

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

Tesi di Laurea Magistrale in
Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali

ABBATTIMENTO SONO-FOTOCATALITICO DI
FORMALDEIDE CON MEMBRANE
NANOSTRUTTURATE

Relatore: Prof. Alessandra Lorenzetti

Correlatore: Ing. Martina Roso

Laureanda: ALICE ZUCCOLOTTO

ANNO ACCADEMICO 2018 – 2019

Riassunto

L'obiettivo di questo lavoro di tesi consiste nell'abbattimento della formaldeide in fase liquida mediante l'applicazione di diversi processi di ossidazione avanzata (AOPs). La formaldeide, infatti, appartiene alla categoria dei materiali tossici industriali (TIM) ad alto rischio, largamente impiegata nell'industria di processo e presente in elevate quantità nelle acque di scarico degli impianti. Per tali ragioni sono testati vari trattamenti che prevedono l'azione continua degli ultrasuoni e, a seconda del processo da effettuare, anche delle radiazioni ultraviolette e del catalizzatore. In particolare, per l'attuazione dei processi di fotocatalisi eterogenea, si impiegano membrane nanostrutturate realizzate con la tecnica dell'*electrospinning* che fungono da supporto per il catalizzatore. Per i processi sonofotocatalitici si impiega il biossido di titanio come catalizzatore semiconduttore, mentre nei processi che sfruttano la reazione di Fenton si utilizza il solfato ferroso, fonte di ioni Fe^{2+} . Questi sono depositati sul supporto polimerico mediante la tecnica di *electrospraying*. Per caratterizzare le membrane realizzate si fa riferimento ad alcune tecniche di analisi, quali l'analisi termogravimetrica (TGA), la microscopia elettronica a scansione (SEM) e a trasmissione (TEM).

Le membrane sono utilizzate per i test sperimentali di abbattimento in un sistema di reazione che è di tipo batch e comprende un bagno ad ultrasuoni e una sorgente di radiazione ultravioletta per attivare i catalizzatori. Per valutare l'andamento della concentrazione di formaldeide nel tempo, si effettuano dei prelievi di soluzione che vengono sottoposti al processo di derivatizzazione per essere resi idonei all'analisi con il gascromatografo-spettrometro di massa (GC-MS).

Dai risultati ottenuti emerge che il processo che consegue le prestazioni migliori in relazione all'abbattimento della formaldeide è quello di *Sono-Photocatalytic-Fenton*, che combina in modo sinergico gli effetti di molteplici tecniche: ultrasuoni, radiazione ultravioletta, sistema catalitico e reazione di Fenton. È stata inoltre identificata una concentrazione ottimale per i catalizzatori, in particolare il biossido di titanio al 5% w/w e il solfato ferroso al 5% w/w. Concentrazioni maggiori del 10% w/w di FeSO_4 non incrementano l'abbattimento a causa di diversi effetti di inibizione.

Indice

Introduzione	1
Capitolo 1 – Formaldeide e relativi rischi	3
1.1 Inquinamento e trattamento delle acque di scarico	3
1.2 Formaldeide	4
1.3 Materiali tossici industriali: potenziali armi chimiche	7
Capitolo 2 – Processi di ossidazione avanzata.....	9
2.1 Generalità sui processi di ossidazione avanzata.....	9
2.1.1 Produzione di H ₂ O ₂ dalla degradazione di formaldeide.....	10
2.2 Processo Photo-Fenton	11
2.3 Fotocatalisi eterogenea	13
2.3.1 Fotocatalisi eterogenea su TiO ₂	16
2.3.1.1 Fotocatalisi della formaldeide su TiO ₂	19
2.4 Ultrasuoni	20
2.5 Sono-fotocatalisi.....	24
2.6 Processo <i>Sono-Photocatalytic-Fenton</i>	26
Capitolo 3 – Nanofibre ed elettrofilatura.....	27
3.1 Generalità sull' <i>electrospinning</i>	27
3.2 Descrizione del processo	29
3.2.1 Condizioni di processo.....	31
3.2.2 Parametri della soluzione.....	33
3.3 Meccanismo di formazione della nanofibre	35
3.4 Generalità sull' <i>electrospraying</i>	38
3.5 Applicazioni	39
Capitolo 4 – Materiali e metodi.....	43
4.1 Materiali	43

4.1.1	Materiali impiegati nelle membrane nanostrutturate.....	43
4.1.2	Sostanze impiegate nei processi di ossidazione avanzata.....	45
4.2	Strumenti	47
4.2.1	Sonicator.....	47
4.2.2	Apparecchiatura per electrospinning ed electro spraying.....	48
4.2.3	Microscopio elettronico a scansione (SEM).....	49
4.2.4	Microscopio elettronico per trasmissione (TEM).....	50
4.2.5	Analisi termogravimetrica (TGA).....	51
4.2.6	Gas cromatografo con spettrometro di massa (GC-MS).....	53
4.2.6.1	Gas cromatografia.....	54
4.2.6.2	Spettrometria di massa.....	56
4.2.7	Diffrazione Raggi X (XRD).....	59
4.3	Processo di derivatizzazione	61
4.3.1	Reazione di alchilazione.....	61

