primo ad ottenere fibre con diametri minori di un micrometro attraverso metodi elettrostatici, e quelli di *Larrondo* e *Manley*, che nel 1981 produssero fibre da una soluzione di polietilene e da polipropilene fuso. Tuttavia, è soprattutto grazie ai lavori degli ultimi 20 anni che è stato possibile acquisire una conoscenza approfondita e una piena comprensione della tecnica. Determinanti sono stati gli studi di *Hohman et al.* (2001a e 2001b) sulla fluidodinamica e quelli di *Shin et al.* (2001) e di *Spivak* e *Dzenis* (1998) sull'elettrostatica associate all'*electrospinning*. Ed è in questi anni che vengono condotti diversi studi sull'influenza che 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).

L'iniziale scarso successo dell'*electrospinning* è riconducibile alla limitata resa del processo, al basso orientamento a livello molecolare, con conseguenti proprietà meccaniche non soddisfacenti e all'elevata distribuzione dei diametri delle fibre prodotte. Conseguentemente, anche oggi, l'informazione scientifica e le tecnologie correlate alla caratterizzazione del prodotto sono limitate. Tuttavia, negli ultimi anni, speciali richieste per applicazioni innovative in svariati campi (dal militare al medicale) hanno stimolato nuovi studi e rinnovato l'interesse per questo processo, dando vita ad una consistente ripresa delle attività di ricerca.

2.2.1. Descrizione del processo di elettrofilatura

Il processo prevede l'applicazione di un forte campo elettrico su un fluido polimerico in soluzione o fuso. Il fluido è alimentato ad un orifizio da una siringa, regolata da una pompa volumetrica. La tensione impartita (solitamente tra i 7 e i 40 kV) genera una forza elettrostatica che prevale sulla tensione superficiale e gli sforzi viscosi della massa polimerica, permettendo la formazione di un getto che si proietta dall'orifizio alimentatore in direzione dell'elettrodo opposto, dove si trova un apposito dispositivo

di raccolta. Il getto elettricamente carico, che emerge dalla base del foro, viene accelerato e assottigliato attraversando il campo elettrico, il solvente evapora e si ha quindi la formazione di un filamento stirato. Con l'aumentare della differenza di potenziale, il menisco della soluzione all'uscita dall'ago della siringa si deforma, creando una protuberanza in cui le cariche si concentrano e quindi si ingrandisce fino a che la superficie è tirata in una forma conica, chiamata cono di Taylor.

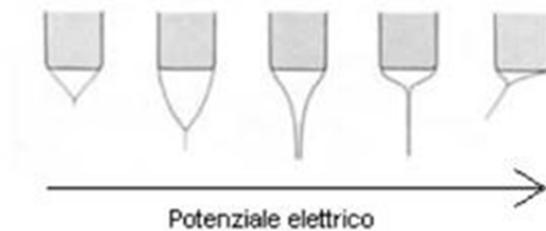


Figura 2.1 Evoluzione del cono di Taylor all'aumentare del potenziale elettrico

Incrementando ancora il voltaggio, un getto carico esce dalla punta del cono ed il processo di *electrospinning* inizia (la direzione del getto è determinata dalla direzione del campo elettrico). Le cariche trasportate dal getto arrivano al collettore collegato a terra completando così il circuito elettrico. Se il fluido ha un basso peso molecolare il getto diventa instabile prima di raggiungere il raccogliatore e si trasforma in uno spray di piccole gocce cariche di elettricità statica. Questo processo prende il nome di *electrospraying*. Utilizzando invece polimeri fluidi, le forze viscoelastiche stabilizzano il getto permettendo la formazione di finissimi filamenti carichi. L'elevata densità di carica sulla superficie del getto causa una forte instabilità di carica, e fa sì che la fibra elettrofilata oscilli velocemente (il movimento è assimilabile a quello di una frusta). Le frustate sono talmente veloci da dare l'impressione che dalla singola goccia si diramino molte nanofibre; in realtà, fotografie del getto dimostrano che la fibra è una sola e la rapidità con cui la fibra si muove crea un effetto ottico per cui le fibre sembrano molteplici. La rete di nanofibre depositata sul collettore è composta da un'unica nanofibra che si dispone su di esso in maniera del tutto casuale. Si forma così un non tessuto di fibre con diametri dell'ordine dei nanometri che sono ampiamente inferiori al diametro delle fibre estruse con forze meccaniche.

Il solvente (in genere presente in soluzione in percentuale superiore all'80%) invece evapora nel tragitto dall'ago al collettore. Sarebbe auspicabile scegliere solvente, distanza tra ago e collettore e temperatura, tali da assicurare che la fibra filata sia del

tutto secca nel momento in cui raggiunge il collettore e che quindi il solvente sia evaporato completamente. Eventuali cariche residue presenti sulla nanofibra vengono scaricate al contatto con il collettore (collegato alla messa a terra) e la membrana di nanofibre può essere staccata dal collettore. In Figura 2.2 è riportato uno schema del processo di elettrofilatura.

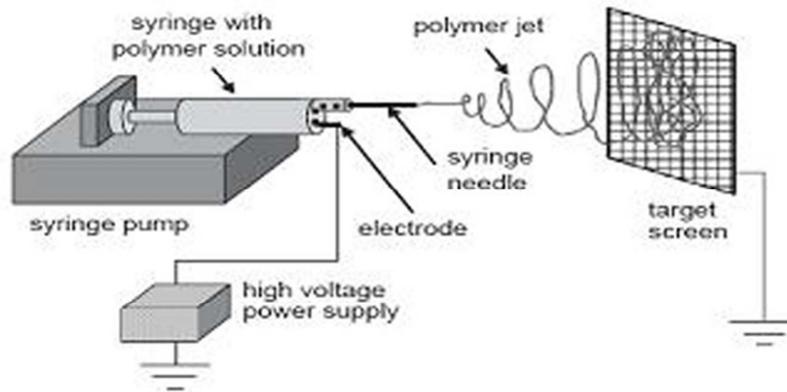


Figura 2.2 Rappresentazione schematica del processo di electrospinning

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

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

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

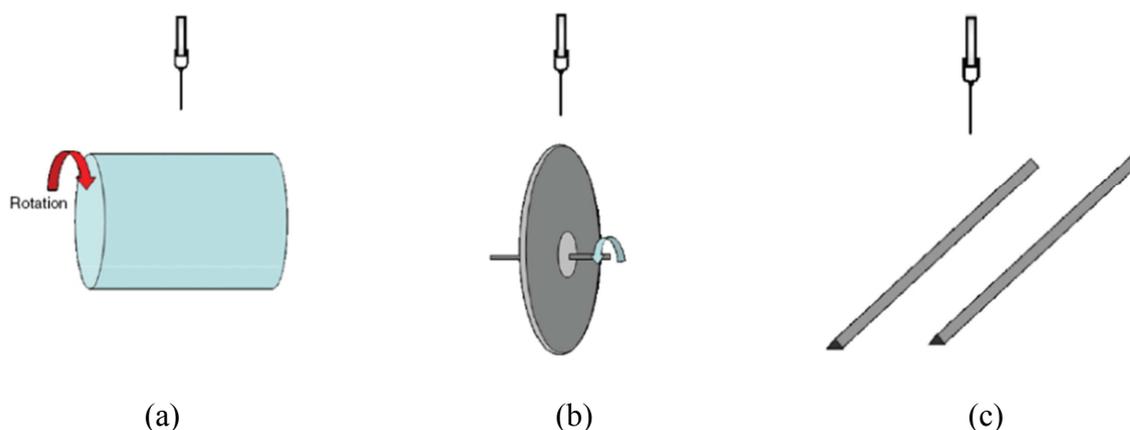


Figura 2.3 Rappresentazione schematica di vari tipi di collettore: collettore cilindrico rotante (a), collettore a disco rotante (b), collettore ad elettrodi paralleli(c)

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

2.2.2. Meccanismo di formazione delle nanofibre

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

2.2.2.1. 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:

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

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

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

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

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

In questo caso il raggio della goccia risulta:

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

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:

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

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

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

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

2. Formazione del cono di Taylor

La goccia, sotto l'effetto del campo elettrico, subisce una deformazione. Viene, così, stirata e 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:

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

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

È proprio il passaggio da forma sferica a ellissoide che determina l'insorgere di forze di stiramento, che possono poi portare alla formazione di gocce (*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 2.4). V_1 e V_2 si riferiscono rispettivamente al volume del getto vero e proprio e al volume dello spazio in cui il getto è contenuto.

2.2.2.2. Elongazione del segmento

Il getto si forma non appena si oltrepassa il valore del voltaggio critico: la sua formazione è pressoché istantanea. La forza di repulsione delle cariche superficiali accumulate nel getto ha essa stessa una direzione, dal momento che il campo elettrico ha una specifica 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 gradualmente. In questa prima fase, il getto è stabile e la sua stabilità è dovuta ai concatenamenti tra le catene polimeriche: il regime di moto è di tipo laminare.

2.2.2.3. Regione di instabilità

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

diametro del getto. La descrizione quantitativa del processo risulta particolarmente difficile, dal momento che 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.

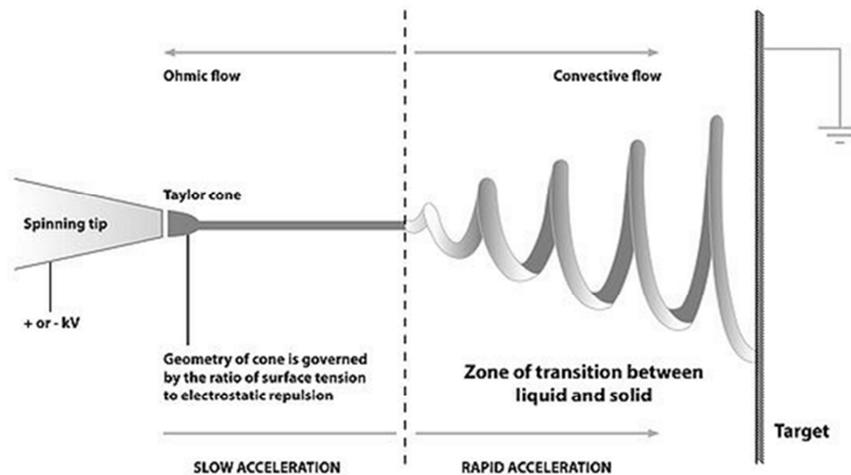


Figura 2.4 Rappresentazione del getto. Si osservi in particolare il cono di Taylor e la regione di instabilità (whipping instability)

In Figura 2.4 si può vedere appunto la forma del getto, con il cono di Taylor, il tratto rettilineo e la zona di instabilità.

2.2.2.4. Evaporazione del solvente

Durante il transito del getto verso il collettore il solvente evapora e 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 la distanza dal collettore e la tensione di vapore del solvente. Questa fase è molto importante ai fini del valore dei diametri delle fibre: infatti, è anche dalla velocità di evaporazione del solvente e dal tempo impiegato da esso per evaporare che dipende la dimensione delle nanofibre ottenute.

2.2.3. Parametri

La tecnica dell'elettrofilatura è di per sé semplice: semplici sono, infatti, i principi su cui si basa e la strumentazione necessaria per realizzarla. Tuttavia, assai complesso è il sistema di variabili e fattori che vi prendono parte. I parametri in gioco sono diversi e

si possono classificare in tre gruppi distinti, a seconda della loro origine e della loro natura: parametri della soluzione polimerica, condizioni di processo e condizioni ambientali. Nei tre paragrafi che seguono vengono esaminati nel dettaglio i gruppi appena elencati (*Ramakrishna et al.*, 2005).

2.2.3.1. Parametri della soluzione polimerica

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

1. Peso molecolare e viscosità

La viscosità di una soluzione polimerica è strettamente correlata al peso molecolare del polimero da disciogliere. In particolare, maggiore è il peso molecolare del polimero, maggiore sarà la viscosità della soluzione. Una delle condizioni necessarie per la formazione della fibra è che la soluzione abbia una viscosità sufficiente. Solo così, infatti, si evita la formazione di gocce; sono gli *entanglements* che si instaurano tra le catene polimeriche a mantenere coeso il getto e a evitare che esso si rompa, dando origine a gocce di soluzione. Il numero di *entanglements* è strettamente correlato alla lunghezza delle catene polimeriche, che è tanto più elevata quanto maggiore il peso molecolare del polimero in soluzione. L'impiego di un polimero ad alto peso molecolare non è l'unico modo per ottenere una soluzione sufficientemente viscosa. Un altro parametro che può giocare a favore della viscosità è, infatti, la concentrazione del polimero in soluzione. Similmente, un incremento della concentrazione significa un maggior numero di catene polimeriche e quindi un maggior numero di *entanglements*. Una soluzione non sufficientemente viscosa può portare sia alla rottura del getto e alla formazione di gocce, sia alla formazione di fibre 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 e 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. È, quindi, importante scegliere il solvente privilegiando la solubilità del polimero.

2.2.3.2. Condizioni di processo

Meno significativi dal punto di vista dell'impatto che hanno sulla morfologia delle fibre ma, non per questo meno 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. 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 e 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 loro cristallinità. 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. Questo può verificarsi anche nel caso di un collettore 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. Esiste, inoltre, la possibilità di scegliere tra collettori statici e in movimento. I collettori rotanti permettono di ottenere fibre maggiormente allineate. Infine, 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.

2.2.3.3. 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, pressione e temperatura.

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 ciò, 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, che sono estremamente fotosensibili.

2.2.4. Modelli teorici

Come già detto precedentemente, Taylor ha introdotto il concetto di voltaggio critico e ne ha determinata la formulazione. Il voltaggio critico è, quindi, quel valore di voltaggio in corrispondenza del quale, 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:

$$V_C^2 = \left(\frac{2L}{h}\right)^2 \left[\ln\left(\frac{2h}{R}\right) - 1.5\right] (0.117\pi RT) \quad (2.7)$$

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* osservò che l'aumento della viscosità provoca un aumento del diametro delle fibre, secondo la seguente:

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

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

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

1. Conservazione della massa

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

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

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

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

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

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

2. Conservazione della quantità di moto

Per la quantità di moto si ha:

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

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

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

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

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

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

3. Conservazione della carica

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

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

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

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

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

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

Forza di Coulomb:

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

Forza elettrica:

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

Forza viscoelastica:

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

Tensione superficiale:

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

Forza di attrito con l'aria:

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

Forza gravitazionale:

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

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

2.2.5. Possibili strutture delle nanofibre

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

Ad esempio, quando è necessario disporre di superfici elevate, 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).

2.2.6. Applicazioni

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

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*. E' 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 è stato dettagliatamente trattato nel Capitolo 1 del presente lavoro.

3. Energia e Elettronica

Come è ben noto, grandi sforzi sono stati fatti 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.

2.3. L'electrospraying

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

L'attrezzatura richiesta dal processo di *electrospraying* è praticamente la medesima dell'*electrospinning*. L'apparato strumentale è infatti composto da: una siringa (non più contenente una soluzione polimerica ma, la sospensione da atomizzare), una pompa volumetrica, un elettrodo in contatto con la sospensione, un generatore di alta tensione collegato all'elettrodo e un collettore, collegato a sua volta a terra, per la raccolta delle nanoparticelle. Tuttavia, esistono svariate configurazioni di processo in letteratura. Tra queste, risultano particolarmente interessanti le due configurazioni mostrate in Figura 2.6, che si differenziano l'una dall'altra a seconda dell'impiego o meno di un elettrodo aggiuntivo. L'elettrodo aggiuntivo è una soluzione impiegata per ottenere uno spray più ampio, uniforme e meno instabile. A ridosso dell'anello infatti la componente orizzontale del vettore campo elettrico è maggiore di quella verticale e ciò comporta una deposizione più ampia ed uniforme. Inoltre, l'elettrodo aggiuntivo serve ad incrementare l'intensità del campo elettrico che, viceversa, diminuirebbe anche a distanze molto brevi tra l'elettrodo di induzione ed il collettore. Adottando

questa configurazione vi è, però, uno svantaggio che deriva dalla parziale perdita di aerosol sull'anello che, essendo a potenziale zero, rappresenta una superficie di deposizione delle gocce elettrificate uscenti dall'orifizio.

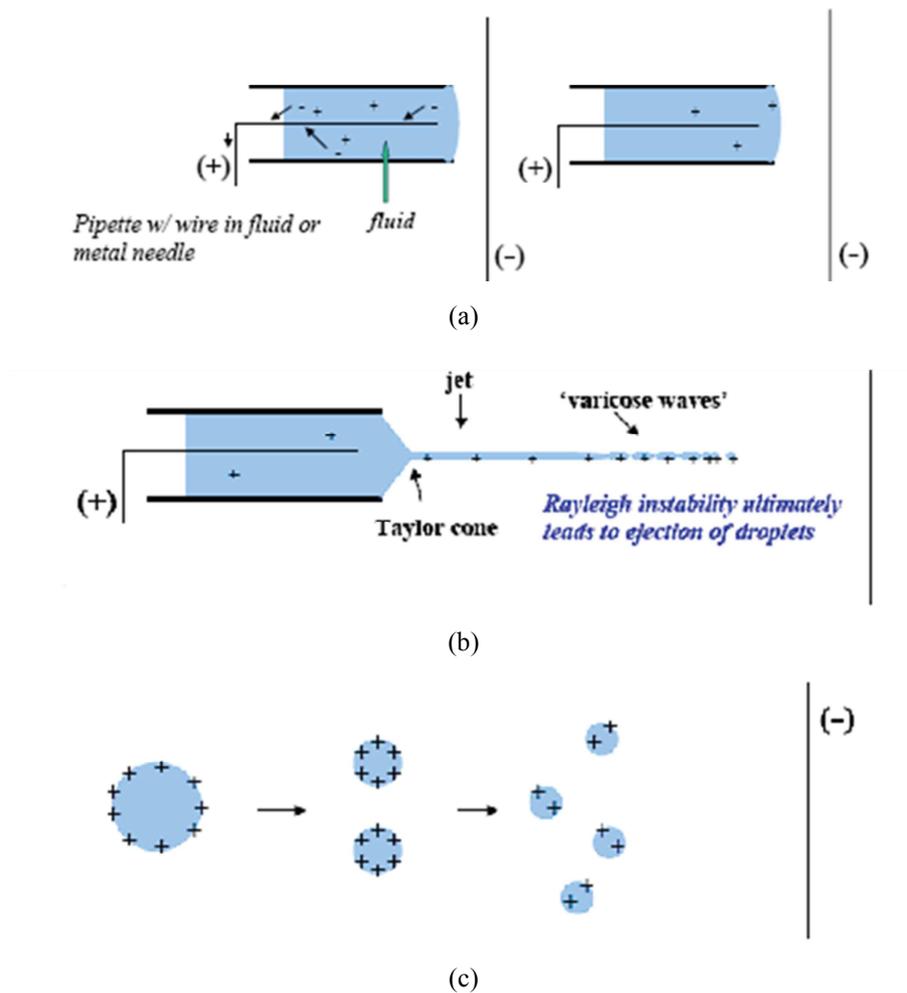


Figura 2.5 Fasi del processo di *electrospraying*. (a) induzione della carica elettrica, (b) formazione del getto liquido, (c) frammentazione delle gocce

Per quanto riguarda i parametri che governano il processo di *electrospraying* si rimanda al Paragrafo 2.2.2. Essi infatti sono gli stessi dell'*electrospinning*, con la differenza che, ad esempio, i parametri che nell'elettrofilatura causano un maggior *stretching* sulle fibre; in questo caso produrranno una maggior frammentazione e un'uniformità di distribuzione migliore delle particelle.

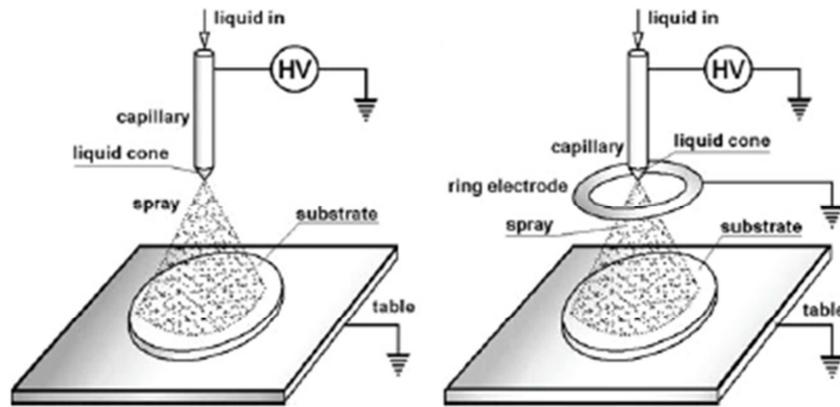


Figura 2.6 Due configurazioni differenti del processo di *electrospraying*: senza elettrodo aggiuntivo (a sinistra) e con elettrodo aggiuntivo (a destra)

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

Capitolo 3

Materiali e metodi

Sono di seguito illustrati i materiali e l'apparato strumentale impiegati per la realizzazione delle membrane fotocatalitiche, e i metodi di caratterizzazione ed analisi impiegati durante il lavoro di tesi.

3.1. Materiali

I materiali utilizzati nella fase sperimentale sono principalmente il polimero da elettrofilare, il catalizzatore ed i solventi utilizzati per disciogliere il polimero o per tenere in sospensione il catalizzatore.

3.1.1. Polimero

Per produrre le nanofibre via *electrospinning* è stato utilizzato il poliacrilonitrile (PAN) omopolimero.

Il PAN, la cui formula di struttura è riportata in Figura 3.1, è utilizzato generalmente per produrre fibre sintetiche dotate di notevoli proprietà meccaniche e resistenti all'invecchiamento e ad agenti fisici e chimici.

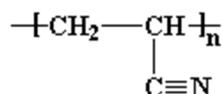


Figura 3.1 Formula di struttura del Poliacrilonitrile

Nel presente studio viene utilizzato per la produzione di membrane sulle quali verrà depositato il catalizzatore, mediante la tecnica dell'*electrospraying*. Le membrane di nanofibre che si ottengono hanno buone proprietà meccaniche ed una discreta maneggevolezza.

3.1.2. Solventi

Come solventi per il processo di *electrospinning* è stata utilizzata la N,N-dimetilformammide (DMF), mentre per la preparazione della sospensione dell'*electrospraying* è stato scelto l'etanolo. Le formule di struttura dei due solventi sono mostrate in figura 3.2.



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

La scelta del solvente è di fondamentale importanza perché esso deve far sì che le condizioni di conducibilità elettrica, viscosità e tensione superficiale della soluzione da sottoporre all'*electrospinning* siano ottimali. La DMF è stata fornita dalla Sigma-Aldrich, l'etanolo è stato, invece, fornito Carlo Erba. La prima è caratterizzata da un peso molecolare pari a 73.09 g/mol, un punto di ebollizione pari a 153 °C, una viscosità pari a 0.92 cP (valutata a 20 °C), una tensione superficiale pari a 37.10 mN/m (a 20 °C), una costante dielettrica pari a 36.7 (a 25 °C) e una tensione di vapore pari a 0.380 kPa (sempre a 20 °C).

L'etanolo, invece, presenta un peso molecolare pari a 46.07g/mol con un punto di ebollizione a 78.4°C.

3.1.3. Catalizzatore

Il catalizzatore impiegato è biossido di titanio, il quale viene depositato sulla membrana polimerica mediante la tecnica dell'*electrospraying*. Nello specifico, è stato utilizzato l' AEROXIDE[®] TiO₂ P25 della Evonik–Degussa, che si presenta sotto forma di polvere bianca composta da nanoparticelle di dimensione media di 21nm. È costituito da anatasio per l'80% e da rutilo per il 20%. Questa polvere viene attivata in presenza di luce ultravioletta ed ha area superficiale (BET) di 50±15m²/g.

3.1.4. Agente disperdente

Per la produzione delle membrane fotocatalitiche è stato utilizzato anche un agente disperdente, allo scopo di ridurre l'aggregazione di nanoparticelle di titanio dopo l'operazione di sonicazione, che comporterebbe una diminuzione della superficie disponibile per l'attività catalitica. Come agente disperdente è stato utilizzato utilizzato il Dynasylan[®] 4144, fornito dalla Evonik–Degussa. Si tratta di un silano (3-Metacrilossipropiltrimetossisilano), le cui formula di struttura è riportata in Figura 3.3

e la formula bruta è $C_{10}H_{20}O_5Si$. Il silano utilizzato ha viscosità pari a 2mPa·s e densità pari a 1.04g/l (a 20°C).

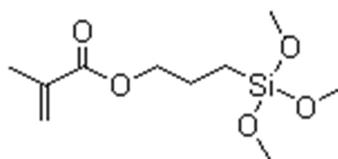


Figura 3.3 Formula di struttura del Dynasylan® 4144

3.1.5. Miscela per test di degradazione fotocatalitica

La miscela gassosa utilizzata per le prove di fotocatalisi è costituita da aria, toluene e vapor d'acqua. La formula di struttura di quest'ultimo è mostrata in Figura 3.4.

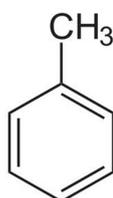


Figura 3.4 Formula di struttura del toluene

Il toluene utilizzato è della Carlo Erba per applicazioni di HPLC, con purezza superiore al 99.9%.

Per i dettagli relativi al calcolo delle concentrazioni utilizzate nelle prove sperimentali si rimanda al Capitolo 5.

3.2. Strumenti

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

3.2.1. Sonicatore

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

titanio (P25) nell'etanolo e per evitare la formazione di agglomerati di particelle (*clusters*).

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



Figura 3.5 VC505® prodotto dalla Sonics Vibra-Cell

Il sonicatore adoperato è un *ultrasonic probe* ed è costituito da tre componenti principali: un generatore di corrente, un *converter* e da una sonda o puntale (*probe*). Il generatore di corrente amplifica i 50/60 Hz della corrente alternata di rete ai 20 kHz della corrente ad alta energia. Il *converter*, applica tale corrente ad un cristallo piezoelettrico e converte, appunto, l'energia elettrica in piccole vibrazioni meccaniche. Tali vibrazioni longitudinali sono amplificate dal puntale e trasmesse al liquido sottoforma di onde ultrasoniche che consistono in un'alternanza di zone in compressione e zone in depressione. Tali variazioni di pressione fratturano il liquido nelle zone in depressione a causa della pressione negativa, creando milioni di bollicine microscopiche (cavità). Con l'avanzare del fronte d'onda le bollicine sono sottoposte ad una pressione positiva, oscillano ed eventualmente si accrescono fino ad una dimensione instabile di circa 100 μm di diametro. Alla fine, tali bolle implodono creando milioni di onde d'urto e turbini. Durante il collasso, le bollicine si riscaldano intensamente tanto che al loro interno si possono raggiungere temperature di 5000 °C e pressioni vicine alle 500 atm. I tempi di vita delle bollicine sono di pochi microsecondi

e la soluzione complessiva va incontro a riscaldamenti e raffreddamenti con velocità superiori a 109 K/s. Sebbene questo fenomeno, conosciuto con il nome cavitazione, duri pochi microsecondi e la quantità di energia rilasciata da ogni bolla sia minima, l'energia cumulativa di milioni di bolle è estremamente alta.

Il sonicatore utilizzato è un VC505[®], mostrato in Figura 3.5, fornito dalla Sonics Vibra-Cell, dalla potenza di 500 W dotato di una “*solid probe*” lunga 254 mm e di diametro 13 mm. Tale sonda è, infatti, adatta per applicazioni che trattano volumi di soluzioni comprese fra i 10 e i 250 ml e che richiedono alte intensità di energia e l'impiego di solventi organici.

3.2.2. Apparecchiatura per l'electrospinning e l'electrospraying

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

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

Nella Figura 3.6 si può osservare uno schema relativo ad un tipico impianto per l'elettrofilatura.