Capitolo 5 – Preparazione e caratterizzazione delle membrane 63

5.1	Tipologia e caratterizzazione delle membrane per AOP _s	63
5.1.1	Membrana in PAN.....	64
5.1.2	Membrana di PAN_TiO ₂ P90.....	65
5.1.3	Membrana di PAN_5% FeSO ₄	68
5.1.4	Membrana di PAN_10% FeSO ₄	71
5.1.5	Membrana di PAN_15% FeSO ₄	73
5.1.6	Membrana di PAN_20% FeSO ₄	75
5.1.7	Membrane di PAN_(TiO ₂ P90 + FeSO ₄)	76
5.2	Caratterizzazione dei nanocompositi.....	79
5.2.1	Analisi XRD sul TiO ₂ P90.....	80
5.2.2	Analisi TGA sulle polveri dei catalizzatori.....	80

Capitolo 6 – Degradazione sono-fotocatalitica della formaldeide..... 83

6.1	Analisi dei processi di ossidazione avanzata.....	83
6.1.1	Set-up del processo.....	83

6.1.2	Processo di derivatizzazione.....	86
6.1.3	Analisi al GC-MS.....	88
6.1.4	Elaborazione dei dati sperimentali.....	90
6.2	Risultati dei test di ossidazione avanzata	91
6.2.1	Risultati dei test preliminari.....	91
6.2.1.1	Risultato del test con solo ultrasuoni.....	92
6.2.1.2	Risultato del test con ultrasuoni e raggi UV.....	92
6.2.1.3	Risultato del test con ultrasuoni, raggi UV e membrana di PAN.....	94
6.2.2	Risultato del test con ultrasuoni, raggi UV e membrana PAN-TiO ₂	95
6.2.3	Risultato del test con ultrasuoni, raggi UV e membrana PAN-FeSO ₄	96
6.2.4	Risultati dei test di <i>Sono-Photocatalytic-Fenton</i>	98
6.2.4.1	Risultato del test con US, raggi UV e membrana PAN-TiO ₂ -10% FeSO ₄	98
6.2.4.2	Risultato del test con US, raggi UV e membrana PAN-TiO ₂ -5% FeSO ₄	99
6.2.4.3	Risultato del test con US, raggi UV e membrana PAN-TiO ₂ -15% FeSO ₄	100
6.2.4.4	Risultato del test con US, raggi UV e membrana PAN-TiO ₂ -20% FeSO ₄	101
6.3	Confronto dei risultati ottenuti	101
	Conclusioni	111
	Nomenclatura.....	113
	Bibliografia	115

Introduzione

Negli ultimi decenni l'attenzione verso l'eventualità di attacchi esterni ad impianti industriali, in particolare dell'industria di processo, è notevolmente incrementata. Il sabotaggio e l'attacco terroristico a questi siti ha lo scopo di provocare il rilascio incontrollato di ingenti quantitativi di sostanze tossiche, che rappresentano potenziali armi di distruzione per l'uomo e l'ambiente circostante. I materiali tossici industriali (TIM) sono comunemente impiegati nell'industria chimica e grazie alla loro facile reperibilità e all'alta disponibilità rappresentano un sensibile bersaglio per eventuali azioni terroristiche. Per tale ragione i governi di molti Paesi hanno introdotto normative restrittive sull'utilizzo e il commercio di queste sostanze pericolose e hanno imposto la stipulazione di piani di sicurezza e di emergenza per affrontare e limitare le interferenze esterne.

Tra gli interessi comuni rientra l'ottimizzazione dello smaltimento di queste sostanze, ponendo notevole riguardo al trattamento delle acque di scarico delle industrie, nelle quali i composti tossici possono diffondere anche in concentrazioni elevate.

I processi di ossidazione avanzata (AOP_s) sono considerati tra i trattamenti più promettenti per l'abbattimento di inquinanti tossici e recalcitranti presenti nelle acque in quanto permettono la completa mineralizzazione dei composti incriminati operando in condizioni ambientali. Il ruolo chiave in questi processi è svolto dalle specie radicaliche grazie al loro elevato potere ossidante.

Tra i materiali tossici industriali, la formaldeide rientra nella categoria delle sostanze ad alto rischio. Si tratta di un composto sospetto cancerogeno e altamente tossico, impiegato in diversi settori dell'industria chimica per la produzione di isolanti, resine sintetiche, vernici e tessuti. Per l'abbattimento della formaldeide presente nelle acque reflue sono applicabili diversi AOP_s; in particolare in questo lavoro di tesi si vuole verificare l'esistenza di una sinergia di effetti fra l'azione ultrasonica, quella ultravioletta, il sistema catalitico e la reazione di Fenton. Per l'abbattimento fotocatalitico dell'inquinante si sfrutta la presenza di membrane nanostrutturate realizzate mediante il processo di *electrospinning*. Esse fungono da supporto per il catalizzatore, ovviando agli svantaggi principali del processo omogeneo. I sistemi catalitici testati sono a base di biossido di titanio e solfato di ferro.

Il presente lavoro di tesi è costituito da sei capitoli, descritti brevemente in seguito:

- *Capitolo 1*: descrizione della pericolosità dei materiali tossici industriali in relazione al loro impiego per scopi terroristici e necessità di abbattimento di tali sostanze nelle acque di scarico.
- *Capitolo 2*: descrizione dei principali processi di ossidazione avanzata (AOP_s) impiegati per l'abbattimento della formaldeide in fase liquida.
- *Capitolo 3*: descrizione dei processi di produzione delle membrane nanostrutturate e analisi dei parametri principali che influenzano questi processi.
- *Capitolo 4*: presentazione dei materiali impiegati per svolgere i test sperimentali e descrizione delle tecniche di analisi utilizzate per caratterizzare le membrane e valutare i risultati dei test svolti.
- *Capitolo 5*: descrizione della fase preparativa delle membrane e caratterizzazione delle diverse tipologie di membrane realizzate.
- *Capitolo 6*: descrizione della modalità di svolgimento dei test sperimentali e discussione dei risultati ottenuti.

Capitolo 1

Formaldeide e relativi rischi

La formaldeide è un composto che rientra nella categoria dei Materiali Tossici Industriali (o TIM) ampiamente impiegato nei processi chimici e presente in ingenti quantità nelle acque di scarico industriali. In questo capitolo sono presentate le sue proprietà e viene effettuata una valutazione sui rischi che il suo utilizzo comporta in relazione alla sua tossicità.

1.1 Inquinamento e trattamento delle acque di scarico

La formaldeide è impiegata in molteplici attività industriali sia come sostanza chimica di partenza per la produzione di altri composti (es: glicole etilenico), sia come intermedio o prodotto di reazione (es: resine fenolo-formaldeide). Una funzione svolta dalla formaldeide è quella di disinfettante per l'uccisione di funghi e batteri.

Durante la sua produzione o il suo impiego, alcune quantità possono finire nelle acque reflue dell'impianto; pertanto, prima del rilascio nell'ambiente, si richiede un trattamento efficace delle acque volto alla rimozione dei contaminanti presenti. Questa necessità è nata in seguito all'inclusione della formaldeide nell'elenco delle sostanze pericolose e tossiche per la salute dell'uomo e per l'ambiente. L'atto CERCLA (*Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act*), noto come *Superfund*, è stato approvato l'11 dicembre 1980 dal Congresso americano e impone una tassa sugli impianti chimici e petroliferi, oltre che fornire una vasta autorità federale in risposta alle emissioni di sostanze pericolose per l'uomo e l'ambiente. Questa legge impone due tipi di azioni in risposta ad un incidente industriale:

- traslochi in tempi brevi, al fine di affrontare prontamente il rilascio;
- azioni di rimedio a lungo termine, per ridurre in modo significativo e permanente i pericoli derivanti dal rilascio che possono causare danni all'uomo o all'ambiente.

Per depurare le acque dai rilasci industriali si possono impiegare sia trattamenti biologici che industriali. Nel primo caso, si sfrutta l'azione di microrganismi in grado di degradare i composti organici presenti nei reflui a patto che questi non siano nocivi per i microrganismi stessi. Data l'economicità del processo, è un trattamento ampiamente utilizzato per la depurazione di acque urbane e industriali. Per quanto riguarda i trattamenti chimici, questi

sono impiegati nella rimozione dei contaminanti organici qualora l'azione biologica risultasse inefficace nella degradazione a causa della drasticità delle condizioni e della presenza di composti più aggressivi. In questo campo, i processi ossidativi hanno raggiunto un notevole sviluppo: essi si basano sull'introduzione nelle acque reflue di agenti ossidativi, quali aria, ossigeno, ozono e perossido d'idrogeno che sono fonte di radicali ossidrilici OH⁻ responsabili della degradazione. Questa avviene includendo i seguenti processi, presentati in ordine crescente di pressione e temperatura operative:

- ossidazione umida con aria, ozono o perossido di idrogeno mediante catalizzatore a base di biossido di titanio o ossido di ferro (P_{atm});
- ossidazione ad umido con aria mediante catalizzatore a base di ferro-chinone;
- ossidazione ad umido con aria mediante catalizzatore a base di rame (P elevate);
- ossidazione termica, provoca l'evaporazione dell'acqua e la combustione del residuo.

Nella scelta della tecnica migliore per rimuovere l'inquinante, si devono effettuare approfondite considerazioni riguardo ai costi energetici e alla modalità di gestione dei volumi da trattare. Per ciò che riguarda i costi energetici, si deve valutare la temperatura richiesta per avviare il processo e quella da mantenere per tutta la durata di esso, oltre che l'energia da spendere nella fase di separazione, in particolare nella diluizione delle acque. Per il secondo aspetto, è noto che i processi biologici sono più efficaci quando i volumi e le concentrazioni rimangono costanti; nel caso di fluttuazioni significative caratterizzate da valori di concentrazione variabili, è auspicabile il trattamento chimico.

In generale il processo migliore è quello che comporta il minor dispendio economico e che risulta il più ecologico possibile. A tal proposito si richiede una vasta indagine sperimentale al fine di avere gli strumenti adatti per effettuare dei confronti metodologici.

1.2 Formaldeide

La struttura chimica della formaldeide è rappresentata in Figura 1.1; in condizioni ambientali, essa si presenta come un gas incolore caratterizzato da una temperatura di ebollizione di $-19,2$ °C e un peso molecolare pari a $30,03$ g/mol.

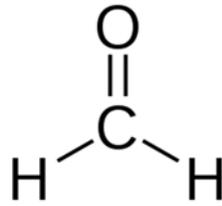


Figura 1.1 *Struttura chimica della formaldeide*

Si tratta di un composto molto diffuso e impiegato in molteplici settori: nella produzione di resine sintetiche, di isolanti, carta, tessuti, colle, vernici, lubrificanti, esplosivi ed infine nella lavorazione del legno. Essa può trovarsi sia allo stato gassoso negli ambienti lavorativi e domestici, sia in soluzione acquosa nelle acque di scarico industriali provenienti da stabilimenti che producono, utilizzano o smaltiscono composti contenenti formaldeide. Infatti si tratta di un composto molto solubile in acqua e causa l'irritazione delle mucose con cui entra in contatto, quindi naso, gola e vie respiratorie. In aggiunta determina l'arrossamento degli occhi, esposti anche a tumefazione delle palpebre.