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

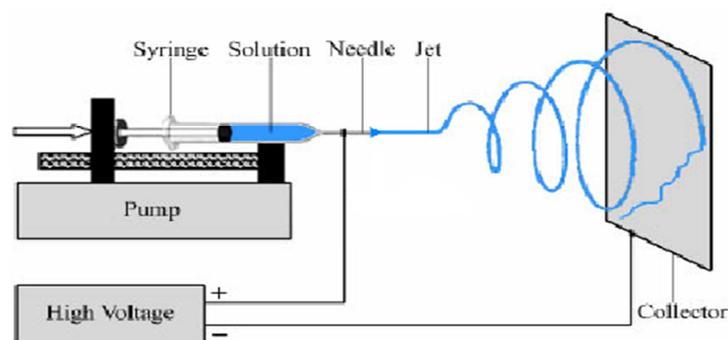


Figura 3.6 Schema dell'impianto impiegato per l'electrospinning

Quello relativo all'*electrospraying* è sostanzialmente simile, varia solamente la disposizione dei componenti: la pompa è in posizione verticale con l'ago della siringa rivolto verso il basso in direzione perpendicolare al collettore, posto orizzontalmente su un piano. Inoltre, al fine di determinare e monitorare le condizioni ambientali, è

stato usato un termo igrometro HD 2301 della Delta Ohm, in grado di misurare temperatura ed umidità relativa media.

3.3. Metodi di caratterizzazione ed analisi e strumenti di misura

La caratterizzazione delle membrane prevede: caratterizzazione morfologica al microscopio elettronico a scansione (SEM) e analisi termogravimetrica (TGA) per la determinazione della quantità di catalizzatore depositato.

Per il monitoraggio della degradazione fotocatalitica del toluene verrà, invece, sfruttata la tecnica della gascromatografia abbinata alla spettrometria di massa (GC/MS).

3.3.1. Microscopio Elettronico a Scansione (SEM)

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

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

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

caso di questo lavoro), devono solo essere ricoperti da un sottilissimo strato di un elemento conduttore come la grafite o l'oro (metallizzazione).

Per quanto riguarda l'apparato sperimentale, il SEM è schematicamente costituito dai seguenti elementi (Figura 3.7):

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

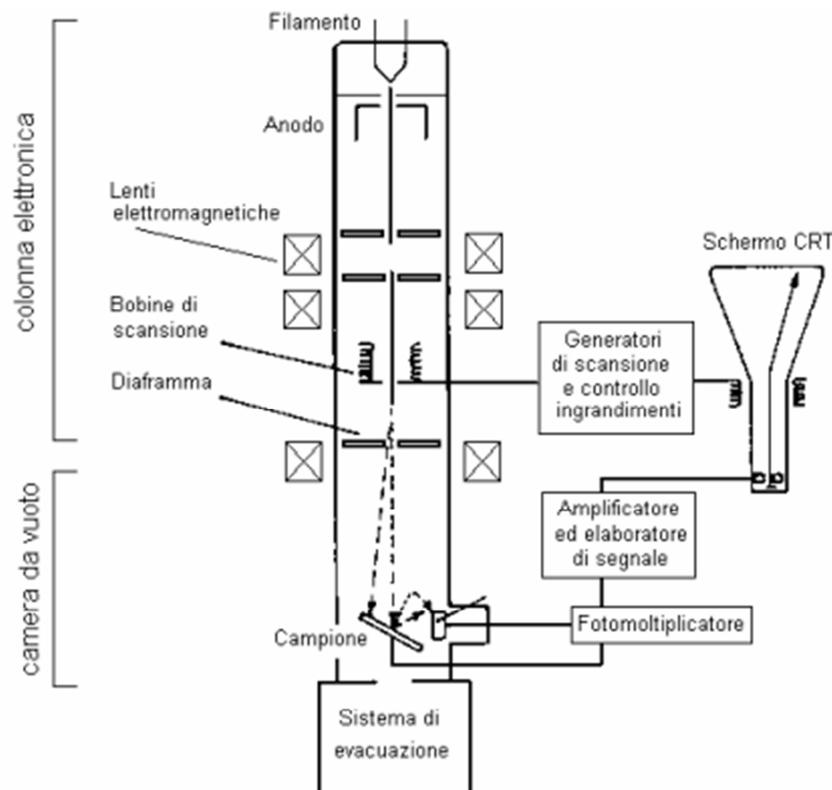


Figura 3.7 Schema generale di un SEM

La sorgente elettronica posta in cima alla colonna è costituita da un filamento, solitamente di tungsteno o di esaboruro di lantanio (LaB_6), che, portato ad elevata temperatura, genera il fascio elettronico per effetto termoionico. Gli elettroni vengono, quindi, fatti accelerare ad energia variabile tra alcune centinaia ed alcune decine di migliaia di eV (in genere da 200eV a 30keV), grazie ad un anodo posto sotto il filamento. Il fascio che emerge dalla sorgente è divergente ma, è riportato a convergenza e focalizzato da una serie di lenti elettromagnetiche e di fenditure situate

all'interno della colonna. All'estremità inferiore di quest'ultima vi è una serie di bobine di scansione che deflettono il fascio, fornendogli un movimento alternato lungo linee parallele ed equidistanti, in modo che, una volta raggiunta la superficie del campione, vada a ricoprirne un'area predefinita. Il fascio, infine, focalizzato dalla lente finale, esce dalla colonna e va a colpire il campione all'interno della camera da vuoto. Come gli elettroni del fascio penetrano all'interno del campione, essi perdono energia, che viene riemessa dal campione sotto varie forme. Ogni tipo di emissione è potenzialmente un segnale dal quale creare un'immagine.

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

La regione del campione da cui si originano i segnali di interazione con il fascio e da cui questi escono per venire rivelati è chiamata volume di interazione (Figura 3.8). La forma e le dimensioni di tale volume dipendono dalle caratteristiche del fascio incidente e dalla composizione del campione e, spesso, risultano essere più estese del diametro del fascio, determinando così il limite di risoluzione, che nel caso del microscopio utilizzato è di 50Å .

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

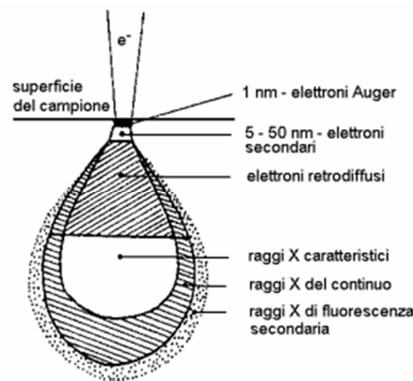


Figura 3.8 *Zone del campione in cui si originano alcuni tipi di segnale prodotti dall'interazione del fascio con il campione*

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

La serie di operazioni che l'operatore deve compiere per ottenere la migliore analisi possibile, che può essere un'immagine tridimensionale o in un'analisi chimica a seconda del rivelatore utilizzato, è detta "controllo delle funzioni dello strumento". Ad eccezione di poche operazioni che possono essere compiute anche meccanicamente dall'operatore (come ad esempio il movimento del campione) il controllo dello strumento è completamente automatizzato ed avviene attraverso alcuni software specifici installati su diversi computer. Le più intuitive tra queste operazioni riguardano direttamente il campione: il suo posizionamento, la sua distanza dall'uscita del fascio (*Working Distance*), la posizione del rivelatore (quindi il suo movimento laterale e verticale), la sua messa a fuoco e la scelta dell'ingrandimento da utilizzare. Altre funzioni fondamentali riguardano invece il fascio elettronico, che può essere adeguatamente configurato a seconda del tipo di analisi da effettuare. I parametri che possono essere modificati sono sostanzialmente due: l'accelerazione (agendo sulla differenza di potenziale, variabile da alcune centinaia di Volt a 30kV) e il diametro finale o *spot-size* (che può variare da circa un micron ad alcuni micron, intervenendo sulle lenti elettromagnetiche).

Il SEM utilizzato nello studio è un SEM Camscan 2500 MX ed è equipaggiato con tre diversi rivelatori che permettono quindi l'acquisizione di tre tipi diversi tra i segnali citati precedentemente:

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

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

Gli elettroni retrodiffusi sono elettroni ad alta energia (da 50eV all'energia degli elettroni del fascio) prodotti fino ad una certa profondità del campione (pochi micron). La loro energia dipende direttamente dall'energia del fascio incidente e dalla composizione chimica (più precisamente dal peso atomico medio) del materiale di cui è costituito il campione. L'immagine risultante sarà quindi un'immagine in bianco e nero dell'area interessata dalla scansione del fascio in cui il contrasto delle tonalità di grigio metterà in risalto la diversità di composizione chimica delle diverse parti che compongono il campione. In particolare, risulteranno relativamente più chiare le parti composte da un materiale a peso atomico medio elevato e più scure le parti a peso atomico medio inferiore. Il caso estremo è il nero che corrisponde a non emissione (parti vuote del campione).

A differenza dei primi due tipi di segnale la radiazione X non fornisce un'immagine legata ad un contrasto topografico (SE) o compositivo (BSE) dell'area interessata dalla scansione. Lo scopo della microanalisi RX è infatti quello di ottenere un'analisi chimica puntuale di un oggetto in esame. Proprio per tale motivo la scansione del fascio viene interrotta e quindi quest'ultimo può essere posizionato a piacere su un punto qualsiasi dell'area da analizzare. L'immagine risultante sarà pertanto uno spettro di raggi X da cui si può risalire alla composizione chimica del materiale analizzato, visto che ogni picco dello spettro è riconducibile ad una ben precisa specie atomica.

La radiazione X deriva dalla ionizzazione dell'atomo nelle orbite più interne da parte del fascio incidente. L'atomo ionizzato potrà riacquisire la stabilità scendendo a livelli

energetici inferiori sia mediante l'occupazione della lacuna da parte di elettroni più esterni, con concomitante emissione del fotone X corrispondente, sia mediante l'emissione di un altro elettrone che ha assorbito l'energia appena liberata (elettrone Auger). Le radiazioni X così emesse sono caratteristiche dell'atomo che le ha prodotte e ne consentono il riconoscimento. Poiché il bombardamento elettronico genera non solo lo spettro caratteristico, ma anche uno spettro continuo (radiazione di fondo), dovuto all'interazione fra gli elettroni primari e i nuclei degli atomi, è necessario far uso di opportuni sistemi di rivelazione (spettrometro EDS, in tal caso) che permettano di analizzare e separare le diverse energie delle radiazioni, per poterne poi fare una misura, da cui infine sarà possibile ricavare la composizione del campione.

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

3.3.2. Analisi termogravimetrica (TGA)

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

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

- una bilancia termica
- un forno
- un sistema di gas di spurgo che assicura un ambiente inerte o reattivo a seconda del caso

- un computer per il controllo dello strumento.

Nella termobilancia il campione è posto nel forno, mentre il resto è isolato termicamente. Una variazione nella massa del campione produce una deflessione del giogo che va ad interporre un otturatore tra la lampada ed uno dei due fotodiodi. La conseguente variazione di corrente del fotodiodo viene amplificata e inviata ad una bobina situata tra i poli di un magnete permanente. Il campo magnetico generato dalla corrente nella bobina riporta il giogo nella sua posizione originale. La corrente amplificata dai fotodiodi viene misurata e tradotta in massa o perdita di massa tramite il sistema di elaborazione. Il forno opera solitamente nel *range* compreso tra temperatura ambiente e 1500°C, con una velocità di riscaldamento che può essere variata da poco più di zero fino a 200°C al minuto.



Figura 3.9 TGA Q600 della TA Instruments

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

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

Lo strumento adoperato in questo studio è una Q600 fornita dalla TA Instruments, mostrato in Figura 3.9.

3.3.3. Gascromatografo con spettrometro di massa (GC-MS)

La metodologia analitica del gas massa (GC/MS) combina la tecnica gascromatografica (GC) con le potenzialità della spettrometria di massa (MS) per la determinazione qualitativa e quantitativa di una ampia gamma di sostanze, prevalentemente organiche, a bassa polarità 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, consistono in una sensibilità maggiore rispetto ai detector comunemente usati dai GC e nella possibilità di identificare la sostanza analizzata.

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. Essendo quindi la metodologia del GC/MS l'unione di due tecniche analitiche distinte, queste ultime possono essere trattate separatamente.

La gascromatografia è una tecnica che permette di effettuare una separazione analitica dei componenti. Tramite questa tecnica è possibile analizzare campioni gassosi, liquidi o solidi. L'unica grande limitazione della cromatografia in fase gassosa è rappresentata

dal fatto che il campione deve essere volatile in un intervallo di temperatura compreso tra l'ambiente e i 300°C circa, ossia la temperatura comunemente raggiunta dai forni degli strumenti in commercio e compatibile con le colonne cromatografiche usate.

Come tutte le cromatografie essa si basa sulla ripartizione delle diverse sostanze tra una fase stazionaria ed una mobile, che avviene in funzione dell'affinità delle varie sostanze con la fase mobile, costituita da un gas inerte. Ciascuna sostanza infatti si distribuirà fra le due fasi a seconda delle sue particolari proprietà chimico-fisiche. Indicando con C_m e C_s le concentrazioni nella fase mobile e nella fase stazionaria rispettivamente, è possibile valutare il rapporto tra le due concentrazioni, indicato con K . Quest'ultimo prende il nome di coefficiente di distribuzione, e indica appunto come la sostanza si ripartisce tra la fase mobile e quella stazionaria. 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:

- una camera di iniezione;
- una colonna;
- un detector.

Il compito della camera di iniezione è quello di assicurare l'istantanea vaporizzazione del campione. La camera di iniezione è corredata da un sistema di resistenze variabili attraverso le quali è possibile fissare la temperatura ritenuta più adatta per la vaporizzazione della miscela. Il gascromatografo utilizzato per le prove condotte nel corso del lavoro, dispone di due sistemi di iniezione. I gas da analizzare possono infatti

essere introdotti dentro un iniettore manualmente mediante una siringa o, in alternativa, attraverso un sistema di introduzione a valvola multiporta con *loop* di volume fissato e noto, che viene opportunamente vuotato grazie ad una pompa rotativa. In entrambe i casi è poi possibile impiegare uno *split* (regolabile) in modo che solo una parte di quanto viene iniettato vada effettivamente in colonna (ciò è particolarmente utile nel caso in cui il segnale del detector vada in saturazione). A differenza dell'iniettore, la valvola multi-via presenta un tempo morto prima dell'ingresso in colonna, ma permette l'ingresso di una quantità di campione più precisa e riproducibile. Nella Figura 3.10 si vedono le 2 posizioni della valvola di *loop*. In Figura 3.10(a) 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 3.10(b) 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 2ml.

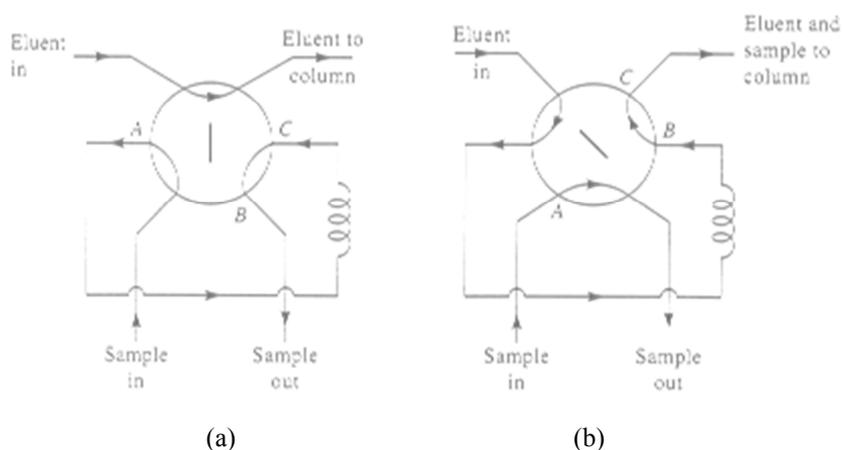


Figura 3.10 Valvola di loop. (a) il loop è in posizione di carico: il gas carrier non passa dal loop (loop escluso) e il campione può essere caricato; (b) il loop è in posizione di analisi: il gas carrier passa attraverso il loop e trascina con sé il campione da analizzare

La colonna è costituita da una fase stazionaria e da una mobile. La fase stazionaria è generalmente costituita da un liquido non volatile supportato su una polvere che riempie una colonna ("colonna impaccata") oppure distribuito come film sottile spesso qualche micron sulla parete interna di una colonna ("colonna capillare"). Tale liquido può variare a seconda dell'applicazione, ossia dal tipo di composti che si intendono analizzare. La fase mobile è invece un gas, detto anche *carrier*. Generalmente vengono scelti gas chimicamente inerti, a bassa viscosità ed ottenibili ad elevata purezza (99.9%), come ad esempio l'elio o l'azoto. Come già detto, il campione all'interno

della colonna viene separato nelle sue componenti in funzione di quanto queste siano affini alla fase stazionaria (solitamente per polarità). Tuttavia, per migliorare la separazione, si può agire sulla temperatura della colonna, che può essere mantenuta costante o fatta variare secondo un gradiente desiderato mediante un programma di temperatura.

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

La spettrometria di massa è invece una tecnica analitica adatta per identificare e quantificare i componenti del campione da analizzare e per determinare la struttura molecolare (sia essa organica, inorganica o biologica). Il principio su cui si basa è la possibilità di separare una miscela di ioni in funzione del loro rapporto massa/carica, generalmente tramite campi magnetici stabili o oscillanti. Tale miscela è ottenuta ionizzando le molecole del campione facendo principalmente impattare un fascio ad energia nota con il gas campione. Le molecole così ionizzate sono instabili e si frammentano in ioni più leggeri secondo schemi tipici che dipendono dalla loro struttura chimica. Il diagramma che riporta l'abbondanza di ogni ione in funzione del rapporto massa/carica è il cosiddetto spettro di massa ed è tipico di ogni composto

poiché è direttamente correlato alla struttura chimica del composto e d alle condizioni di ionizzazione a cui è stato sottoposto. In tal modo, tramite apposite librerie, la specie chimica o le specie chimiche presenti nel campione.

Come si può notare dalla Figura 3.11, lo spettrometro di massa è composto essenzialmente da quattro parti:

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

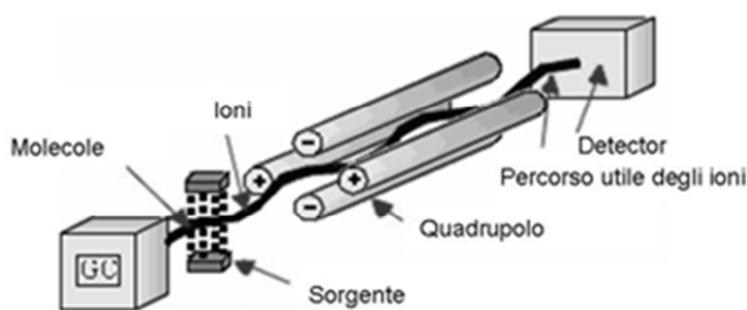


Figura 3.11 *Struttura dello spettrometro di massa*

Per quanto riguarda la fase di iniezione, la quantità di campione da inserire per l'analisi è di pochi microgrammi. In queste condizioni pertanto la maggior parte degli analiti è in fase gassosa; i campioni solidi che non sublimano vengono invece fatti vaporizzare inserendoli accanto al filamento di ionizzazione

Se lo spettrometro di massa è accoppiato ad un gascromatografo, come in questo caso, è l'uscita stessa del sistema GC ad essere impiegata come ingresso dello spettrometro di massa. Il campione entra quindi nello strumento al termine dell'eluizione direttamente in fase gassosa o tramite un dispositivo di vaporizzazione immediatamente a valle della colonna.

Dal sistema di ionizzazione dipende invece il numero, la natura e l'abbondanza dei frammenti molecolari che compaiono nello spettro di massa. Per tale motivo le tecniche utilizzate sono numerose ed alcune di esse danno origine a particolari varianti nella spettrometria di massa. Comunque sostanzialmente nella sorgente gli ioni vengono formati bombardando con un fascio di elettroni ad alta energia (circa 70eV) il gas che esce dal GC. È l'impatto tra gli elettroni prodotti dal filamento e le molecole di gas che 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 quindi accelerati e focalizzati attraverso una serie di lenti o *skimmers* verso il quadrupolo. Questo tipo di analizzatore è costituito da quattro barre metalliche cilindriche in cui gli ioni vengono separati in base al loro rapporto massa su carica (m/z), combinando campi elettrici continui ed alternati a radiofrequenza. Così facendo solo gli ioni di una determinata massa raggiungono il rivelatore.

Il rivelatore è generalmente costituito da dinodi, ossia da moltiplicatori elettronici che sono in grado di amplificare la debolissima corrente degli ioni che hanno superato l'analizzatore.

I segnali ottenuti in questo modo vengono poi trasmessi ad un calcolatore capace, grazie all'ausilio di un software, di rappresentare con un istogramma l'abbondanza di ogni ione in funzione della sua massa. Le abbondanze vengono riportate come rapporto rispetto al picco base, che è il picco più abbondante osservato nello spettro, perché tale normalizzazione permette di avere spettri che sono funzione solamente dell'analita e delle condizioni di analisi. L'uso del calcolatore permette inoltre di combinare rapidamente la gestione dei parametri dello strumento con la ricerca bibliografica in librerie di spettri in formato elettronico, in modo da automatizzare l'identificazione dei composti in base al loro spettro ed alle condizioni operative.

Nel caso in cui gascromatografo e spettrometro di massa siano accoppiati, l'identificazione dei componenti del campione viene eseguita per confronto dei tempi di ritenzione relativi con quelli delle miscele gassose di riferimento degli analiti da determinare, e mediante la comparazione degli spettri prodotti dalla frammentazione delle molecole con spettri noti contenuti in appositi database (*library*) pubblicati dal NIST (National Institute of Standards and Technology). Comunemente vengono effettuate analisi GC-MS in modalità scansione totale (*full scan*) in cui gli spettri di massa vengono registrati ad intervalli di tempo regolari. Ogni picco del cromatogramma corrisponde ad una specifica sostanza con un determinato tempo di ritenzione, che potrà essere identificata da uno spettro (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 componente 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 una apposita curva di taratura ottenuta con miscele standard a differente concentrazione.

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

Capitolo 4

Preparazione e caratterizzazione delle membrane

Le membrane fotocatalitiche prodotte sono costituite da un substrato in Poliacrilonitrile, sul quale vengono depositate le nanoparticelle di biossido di titanio. Verranno di seguito descritte le modalità di preparazione e di caratterizzazione delle membrane.

4.1. Preparazione delle membrane

La realizzazione delle membrane è avvenuta attraverso due fasi distinte. Una prevede l'elettrofilatura di una soluzione polimerica a base di Poliacrilonitrile (PAN), mentre l'altra prevede l'*electrospraying* di una sospensione di nanoparticelle in TiO_2 , sopra la membrana in PAN precedentemente ottenuta.

La metodologia di produzione delle membrane è differente da quella impiegata per la realizzazione di membrane in lavori simili a questo (Bosco A., 2008; Pinto M., 2010) per vari motivi che verranno chiariti in seguito.

Nel lavoro di Pinto M. (2010) il catalizzatore è inserito direttamente nella soluzione polimerica, che viene sottoposta al processo di *electrospinning*. Ciò consente di ottenere una migliore uniformità, dispersione ed adesione delle nanoparticelle sulle nanofibre e di semplificare il processo di produzione delle membrane. Tuttavia, si è notato che i siti attivi del catalizzatore possono non essere facilmente accessibili alle molecole di gas, in quanto restano inglobati all'interno delle nanofibre. Inoltre, la maggior parte di essi è situata negli strati più interni della membrana e non sulla sua superficie e poiché il gas inquinante può raggiungere tali siti solamente tramite moti diffusivi, la velocità della reazione subisce dei rallentamenti. Infine, con questa metodologia risulta difficile incrementare la quantità di catalizzatore presente nella membrana, poiché bisognerebbe allungare troppo il tempo di deposizione oppure, bisognerebbe incrementare la percentuale di TiO_2 presente in soluzione. In questo modo però le membrane diventano estremamente fragili e quindi risulta difficoltoso il loro inserimento nel reattore senza danneggiarle.

Si è pensato perciò di inserire le nanoparticelle di TiO_2 in un secondo momento, tramite il processo di *electrospraying*, come nel lavoro di Bosco A. (2008). Tuttavia,

per i motivi sopra esposti e per velocizzare il processo produttivo, si è deciso di creare un solo strato di nanofibre ricoperto da nanoparticelle, senza quindi ottenere delle membrane multistrato, composte da sei strati di nanofibre alternati da quattro di nanoparticelle. In tal modo infatti, i siti attivi dei catalizzatori sono facilmente raggiungibili dalla radiazione ultravioletta e accessibili alle molecole di gas, in quanto situati per la maggior parte sulla superficie più esterna della membrana.

Infine, nel lavoro di Folli (2012) è stato condotto uno studio di ottimizzazione relativo sia alla fase di *electrospinning* che a quella di *electrospraying*. Lo scopo è quello di ottenere membrane composte da nanofibre che presentano pochi difetti e un diametro ridotto e da nanoparticelle ben esposte al gas e alle radiazioni UV.

4.1.1. Elettrofilatura della soluzione polimerica

Come già spiegato in precedenza, l' *electrospinning* è un processo che dipende da diversi fattori quali, il solvente utilizzato per disciogliere il polimero, la portata di eluizione, il voltaggio e la distanza tra ago e collettore. Sulla base degli studi di ottimizzazione (Folli, 2012) si è deciso di realizzare una soluzione di Poliacrilonitrile al 5% in peso in Dimetilformammide. Tale solvente infatti consente di depositare le fibre in maniera omogenea sul collettore, rispetto ad altri solventi. Inoltre, si riescono ad ottenere fibre caratterizzate da diametri più ridotti e compresi in un range più contenuto.

La soluzione è stata quindi depositata sul collettore, dato da una rete metallica. Quest'ultima presenta un foro centrale, del diametro di 2 cm, attraverso il quale verrà fatta passare la lampada, e 4 fori laterali del diametro di 1 cm, necessari per inserire le membrane nel castelletto.

La deposizione è avvenuta con una portata di 2 ml/h e con un voltaggio di 15 kV. Si ricorda che portata e voltaggio sono due parametri strettamente legati tra loro. Infatti, per ottenere delle fibre omogenee e con un numero ridotto di difetti, è necessario depositare con una determinata portata a seconda del voltaggio applicato. Nel caso specifico, una portata di 2 ml/h associata ad un voltaggio di 15kV sembra essere un accoppiamento ottimale. La soluzione è stata depositata per circa un'ora.

Infine, per quanto riguarda la distanza ago – collettore, questa deve assumere un valore tale da evitare che la deposizione delle fibre si concentri al centro del collettore (quindi la distanza non deve essere troppo piccola) né deve essere tale da ridurre lo stiramento

e la quantità di fibre depositate (quindi la distanza non deve essere troppo elevate). Nel caso specifico, la soluzione è stata depositata con una distanza tra ago e collettore pari a 25 cm. In tabella 4.1 sono riassunte le condizioni operative relative all'elettrofilatura.

Tabella 4.1. Condizioni operative adottate per la produzione dello strato di nanofibre in PAN

VOLTAGGIO [kV]	PORTATA [ml/h]	DISTANZA AGO- COLLETTORE [cm]	DIAMETRO ago [mm]	TEMPO DI DEPOSIZIONE [min]
15	2	25	0.4	60

4.1.2. Electrospraying della sospensione di catalizzatore

Una volta realizzata la base polimerica si procede con la deposizione del biossido di titanio. Sebbene l'*electrospraying* non sia la tecnica più comunemente impiegata per la deposizione di nanoparticelle (in generale si preferisce depositarle via sol-gel o aerogel) a causa del fenomeno di aggregazione tra le stesse, è tuttavia quella più funzionale allo scopo di questo lavoro. Tale processo è infatti abbastanza rapido e permette di variare a piacere e con facilità la quantità di catalizzatore da depositare sulle membrane. Inoltre, i parametri che lo governano e che permettono di ottenere una distribuzione uniforme ed omogenea della particelle di TiO₂ sono stati studiati approfonditamente in lavori di tesi precedenti.