La formaldeide appartiene ai Materiali Tossici Industriali, o TIM, e fra questi rientra nella categoria dei composti ad alto rischio. L'agenzia USEPA (*United States Environmental Protection Agency*) l'ha classificata come sostanza sospetta cancerogena per l'essere umano, oltre che mutagena per coloro che sono esposti ad elevate concentrazioni. Può inoltre reagire con RNA e DNA danneggiando le cellule dei microrganismi. L'Organizzazione Mondiale della Sanità ha stabilito il limite di concentrazione della formaldeide in aria, pari a 0,1 ppm.

Quando la formaldeide si trova in soluzione acquosa con una concentrazione maggiore del 35 % w/w, è contrassegnata dalle seguenti indicazioni di pericolo H:

- H301+H311+H331: tossico se ingerito, a contatto con la pelle o se inalato;
- H314: provoca gravi ustioni cutanee;
- H317: può provocare una reazione allergica cutanea;
- H341: sospettato di provocare reazioni allergiche;
- H350: può provocare il cancro;
- H370: provoca danni agli organi.

Per valutare la tossicità della formaldeide si fa riferimento ad alcuni parametri:

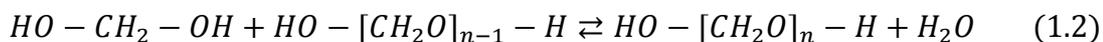
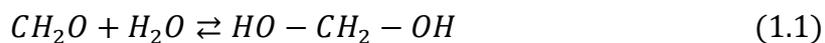
- TLV-STEL (*Threshold Limit Value Short-Term Exposure Limit*)
Concentrazione massima della sostanza chimica consentita per esposizioni occasionali, fino a 4 esposizioni in un giorno, e brevi, non più di 15 minuti a volta, intervallate almeno di un'ora di distanza fra loro, senza che insorgano effetti negativi per la salute.
- IDLH (*Immediately Dangerous to Life and Health*)
Concentrazione massima della sostanza tossica a cui una persona in buona salute può essere esposta per 30 minuti senza riscontrare effetti irreversibili sulla salute o senza che gli effetti impediscano la fuga.
- LC₅₀ (*Concentrazione letale 50*)
Concentrazione della sostanza tossica in aria che prevede la morte del 50% dei soggetti esposti (animali, generalmente topi o ratti) dopo un periodo di tempo determinato, da una a quattro ore.

Nella Tabella 1.1 si riportano i valori dei tre parametri relativi alla formaldeide.

Tabella 1.1 Parametri di tossicità della formaldeide

Parametro	Valore [ppm]
TLV-STEL	2
IDLH	20
LC50	325

La formaldeide viene commercialmente venduta come formalina, ossia una soluzione acquosa di formaldeide in cui è presente anche una percentuale di metanolo; la funzione di quest'ultimo consiste nella stabilizzazione della formaldeide in fase liquida in condizioni ambientali. Infatti, se non ci fosse, la formaldeide tenderebbe a reagire con l'acqua dal momento che è un composto polare, producendo glicole metilenico (1.1) e successivamente anche poliossimetilene, meglio noto come paraformaldeide (1.2), un composto insolubile a temperature basse.



1.3 Materiali tossici industriali: potenziali armi chimiche

La formaldeide appartiene alla categoria dei materiali tossici industriali (TIM) e in quanto tale può essere impiegata come arma terroristica in sostituzione delle armi chimiche e biologiche. Infatti, secondo gli studi di Bennet *et al.*, dal 1960 al 2001 i protagonisti degli attacchi terroristici sono stati proprio i TIM grazie alla facilità con cui è possibile reperirli e all'alta disponibilità. A differenza delle convenzionali armi chimiche i cui effetti provocano una risposta immediata sui soggetti esposti e spesso conducono alla morte, i danni provocati dai TIM sembrano apparentemente più lievi ma sono a lungo termine. A tal proposito esistono numerosi scenari, tre dei quali includono: l'attacco di una struttura mobile o fissa che provoca il rilascio delle sostanze chimiche nell'ambiente con effetti dannosi su larga scala; il rilascio mirato di un gas tossico all'interno di uno spazio confinato e quindi la possibilità di utilizzare dosi minori generando effetti analoghi al caso precedente per mancata diluizione nell'aria; la contaminazione di una fonte puntuale mediante somministrazione di agenti tossici e conseguente avvelenamento acuto o ritardato.

L'*International Task Force-25* (ITF-25) della NATO nel 1998 ha redatto una lista dei composti chimici industriali, fonte di potenziali rischi nelle operazioni militari delle forze dell'*Intelligence* di USA, Canada e Regno Unito, la cosiddetta TIM's *Hazard Index List*. Sono incluse sostanze chimiche impiegate sia nell'ambito industriale che domestico, selezionate in base ai dati di tossicità e a criteri di rischio elaborati dalla ITF-25. La classificazione è stata fatta considerando le tecniche di produzione, lo stato di stoccaggio, le condizioni di trasporto, la tossicità e la pressione di vapore; pertanto le categorie individuate sono:

- *Sostanze ad alto rischio*
Livelli di tossicità elevata, alta volatilità e notevole disponibilità.
- *Sostanze a medio rischio*
Caratteristiche intermedie alla prima e terza categoria.
- *Sostanze a basso rischio*
In condizioni standard non costituiscono un pericolo per l'uomo e l'ambiente.

Si riporta in Tabella 1.2 esempi di sostanze per ogni categoria citata.

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

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

Secondo le stime effettuate dall'agenzia per la protezione dell'ambiente (EPA), esistono 850.000 aziende statunitensi che producono, utilizzano o conservano prodotti chimici industriali tossici; in particolare 123 impianti chimici in 24 stati degli USA possiedono quantitativi tali da ferire o uccidere un milione di persone in attacchi terroristici.

Per evitare l'accadimento di episodi di questa portata, è necessario progettare piani di sicurezza e di emergenza in ogni impianto industriale, per garantire sicurezza e protezione alle persone e all'ambiente circostanti. Oltre ciò, si deve limitare l'uso di sostanze altamente tossiche e il loro impiego ad alte concentrazioni, munendo l'impianto di un reparto per il loro smaltimento. A questo proposito gli impianti industriali che fanno uso dei TIM devono avere le conoscenze adatte anche per attuare il loro smaltimento, sia per evitare i rischi legati alla loro tossicità, sia per scongiurare ipotetici attacchi terroristici.

L'obiettivo di questo lavoro di tesi consiste nello studiare l'abbattimento della formaldeide attraverso processi che impiegano l'azione ultrasonica. Come detto in precedenza, la formaldeide rappresenta un materiale tossico industriale ad alto rischio a causa della sua tossicità, elevata volatilità, sospetta cancerogenicità e alta disponibilità.

Capitolo 2

Processi di ossidazione avanzata

In questo capitolo sono introdotti i processi di ossidazione avanzata (AOPs) mediante i quali si promuove l'abbattimento di composti chimici tossici e refrattari presenti nelle acque di scarico. In particolare, si presta maggiormente attenzione al processo di sono-fotocatalisi, che combina sinergicamente la presenza degli ultrasuoni, dei raggi ultravioletti e l'azione catalitica per massimizzare l'efficienza di degradazione degli inquinanti.

2.1 Generalità sui processi di ossidazione avanzata

I processi di ossidazione avanzata, detti anche AOPs (*Advanced Oxidation Processes*), sono considerati tra i trattamenti più promettenti per l'abbattimento di inquinanti tossici e recalcitranti presenti nelle acque di scarico. Il motivo di tale successo risiede nella capacità di mineralizzare completamente i composti incriminati operando a temperatura e pressione ambiente, così riducendo i costi energetici. L'idea alla base di questi trattamenti è la produzione in situ di specie radicaliche molto reattive che coprono il ruolo di agenti ossidanti nelle reazioni di degradazione degli inquinanti. Le specie radicaliche sono caratterizzate da un numero dispari di elettroni nell'orbitale più esterno, motivo per cui risultano molto reattive; per raggiungere una configurazione elettronica più stabile, la tendenza della specie è quella di reagire con un composto elettrone-donatore, come è il contaminante organico presente nelle acque.

Tra le specie radicaliche, i radicali ossidrile e solfato rivestono un ruolo di primaria importanza in quanto possiedono un potere ossidante molto elevato; in particolare, il radicale ossidrile è quello maggiormente impiegato in questi processi poiché risulta molto reattivo, poco selettivo e idoneo ad ossidare numerose specie con costanti di reazione dell'ordine di 10^6 - 10^9 mol L⁻¹s⁻¹. Sebbene la vita media del radicale OH[·] risulti molto breve, circa 10 μs, è sufficiente per garantire un'azione ossidante efficace e promuovere la formazione di catene radicaliche. Infatti, dalla reazione con il contaminante organico, si generano i radicali R[·]OH che, in presenza di ossigeno, danno vita ai radicali ROO[·]. Dalla reazione dei vari composti radicalici, si ha la formazione di composti maggiormente reattivi come il perossido

d'idrogeno. La catena di reazioni si conclude con la degradazione completa dell'inquinante e la produzione di anidride carbonica e acqua.

La produzione di radicali ossidrilici può avvenire attraverso diverse modalità, in base alle quali si classificano anche i processi di ossidazione avanzata; tra questi vi sono i processi che fanno uso di reagenti chimici, i processi di fotolisi, i processi di sonolisi e i processi che ricercano una sinergia fra più modalità come i processi di fotocatalisi, di Photo-Fenton e sono-fotocatalisi.

Il focus di questo lavoro di tesi è sul processo di sono-fotocatalisi della formaldeide, ovvero il processo che fa riferimento all'uso integrato delle onde ultrasoniche, delle radiazioni ultraviolette e di un materiale semiconduttore che funge da fotocatalizzatore, per degradare la formaldeide. Per capire meglio i motivi di un ipotetico effetto sinergico fra queste diverse modalità, è utile analizzarle singolarmente nei paragrafi successivi.

2.1.1 Produzione di H_2O_2 dalla degradazione di formaldeide

Il perossido di idrogeno (H_2O_2) è un importante agente ossidante, impiegato nei processi di ossidazione avanzata in quanto fonte diretta di radicali ossidrilici, responsabili della degradazione dei contaminanti presenti nell'acqua. Esso può essere aggiunto direttamente in soluzione e generare radicali OH^\cdot attraverso una reazione di fotolisi, ossia quando è irraggiato da radiazioni elettromagnetiche. La dissociazione del composto per mezzo della radiazione ultravioletta è mostrata di seguito:



Secondo gli studi di Bufalini *et al.*, dalla foto-ossidazione della formaldeide si genera del perossido d'idrogeno come prodotto. Il meccanismo di formazione di H_2O_2 a partire dalla formaldeide grazie all'irraggiamento dei raggi UV è espresso dalla seguente sequenza di reazioni:

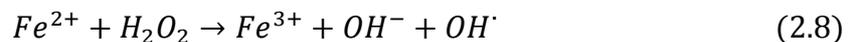


Per capire se la percentuale di acqua ossigenata prodotta è sufficiente a generare un numero adeguato di radicali OH^\cdot per la degradazione della formaldeide, nel lavoro di tesi precedente (Campea, 2018) sono stati effettuati dei test sperimentali dai quali si è stabilito che le quantità in gioco sono idonee per promuovere un abbattimento efficiente dell'inquinante; pertanto in questo lavoro si trascura l'aggiunta di H_2O_2 nell'ambiente di reazione, evitando così di utilizzare un composto pericoloso con l'aggiunta del beneficio legato al risparmio economico.