L'inserimento del catalizzatore sul substrato polimerico prevede una fase di preparazione della sospensione di nanoparticelle di TiO₂, seguita dalla fase di deposizione vera e propria.

La preparazione delle sospensione è un'operazione di notevole importanza perché è necessario ottenere una sospensione uniforme, in cui le particelle di catalizzatore siano disperse finemente nella soluzione.

Infatti, le nanoparticelle all'interno di un liquido possono presentarsi in due modi differenti: stabili, ossia separate e non aderenti tra loro, oppure flocculate, cioè aggregate in *clusters* più grandi (a fiocco appunto) a causa dei legami secondari. Per sfruttare al massimo le proprietà fotodegradative delle nanoparticelle di TiO₂ è, dunque, fondamentale che esse si presentino in forma stabile all'interno della soluzione. La formazione di *clusters* di particelle è dannosa per due motivi: da un lato

compromette l'uniformità della distribuzione del catalizzatore sulla membrana, dall'altro incide negativamente sulla reazione di fotocatalisi, la quale è strettamente dipendente dalla superficie catalitica disponibile. Immediata conseguenza della formazione di *clusters* è infatti la riduzione della superficie libera offerta dalle particelle e, quindi, della superficie specifica di catalizzatore disponibile. E' necessario, perciò, inibire la formazione di aggregati e rendere stabile la dispersione, andando a modificare la superficie delle particelle di catalizzatore.

Al fine di raggiungere tali obiettivi è necessario effettuare un'operazione di sonicazione ed aggiungere un agente disperdente, prima di procedere con l'*electrospraying* vero e proprio. In particolare, la sonicazione serve per miscelare e promuovere la disgregazione delle nanoparticelle, mentre l'agente disperdente serve per stabilizzare la sospensione dopo la sonicazione e rallentare la sedimentazione. Usando un disperdente diventa, inoltre, possibile preparare un'unica soluzione giornaliera, riutilizzabile più volte nell'arco della giornata, senza la necessità di rifarla perché nel frattempo le particelle si sono aggregate in *clusters* più grossi.

Fra i disperdenti maggiormente impiegati ci sono gli organosilani. In particolare, 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.

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, mediante reazione di condensazione, con molecole aventi gruppi idrossilici, quali le molecole di biossido di titanio. Queste, infatti, presentano sulla loro superficie gruppi idrossilici esposti all'atmosfera, che possono reagire per condensazione con il gruppo silanolo, dando origine a un legame silossano.

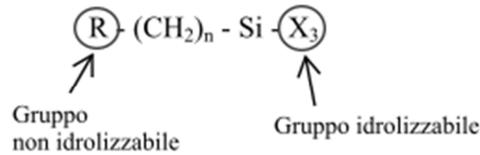


Figura 4.1 *Struttura di una molecola di silano. All'interno dei cerchi sono evidenziati i due gruppi funzionali*
 Il gruppo R (sempre con riferimento alla Figura 4.1), viceversa, non è idrolizzabile e si lega, pertanto, con superfici simili, come le molecole di polimeri. Le molecole di catalizzatore vengono quindi rivestite di silano. In Figura 4.2 è riportato invece il meccanismo di azione¹.

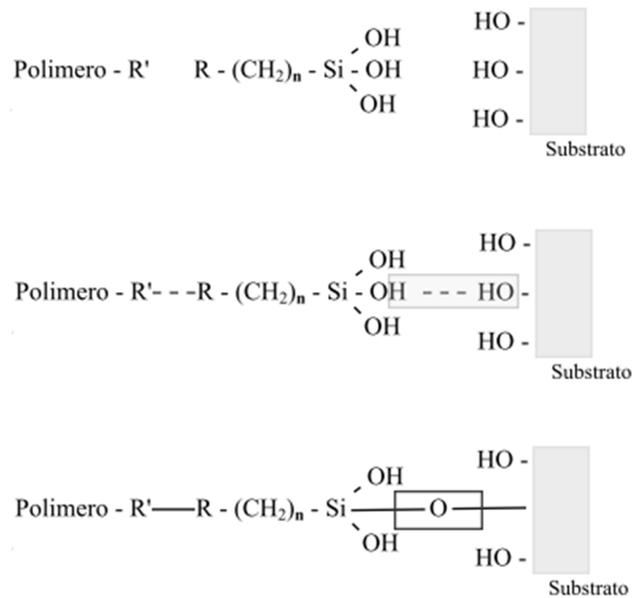


Figura 4.2 *Meccanismo di azione di una molecola di silano*

Sulla base degli studi di ottimizzazione condotti in precedenza (Folli, 2012), è stata realizzata una sospensione di biossido di titanio al 5% in peso in etanolo. È stato, poi, eseguito un ciclo di sonicazione, con una potenza di 200 W (ampiezza 40%) per 40 minuti, durante i quali si è provveduto a raffreddare periodicamente la sospensione con dell'acqua fredda, per evitare un eccessivo riscaldamento della stessa, con conseguente perdita di etanolo per evaporazione. Infine, è stato aggiunto l'agente disperdente. In particolare, è stato utilizzato il Dynasylan[®] 4144, in quantità pari all'1% in peso rispetto al solvente, come suggerito dalla casa produttrice.

Una volta preparata la sospensione, questa è stata depositata sullo strato polimerico, precedentemente realizzato, con le seguenti condizioni operative:

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

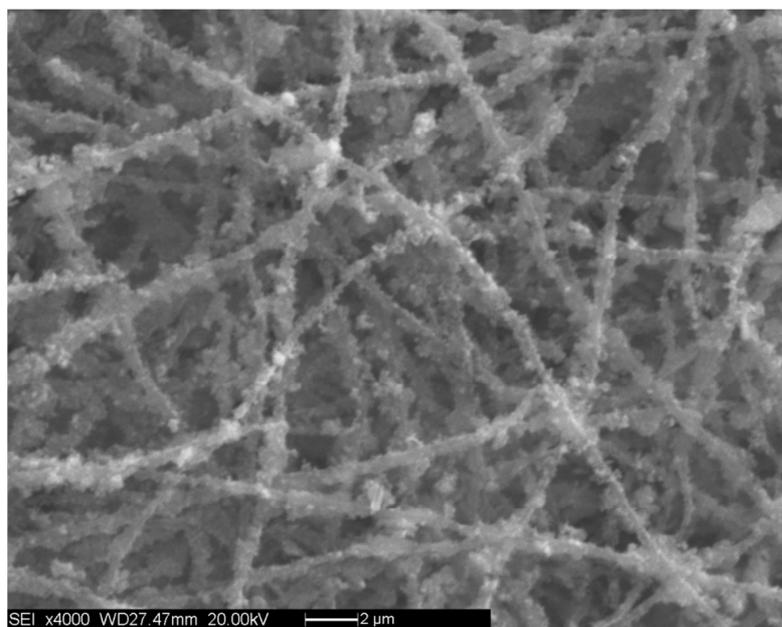
- un voltaggio pari a 15 kV,
- una porta di eluizione pari a 8 ml/h,
- una distanza ago – collettore pari a 12 cm,
- diametro dell'ago pari a 1.2 mm,
- tempo di deposizione pari a 7,5 minuti.

Tali condizioni sono state scelte sempre sulla base di studi di ottimizzazione precedenti (Folli, 2012). I criteri adottati per l'ottimizzazione di questi parametri sono stati quelli di minimizzare la perdita di materiale, intesa come quantità di nanoparticelle di TiO_2 che non si deposita sul supporto ma, all'infuori di esso e di evitare la caduta di gocce sul supporto. In termini pratici, ciò si è tradotto nella ricerca delle condizioni operative che consentono di ottenere su un collettore di alluminio uno strato di nanoparticelle avente un'area pari a quella del disco di rete metallica, senza la caduta di gocce di solvente. Inoltre, visto i criteri adottati, il valore di questi parametri è da ritenersi specifico per il caso in questione. In caso di geometria e/o dimensioni diverse i valori ottimali potrebbero variare, in particolar modo la distanza tra l'ago ed il collettore.

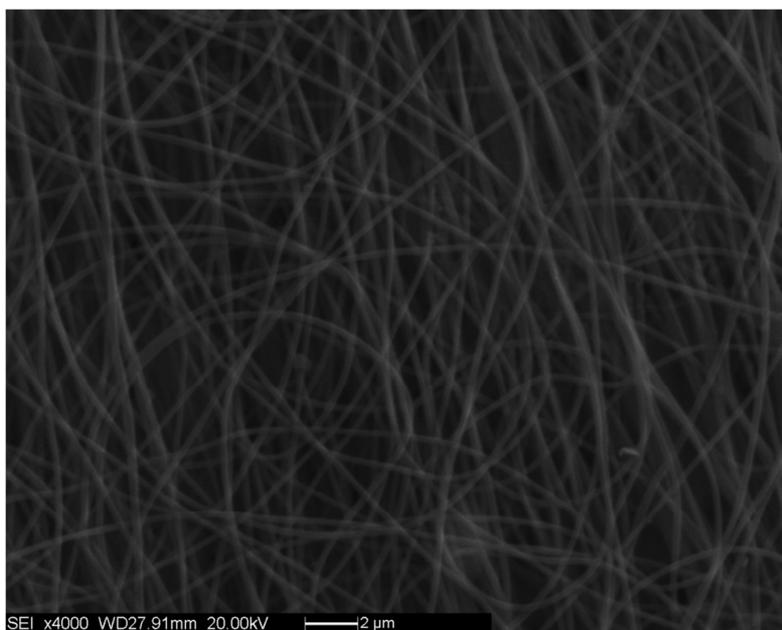
4.2. Caratterizzazione delle membrane

Le membrane impiegate per le prove di fotocatalisi vere e proprie (terzo e quarto set di membrane) sono state sottoposte ad analisi al SEM e analisi termogravimetriche. Lo scopo è quello di valutare rispettivamente la morfologia e il peso residuo, per poter calcolare, poi, la quantità di catalizzatore effettivamente presente sulle membrane. Le analisi al SEM sono state eseguite su una membrana non impiegata nel reattore, mentre le analisi termogravimetriche sono state eseguite sia su una membrana vergine, sia su due membrane utilizzate, per poter calcolare meglio la quantità di TiO_2 effettivamente in gioco. Inoltre, la modalità di esecuzione delle analisi termogravimetriche prevede una rampa che va da temperatura ambiente a 900°C , con una velocità di $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Per ottenere valori sufficientemente rappresentativi, ogni campione analizzato costituisce circa $3/4$ dell'intera membrana.

In Figura 4.3. sono riportate le micrografie SEM delle membrane non utilizzate. Si ricorda che queste membrane sono state ottenute depositando 1 ml di sospensione al 5% in peso di TiO_2 .



(a)



(b)

Figura 4.3 Immagini al SEM della membrana non utilizzata, relative allo strato superiore (a) e allo strato inferiore (b)

Come si può notare dalla Figura 4.3 a , le nanofibre sono cariche di nanoparticelle di catalizzatore. In particolare, si può notare come queste si distribuiscono lungo le fibre senza formare degli agglomerati. In questo modo è possibile sfruttare pienamente tutta l'area superficiale a disposizione. Osservando, invece, la superficie non direttamente esposta *all'electrospraying* (Figura 4.3 b), si nota che gli spazi tra le nanofibre non sono ostruiti dalle particelle di catalizzatore che , quindi, risultano ben esposte sia al flusso d'aria contaminato che alla radiazione.

Per quanto riguarda le analisi termogravimetriche, i risultati relativi al terzo set di membrane sono riportati in Figura 4.4.

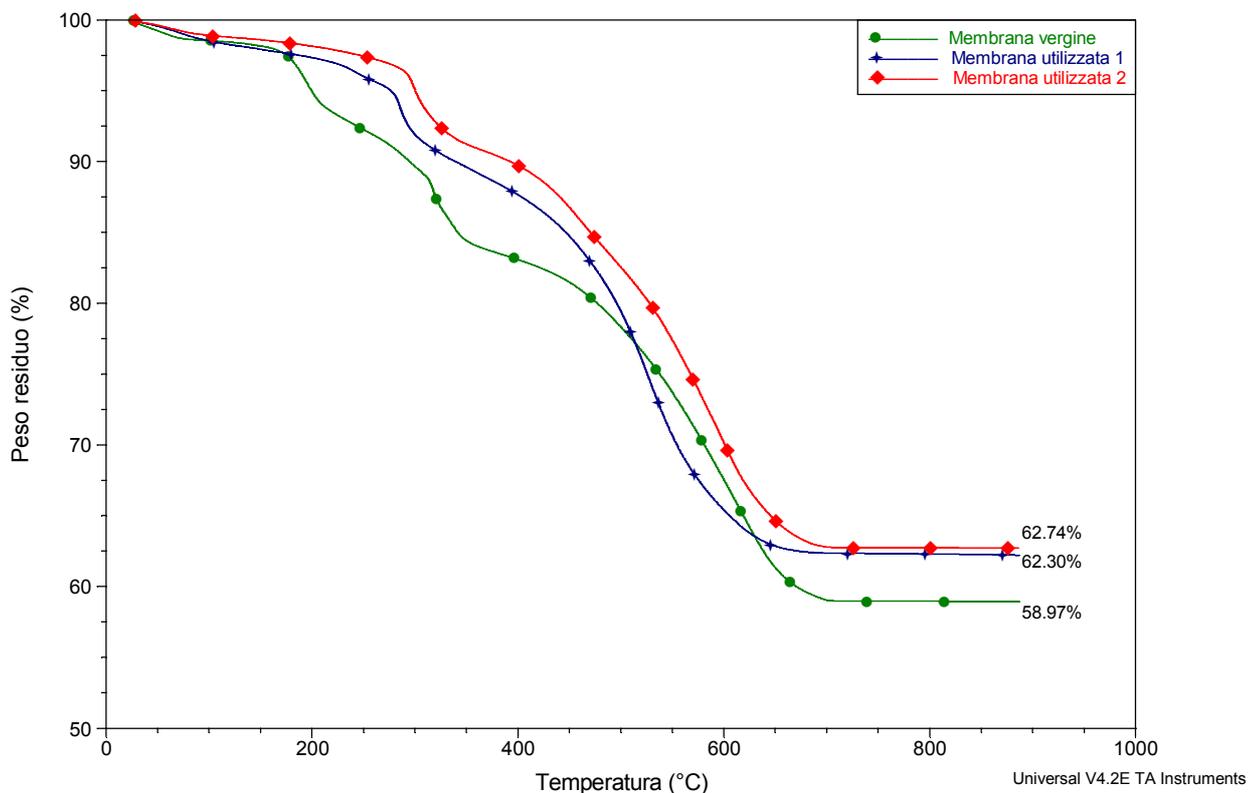


Figura 4.4 Termogramma relativo ad una membrana vergine e a 2 membrane utilizzate nel reattore, appartenenti al terzo set di membrane

Dai valori dei residui si ricava che sulla membrana vergine sono presenti 0.0478 g di catalizzatore, mentre su quelle utilizzate sono presenti 0.0298 g (membrana 1) e 0.03 g (membrana 2). Eseguendo una media si ottiene che nel reattore si opera con 0.0359 g di TiO_2 ossia con 0.00052 g/cm^2 .

I risultati relativi al quarto set di membrane sono, invece, riportati in figura 4.5.

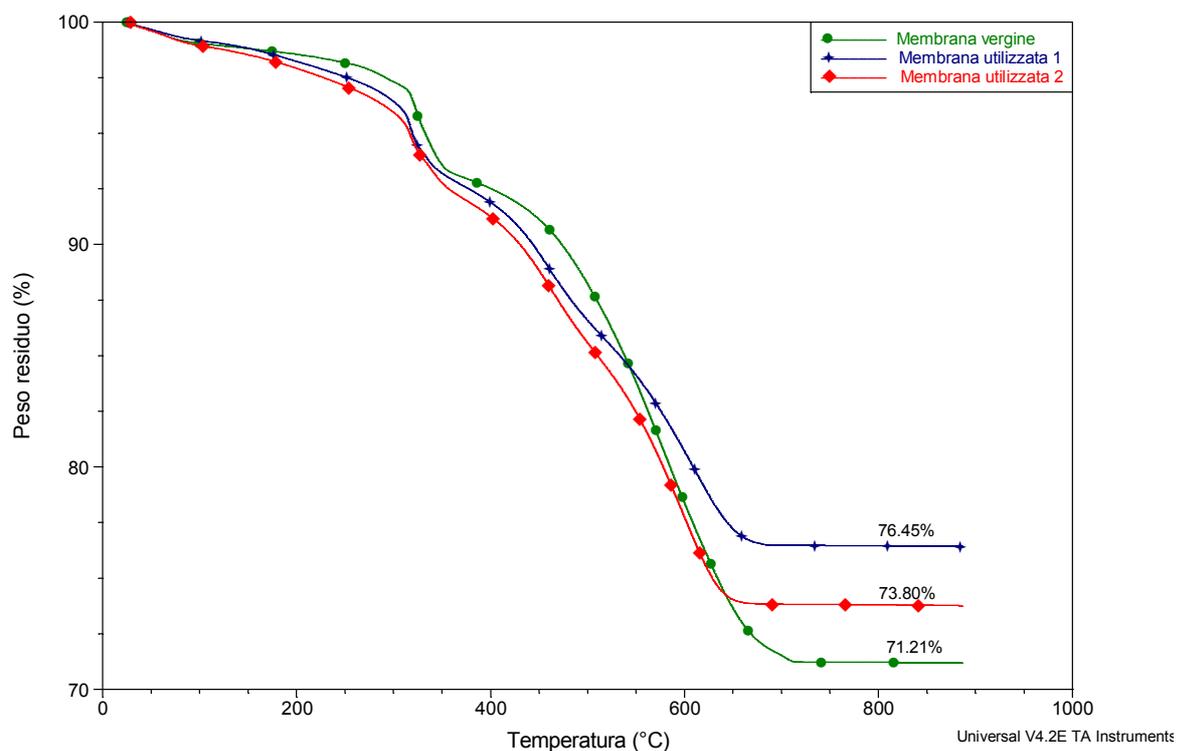


Figura 4.5 Termogramma relativo ad una membrana vergine e a 2 membrane utilizzate nel reattore, appartenenti al quarto set di membrane

Dai valori dei residui si ricava che sulla membrana vergine sono presenti 0.0577 g di catalizzatore, mentre su quelle utilizzate sono presenti 0.0441 g (membrana 1) e 0.0426 g (membrana 2). Eseguendo una media, si ottiene che nel reattore si opera con 0.4816 g di TiO_2 ossia con 0.0007 g/cm^2 .

Capitolo 5

Degradazione fotocatalitica del toluene

Le membrane prodotte con la tecnica dell'*electrospinning* accoppiata all'*electrospraying* 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, del reattore e dei metodi impiegati per condurre i test, vengono riportati i risultati ottenuti, con opportune considerazioni a 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 aromatici. È necessario, quindi, verificare e valutare le proprietà fotocatalitiche delle stesse.

I test sulle membrane sono stati condotti in riferimento alla degradazione fotocatalitica del toluene. Il processo di abbattimento dell'inquinante è stato condotto dapprima in discontinuo e successivamente, dopo aver trovato delle condizioni ottimali, in continuo.

5.1.1. Schema di impianto

In Figura 5.1 è riportato l'impianto utilizzato per le prove di degradazione del toluene. Come si vede dall'immagine, lo schema prevede una linea d'aria, il cui flusso è regolato da un flussimetro. Il flusso d'aria entra in un recipiente in cui è contenuta dell'acqua, per poi passare al gorgogliatore contenente il toluene in fase liquida. In questo modo, l'aria viene umidificata e contaminata, arricchendosi di una determinata frazione vapore di solvente. L'aria inquinata di toluene viene, quindi, fatta entrare nel reattore, in cui avviene la reazione di fotocatalisi.

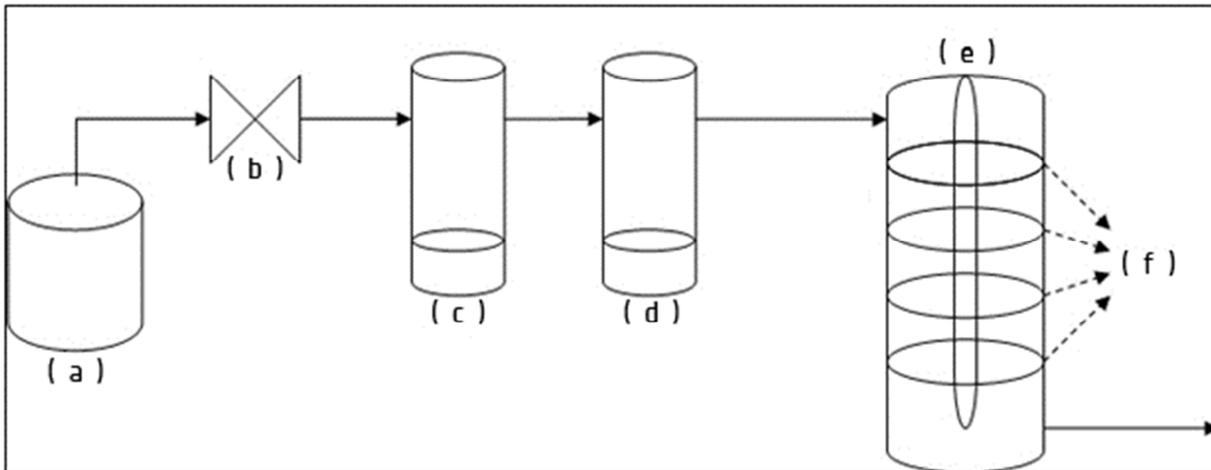


Figura 5.1 Schema di impianto: (a) aria tecnica di bombola; (b) regolatore di portata; (c) serbatoio acqua; (d) serbatoio VOC; (e) reattore con lampada UV; (f) membrane fotocatalitiche

Sebbene si rimandi ai paragrafi successivi per il calcolo della frazione di toluene entrante nel reattore, si può già anticipare come tale frazione non sia quella fornita all'equilibrio a temperatura ambiente di circa 20°C. Proprio a causa del continuo flusso d'aria che attraversa il serbatoio (e che trascina con sé le molecole di toluene) non viene raggiunta la composizione all'equilibrio del toluene nell'intero recipiente. Tale valore, infatti, si ha solo in corrispondenza dell'interfaccia liquido-gas nel recipiente e cala con l'aumentare della distanza fra la superficie del liquido e l'uscita della corrente gassosa. All'interno del serbatoio viene, quindi, mantenuto sempre un gradiente di concentrazione di toluene e la quantità che esce è determinata prevalentemente dalla diffusione delle molecole di toluene dall'interfaccia liquido-gas alla sommità del recipiente.

5.1.2. Il reattore

Il reattore utilizzato per i test fotocatalitici è in vetro Pyrex e di forma cilindrica, con un diametro interno di 10 cm ed un'altezza di 37 cm. Il suo volume utile, ossia quello valutato escludendo l'ingombro della lampada UV posta al suo interno, è invece pari a circa 2780 cm³. In particolare, il reattore è costituito da due parti, una inferiore e una superiore. Come si può notare dalla figura 5.2, nella parte inferiore si inserisce il castelletto che sostiene le membrane mentre, nella parte superiore si trova agganciata la lampada UV, grazie ad una ghiera. Le due parti, completamente separabili l'una dall'altra, vengono unite grazie ad un'apposita "clamp". Questa struttura consente di

inserire coassialmente la lampada e in posizione centrale, minimizzando la distanza fra il catalizzatore e la sorgente di radiazioni.



Figura 5.2 Foto reattore con membrane

Per quanto riguarda i gas, questi vengono introdotti dall'alto, per fuoriuscire alla base del reattore in modo da poter attraversare tutte le membrane. Tale configurazione consente di limitare al minimo i ristagni di gas ed evitare che si creino dei cammini preferenziali. La loro portata è regolata mediante l'uso di un flussimetro. Sia la zona di ingresso che quella di uscita sono dotate di un punto per i prelievi. Un terzo punto è posto al centro del reattore. Infine, la tenuta dei gas è garantita anche da un'O-ring interposto fra le due parti del reattore.

La lampada utilizzata è una UV-Stylo E16, prodotta dalla Light Progress. La sua potenza è pari a 16 W e presenta una lunghezza d'onda pari a 254 nm, che corrisponde alle emissioni dei raggi UV-C.

L'uso di un castelletto per inserire le membrane all'interno del reattore consente di variare a piacere il numero di unità da utilizzare e la distanza tra di esse. Tuttavia, l'inserimento delle membrane nel castelletto, di quest'ultimo all'interno del reattore e l'inserimento della lampada attraverso le membrane, costituiscono un aspetto critico di questo lavoro. I quattro assi del castelletto, infatti, tendono a convergere nella parte superiore. Dunque, essendo più vicini l'uno all'altro, le membrane tendono a curvarsi. Inoltre, durante l'inserimento delle membrane, per cercare di mantenere una corrispondenza tra i quattro fori più piccoli e gli assi stessi, si rischia di spezzare le

unità già inserite, le quali risultano molto fragili a causa della presenza del catalizzatore. Si rischia di danneggiare ulteriormente le membrane anche durante la fase di inserimento del castelletto nel reattore e, successivamente, della lampada. Infine, le membrane tendono a spostarsi, avvicinandosi o allontanandosi leggermente l'una dall'altra, in particolare in corrispondenza dei bordi. Questo fa sì che non sempre si riesca ad avere un contatto perfetto con le pareti del reattore e la distanza tra le membrane, in alcuni punti, non è quella predefinita dai distanziatori. Dunque, la configurazione interna del reattore sarà oggetto di ulteriori modifiche, al fine di migliorare tali aspetti.

5.1.3. Analisi GC/MS

I prelievi vengono analizzati con la gascromatografia – spettrometria di massa. La colonna utilizzata è quella descritta al Capitolo 3, mentre la programmata di temperatura impostata al gascromatografo è stata scelta sulla base dei test di ottimizzazione e consiste in un isoterma a 120°C di 20 minuti.

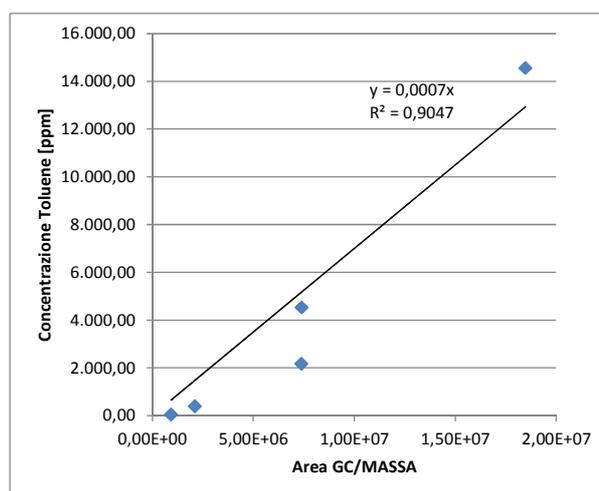
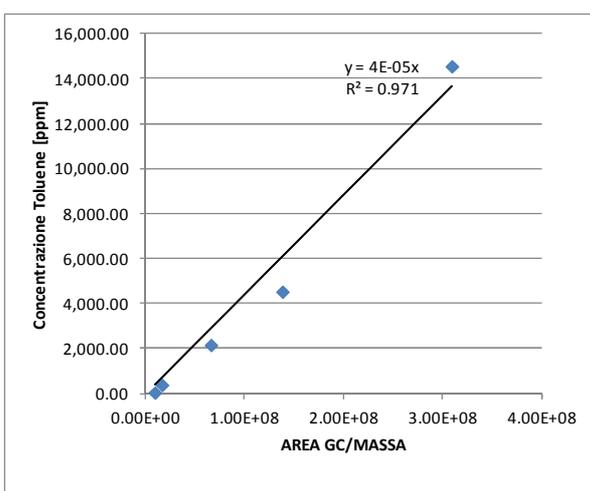
Si lavora con un rapporto di split pari uno a cinquantacinque (una parte entra in colonna, cinquantacinque escono). Questo consente di ottenere un buon compromesso fra la separazione dei componenti da analizzare e l'ampiezza dell'area dei picchi, per poter effettuare un'analisi di tipo quantitativo. Il sistema di iniezione consiste in una valvola *loop*, di volume pari a 2ml, con la quale si garantisce che le iniezioni siano sempre uguali e che permette di condurre analisi quantitative senza l'impiego di uno standard interno di riferimento.

Date le basse concentrazioni di inquinante e l'incognita relativa ai prodotti di degradazione, inizialmente si procede all'analisi in modalità *full scan*, ovvero rilevando tutti i frammenti di massa compresi in un range tra 26 e 450. Una volta individuati i prodotti di degradazione, per amplificare il segnale di risposta e ridurre l'incertezza e gli errori, si passerà all'acquisizione del segnale in uscita dallo spettrometro di massa dei soli frammenti di interesse (analisi SIR). I frammenti specifici considerati e i relativi composti sono riportati in Tabella 5.1 (*M. Sleiman et al.*, 2008).

Tabella 5.1 Frammenti considerati durante le analisi in SIR e sostanza ad essi associati

Sostanza	Frammenti
Aria	27, 28, 29
Benzene	78, 77, 51
Toluene	92, 91 65
Benzaldeide	106, 105, 77
Alcol Benzilico	108, 107, 79, 77
Fenolo	94, 66, 65
Formaldeide	210, 182, 155
Cresolo	108, 107
Vinil metil chetone	250, 182, 155
2 - oxo propanale	432, 250, 182, 155

Per determinare in modo quantitativo la concentrazione iniziale di toluene e la sua variazione nel tempo, è stata ricavata una retta di taratura. In particolare, è stata ricavata una retta di taratura per le prove condotte in modalità *full scan* e una per le prove condotte in modalità SIR. Tali rette sono riportate in Figura 5.3(a) 5.3(b).

**Figura 5.3(a)** Retta di taratura in modalità *full scan***Figura 5.3(b)** Retta di taratura in modalità SIR

La costruzione della retta di taratura è stata effettuata misurando l'area del picco relativo ai vapori di toluene puro in equilibrio con il liquido, a quattro differenti temperature: 8, -10, -20, -40 e -60 °C. I cromatogrammi relativi a tali prove sono riportate in Figura 5.4, per quanto riguarda le analisi in *full scan*.

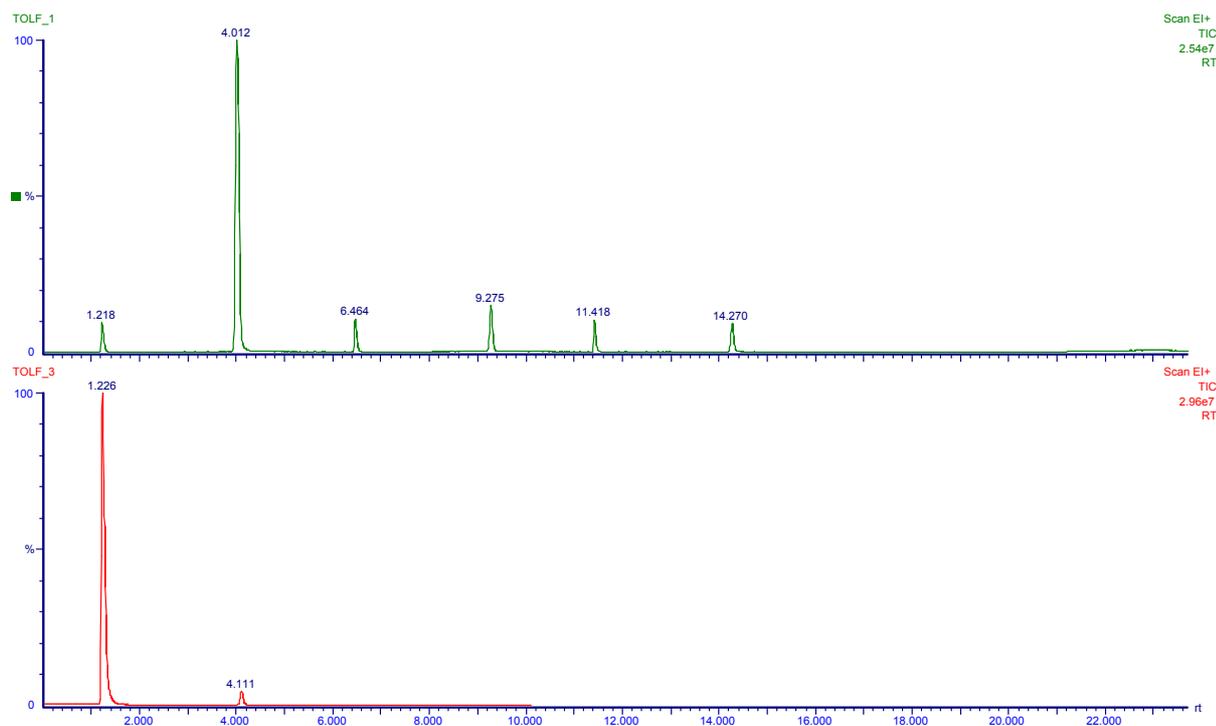


Figura 5.4 Cromatogrammi relativi ai vapori di toluene puro in equilibrio con il liquido a 8, -20, -40 °C (sopra) e a -60 °C (sotto) per le analisi in full scan; i picchi presenti al tempo 1.218 min, 6.464 min, 11.418 min nel grafico superiore e al tempo 1.226 min nel grafico inferiore sono relativi all'aria, gli altri appartengono al toluene

Dai cromatogrammi si può notare come le aree dei picchi del toluene (al tempo 4.012 min a 8 °C, al tempo 9.275 a - 20 °C, al tempo 14.270 a - 40 °C nel grafico superiore e al tempo 4.111 a -60 °C nel grafico inferiore) diminuiscano con la temperatura, nota la quale, è possibile risalire alla corrispondente concentrazione di toluene all'equilibrio e associare quest'ultima al valore dell'area del picco ricavato dall'analisi al GC/MS.

La stessa cosa si può osservare anche nei cromatogrammi eseguiti in SIR, riportati in Figura 5.5 e Figura 5.6.

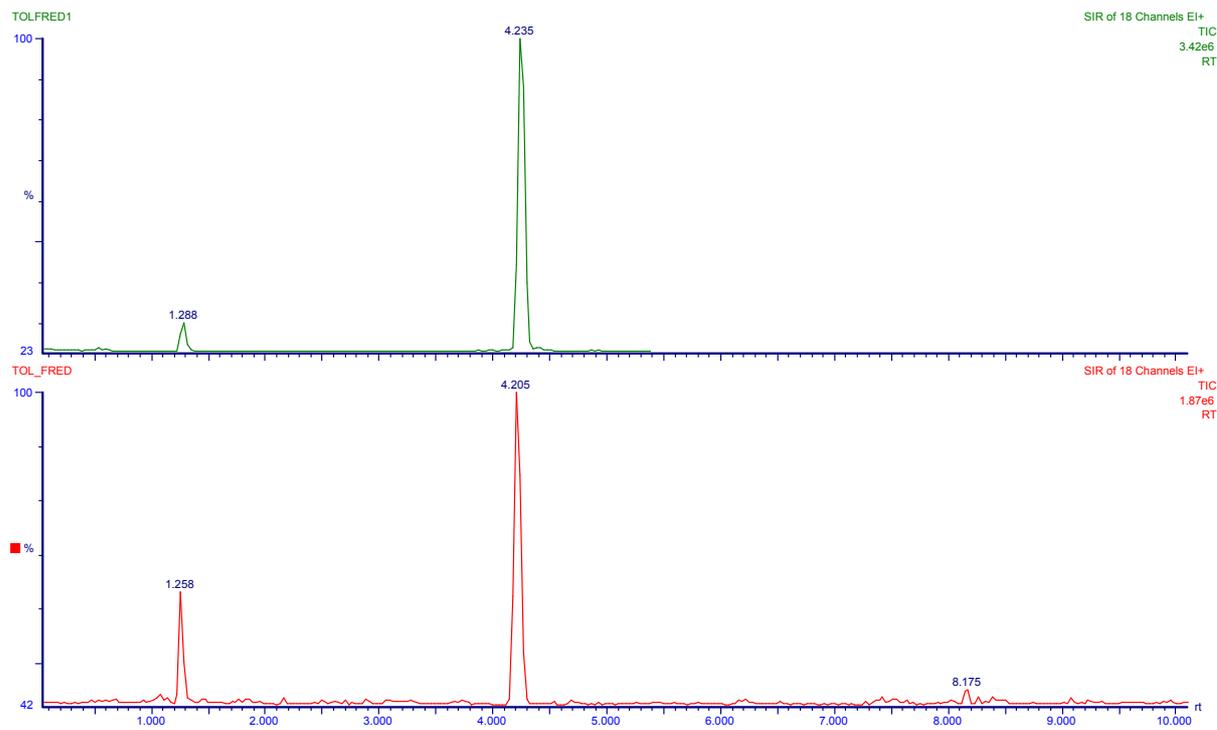


Figura 5.5 Cromatogrammi relativi ai vapori di toluene puro in equilibrio con il liquido 8°C (sopra) e -10 °C (sotto), per le analisi in SIR; i picchi presenti al tempo 1.288 min nel grafico superiore e al tempo 1.258 min nel grafico inferiore sono relativi all'aria, gli altri appartengono al toluene

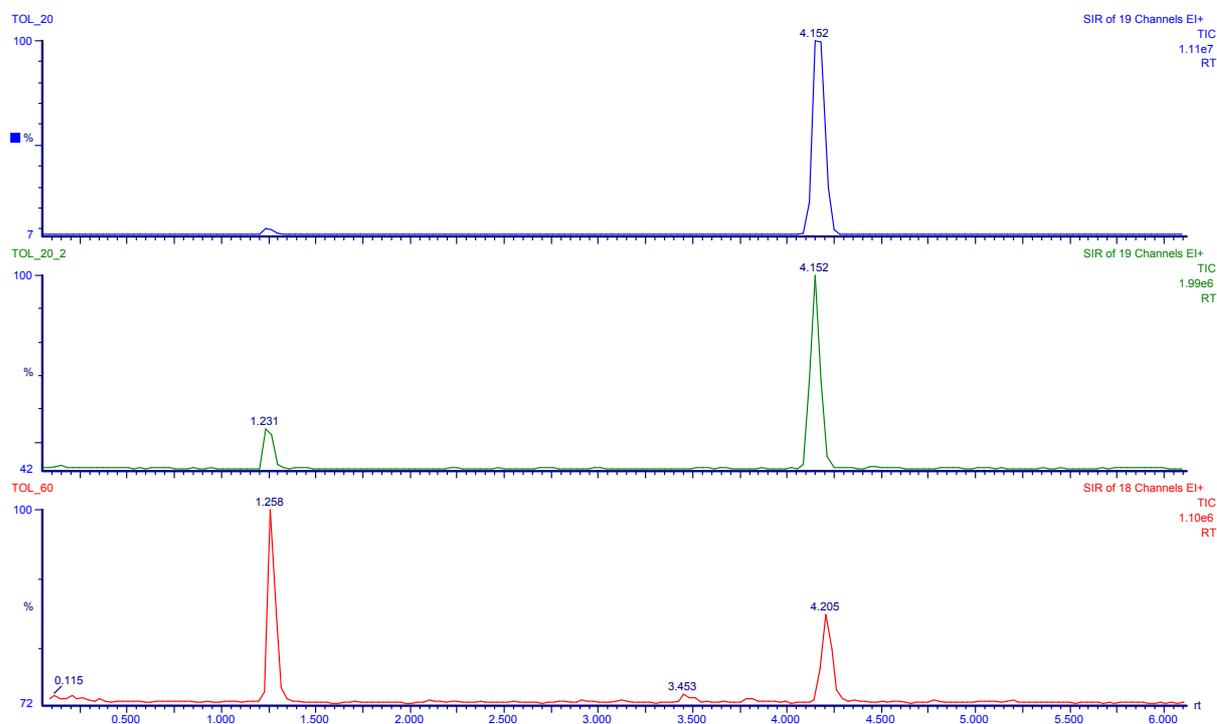


Figura 5.6 Cromatogrammi relativi ai vapori di toluene puro in equilibrio con il liquido - 40 °C (sopra), - 20 °C (al centro) e - 60 °C (sotto) per le analisi in SIR; i picchi presenti al tempo 1.231 min nel grafico centrale e al tempo 1.258 min nel grafico inferiore sono relativi all'aria, gli altri appartengono al toluene

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

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

dove y_i è la frazione del composto i (nel caso specifico il toluene) 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, ricavata attraverso un programma di calcolo relativo al sito www.s-ohe.com.

Dato che il toluene in fase liquida è puro, si assumono x_i e γ_i pari a 1. Pertanto, si ha che:

$$y_{C_7H_8} = \frac{P_{C_7H_8}^{sat}(T)}{P} \quad (5.2)$$

Ricavata quindi la retta di taratura tramite *fitting* sui dati sperimentali, è possibile risalire ad una composizione incognita di toluene semplicemente misurando l'area del picco.

5.1.4. Elaborazione dei dati sperimentali: caso in discontinuo

Come verrà mostrato in seguito, non è stato possibile rilevare quantitativamente prodotti e/o sottoprodotti di reazione. Pertanto, verrà descritta di seguito la procedura di calcolo delle concentrazioni relative al solo toluene.

Nel caso discontinuo si è deciso di lavorare con una portata di gas pari a 142 cm³/min. Il sistema viene inizialmente condizionato fino a raggiungere lo stato stazionario, per il quale le concentrazioni di toluene in ingresso e in uscita sono statisticamente uguali. Nello specifico occorrono circa 2 ore. Una volta raggiunta questa condizione, vengono chiusi i rubinetti in entrata e in uscita al reattore, dopodiché si accende la lampada, per la quale sono necessari 15 minuti di riscaldamento. Trascorsi i 15 minuti, si procede con i prelievi, effettuati al centro del reattore per almeno 4 ore. In questo modo è possibile valutare la variazione nel tempo della concentrazione di inquinante nonché tracciare i profili di concentrazione e l'andamento della reazione nel tempo.

Si riporta ora la procedura impiegata per i calcoli, con la quale sono stati ricavati i risultati riportati nei paragrafi successivi. La procedura è la stessa per tutti i set di membrane.

5.1.4.1. Calcolo delle concentrazioni iniziali e delle concentrazioni istantanee di toluene

È necessario, innanzitutto, conoscere la frazione di toluene presente all'istante iniziale t_0 , dove per istante iniziale si intende il momento immediatamente successivo al riscaldamento della lampada. La frazione molare iniziale di toluene viene calcolata grazie alle rette di taratura, descritta al paragrafo precedente (§ 5.1.3). In particolare, le equazioni 5.3 e 5.4 sono relative alle prove condotte in modalità *full scan* e modalità SIR rispettivamente.

$$y_{C_7H_8,0} = 4 \cdot 10^{-5} \cdot A_{C_7H_8,0} \quad (5.3)$$

$$y_{C_7H_8,0} = 7 \cdot 10^{-4} \cdot A_{C_7H_8,0} \quad (5.4)$$

dove $y_{C_7H_8,0}$ è la frazione molare iniziale, cioè la frazione molare al tempo zero $t = t_0$ e $A_{C_7H_8,0}$ è l'area del picco di toluene al tempo $t = t_0$, calcolata dall'integrazione del picco stesso ottenuto dall'analisi GC/MS. La stessa relazione verrà utilizzata per il calcolo delle concentrazioni istantanee, per le quali si avrà:

$$y_{C_7H_8,i} = 4 \cdot 10^{-5} \cdot A_{C_7H_8,i} \quad (5.5)$$

$$y_{C_7H_8,i} = 7 \cdot 10^{-4} \cdot A_{C_7H_8,i} \quad (5.6)$$

dove $y_{C_7H_8,i}$ è la frazione molare di toluene al tempo $t = t_i$ e $A_{C_7H_8,i}$ è l'area del picco di toluene relativa sempre al tempo t_i .

5.1.4.2. Normalizzazione dei risultati per grammo di catalizzatore

Allo scopo di rendere confrontabili i risultati relativi alle diverse membrane, i dati ottenuti vengono ripartiti su di una base comune, in particolare sui grammi di catalizzatore presenti nelle membrane utilizzate per le prove.

Innanzitutto, è necessario calcolare le moli di toluene iniziali e quelle istantanee. Per farlo è sufficiente moltiplicare la frazione molare iniziale e quelle istantanee per il numero di moli totali², n_{TOT} , calcolato dalla legge dei gas perfetti:

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

dove V è il volume del reattore espresso in m^3 , R la costante universale dei gas ($R=8.314Jmol^{-1}K^{-1}$) e T la temperatura espressa in K .

Ricavate le moli iniziali ed istantanee di toluene è possibile calcolare le moli reagite a partire dall'istante iniziale t_0 fino all'istante t_i , secondo l'equazione 5.8. Questo calcolo viene effettuato in particolare per l'istante finale del monitoraggio della reazione:

$$n_{reagite,i} = n_{C_7H_8,0} - n_{C_7H_8,i} \quad (5.8)$$

dove $n_{reagite,i}$ sono le moli di toluene reagite, $n_{C_7H_8,i}$ le moli di toluene all'istante t_i e $n_{C_7H_8,0}$ le moli di toluene all'istante t_0 .

Per quanto riguarda il calcolo dei grammi di catalizzatore, invece si rimanda direttamente alla caratterizzazione delle membrane illustrata nel paragrafo § 4.2.

Infine, si esegue la normalizzazione, che consiste nel rapporto tra le moli reagite di toluene e i grammi di catalizzatore:

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

dove $\underline{n}_{reagite,i}$ è il valore normalizzato di $n_{reagite,i}$ secondo la quantità di catalizzatore g_{cat} , espressa in grammi. Ancora una volta, i calcoli vengono effettuati per ogni t_i .

5.1.5. Elaborazione dei dati sperimentali: caso in continuo

Anche nel caso continuo il sistema viene condizionato fino a raggiungere lo stato tale per cui ingresso e uscita siano statisticamente uguali. Questa volta si lavora con portate abbastanza basse ($49cm^3/min$), in modo tale da poter simulare una situazione reale, in cui il flusso è dato semplicemente dai moti convettivi dell'aria *indoor*. Ovviamente, a causa dei valori bassi di flusso, il condizionamento richiede tempi più lunghi, di circa 4,5 ore. Una volta raggiunta la condizione per cui ingresso e uscita sono

² Visto le basse quantità di toluene in gioco e trattandosi solo di un confronto, si considera che il numero totale di moli all'interno del reattore rimanga costante per tutto l'arco della reazione.

statisticamente uguali, viene accesa la lampada, che verrà fatta riscaldare, anche in questo caso, per 15 minuti.

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 tre ore, per valutare se l'attività del catalizzatore subisca delle variazioni nell'arco temporale fissato. In questo modo è possibile rilevare le variazioni nell'attività delle membrane, dovuta alla disattivazione del catalizzatore.

Infine, trattandosi di un sistema in flusso, non si parlerà più di moli ma di portate molari (mol/s).

5.1.5.1. Calcolo delle composizioni di toluene

Le frazioni molari di toluene relative alla portata in ingresso e a quella in uscita, vengono calcolate, in maniera analoga al caso discontinuo, ricorrendo alla retta di taratura. Il calcolo viene effettuato per ogni t_i con $i = 0, 30 \dots \text{min}$. Pertanto si ha:

$$y_{C_7H_8,i}^E = 4 \cdot 10^{-5} \cdot A_{C_7H_8,i}^E \quad (5.10)$$

$$y_{C_7H_8,i}^U = 4 \cdot 10^{-5} \cdot A_{C_7H_8,i}^U \quad (5.11)$$

$$y_{C_7H_8,i}^E = 7 \cdot 10^{-4} \cdot A_{C_7H_8,i}^E \quad (5.12)$$

$$y_{C_7H_8,i}^U = 7 \cdot 10^{-4} \cdot A_{C_7H_8,i}^U \quad (5.13)$$

dove $y_{C_7H_8,i}^E$ e $y_{C_7H_8,i}^U$ sono le frazioni molari di toluene relative rispettivamente all'entrata e all'uscita del reattore mentre, $A_{C_7H_8,i}^E$ e $A_{C_7H_8,i}^U$ sono le aree dei picchi dei cromatogrammi ottenuti dall'analisi GC/MS.

5.1.5.2. Normalizzazione dei risultati per grammo di catalizzatore

Nuovamente, allo scopo di rendere confrontabili i risultati ottenuti, la portata reagita di toluene deve essere normalizzata sulla base dei grammi di catalizzatore presenti nelle membrane impiegate nelle prove. A differenza del caso discontinuo, dove venivano calcolate le moli iniziali ed istantanee di toluene, nel caso continuo viene calcolata la portata entrante e quella uscente, data dal prodotto della frazione molare in ingresso o in uscita e la portata molare totale entrante:

$$\dot{n}_{C_7H_8}^{E/U} = y_{C_7H_8}^{E/U} \cdot \dot{n}_{TOT} \quad (5.14)$$

Quest'ultima viene calcolata dalla legge dei gas perfetti come:

$$\dot{n}_{TOT} = \frac{P\dot{V}}{RT} \quad (5.15)$$

dove \dot{V} è la portata volumetrica in entrata al reattore. Tale calcolo è effettuato per ogni istante t_i . Relativamente alla portata di toluene entrante, si calcola anche il valore medio $\dot{n}_{C_7H_8,M}^E$, utilizzando la frazione $y_{C_7H_8,M}^E$ media, ricavata eseguendo semplicemente una media numerica di tutti i valori delle frazioni molari di toluene in ingresso, registrati dall'istante t_0 fino all'istante finale. Questo dato è utile, poi, per calcolare la portata reagita di toluene, la quale si ottiene dalla differenza tra portata entrante media e portata uscente per ogni istante t_i , secondo la seguente formula:

$$\dot{n}_{reagite,i} = \dot{n}_{C_7H_8,M}^E - \dot{n}_{C_7H_8,i}^U \quad (5.16)$$

Per quanto riguarda, invece, il calcolo dei grammi di catalizzatore, si rimanda direttamente alla caratterizzazione delle membrane illustrata nel paragrafo §4.2.

Infine, si esegue la normalizzazione, che consiste nel rapporto tra la portata molare reagita di metanolo $\dot{n}_{reagite,i}$ e i grammi di catalizzatore g_{cat} :

$$\underline{\dot{n}}_{reagite,i} = \frac{\dot{n}_{reagite,i}}{g_{cat}} \quad (5.17)$$

La normalizzazione viene ripetuta per ogni istante t_i .

5.1.5.3. Riconduzione al caso discontinuo

Al fine di confrontare i risultati ottenuti nel caso discontinuo con quelli ottenuti nel caso continuo è necessario cercare di ricondurre il continuo a un sistema *batch*. Questo è possibile, dal momento che il sistema è stato monitorato per 3 ore ad intervalli di 30 minuti, come nel caso discontinuo. Quello che si fa è andare a valutare il numero di moli reagite per grammo di catalizzatore nell'intervallo di tempo che va da t_0 a un dato t_i usando i dati normalizzati. Le moli di toluene reagite per grammo di catalizzatore ottenute fino all'istante t_i sono date dalla seguente formula:

$$\underline{\dot{n}}_{reagite} \Big|_i = \underline{\dot{n}}_{reagite} \Big|_{i-1} + \underline{\dot{n}}_{reagite,i} (t_i - t_{i-1}) \quad (5.18)$$

Si parte naturalmente da un valore nullo di moli reagite al tempo t_0 , perché all'istante iniziale non si ha reazione.

5.1.6. Test preliminari

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 toluene e produzione di anidride carbonica), sia il risultato solo ed esclusivamente della combinazione di membrana fotocatalitica e radiazione luminosa insieme, e non piuttosto della presenza di una sola delle due componenti.

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.

5.1.6.1. Test bianco senza membrane

Questo test viene condotto in assenza delle membrane fotocatalitiche. Per il caso in discontinuo, dopo un condizionamento di 2 ore, vengono chiusi i rubinetti in ingresso e in uscita al reattore, vengono chiusi i flussi e si verifica che il quantitativo di toluene e di anidride carbonica (quest'ultima quasi del tutto assente) rimangano costanti nell'arco di tempo scelto per monitorare la reazione. Questa prova serve più che altro per vedere la variabilità della risposta del GC/MS e per verificare periodicamente la tenuta dei tappi dei punti di prelievo.

La medesima operazione è stata eseguita anche per il caso in continuo. In questo caso però, il sistema viene condizionato per un periodo di tempo maggiore ed i prelievi vengono effettuati in ingresso e in uscita per il tempo di monitoraggio della reazione, sempre di quattro ore. Il tempo di condizionamento risulta più lungo perché in questo caso sono state impiegate le stesse portate impostate poi durante la prova vera e propria, che, come visto in precedenza, sono inferiori.

5.1.6.2. Test luce senza membrane

Anche questo test viene condotto senza le membrane fotocatalitiche. In discontinuo, dopo aver condizionato il sistema per 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 toluene e quella di CO₂ non varino nel tempo fissato per monitorare la reazione. Questo test ha lo scopo di verificare che la luce da sola non basti affinché la reazione di fotocatalisi avvenga.

Per il caso continuo le modalità sono le stesse, con le eccezioni viste anche per il test bianco senza membrana. In questo modo è possibile verificare che non ci sia reazione per effetto della sola radiazione luminosa. I prelievi sono stati valutati attraverso la gascromatografia -spettrometria di massa. La colonna utilizzata è quella descritta nel capitolo 3.

5.1.6.3. Test bianco con membrane

A differenza dei due test precedenti, questo test viene condotto in presenza delle membrane. Anche questa volta per il caso discontinuo viene effettuato un condizionamento di 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.

Per il caso continuo il sistema viene condizionato per circa 4 ore, al termine delle quali vengono analizzati ingresso e uscita per il tempo di monitoraggio della reazione. Questa prova permette di verificare che la membrana da sola non sia in grado di far avvenire la reazione.

5.1.6.4. Test luce con membrane senza toluene

A differenza dei test precedenti, questo è stato effettuato solo per il caso discontinuo ed inoltre prevede tempi di condizionamento molto più rapidi per l'assenza dell'inquinante. All'interno del reattore infatti viene fatta fluire direttamente aria "pulita" senza toluene. Dopo il condizionamento, i rubinetti in ingresso ed in uscita vengono chiusi e i flussi spenti. La lampada viene invece accesa per otto ore. Scopo di questo test è di assicurarsi che l'azione combinata della radiazione UV e del catalizzatore non provochi fenomeni di degradazione del substrato polimerico con sviluppo di sottoprodotti che vadano ad interferire con l'abbattimento del toluene.

L'insieme dei risultati ottenuti da questi test preliminari permette, quindi, di dire che i risultati ottenuti nelle prove di fotocatalisi sono frutto della degradazione ossidativa ad opera del catalizzatore, attivato mediante radiazione luminosa. I test preliminari, infatti, dimostrano come non vi sia reazione in presenza di una sola delle due componenti. Inoltre, almeno per tempi paragonabili a quelli delle prove, viene confermata la buona resistenza delle membrane alle radiazioni ultraviolette, visto che non sono stati rilevati sottoprodotti di degradazione.

È evidente quindi come, ai fini del lavoro, sia molto importante condurre questi test prima di passare alle prove di reazione vere e proprie. Inoltre, per verificare che le membrane nanostrutturate non hanno subito una degradazione da parte della luce UV, è stata eseguita l'analisi FTIR sulle stesse sia prima che dopo l'utilizzo, non evidenziando la presenza di nessun picco derivato dalla rottura dei legami tra le catene polimeriche (Figura 5.7).