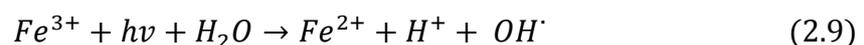
2.2 Processo Photo-Fenton

Nel 1894, lo studioso H. J. H. Fenton intuì che alcuni sali di metalli di transizione, quali i sali di ferro, sono in grado di promuovere la scomposizione del perossido d'idrogeno, catalizzando la produzione dei radicali ossidrilici. La combinazione, quindi, del perossido d'idrogeno con gli ioni di ferro Fe^{2+} definisce il processo Fenton.

La degradazione dei composti organici avviene grazie all'azione dei radicali OH^\cdot e H^\cdot che reagiscono in modo aggressivo e non selettivo nei confronti delle specie presenti in soluzione. I radicali OH^\cdot sono principalmente generati secondo la reazione (2.1) che combina l'azione ultravioletta con l' H_2O_2 . Se nell'ambiente di reazione sono aggiunti anche gli ioni Fe^{2+} , i radicali ossidrilici possono essere formati anche dalla reazione degli ioni ferrosi con l'acqua ossigenata, come segue:



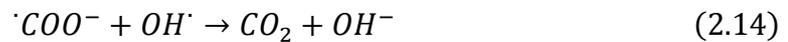
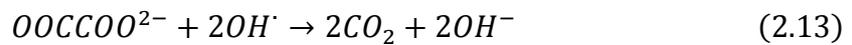
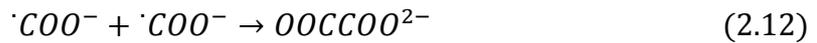
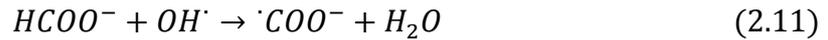
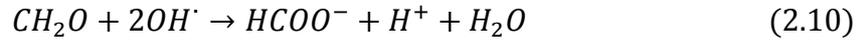
Gli studi scientifici svolti nel corso degli ultimi anni hanno rivelato che la reazione di Fenton è notevolmente accelerata dalla luce. Il processo Photo-Fenton, infatti, permette un riciclo degli ioni ferrosi tramite la riduzione degli ioni ferrici (2.9); così facendo aumenta la concentrazione degli ioni Fe^{2+} , si producono più radicali OH^\cdot e si accelera la reazione di ossidazione dell'inquinante.



Il processo Photo-Fenton si compone quindi di tre step principali: la foto-riduzione del Fe^{3+} a Fe^{2+} , seguita dalla reazione di Fenton per la produzione dei radicali ossidrilici ed infine l'ossidazione dei composti organici. La produzione dei radicali OH^\cdot e degli ioni Fe^{2+} è determinata sia dalla disponibilità di una radiazione con lunghezza d'onda adeguata (tra 180 e 400 nm), sia dalla concentrazione di H_2O_2 in soluzione; infatti, è importante sapere che se il

perossido d'idrogeno si trova in eccesso, può esserci una ricombinazione di radicali liberi OH^\cdot , non più disponibili per la distruzione del contaminante.

L'abbattimento della formaldeide in un processo Photo-Fenton segue il meccanismo (Jiantao *et al.*):



Il processo Photo-Fenton è notevolmente influenzato dalle condizioni di pH e dalla temperatura di esercizio: un pH compreso fra 2 e 4 risulta ottimale, in quanto si limitano le reazioni di ricombinazione dei radicali, rendendo queste specie attive per tempi maggiori (Gan e Kiat, 2012). Per valori di pH superiori, il Fe^{2+} è disattivato a Fe^{3+} , con la conseguente precipitazione di ossidi di ferro e una riduzione nella produzione di radicali ossidrilici. Valori di pH troppo bassi, invece, promuovono un'eccessiva produzione di ioni H^+ che inibiscono la generazione dei radicali OH^\cdot e rallentano la reazione (2.9). Inoltre, a pH inferiori di 2, le specie maggiormente presenti sono gli ioni Fe^{3+} che assorbono la radiazione UV in una regione ristretta. A pH ottimali, sono gli ioni $Fe(OH)^{2+}$ a prevalere nel sistema; questi sono generati dalla reazione di idrolisi degli ioni Fe^{3+} e hanno la capacità di assorbire l'ultravioletto in una regione più ampia. Quando vengono irraggiati dalla radiazione UV, generano ioni Fe^{2+} e radicali ossidrilici, secondo la reazione:



Questa reazione determina la differenza fra il processo tradizionale e il Photo-Fenton: come si può notare, infatti, la produzione del radicale ossidrilico avviene in assenza di perossido d'idrogeno; inoltre, per mezzo della radiazione UV si produce Fe^{2+} riducendo il Fe^{3+} (2.9). I vantaggi principali riguardano il conseguimento di una degradazione più veloce dell'inquinante e, non di meno, un notevole risparmio di perossido di idrogeno e solfato di ferro, dal momento che la specie Fe^{2+} non rimane intrappolata come $Fe(III)$.