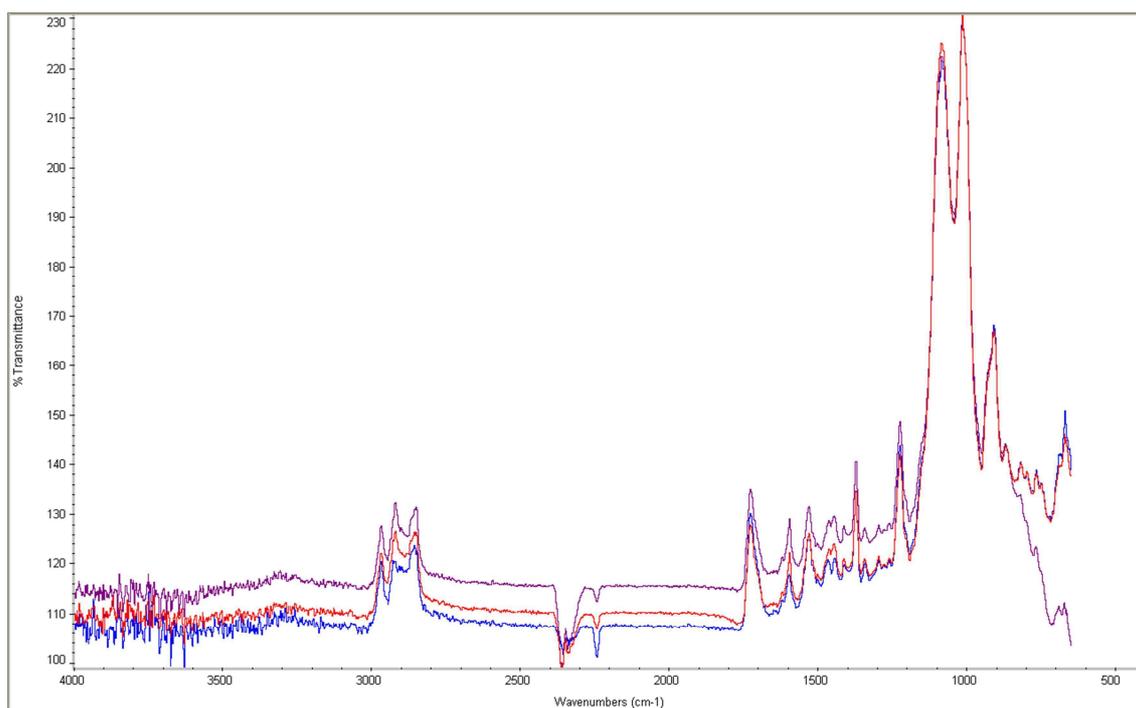


Figura 5.7. Spettro relativo alla membrana di poliacrilonitrile senza catalizzatore (curva rossa), la membrana con il catalizzatore vergine (curva blu) e utilizzata nel reattore (curva viola)

Gli spettri risultano uguali non solo per quanto riguarda la membrana vergine e quella utilizzata ma, anche per quanto riguarda la membrana sulla quale ancora non è stato depositato il catalizzatore. Dunque, il processo di *electrospraying* non provoca alcun danno, né tramite il solvente, né tramite il catalizzatore, alle nanofibre di PAN.

5.2. Risultati della degradazione fotocatalitica del toluene

In questo paragrafo vengono riportati i risultati ottenuti nei test di degradazione fotocatalitica del toluene. Le analisi quantitative vengono fatte sulle aree dei picchi relativi a quest'ultimo, mentre per quanto riguarda i sottoprodotti è stato possibile effettuare una sola valutazione quantitativa.

Sono stati testati complessivamente 4 set di membrane. In particolare, sono stati testati 3 set costituiti da 5 membrane e un set costituito da 10 membrane. La scelta del numero di membrane è dettata dall'uso del castelletto, che consente comunque di sperimentare un numero limitato di unità.

Per i primi 3 set di membrane verranno presentati i risultati relativi al caso discontinuo. Solo l'ultimo test invece è stato testato anche in continuo.

La procedura utilizzata per i calcoli è quella descritta nei precedenti paragrafi (§5.1.4 e §5.1.5). Tutti i risultati ottenuti verranno successivamente 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.

5.2.1. Primo set di membrane

Questo primo set di membrane è stato testato per valutare l'attività fotocatalitica oggetto di studio ed individuare le condizioni ottimali con le quali condurre tutti gli esperimenti successivi. Ossia, si è cercato di capire se il sistema è effettivamente in grado di degradare il toluene e quali prodotti e/o sottoprodotti derivano dalla degradazione.

In questa prima prova, l'aria di rete viene fatta passare lungo un flussimetro, attraverso il quale se ne regola la portata, quindi flussata in un gorgogliatore, nel quale sono presenti 55 ml di toluene. Tale quantità di inquinante rimarrà la stessa per tutte le prove, sia in continuo che in discontinuo. In questo modo, l'aria viene contaminata con concentrazioni molto basse, dell'ordine dei ppm, consentendo così di simulare una situazione reale di inquinamento *indoor*. Una volta contaminata, l'aria può essere inviata al reattore. L'uscita è, infine, inviata ad un secondo flussimetro, attraverso il quale viene verificata la presenza di eventuali perdite.

Dopo la prima fase di condizionamento, le membrane sono state testate per un tempo compreso tra le 3 e le 6 ore, prelevando dei campioni dal centro del reattore, con

L'obiettivo di valutare l'andamento nel tempo della variazione di concentrazione dell'inquinante e dei prodotti di reazione. Si è, inoltre, deciso di lavorare in modalità *full scan*, in modo tale da poter identificare prodotti e sottoprodotti di reazione.

Durante queste prime analisi, sono state impostate diverse programmate di temperatura, con le quali sono state eseguite le analisi al gas-massa, finalizzate all'individuazione della programmata di temperatura più idonea. Dai risultati ottenuti, non si è osservata alcuna degradazione dell'inquinante, come si può notare anche dai cromatogrammi relativi alla prima e all'ultima prova eseguite su questa prima serie di membrane, riportati in Figura 5.8.

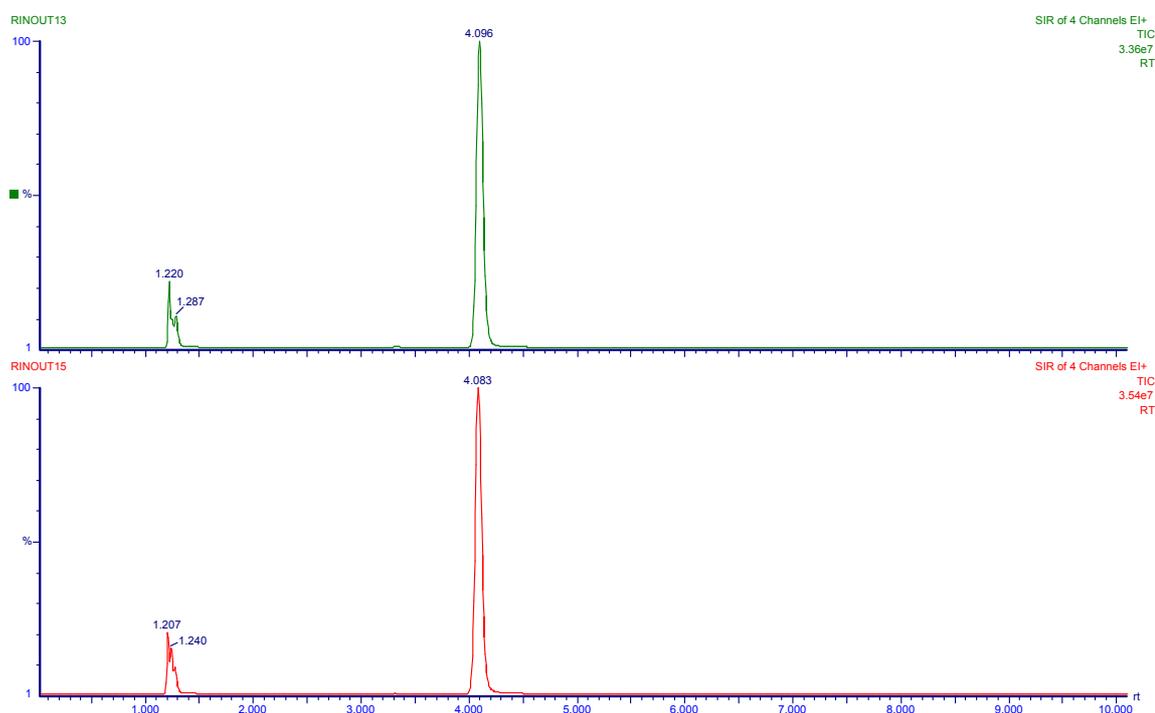


Figura 5.8. Cromatogramma relativo alla prima prova di fotocatalisi (sopra) e all'ultima (sotto) delle membrane appartenenti al primo test

I picchi relativi al toluene, che compaiono al tempo $t = 4.096$ min nella prima prova e $t = 4.083$ nell'ultima, sono praticamente identici.

Sulla base di quanto riportato in letteratura, si è deciso di eseguire i test successivi utilizzando anche del vapor d'acqua, che favorisce l'abbattimento di alcune sostanze, come già spiegato precedentemente (§1.5).

Infine, poiché le membrane hanno subito delle fratture durante il loro inserimento nel reattore, si è proceduto con la realizzazione di nuove unità.

5.2.2. Secondo set di membrane

Per poter introdurre anche del vapor d'acqua, l'impianto di degradazione è stato modificato nel seguente modo: l'aria è fatta passare prima in un gorgogliatore contenente dell'acqua, in modo tale da umidificare il flusso, per essere poi inviata al gorgogliatore contenente il toluene e, quindi, all'interno del reattore.

Anche in questo caso sono state utilizzate cinque membrane. Il sistema è fondamentalmente lo stesso descritto nel paragrafo precedente.

L'acqua utilizzata per umidificare l'aria di rete si trova a temperatura ambiente. Tuttavia, si è deciso di eseguire delle prove anche a temperature superiori, comprese tra i 50 e i 100°C. Da queste prove si è osservato che il riscaldamento dell'acqua non consente di ottenere ulteriori miglioramenti nella fotocatalisi. Questo è dovuto probabilmente al fatto che esiste una competizione tra l'adsorbimento dell'inquinante e i radicali OH.

La programmata per il secondo set di membrane prevede:

- un'isoterma a 120 °C per 10 minuti,
- una rampa a 20 °C/min fino a 250 °C,
- un'isoterma a 250 °C per 5 minuti.

Dato che con il primo set non si è riusciti ad individuare alcun prodotto o sottoprodotto di reazione, anche in questo caso si è lavorato in *full scan*. Le membrane sono state testate per diversi giorni. Di seguito, in Figura 5.9, 5.10, 5.11 sono riportati i risultati relativi alla degradazione ottenuta nei singoli test e quindi, in Figura 5.14, è visualizzato il confronto tra le attività di degradazione rilevate nei diversi test.

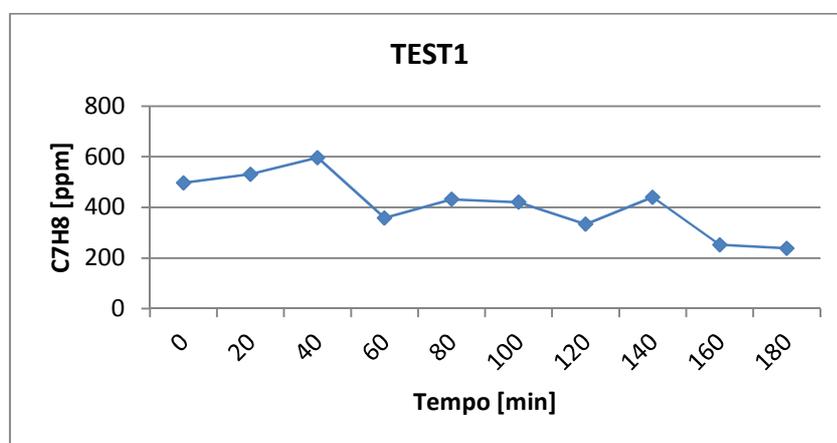


Figura 5.9 Andamento nel tempo dei ppm di toluene relativo alla prima prova in discontinuo del secondo set di membrane

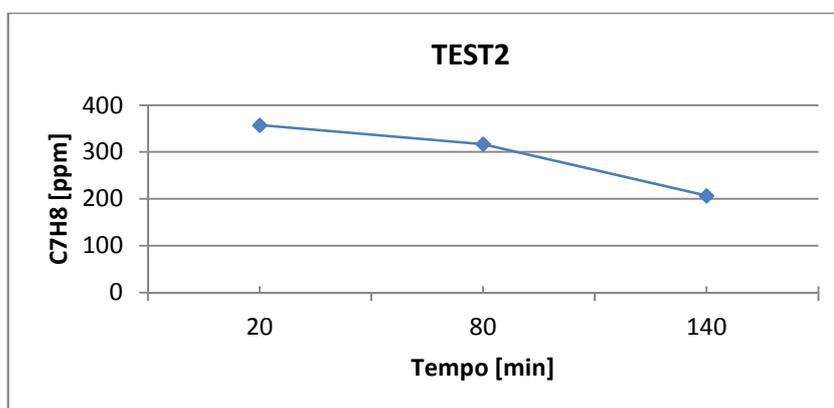


Figura 5.10 Andamento nel tempo dei ppm di toluene relativo alla seconda prova in discontinuo del secondo set di membrane

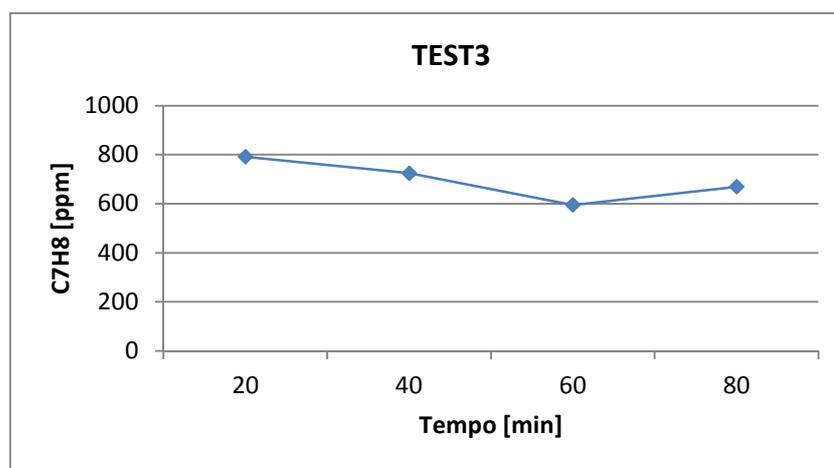


Figura 5.11 Andamento nel tempo dei ppm di toluene relativo alla terza prova in discontinuo del secondo set di membrane

Dall'osservazione di questi andamenti, si osserva, innanzitutto, che la presenza del vapor d'acqua consente di ottenere una parziale degradazione del toluene. La capacità di degradazione delle membrane tende a calare man mano che queste vengono usate, come si osserva nel passaggio tra il Test 1, Test 2 e Test 3, in cui si passa gradualmente da una degradazione complessiva percentuale del 52% della concentrazione iniziale di toluene nel Test 1 (Figura 5.9), ad un 42% nel Test 2 (Figura 5.10) e ad un 23% nel terzo test, Test 3 (Figura 5.11). Questo andamento è relativo al fatto che il biossido di titanio subisce una disattivazione da parte dei sottoprodotti di reazione. Fisicamente, la disattivazione si manifesta attraverso un ingiallimento del catalizzatore. La variazione di colore è diventata sempre più intensa man mano che le membrane sono state utilizzate. Sulla base di quanto riportato in letteratura, si è proceduto con una fase di rigenerazione. A questo proposito, diversi studi mostrano come l'introduzione di vapor d'acqua consenta di recuperare il catalizzatore, il quale, dopo la rigenerazione, acquista nuovamente un colore bianco. Per poter rigenerare le

membrane, l'aria viene prima inviata ad un gorgogliatore, in cui è contenuta dell'acqua a 80 °C, per poi essere inviata direttamente al reattore. In questo caso non è necessario utilizzare un flussimetro per regolare la portata, che sarebbe comunque troppo bassa per questo scopo. Le membrane sono state sottoposte a rigenerazione per circa 8 ore, durante le quali il vapore è condensato nuovamente sulle stesse, impregnandole d'acqua. Sono state perciò asciugate, utilizzando semplicemente dell'aria di rete. Da ciò si può dedurre che la disattivazione del catalizzatore non è un fenomeno irreversibile. Effettivamente, è stato sufficiente strappare i sottoprodotti con del vapore. Le membrane rigenerate sono state nuovamente testate per altri due giorni, con la stessa procedura e programmata precedenti. Di seguito in Figura 5.12 e Figura 5.13 sono riportati i risultati ottenuti.

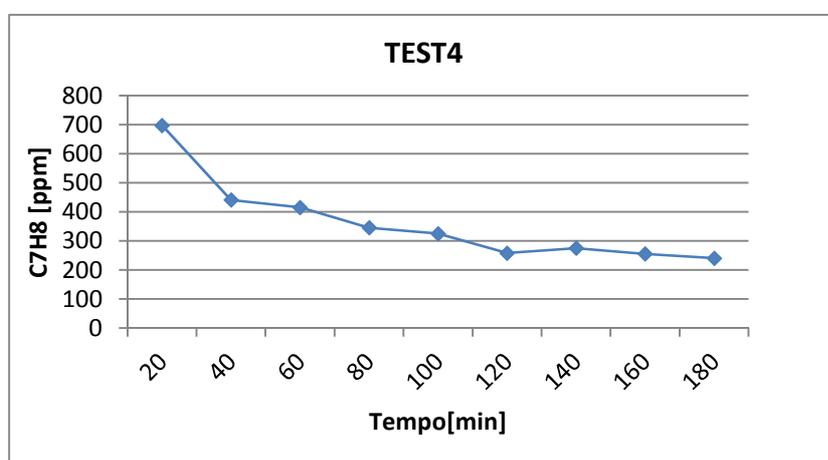


Figura 5.12 Andamento nel tempo dei ppm di toluene relativo alla quarta prova in discontinuo del secondo set di membrane, dopo la rigenerazione

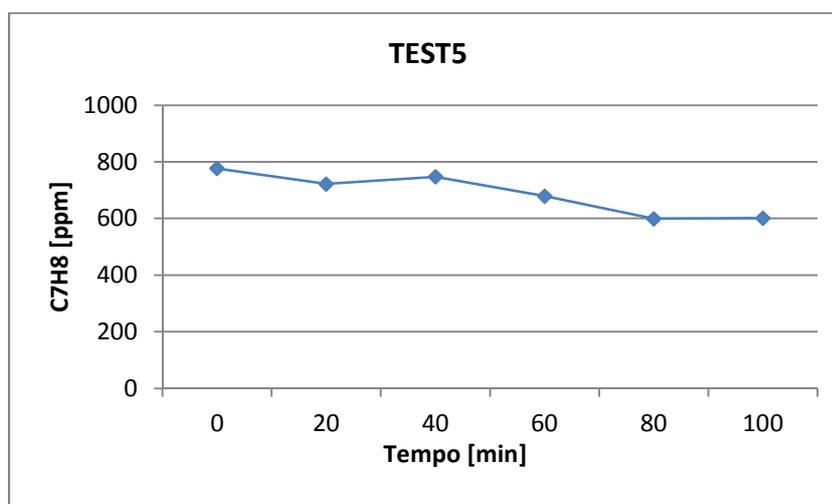


Figura 5.13 Andamento nel tempo dei ppm di toluene relativo alla quinta prova in discontinuo del secondo set di membrane, dopo la rigenerazione

In Figura 5.12 si osserva come il Test 4, eseguito subito dopo la rigenerazione delle membrane, abbia portato ad una degradazione complessiva del 63% rispetto alla concentrazione iniziale di toluene; nella prova successiva invece, l'abbattimento è sceso nuovamente intorno al 22%. In Figura 5.14 viene riportato il confronto tra i diversi test eseguiti. Si osserva come la rigenerazione porti ad un indiscusso beneficio in termini di ripristino dell'attività fotocatalitica delle membrane.

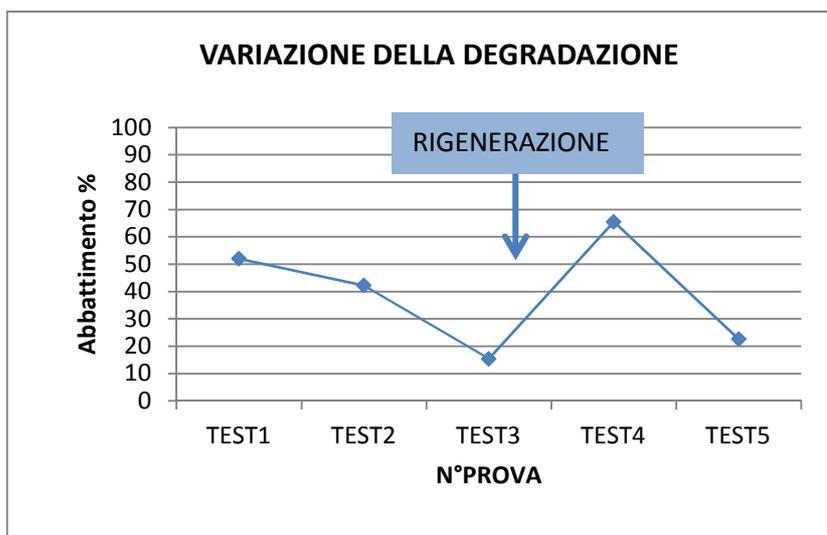


Figura 5.14 *Variazione percentuale della degradazione del toluene valutata al termine di ciascun test del secondo set di membrane in discontinuo*

Rispetto alla concentrazione iniziale dell'inquinante, si è osservato in via del tutto preliminare, come l'abbattimento percentuale sia aumentato linearmente con l'aumento della concentrazione fino ad un valore limite, di circa 700 ppm, oltre il quale l'andamento è risultato opposto, ovvero al crescere della concentrazione iniziale di toluene si è ottenuto un brusco calo della degradazione. Questi andamenti richiedono, tuttavia, ulteriore sperimentazione al fine di poter essere confermati e al fine di trovare una relazione ben precisa in grado di descrivere tale dipendenza.

5.2.3. Terzo set di membrane

Questo set di membrane è stato utilizzato per eseguire i test di fotocatalisi veri e propri, a differenza degli altri due casi, che sono stati utilizzati principalmente per individuare le modalità con cui condurre i test stessi.

Sulla base di quanto ottenuto con le prove precedenti, si è deciso di eseguire le successive con le seguenti modalità:

- flusso d'aria pari a $142 \text{ cm}^3/\text{min}$ (questa scelta è stata effettuata sulla base di studi precedenti),
- aria umidificata con acqua a temperatura ambiente,
- per quanto riguarda le analisi al gas-massa, dal momento che non è stato possibile individuare alcun prodotto di reazione si è deciso di eseguire delle semplici isoterme a 120° per venti minuti, in modalità *full scan*. Il range di segnali analizzati è $26\div 450$. La scelta di monitorare una gamma così ampia di segnali nasce dalla necessità di distinguere i picchi relativi all'aria da quelli relativi alla CO_2 e dall'ipotesi secondo cui i sottoprodotti di reazione potrebbero essere delle sostanze pesanti, che nascono dall'unione di più anelli aromatici. Tuttavia, alcune prove sono state condotte in modalità SIR, scegliendo di isolare frammenti di sostanze quali CO_2 , benzaldeide e acido benzoico. La scelta di verificare la presenza di queste sostanze nasce sulla base dei dati riportati in letteratura. In particolare, sono stati monitorati i seguenti frammenti: il 27 relativo all'aria, il 44 relativo alla CO_2 , il 91 relativo al toluene, il 105 e il 106 relativi alla benzaldeide, il 122 relativo all'acido benzoico. Viste le diverse temperature di ebollizione di tali sostanze, in questo caso si è deciso di operare con un'isoterma a 120° per 5 minuti, seguita da una rampa $20^\circ\text{C}/\text{min}$ fino a 220°C , per concludere con un' isoterma a 220°C per 5 minuti.

Le analisi sono state eseguite per 3 - 4 ore nell'arco di 5 giorni e i campioni da analizzare sono stati prelevati dal centro del reattore .

I risultati relativi alla variazione delle concentrazioni sono mostrati di seguito nei grafici di Figura 5.15, Figura 5.16, Figura 5.17, Figura 5.18 e Figura 5.19. L'abbattimento del 30-33% rispetto alla concentrazione iniziale di toluene riscontrato nei primi test (Test 1 e Test 2) è aumentato negli esperimenti successivi (Figura 5.15 Figura 5.16) fino ad un massimo del 66% del Test 3, per poi rimanere intorno al 59% nei Test 4 e 5.

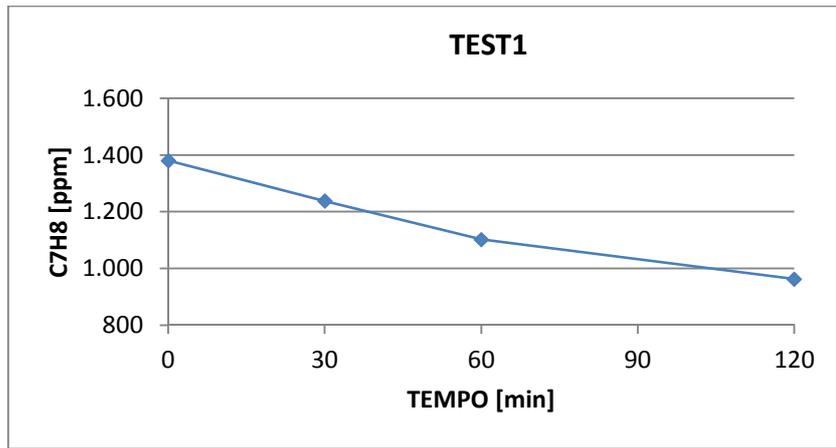


Figura 5.15 Andamento nel tempo dei ppm di toluene relativo alla prima prova in discontinuo del terzo set di membrane

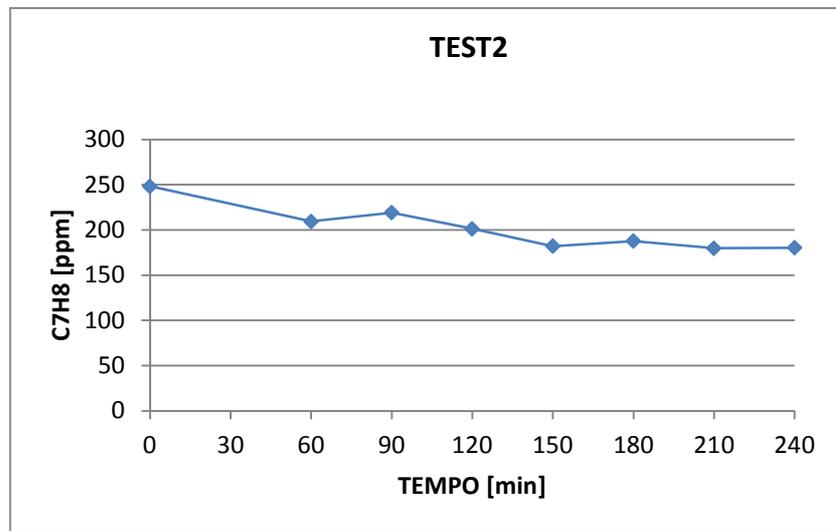


Figura 5.16 Andamento nel tempo dei ppm di toluene relativo alla seconda prova in discontinuo del terzo set di membrane.

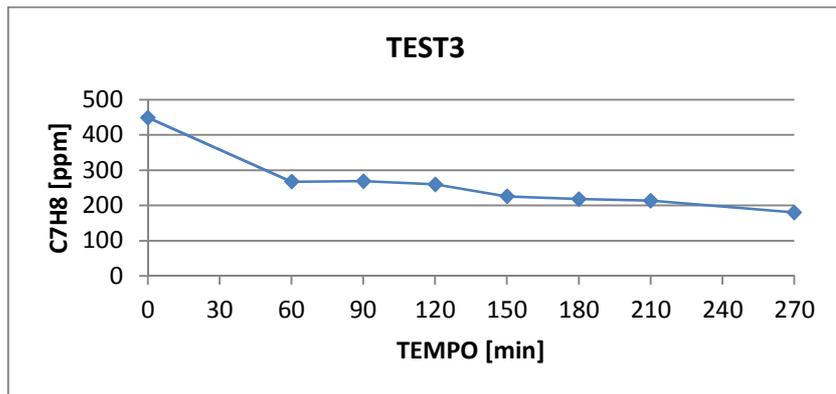


Figura 5.17 Andamento nel tempo dei ppm di toluene relativo alla terza prova in discontinuo del terzo set di membrane.

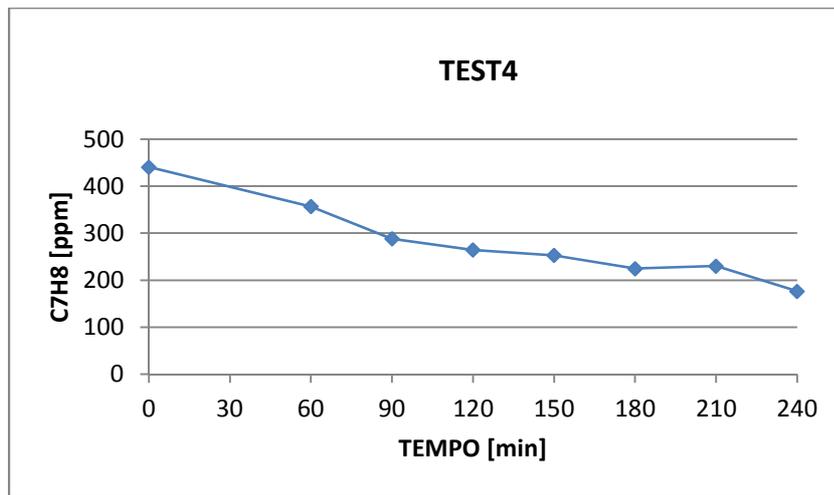


Figura 5.18 Andamento nel tempo dei ppm di toluene relativo alla quarta prova in discontinuo del terzo set di membrane

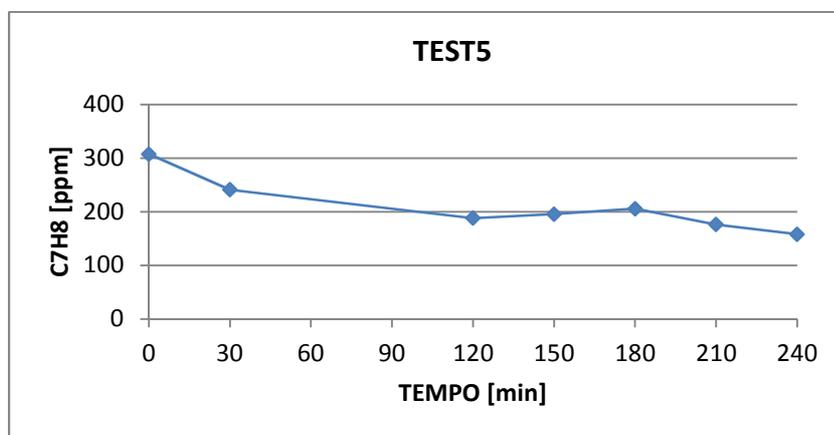


Figura 5.19 Andamento nel tempo dei ppm di toluene relativo alla quinta prova in discontinuo del terzo set di membrane.

Di seguito vengono mostrati invece, i risultati relativi alla variazione della degradazione, valutata al termine di ogni test.

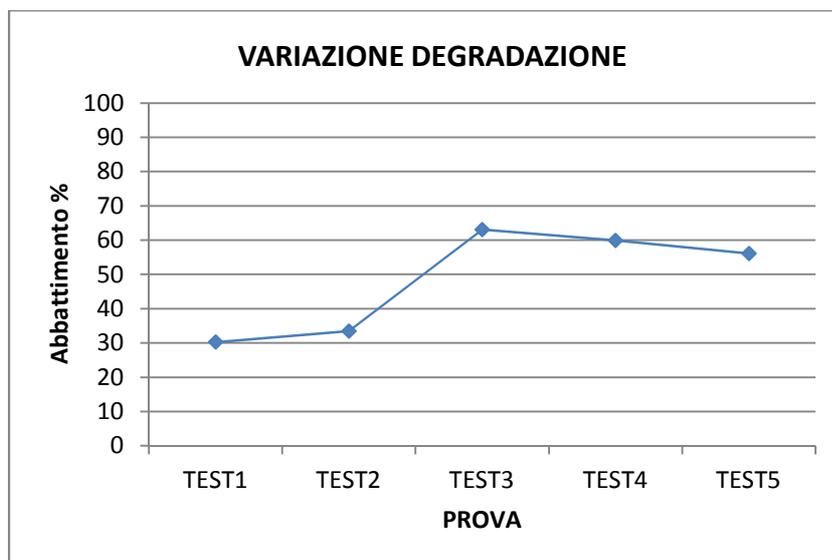


Figura 5.20 Variazione percentuale della degradazione del toluene valutata al termine di ciascun test del terzo set di membrane, in discontinuo.

Questo potrebbe significare che è necessaria una prima fase di attivazione del catalizzatore. Dopodiché, si verifica una diminuzione dell'attività catalitica, dovuta al processo di disattivazione del biossido di titanio. Infatti, anche in questo caso le membrane hanno assunto un colore giallo-bruno, man mano che sono state utilizzate. Inoltre, l'identificazione di eventuali prodotti o sottoprodotti di reazione è risultata molto difficile e non ha fornito dati su cui affrontare una discussione. Pertanto, si è deciso di non procedere con la rigenerazione ma, di sottoporre le membrane ad ulteriori analisi. Più precisamente, si è deciso di sommergere la membrana in acqua a 90°C per circa 3 ore, all'interno di un cristallizzatore. La membrana ha acquistato nuovamente un colore bianco, mentre l'acqua ha assunto un colore giallo paglierino, segno che le sostanze sono passate in soluzione. Tale soluzione è stata concentrata e analizzata nuovamente al gas-massa. Non è stato comunque possibile identificare, ancora una volta, alcuna sostanza diversa dal toluene.

5.2.4. Quarto set di membrane

Con questo nuovo set di membrane si è voluta valutare la degradazione dell'inquinante aumentando il numero di unità utilizzate fino a questo punto. Più precisamente, si è deciso di raddoppiare le membrane, passando da 5 a 10 unità. Per poter fare ciò, è stato necessario ridurre la distanza delle membrane lungo il castelletto, passando da 2 a 1 cm. Gli esperimenti sono stati condotti nel seguente modo:

- flusso d'aria pari a 142 cm³/min (questa scelta è stata effettuata sulla base di studi precedenti),
- aria umidificata con acqua a temperatura ambiente,
- per quanto riguarda le analisi al gas-massa, dal momento che non è stato possibile individuare alcun prodotto di reazione si è deciso di eseguire delle semplici isoterme a 120° per venti minuti, in modalità SIR, monitorando i frammenti riportati in Tabella 5.1 (§ 5.1.3).

Le analisi sono state eseguite per 3-4 ore nell'arco di 6 giorni e i campioni da analizzare sono stati prelevati dal centro del reattore .

Di seguito, nelle Figure 5.21, 5.22, 5.23, 5.24, 5.25 e 5.26, sono riportati i risultati ottenuti. Osservando l'andamento delle concentrazioni nel tempo di toluene dei primi tre test, si osserva come l'abbattimento raggiunga un massimo intorno al 25 % medio,

tranne nel secondo test (Figura 5.22) in cui sembra non avvenga nessun fenomeno di degradazione fotocatalitica.

Nei test successivi invece, si assiste ad un graduale aumento dell'abbattimento al 45 % nel Test 4 e quindi del 55% nel Test 5, per poi ridiscendere a valori del 19% circa nel Test 6 (Figura 5.24, 5.25 e 5.26 rispettivamente).

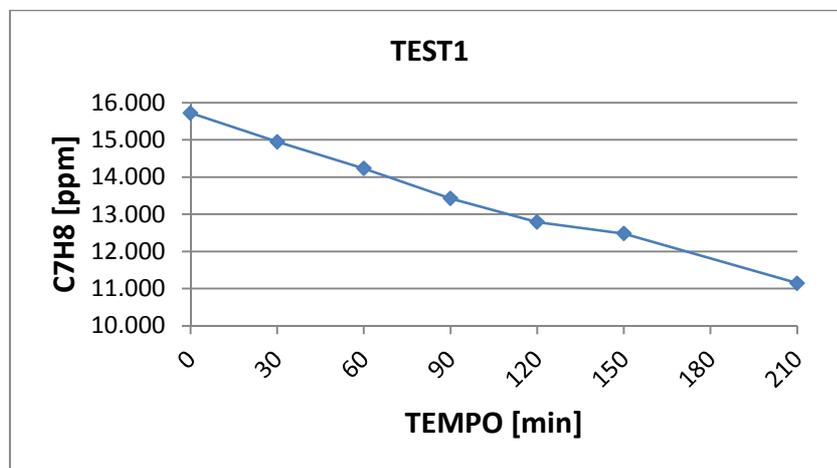


Figura 5.21 Andamento nel tempo dei ppm di toluene relativo alla prima prova in discontinuo del quarto set di membrane

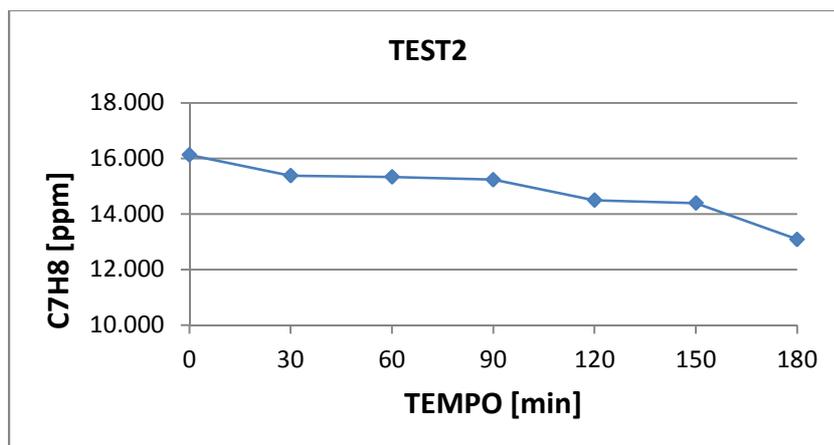


Figura 5.22 Andamento nel tempo dei ppm di toluene relativo alla seconda prova in discontinuo del quarto set di membrane

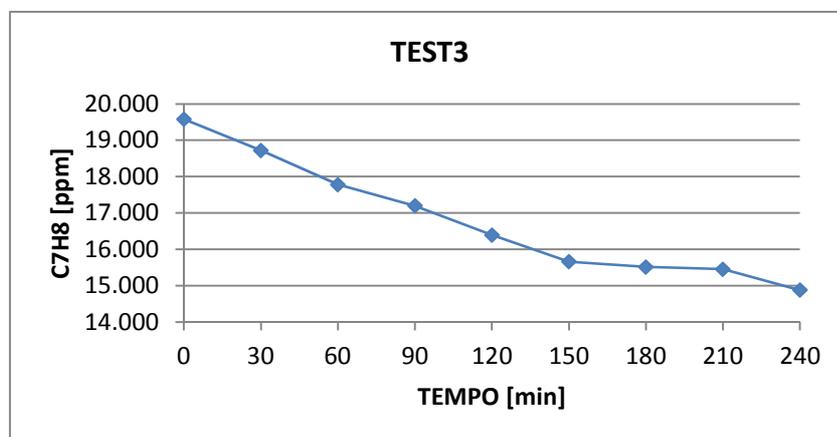


Figura 5.23 Andamento nel tempo dei ppm di toluene relativo alla terza prova in discontinuo del quarto set di membrane

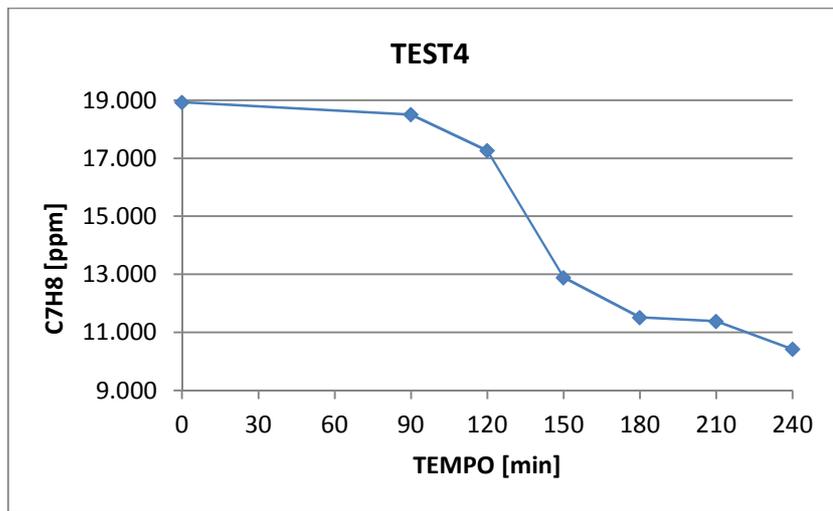


Figura 5.24 Andamento nel tempo dei ppm di toluene relativo alla quarta prova in discontinuo del quarto set di membrane

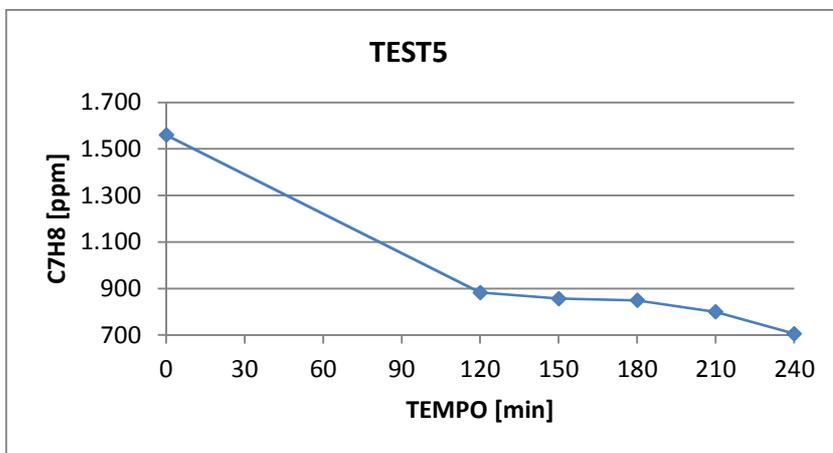


Figura 5.25 Andamento nel tempo dei ppm di toluene relativo alla quinta prova in discontinuo del quarto set di membrane

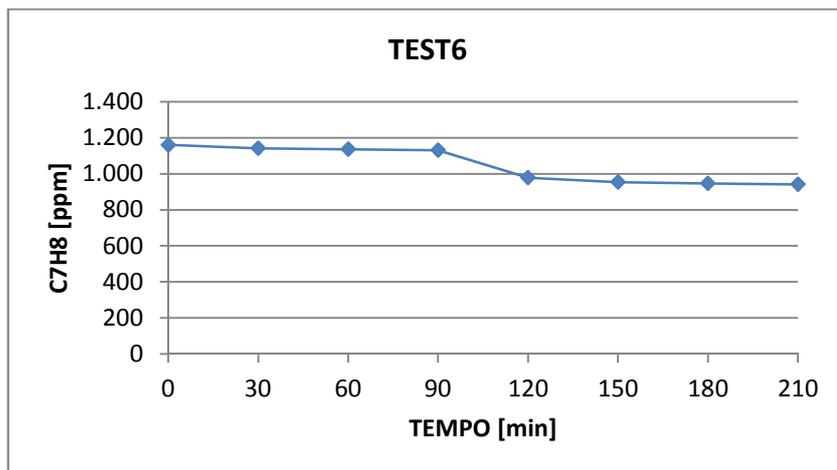


Figura 5.26 Andamento nel tempo dei ppm di toluene relativo alla sesta prova in discontinuo del quarto set di membrane

Di seguito, in Figura 5.27, vengono riassunti i risultati relativi alla variazione della degradazione, valutata al termine di ogni test.

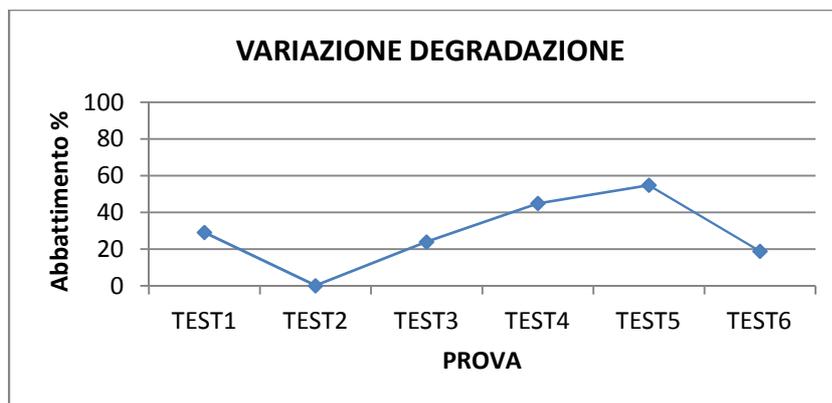


Figura 5.27 *Variazione percentuale della degradazione del toluene valutata al termine di ciascun test del quarto set di membrane in discontinuo.*

Dall'analisi dei risultati ottenuti con l'uso di 10 membrane si può concludere che sono molto simili agli andamenti ottenuti con 5 membrane: anche in questo caso si è potuto osservare un aumento progressivo dell'attività catalitica, fino al raggiungimento di un massimo, pari al 54,79%, per poi avere una diminuzione della degradazione e l'ingiallimento delle membrane.

Data la presenza di un maggior numero di membrane e, quindi, di una maggiore quantità di catalizzatore ci si aspettava anche una maggior degradazione dell'inquinante. Ma, come si può notare, i valori della degradazione, in termini percentuali, rilevati al termine di ogni test, sono simili alle prove eseguite con 5 unità. Come si è detto, le membrane sono disposte lungo un castelletto, che consente l'inserimento di un numero limitato di unità. Pertanto, per poterne inserire il doppio, è stato necessario ridurre la distanza delle stesse fino ad 1 cm. In questo modo le membrane risultano troppo vicine affinché l'aria inquinata possa entrare in contatto con ciascuna di esse e lungo tutta la loro superficie. Quindi, il catalizzatore non viene sfruttato appieno. Infine, anche in questo caso non è stato identificato alcun prodotto e/o sottoprodotto.

Poiché non è stato riscontrato alcun miglioramento con l'aumento del numero di membrane, i test successivi sono stati condotti nuovamente con 5 unità. In particolare, solo 5 delle 10 membrane sono state sottoposte a rigenerazione. Su queste ultime sono stati condotti i test in continuo, eseguiti nell'arco di 5 giorni. I risultati sono riportati di seguito nelle Figure 5.28, 5.29, 5.30, 5.31 e 5.32.

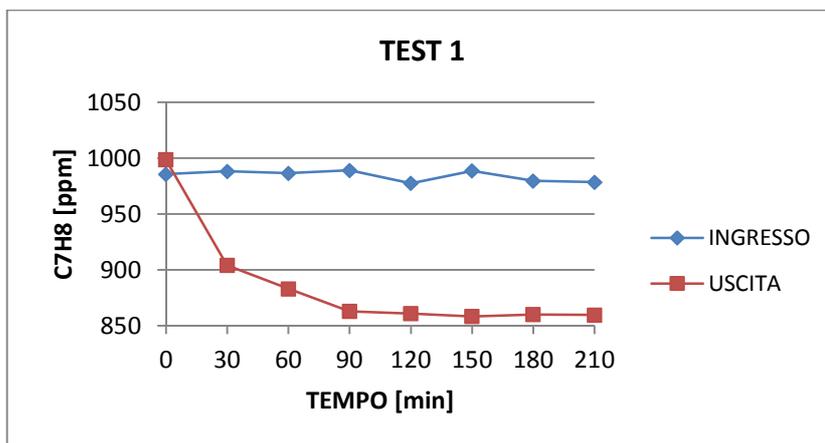


Figura 5.28. Andamento nel tempo dei ppm di toluene all'ingresso e all'uscita del reattore, relativo alla prima prova in continuo del quarto set di membrane, dopo la rigenerazione

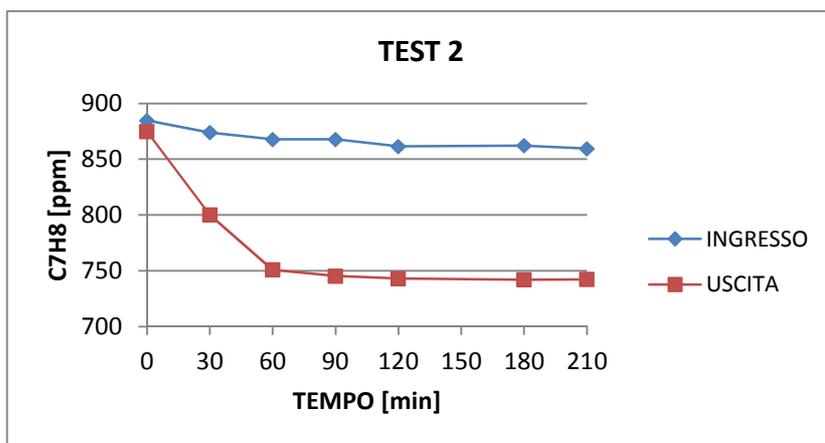


Figura 5.29 Andamento nel tempo dei ppm di toluene all'ingresso e all'uscita del reattore, relativo alla seconda prova in continuo del quarto set di membrane, dopo la rigenerazione

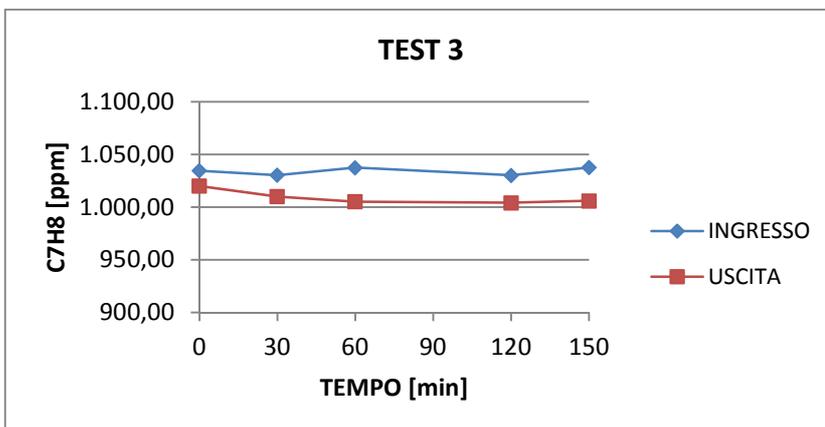


Figura 5.30. Andamento nel tempo dei ppm di toluene all'ingresso e all'uscita del reattore, relativo alla terza prova in continuo del quarto set di membrane, dopo la rigenerazione.

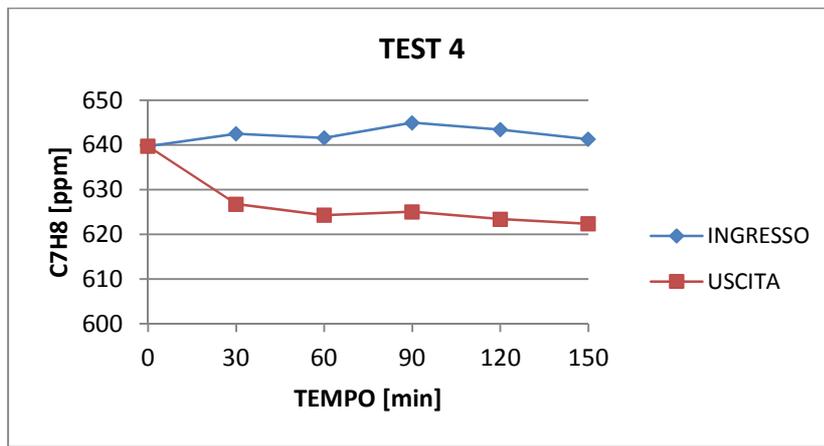


Figura 5.31. Andamento nel tempo dei ppm di toluene all'ingresso e all'uscita del reattore, relativo alla quarta prova in continuo del quarto set di membrane, dopo la rigenerazione.

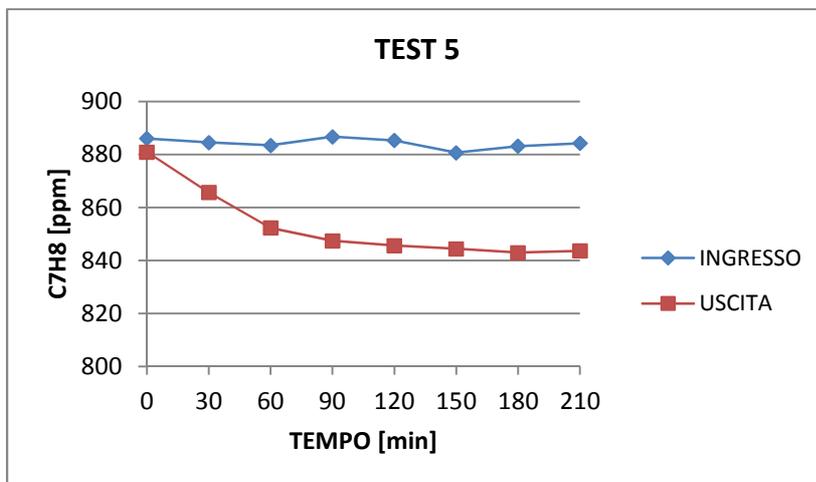


Figura 5.32. Andamento nel tempo dei ppm di toluene all'ingresso e all'uscita del reattore, relativo alla quinta prova in continuo del quarto set di membrane, dopo la rigenerazione.

Di seguito vengono mostrati invece, i risultati relativi alla variazione della degradazione, valutata al termine di ogni test.

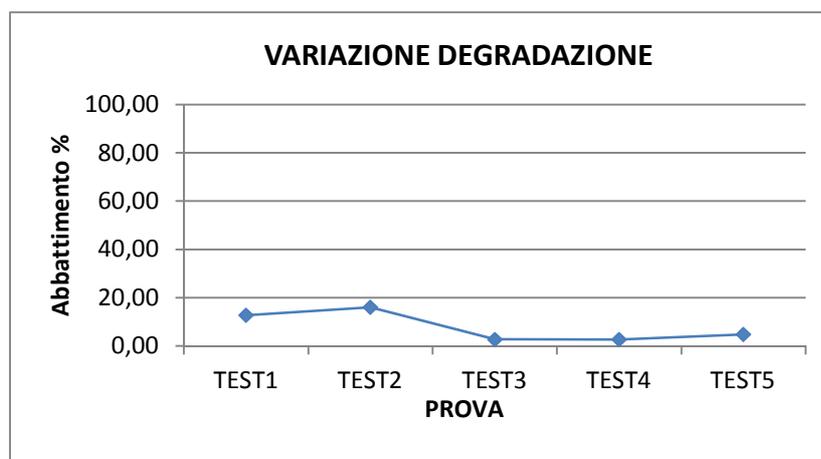


Figura 5.33. Variazione percentuale della degradazione del toluene valutata al termine di ciascun test in continuo

Come si può notare dai grafici relativi agli andamenti delle concentrazioni, la frazione di toluene relativa all'ingresso si mantiene pressoché costante ad un valore di circa 897,85 ppm per il Test 1, di 868,19 ppm per il Test 2, di 1100,03 ppm per il Test 3, di 722,24 per il Test 4 e di 981,25 ppm per il Test 5. Per quanto riguarda l'abbattimento, si passa da un 12 % del primo test (Figura 5.28) ad un 16% del Test 2 (Figura 5.29) per poi osservare una diminuzione dell'attività catalitica nei Test 3, 4, e 5 al 2-4 % (Figura 5.30, 5.31 e 5.32, rispettivamente). I dati relativi alla massima degradazione ottenuta in stazionario nei diversi esperimenti, riassunti in Figura 5.33, riflettono ancora una volta l'insorgenza della disattivazione del catalizzatore, con conseguente ingiallimento delle membrane. Per ciascuna prova, la percentuale massima di ppm abbattuti, rispetto alla frazione in ingresso, viene raggiunta e mantenuta costante dopo circa 60 minuti, che coincide al tempo di permanenza del gas all'interno del reattore, pari a 56.73 minuti.