Per quanto riguarda la temperatura, il range operativo ottimale è fra i 20 °C e i 30 °C, pertanto è possibile eseguire i test a condizioni ambientali, facendo attenzione di non superare la soglia dei 57 °C; difatti, oltre tale temperatura si favorisce la volatilizzazione del perossido d'idrogeno, con il conseguente calo delle prestazioni del processo.

Nei processi eterogenei, la fonte degli ioni ferro deriva da materiali in fase solida, pertanto in una fase diversa da quella acquosa in cui avvengono le reazioni. Così facendo, si ovvia ad uno degli svantaggi principali del processo omogeneo che riguarda l'inserimento di uno stadio finale di trattamento delle acque reflue: nei processi eterogenei, il catalizzatore rimane per la maggior parte in fase solida e quindi il trattamento finale dell'acqua è superfluo. In questo lavoro, gli ioni ferro non sono aggiunti in soluzione ma sono adsorbiti su membrane utilizzando il solfato ferroso FeSO_4 . La concentrazione di ioni Fe^{2+} da impiegare nel processo è di 22,4 ppm (Jiantao *et al.*); tale quantità assicura velocità di reazione elevate e una conversione finale dell'inquinante ottimale.

In quanto al perossido d'idrogeno, va alimentato in eccesso rispetto allo stechiometrico in modo tale da sopperire alle reazioni di ossidazione di altri composti organici diversi dall'inquinante d'interesse, presenti nella soluzione da trattare. Come già detto nel paragrafo precedente, per il lavoro in esame l' H_2O_2 non è stato introdotto, in quanto si ritiene sufficiente la quantità che si genera dalla fotolisi della formaldeide.

2.3 Fotocatalisi eterogenea

Il processo di fotocatalisi eterogenea prevede che il catalizzatore si trovi in una fase diversa rispetto a quella in cui avvengono le reazioni. Affinché il processo abbia inizio è necessario che il catalizzatore assorba la radiazione elettromagnetica, la quale dev'essere di un'opportuna lunghezza d'onda per essere efficace. Il materiale in questione è un semiconduttore; quando la superficie di questo viene irraggiata, l'elettrone spaiato nell'orbitale più esterno della struttura molecolare viene eccitato, così riesce a passare dalla banda di valenza a quella di conduzione. Si determina, così, una lacuna positiva (*hole*) nella banda di valenza e una carica negativa nella banda di conduzione. La differenza di energia esistente fra i due livelli, detta anche *band gap*, è la stessa che deve avere il fotone affinché sia possibile il trasferimento elettronico. Le due cariche separate possono durare per qualche nanosecondo, ma è inevitabile che poi si ricombinino nel bulk o sulla superficie del catalizzatore, liberando energia termica e limitando l'attività fotocatalitica, come visibile dai percorsi C e D della Figura 2.1.

Nei casi in cui dei sistemi redox siano adsorbiti sul semiconduttore, le due cariche possono interagire con essi, partecipando a reazioni ossido-riduttive; in particolare, il catalizzatore può sia donare elettroni (percorso A), sia riceverli (percorso B).

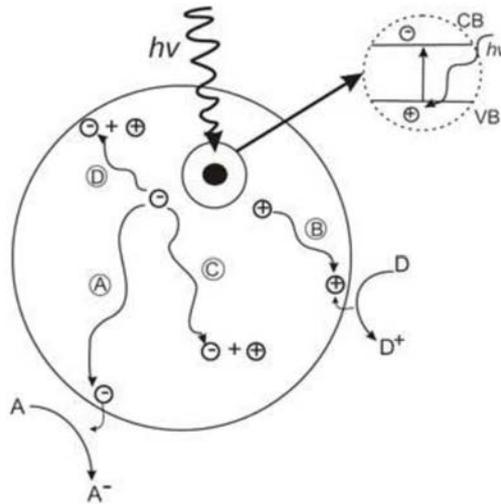


Figura 2.1 Rappresentazione schematica del processo di fotocatalisi su una particella di catalizzatore

Innanzitutto, si definisce come potenziale di banda piatta (V_{fb}) l'energia caratteristica delle lacune e degli elettroni; quando il potenziale di ossidoriduzione della specie adsorbita è maggiore del V_{fb} della banda di conduzione, allora si ha la riduzione della specie da parte degli elettroni presenti sulla banda. Se il potenziale ossidoriduttivo è minore del V_{fb} della banda di valenza, si ha l'ossidazione delle specie da parte delle lacune.

Nei processi di ossidazione fotocatalitica degli inquinanti, le lacune (h^+) reagiscono con l'acqua e gli ioni idrossido formando radicali ossidrilici, come segue:



invece, la reazione tra gli elettroni (e^-) della banda di valenza e l'ossigeno genera radicali superossidi:



Le specie così generate partecipano ad altre reazioni che conducono alla formazione di ulteriori specie radicaliche, promuovendo la degradazione del composto organico. In generale, il processo studiato può essere suddiviso in quattro fasi:

- trasferimento dell'inquinante dalla fase liquida alla superficie del catalizzatore;
- adsorbimento dell'inquinante sui siti foto-attivati del catalizzatore;
- desorbimento dei prodotti di reazione dalla superficie del catalizzatore;
- trasferimento dei prodotti dalla superficie del catalizzatore al bulk del liquido.

Per determinare la lunghezza d'onda che il fotone deve possedere per attivare il processo, si deve conoscere la soglia di *band gap* che caratterizza il catalizzatore, ossia l'energia minima da superare per mettere in atto le reazioni di ossidoriduzione. Si ricava così:

$$\lambda = \frac{h c}{E} \quad (2.19)$$

dove con λ si indica la lunghezza d'onda, h la costante di Planck, c la velocità della luce nel vuoto ed E l'energia del fotone.