5.2.5. I sottoprodotti di reazione

Dalle prove in discontinuo non si è riusciti ad indentificare né la CO₂, la quale è uno dei principali prodotti della fotocatalisi, né alcun tipo di sottoprodotto. A questo proposito, si potrebbe ipotizzare che questi ultimi possano essere presenti in concentrazioni così basse da non poter essere rilevati mediante il gas-massa. Oppure, si potrebbe pensare che più anelli benzenici tendano ad unirsi tra loro, formando composti molto pesanti, che nuovamente non possono essere rilevati attraverso questo tipo di analisi.

Per quanto riguarda invece i test in continuo, nei cromatogrammi sono stati rilevati altri picchi, oltre a quelli relativi al toluene. Questo aspetto può essere correlato al sistema stesso, ovvero al fatto che nel sistema in continuo è sempre presente un flusso di gas attraverso il reattore. Pur essendo moderato, tale flusso è in grado di strappare parzialmente i sottoprodotti di reazione, che nel caso discontinuo tendono invece ad accumulare ed eventualmente condensare in molecole più stabili e difficili da rilevare.

Come già spiegato in precedenza, durante le analisi in SIR si è deciso di valutare i frammenti relativi al benzene, benzaldeide, alcol benzilico, fenolo, cresolo, formaldeide, vinil metil chetone e 2 – oxo propanale. La decisione di lavorare sulla ricerca di queste sostanze è dettata da quanto riportato in letteratura. *M. Sleiman et al.* (2008) hanno studiato la fotocatalisi del toluene su biossido di titanio, conducendo gli

esperimenti con differenti valori di umidità, compresi tra lo zero e il 70%. In particolare, si sono concentrati sull'individuazione degli intermedi di reazione, eseguendo delle analisi al gas - massa. Sulla base di quanto ottenuto, gli autori hanno proposto due meccanismi di reazione, riportati in Figura 5.34.

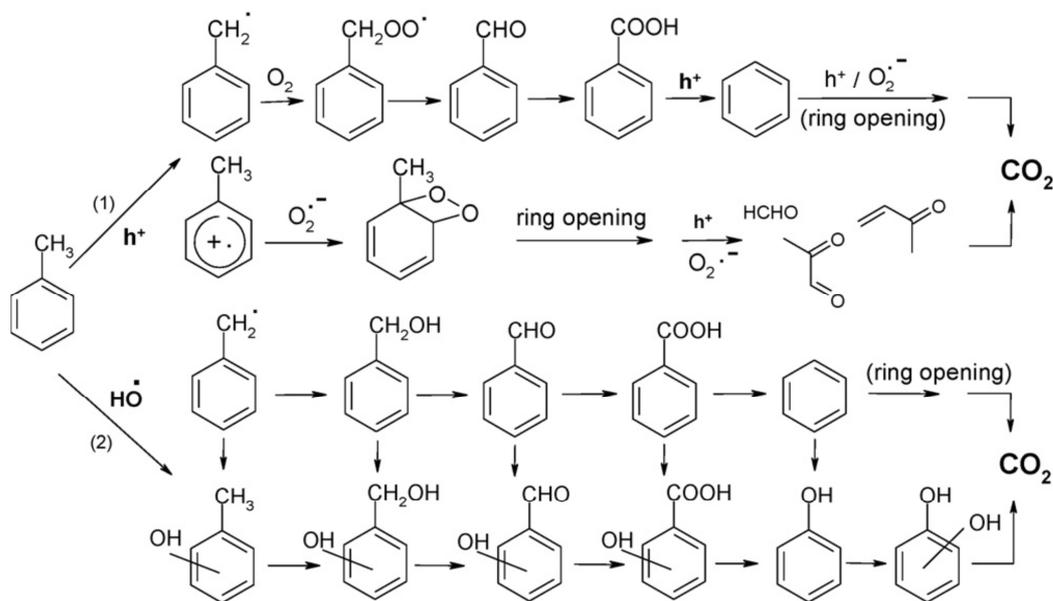


Figura 5.34. Meccanismo di reazione teorico relativo alla fotocatalisi del toluene in fase gas

Secondo gli autori, il meccanismo (1) si verifica quando la fotocatalisi avviene in assenza di vapore d'acqua, o comunque per valori di umidità relativa bassi. La reazione inizia in seguito al trasferimento di un elettrone dal toluene al TiO_2 . Si formano in questo modo dei radicali aromatici, che si trasformano in radicali benzilici. Questi ultimi, reagiscono con l'ossigeno per formare radicali benzilici perossidi, che si decompongono per dare benzaldeide e radicali ossidrilici. La benzaldeide, a sua volta, viene ossidata ad acido benzoico, il quale si decompone sulla superficie del catalizzatore, per dare benzene e CO_2 .

Oppure, i radicali aromatici, formati inizialmente, possono reagire con l'ossigeno formando dei perossidi aromatici intermedi altamente instabili, che subiscono la rottura dell'anello aromatico e rilasciano composti alifatici, i quali si trasformano poi in CO_2 .

Il secondo meccanismo (2), invece, si verifica quando la fotocatalisi è condotta con valori di umidità relativa alti. In questo caso, sono presenti già da subito i radicali ossidrilici, che attaccano il toluene sull'anello aromatico, portando alla formazione di o, m, e p - cresolo. Oppure, il radicale acquista un idrogeno dal gruppo metilico,

portando alla formazione dell'alcol benzilico. Quest'ultimo viene ossidato a benzaldeide, ossidata a sua volta ad acido benzoico. Infine, l'acido benzoico si decompone a benzene e CO₂.

Da un'accurata analisi di confronto dei frammenti caratteristici, sono stati identificati qualitativamente alcuni dei sottoprodotti di reazione. Date le dimensioni ridotte dei picchi cromatografici relativi, non è stato possibile quantificarli precisamente. Pertanto, si è cercato di stabilire, almeno a livello teorico, quali sono gli eventuali sottoprodotti di reazione, in base alla frequenza con la quale tali sostanze si presentano.

Successivamente è riportata, a titolo di esempio, la verifica dei frammenti tipici del benzene (frammenti 78, 77, 51), della benzaldeide (frammenti 106, 105, 77), del fenolo (frammenti 94, 65, 66), della formaldeide (frammenti 210, 182, 155) e del cresolo (frammenti 108 e 107), in quanto risultano essere le sostanze che si manifestano maggiormente. In particolare, si è fatto riferimento al Test 4, che, insieme al Test 3, risulta essere quello che presenta la maggior degradazione dell'inquinante.

In figura 5.35 è riportato il cromatogramma complessivo relativo alla prova eseguita nell'istante immediatamente successivo all'accensione e riscaldamento della lampada, identificato come tempo zero. Ciò che si può osservare è che i picchi non appartenenti al toluene (identificati rispettivamente al tempo $t = 4.256$ min per quanto riguarda il prelievo relativo all'ingresso e al tempo $t = 11.873$ min per il prelievo relativo all'uscita) risultano essere relativamente piccoli e ad essi non è stato possibile associare alcuna sostanza.

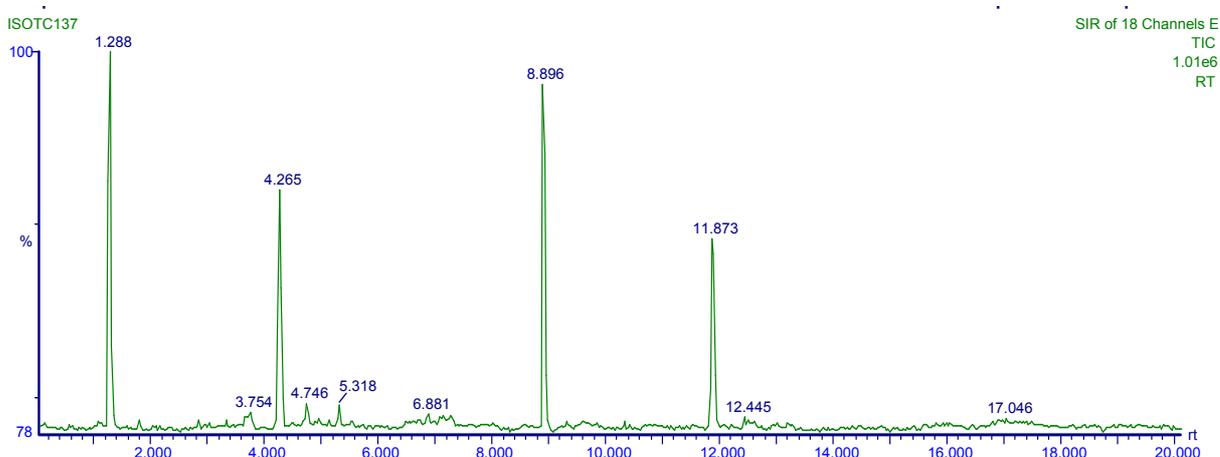


Figura 5.35. Cromatogramma relativo alla fotocatalisi del toluene eseguita in continuo, al tempo $t = 0$, durante il Test 4

Dopo 60 minuti i picchi risultano essere molto più alti, come si può notare dalla Figura 5.36. Inoltre, è stato possibile identificare le seguenti sostanze: benzene, fenolo, cresolo e formaldeide.

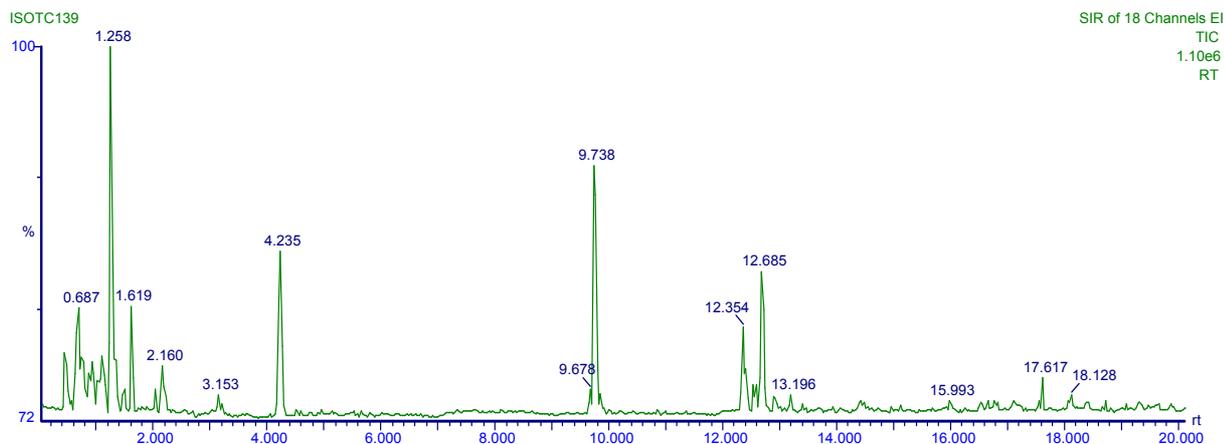


Figura 5.36. Cromatogramma relativo alla fotocatalisi del toluene eseguita in continuo, al tempo $t = 60'$, durante il Test 4

Analizzando le Figure 5.36(a), 5.36(b), 5.36(c) si osserva che al tempo $t = 2.160$ min sono presenti tutti i frammenti del benzene (m/z 77,78,51). Al tempo pari a $t=12.354$ min è stato, invece, identificato il fenolo, come si può notare confrontando le Figure 5.36(d), 5.36(e), 5.36(f) (m/z 94, 65, 66).

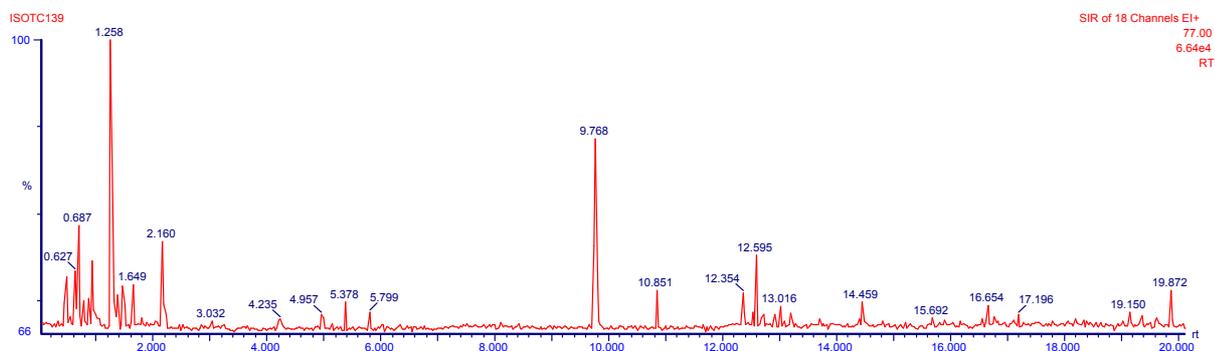


Figura 5.36(a). Cromatogramma relativo alla fotocatalisi del toluene eseguita in continuo, al tempo $t = 60'$, con riferimento al frammento 77, durante il Test 4

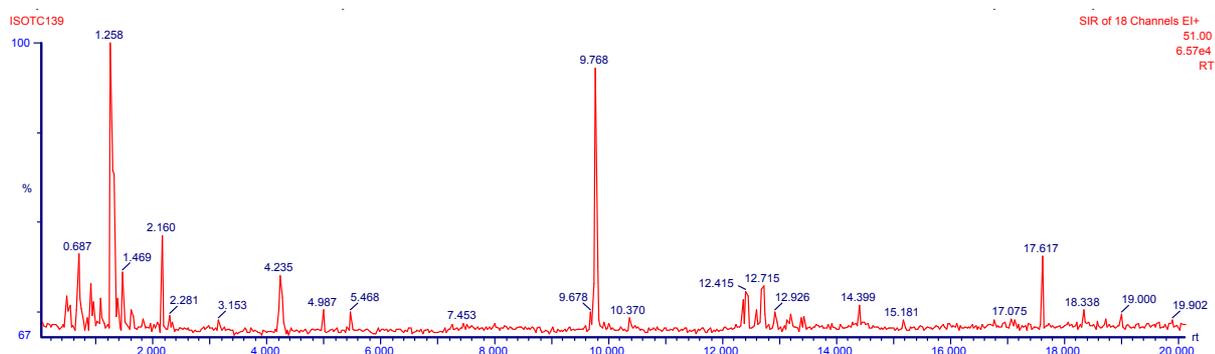


Figura 5.36(b). Cromatogramma relativo alla fotocatalisi del toluene eseguita in continuo, al tempo $t = 60'$, con riferimento al frammento 51, durante il Test 4

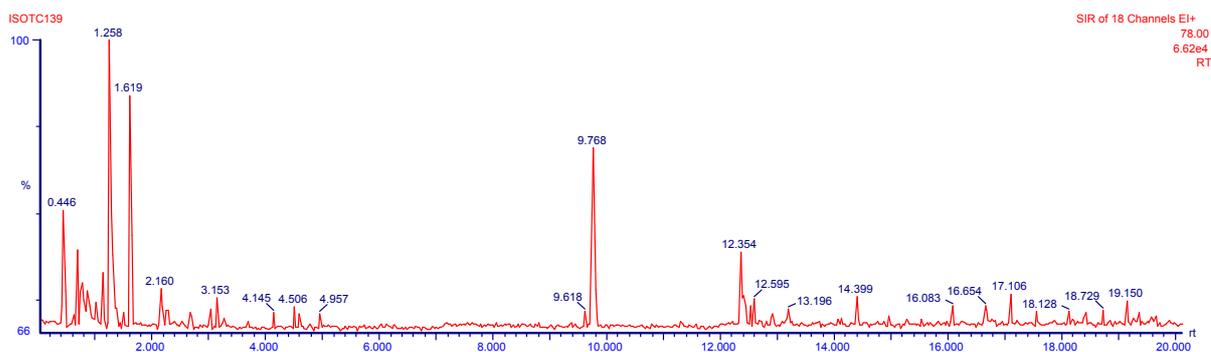


Figura 5.36(c). Cromatogramma relativo alla fotocatalisi del toluene eseguita in continuo, al tempo $t = 60'$, con riferimento al frammento 78, durante il Test 4

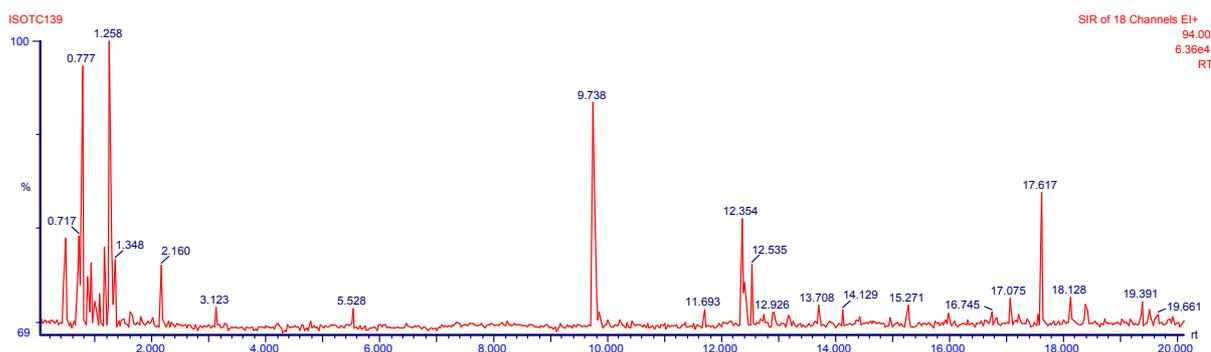


Figura 5.36(d). Cromatogramma relativo alla fotocatalisi del toluene eseguita in continuo, al tempo $t = 60'$, con riferimento al frammento 94, durante il Test 4

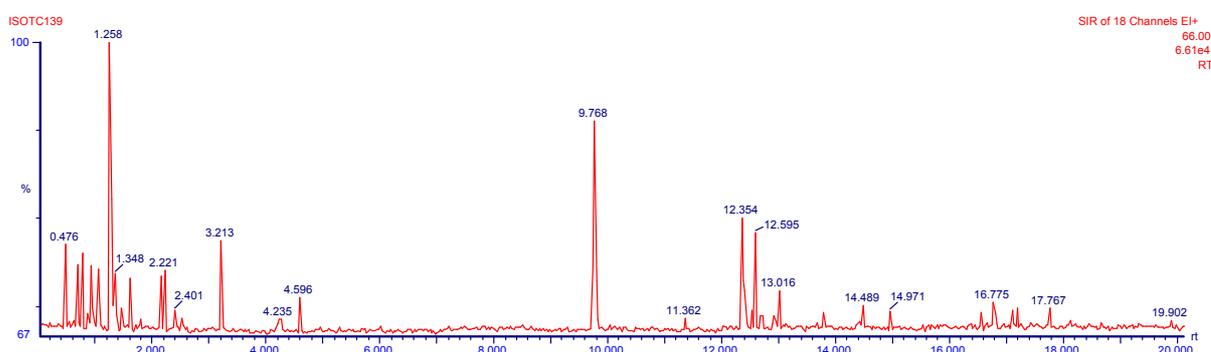


Figura 5.36(e). Cromatogramma relativo alla fotocatalisi del toluene eseguita in continuo, al tempo $t = 60'$, con riferimento al frammento 66, durante il Test 4

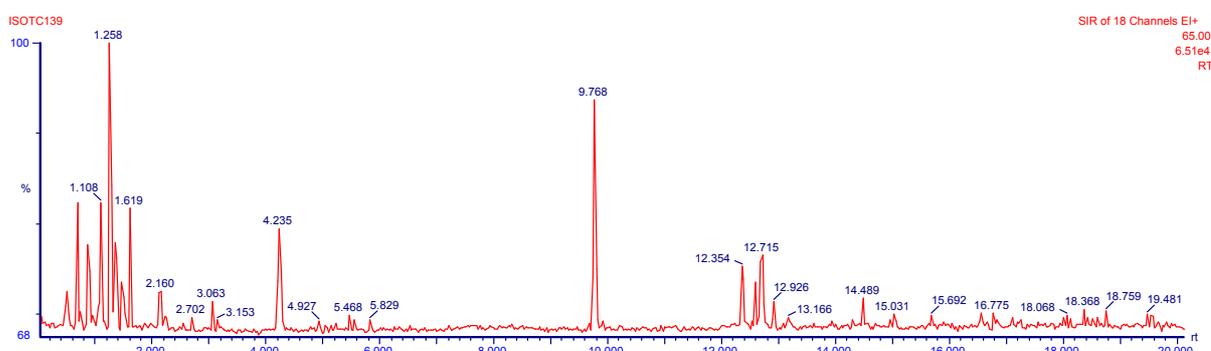


Figura 5.36(f). Cromatogramma relativo alla fotocatalisi del toluene eseguita in continuo, al tempo $t = 60'$, con riferimento al frammento 65, durante il Test 4

Confrontando le Figure 5.36(g), 5.36(h), al tempo $t=18.128$ si è identificato il cresolo, poiché sono presenti i suoi frammenti caratteristici m/z 108, 107.

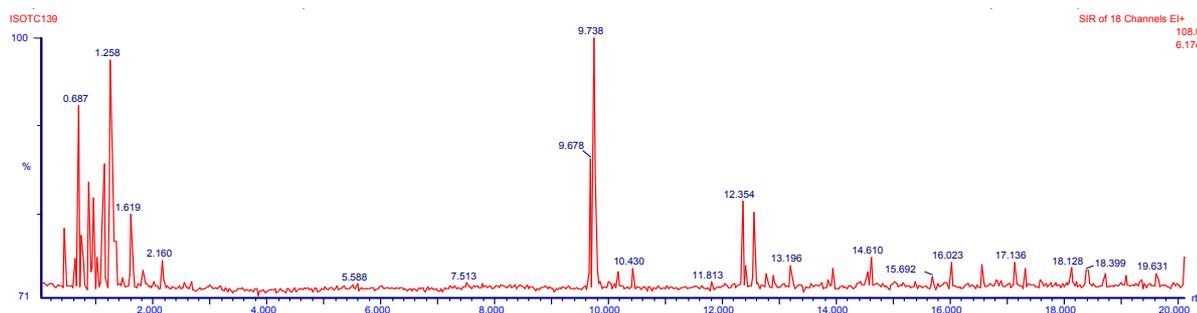


Figura 5.36(g). Cromatogramma relativo alla fotocatalisi del toluene eseguita in continuo, al tempo $t = 60'$, con riferimento al frammento 108, durante il Test 4

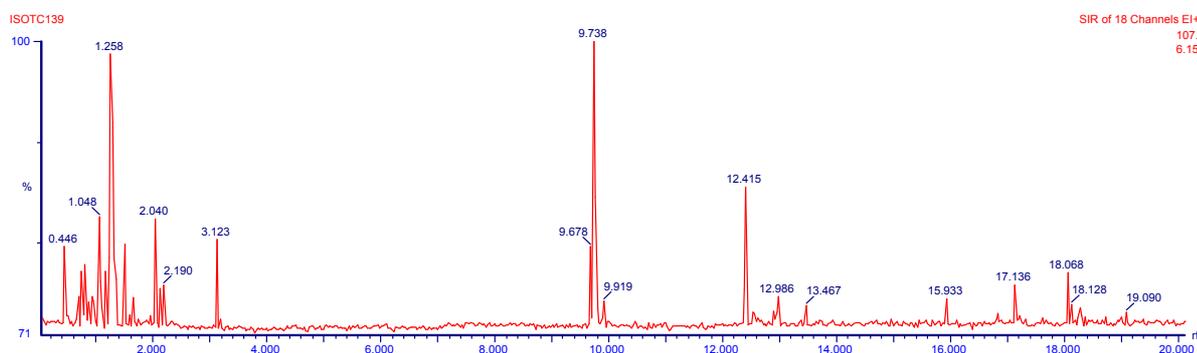


Figura 5.36(h). Cromatogramma relativo alla fotocatalisi del toluene eseguita in continuo, al tempo $t = 60'$, con riferimento al frammento 107, durante il Test 4

Mentre, dal confronto delle Figure 5.36(i), 5.36(l) e 5.36(m), il minuto $t=1.619$ min è identificato come formaldeide (m/z 210, 182, 155)

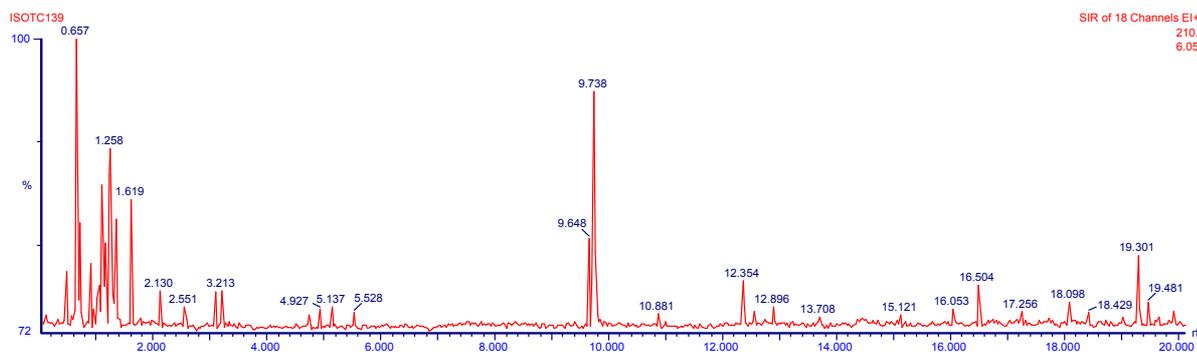


Figura 5.36(i). Cromatogramma relativo alla fotocatalisi del toluene eseguita in continuo, al tempo $t = 60'$, con riferimento al frammento 210, durante il Test 4

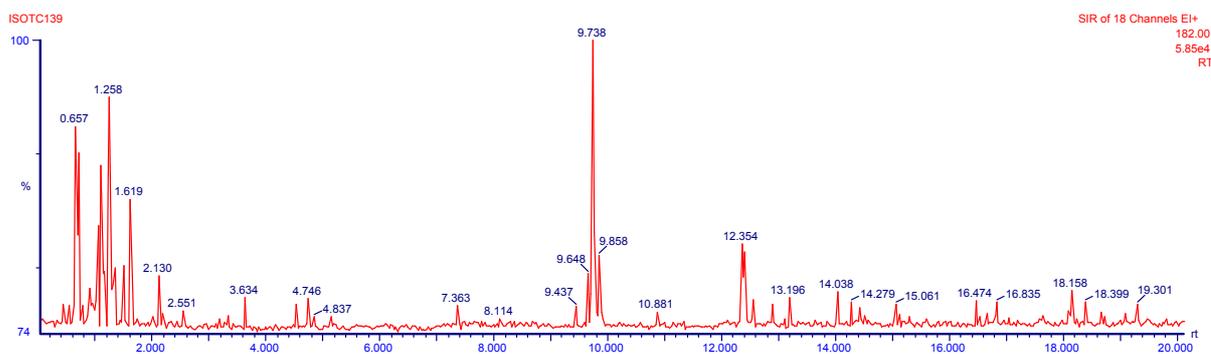


Figura 5.36(l). Cromatogramma relativo alla fotocatalisi del toluene eseguita in continuo, al tempo $t = 60'$, con riferimento al frammento 182, durante il Test 4

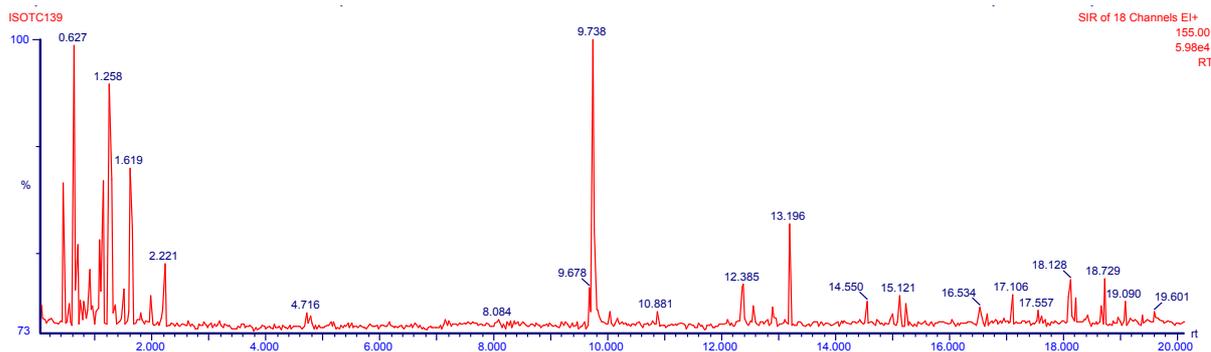


Figura 5.36(m). Cromatogramma relativo alla fotocatalisi del toluene eseguita in continuo, al tempo $t = 60'$, con riferimento al frammento 155

Dopo 90 minuti è comparsa anche la benzaldeide, identificata con il minuto $t=11.482\text{min}$ come si può osservare dal confronto delle Figure 5.37 (relativa al cromatogramma complessivo), 5.37(a), 5.37(b) e 5.37(c) (relative ai frammenti caratteristici, m/z 106, 105, 77, rispettivamente).

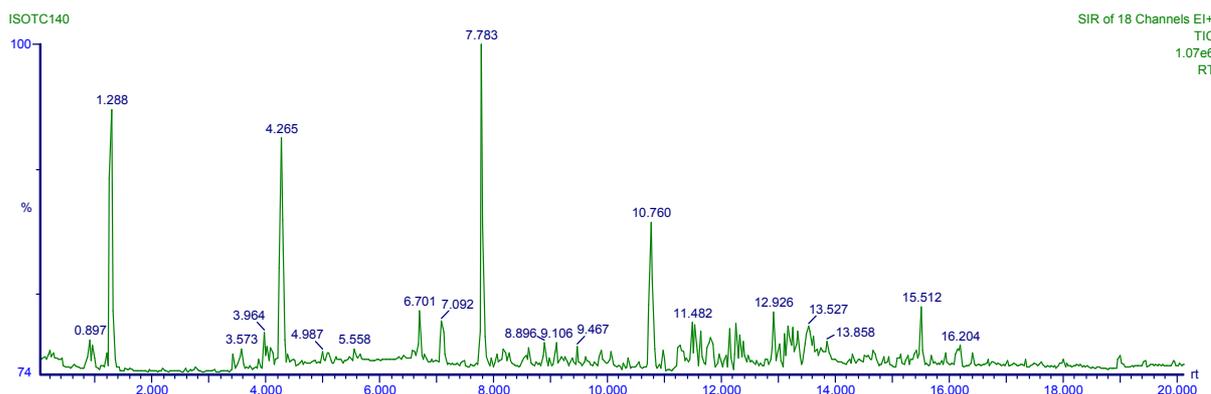


Figura 5.37. Cromatogramma relativo alla fotocatalisi del toluene eseguita in continuo, al tempo $t = 90'$, durante il Test 4

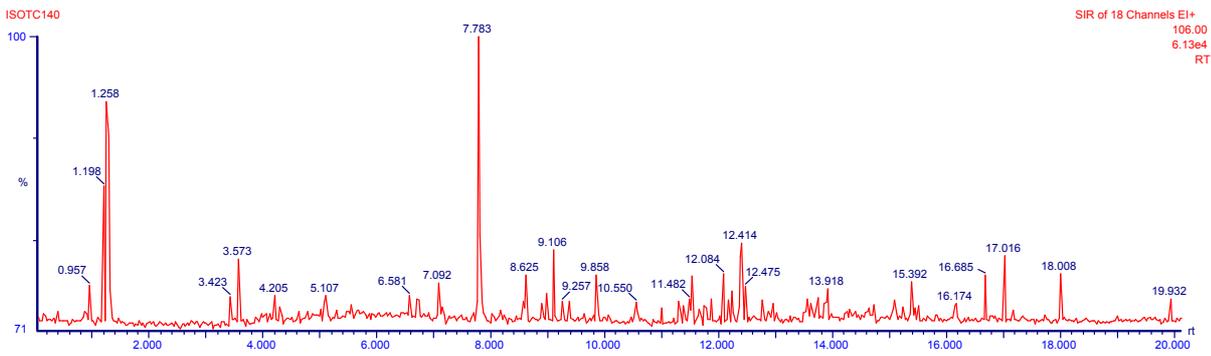


Figura 5.37(a). Cromatogramma relativo alla fotocatalisi del toluene eseguita in continuo, al tempo $t = 90'$, con riferimento al frammento 106, durante il Test 4

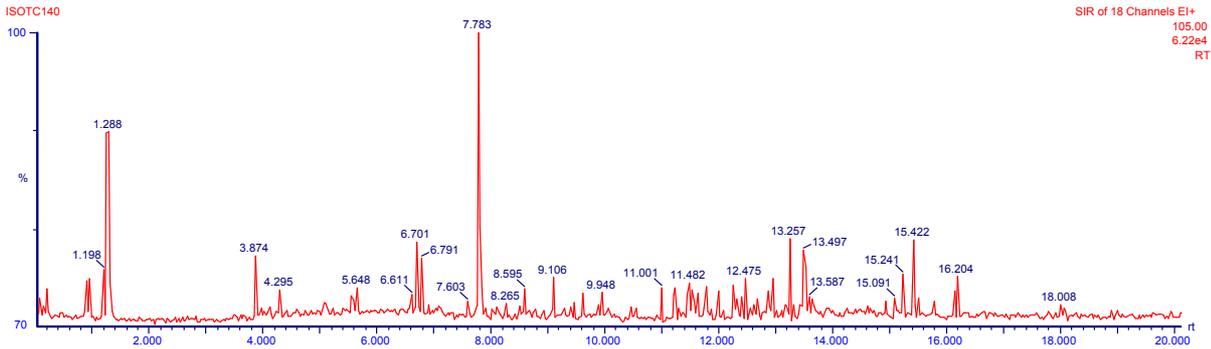


Figura 5.37(b). Cromatogramma relativo alla fotocatalisi del toluene eseguita in continuo, al tempo $t = 90'$, con riferimento al frammento 105, durante il Test 4

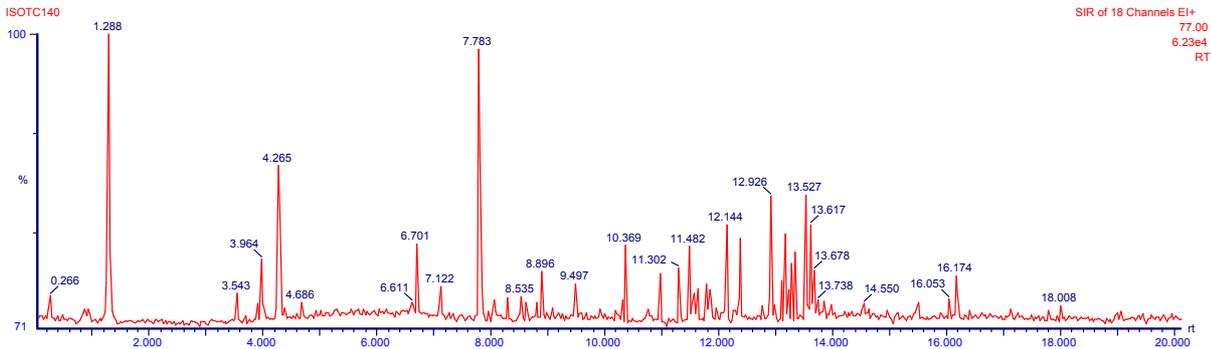


Figura 5.37(c). Cromatogramma relativo alla fotocatalisi del toluene eseguita in continuo, al tempo $t = 90'$, con riferimento al frammento 77, durante il Test 4

Dopo 180 minuti i picchi risultano di nuovo molto bassi e ad essi non è stato possibile associare alcuna sostanza diversa dal toluene, come si può notare dalla Figura 5.38.

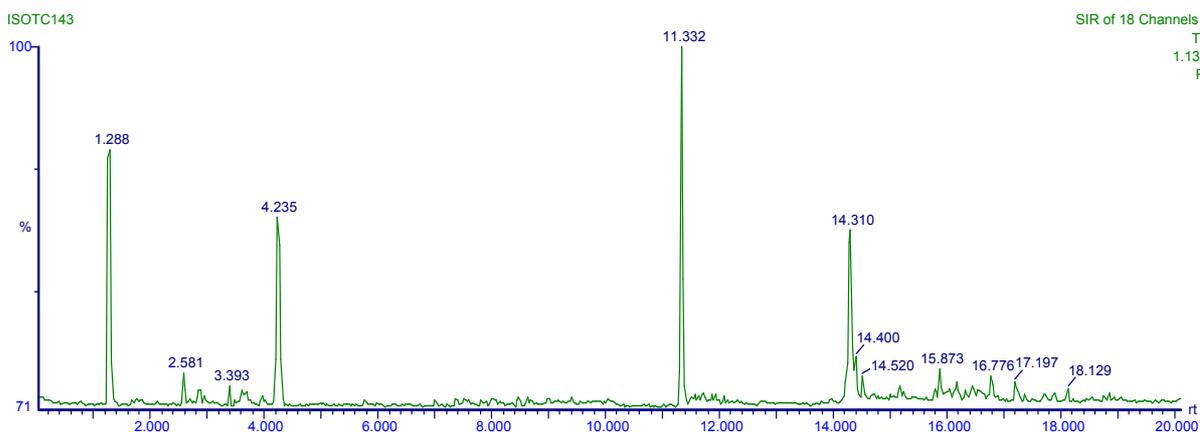


Figura 5.38. Cromatogramma relativo alla fotocatalisi del toluene eseguita in continuo, al tempo $t = 180'$, durante il Test 4

Questo potrebbe far pensare che gli intermedi sopracitati sono stati adsorbiti sul catalizzatore e che, quindi, tali sostanze siano le responsabili della disattivazione.

Grazie all'identificazione dei sottoprodotti si può concludere come, nel caso specifico e con il tipo di catalizzatore utilizzato, non sia possibile condurre una degradazione ossidativa completa del toluene ad anidride carbonica. Questo risultato è strettamente legato alla stabilità del toluene stesso e all'effettiva difficoltà di attaccare l'anello aromatico caratteristico.

5.3. Confronto dei risultati ottenuti

Si vogliono ora confrontare i risultati ottenuti tra il caso discontinuo e il caso continuo. Per valutare le differenze tra i due casi è necessario ricondurre il caso continuo al caso *batch*, come spiegato precedentemente. Per fare ciò, è necessario moltiplicare la portata di toluene reagita all'istante t_i per grammo di catalizzatore, per l'intervallo di tempo tra t_i e t_{i-1} . Valutando poi la cumulata di questi prodotti si ottiene il numero di moli reagite in corrispondenza dell'istante che si desidera. Per fare questi conti sono stati usati i dati normalizzati.

Nelle tabelle successive sono riportati i risultati ottenuti.

Tabella 5.2 Confronto risultati in discontinuo con i risultati in continuo ricondotto al caso batch, relativi al Test 1

TEST 1			
TEMPO [min]	TOLUENE REAGITO CASO DISCONTINUO [mol/g _{cat}]	TEMPO [min]	TOLEUENE REAGITO CASO CONTINUO RICONDOTTO AL CASO BATCH [mol/g _{cat}]
0	0,0000	0	0,0000
30	152,2153	30	8,3347
60	293,0581	60	10,7981
90	452,3190	90	12,9680
120	576,9419	120	13,2456
150	637,6277	150	13,5149
180	-	180	13,3547
210	900,5082	210	13,3889

Tabella 5.3 Confronto risultati in discontinuo con i risultati in continuo ricondotto al caso batch, relativi al Test 2

TEST 2			
TEMPO [min]	TOLUENE REAGITO CASO DISCONTINUO [mol/g _{cat}]	TEMPO [min]	TOLEUENE REAGITO CASO CONTINUO RICONDOTTO AL CASO BATCH [mol/g _{cat}]
0	0,00	0	0,00
30	146,86	30	14,16
60	156,22	60	24,88
90	175,35	90	26,38
120	321,71	120	26,90
150	341,60	150	-
180	598,70	180	53,36
210	-	210	27,07

Tabella 5.4 confronto risultati in discontinuo con i risultati in continuo ricondotto al caso batch, relativi al Test 3

TEST 3			
TEMPO [min]	TOLUENE REAGITO CASO DISCONTINUO [mol/g _{cat}]	TEMPO [min]	TOLEUENE REAGITO CASO CONTINUO RICONDOTTO AL CASO BATCH [mol/g _{cat}]
0	0,0000	0	0,0000
30	170,1034	30	5,0014
60	354,7891	60	6,1623
90	469,4397	90	-
120	628,0633	120	12,6073
150	772,3047	150	6,0577
180	801,0324	180	-
210	812,5987	210	-
240	925,7115	240	-

Tabella 5.5 confronto risultati in discontinuo con i risultati in continuo ricondotto al caso batch, relativi al Test 4

TEST 4			
TEMPO [min]	TOLUENE REAGITO CASO DISCONTINUO [mol/g _{cat}]	TEMPO [min]	TOLEUENE REAGITO CASO CONTINUO RICONDOTTO AL CASO BATCH [mol/g _{cat}]
0	0,0000	0	0,0000
30	-	30	3,2190
60	-	60	3,8447
90	83,6790	90	3,3069
120	328,4716	120	4,0247
150	1.187,8501	150	4,2688
180	1.458,3621	180	-
210	1.485,0489	210	-
240	1.673,6344	240	-

Tabella 5.6 confronto risultati in discontinuo con i risultati in continuo ricondotto al caso batch, relativi al Test 5

TEST 5			
TEMPO [min]	TOLUENE REAGITO CASO DISCONTINUO [mol/g _{cat}]	TEMPO [min]	TOLEUENE REAGITO CASO CONTINUO RICONDOTTO AL CASO BATCH [mol/g _{cat}]
0	0,0000	0	0,0000
30	-	30	3,8693
60	-	60	6,7789
90	-	90	7,8897
120	133,3995	120	8,2979
150	138,4235	150	8,5643
180	140,0075	180	8,8731
210	149,6428	210	8,7483
240	168,2357	240	-

Come si può notare, le moli reagite nel caso discontinuo sono maggiori rispetto a quelle relative al caso continuo. Questo perché in continuo si ha una minore quantità di catalizzatore rispetto al caso discontinuo, in cui sono presenti dieci membrane. Pertanto, sebbene l'attività catalitica non sia migliorata con una maggior numero di

unità, la presenza di una maggior quantità di catalizzatore consente di trasformare una maggior quantità di inquinante.

Inoltre, il confronto tra i due casi conferma la necessità di una prima fase di attivazione del catalizzatore. Infatti, si osserva che il numero di moli reagite cresce man mano che le membrane vengono testate: inizialmente si hanno 900.5082 mol/g_{cat} per il caso discontinuo e un valore medio di 13.2944 mol/g_{cat} per il caso continuo (Tabella 5.2), valutate al termine del Test 1. Si arriva ad un massimo di 1637.6344 mol/g_{cat} per il caso discontinuo, valutate al termine del Test 4 (Tabella 5.5) e un valore medio di 26,7843 mol/g_{cat} valutate al termine del Test 2 per il caso continuo (Tabella 5.3). Dunque, il valore massimo delle moli reagite viene raggiunto in tempi maggiori dal set costituito da 10 membrane, probabilmente perché c'è una maggiore quantità di catalizzatore che deve essere attivato. Questo potrebbe essere un altro motivo per cui non si hanno sostanziali miglioramenti nell'attività catalitica.

Si ha, infine, un'ulteriore conferma della disattivazione del catalizzatore. Infatti, al termine del Test 5 (Tabella 5.6) si è passati nuovamente a 168.2357 mol/g_{cat} reagite per il caso discontinuo e un valore medio di 8.1920 mol/g_{cat} reagite per il caso continuo.

Conclusioni

Membrane nanostrutturate a base di nanofibre e nanoparticelle sono state prodotte, caratterizzate e testate per l'abbattimento di composti organici volatili aromatici, in particolare per l'abbattimento del toluene. Nonostante si sia riscontrata una riduzione consistente della concentrazione iniziale di inquinante (63% circa), a fronte dell'impossibilità di ottenere una degradazione foto-ossidativa totale, si conclude che le condizioni blande di reazione e il tipo di catalizzatore impiegato non sono sufficienti per garantire una completa degradazione di composti organici volatili aromatici.

La preparazione delle membrane ha visto il susseguirsi di due fasi: nella prima la realizzazione di un substrato di nanofibre in PAN tramite il processo di *electrospinning*, mentre nella seconda la deposizione di nanoparticelle di catalizzatore (TiO_2), tramite il processo di *electrospraying*. La scelta di combinare queste due metodologie nasce dalla necessità di rendere facilmente accessibili i siti attivi, sia dalla radiazione ultravioletta che dall'inquinante. Le condizioni operative con la quale sono stati condotti i due processi sono dettate da studi di ottimizzazione precedenti. In particolare, è stata preparata una soluzione di PAN al 5% in peso in DMF ed elettrofilata a 2ml/h e 15 kV sul collettore a rete posto a 20 cm dall'elettrodo positivo. Invece, la soluzione di catalizzatore è stata preparata al 5% in peso in etanolo, sonicata, stabilizzata mediante l'aggiunta di un disperdente e sottoposta ad *electrospraying* a 8ml/h, 15kV sulle membrane a base nanofibre poste ad una distanza di 12 cm.

Le membrane così prodotte sono state caratterizzate mediante analisi al SEM e analisi termogravimetriche. La loro efficienza fotocatalitica è stata, poi, verificata mediante la conduzione di test, sia in continuo che in discontinuo, con un reattore appositamente progettato per reazioni di fotocatalisi con membrane

Complessivamente, sono stati testati in discontinuo 3 set costituiti da 5 membrane, e un set costituito da 10 membrane. Quest'ultimo è stato, poi, testato anche in continuo, riducendo nuovamente a 5 il numero di unità. Dai risultati ottenuti con le prove in discontinuo è emerso che, a differenza di molti altri studi riguardanti la fotocatalisi del toluene, per questo tipo di sistema la presenza del vapor d'acqua è fondamentale ai fini della degradazione. Inoltre, è emerso che il catalizzatore necessita di una prima fase di attivazione, in quanto per ciascun set di membrane si è osservato che la degradazione

del toluene, valutata in termini percentuali, tende ad aumentare man mano che le membrane vengono utilizzate. Inizialmente, si ha un abbattimento percentuale dell'ordine del 30 % fino a raggiungere valori massimi compresi tra il 50% e il 65%. Dopodiché si verifica l'esatto opposto, ossia la degradazione dell'inquinante tende a diminuire, raggiungendo valori medi del 18%. Questo comportamento è dovuto al fatto che il toluene tende a trasformarsi in intermedi di reazione stabili, che vengono maggiormente adsorbiti sul catalizzatore, causandone la disattivazione. Fisicamente, questo fenomeno si manifesta attraverso una variazione del colore del catalizzatore, che, da bianco, diventa giallo – bruno. Tuttavia, non è stato possibile identificare tali intermedi di reazione mediante le analisi al gas – massa e, soprattutto, non è stata rilevata la CO_2 , segno che il toluene non ha subito la degradazione completa. Infine, la presenza di un maggior numero di unità nel reattore e, quindi, di una maggiore quantità di catalizzatore, non ha portato a dei miglioramenti significativi nella fotocatalisi del toluene. Questo fatto è dovuto alla configurazione stessa del reattore e al fatto che vi sia una maggior quantità di catalizzatore che deve essere attivato. Infatti, la degradazione massima percentuale si manifesta con tempi più lunghi rispetto al caso in cui si utilizzano solo 5 membrane. I risultati ottenuti nei test in discontinuo trovano conferma dalle prove condotte in continuo. Anche in questo caso, si è osservato un graduale aumento della degradazione man mano che le membrane venivano utilizzate, fino a raggiungere valori massimi dell'ordine del 16%. Dopodiché, la degradazione è calata fino ad un valore compreso tra il 2% e il 4%. A differenza di quanto è accaduto con i test in discontinuo, in questo caso è stato possibile eseguire un'analisi qualitativa degli intermedi di reazione. Questo aspetto può essere correlato al sistema stesso, ovvero al fatto che nel sistema in continuo è sempre presente un flusso di gas attraverso il reattore, il quale è in grado di strappare parzialmente i sottoprodotti di reazione, che nel caso discontinuo tendono invece ad accumulare ed eventualmente condensare in molecole più stabili e difficili da rilevare.

In particolare, si ritiene che nel caso specifico, dalla fotocatalisi del toluene si ottengano benzene, benzaldeide, fenolo, cresolo e formaldeide. Dalle analisi dei cromatogrammi, si osserva che tali sostanze si manifestano dopo circa 60 – 90 minuti dall'accensione della lampada, per poi scomparire successivamente. Si può ipotizzare dunque che tali sostanze siano le responsabili della disattivazione del catalizzatore.

Riferimenti bibliografici

- Anpo, M., Takeuchi, M. (2003). The Design and Development of Highly Reactive Titanium Oxide Photocatalysts Operating Under Visible Light Irradiation. *Journal of Catalysis*, **216**, 505–516.
- J. Maira, K. L. Yeung, J. Soria, J. M. Coronado, C. Belver, C. Y. Lee, V. Agugliaro, (2001). Gas – phase photo – oxidation of toluene using nanometer – size TiO₂ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, **29**, 327 – 336.
- 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.
- Boulamanti, A.K., Philippopoulos, C.J., (2008). Photocatalytic Degradation of Methyl Tert-butyl Ether in the Gas-phase: a Kinetic Study. *Journal of Hazardous Materials*, **160**, 83-87.
- Buer, A., Ugbohue, S. C., Warner, S. B. (2001). Electrospinning and Properties of Some Nanofibers. *Textile Research Journal*, **71**, 323-328.
- C. A Korologos, C. J. Philippopoulos, S. G Pouloupoulos, (2011). The effect of water presence on the photocatalytic oxidation of benzene, toluene, ethylbenzene, and m – xylene in the gas- phase. *Atmospheric Environment*, **45**, 7089 – 7095.
- Carp, O., Huisman, C.L., Reller, A (2004). Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, **32**, 33-177.
- C. Xie, Z. Xu, Q. Yang, N. Li, D. Zhao, D. Wang, Y. Du, (2004). Comparative studies of heterogeneous photocatalytic oxidation of heptane and toluene on pure titania, titania – silica mixed oxides and sulfated titania. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **217**, 193 – 201.
- 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.

- Folli M. (2012). Progettazione e sviluppo di nuove membrane nanostrutturate per applicazioni ambientali. Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica e Dei Processi Industriali. DPCI, Università di Padova.
- 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., Ugbolue, S., Kim, Y. K., Warner, S. B. (2005). Charge Consequence in Electrospun Polymer Nanofibers. *Polymer*, 46, 7191-7200.
- Kessick, R., Tepper, G. (2004). Microscale Polymeric Helical Structures Produced by Electrospinning. *Applied Physics Letters*, 23, 4807-4809.
- 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.

- L. Cao, Z. Gao, S. L. Suib, T. N. Obee, S. O. Hay, J. D. Freihaut, (2000). Photocatalytic oxidation of toluene on nanoscale TiO₂ catalysts: studies of deactivation and regeneration. *Journal of Catalysis*, 196, 253- 261.
- 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.
- M. C. Blount, J. L. Falconer (2001). Characterization of Adsorbed Species on TiO₂ after Photocatalytic Oxidation of Toluene. *Journal of Catalysis*, 200, 21 – 33.
- M. Sleiman, P. Conchon, C. Ferronato, J. M. Chovelon, (2009). Photocatalytic oxidation of toluene at indoor air levels (ppbv): towards a better assessment of conversion, reaction intermediates and mineralization. *Applied Catalysis B: Environmental*, 86, 159 – 165.
- Marugàn, J., Hufschmidt, D., López-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.
- Pinto M. (2010). Studio dell'Attività Fotocatalitica di Membrane Ottenute Mediante Tecnologie Elettroidrodinamiche (EHD). Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica per lo Sviluppo Sostenibile. DPCI, Università di Padova.
- Preis, S., Falconer, J.L., Del Prado Asensio, R., Capdet Santiago, N., Kachina, A., Kallas, J., (2006). Photocatalytic Oxidation of Gas-phase Methyl Tert-butyl Ether and Tert-butyl Alcohol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 64, 79-87.
- 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.
- R. Méndez – Roman, N. Cardona – Martinez (1998). Relationship between the formation of surface species and catalyst deactivation during the gas – phase photocatalytic oxidation of toluene. *Catalysis Today*, 40, 353 – 365.
- Scomparin S. (2007). *Analisi di Significatività dei Parametri di Processo Mediante Response Surface Methodology nella Produzione di Nanofibre Polimeriche*. Tesi

di Laurea in Ingegneria Chimica per lo Sviluppo Sostenibile, DPCI, Università di Padova.

- Shale-Demessie, E., Almquist, C.B., Sehker, S.C. (2008). The Role of Catalyst Properties of Methanol Oxidation over V₂O₅-TiO₂ Using Ozone. *Water Air Soil Pollution: Focus*, 8, 297-309.
- Shin, Y. M., Hohman, M. M., Brenner, M. P., Rutledge, G.C. (2001). Experimental Characterization of Electrospinning: The Electrically Forced Jet and Instabilities. *Polymer*, 42(25), 9955-9967.
- Spivak, A. F., Dzenis, Y. A. (1998). Asymptotic Decay of Radius of a Weakly Conductive Viscous Jet in an External Electric Field. *Applied Physics Letters*, 73, 3067-3069.
- Spivak, A. F., Dzenis, Y. A., Reneker, D.H. (2000). A Model for Steady State Jet in the Electrospinning Process. *Mechanics Research Communications*, 27, 37-42.
- Sun, Z., Zussman, E., Yarin, A. L., Wendorff, J. H., Greiner, A. (2003). Compound Core – Shell Polymer Nanofibers by Co – Electrospinning. *Advanced Materials*, 15, 1929-1932.
- Taylor, G. (1964). Disintegration of Water Drops in an Electric Field. *Proceedings of the Royal Society*, 280, 383-397.
- T. Guo, Z. Bai, C. Wu, T. Zhu (2008). Influence of relative humidity on the photocatalytic oxidation (PCO) of toluene by TiO₂ loaded on activated carbon fibers: PCO rate and intermediates accumulation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 79, 171 – 178.
- 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.
- 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://www.gelest.com> (ultimo accesso: 28/04/2012)

<http://www.s-ohe.com> (ultimo accesso: 18/05/2012)