I principali catalizzatori semiconduttori impiegati nei processi di fotocatalisi sono: ZnO, WO₃, CdS, Fe₂O₃, SnO₂ e TiO₂; nella Figura 2.2 si riportano i valori di *band gap* di ciascuno, rappresentando i valori più alti della banda di valenza e quelli più bassi della banda di conduzione (Carp et al., 2004).

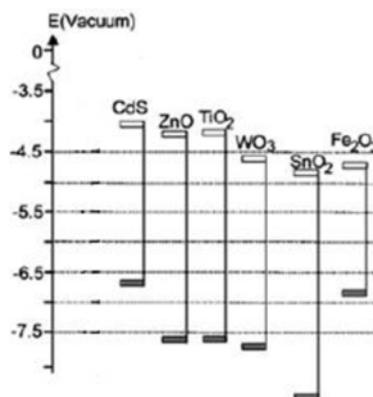


Figura 2.2 Valori di *band gap* dei principali catalizzatori impiegati in fotocatalisi

Il biossido di titanio (TiO₂) è il materiale più promettente fra quelli esaminati dato il suo basso costo, la facile reperibilità e la mancanza di tossicità. Esso, inoltre, è dotato di un'elevata stabilità termica e chimica e, grazie all'elevata superficie specifica, permette un uso efficiente della radiazione. Il suo valore di *band gap* è di 3,2 eV, a cui corrisponde una lunghezza d'onda

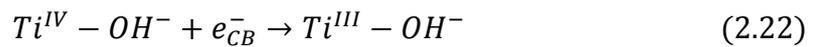
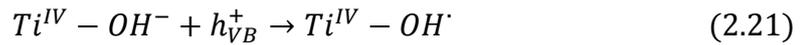
di 388 nm, appartenente all'ultravioletto. La caratteristica limitante della titania riguarda la non efficiente attivazione mediante la luce solare; in questo senso, un metodo per ridurre il gap energetico, promuovendo l'assorbimento di lunghezze d'onda nel campo del visibile, consiste nel drogaggio del biossido di titanio con metalli di transizione, quali V, Cr, Mn, Fe, Ni, e non metalli come C, N, S.

2.3.1 Fotocatalisi eterogenea su TiO_2

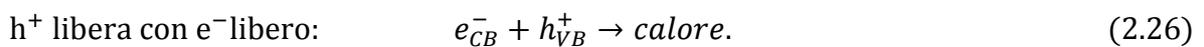
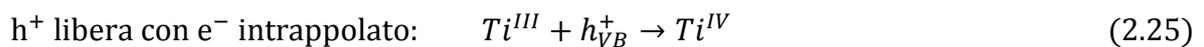
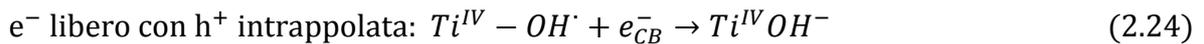
Quando il biossido di titanio viene utilizzato come catalizzatore nei processi di abbattimento di composti organici, il meccanismo di reazioni coinvolte è quello sotto riportato (R. Vinu, Giridhar e Madras). Come già detto, il processo di fotocatalisi prevede la formazione di cavità nella banda di valenza (h_{VB}^+) e di elettroni nella banda di conduzione (e_{CB}^-) quando il catalizzatore semiconduttore assorbe l'energia di un fotone:



L'energia posseduta dal fotone, per essere efficace, dev'essere maggiore o uguale al *band gap*, che in questo caso equivale a 3.2 eV. Le lacune generate nella banda di valenza possono venire intrappolate con i gruppi ossidrilici presenti sulla superficie del catalizzatore (2.21) e lo stesso può accadere agli elettroni nella banda di conduzione (2.22); gli elettroni, inoltre, possono anche essere intrappolati in profondità della banda di conduzione (2.23):



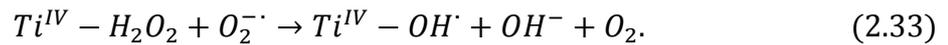
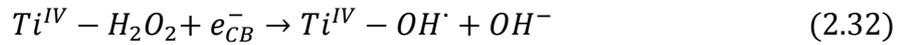
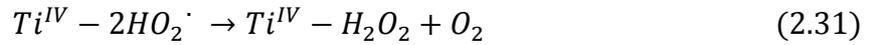
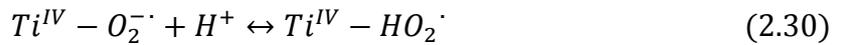
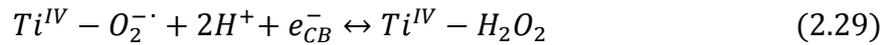
oppure può avvenire una ricombinazione tra la lacuna e l'elettrone sia sulla superficie della particella di titania sia nel mezzo di reazione, limitando l'efficienza fotocatalitica:



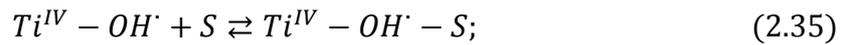
La reazione fra le lacune elettroniche e l'acqua porta alla generazione dei radicali ossidrilici OH^\cdot :



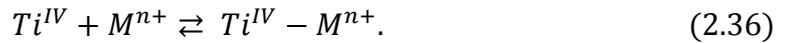
la reazione, invece, fra gli elettroni e l'ossigeno genera il radicale superossido (O_2^\cdot). Le specie radicaliche così formate sono coinvolte in altre reazioni che generano un'ulteriore specie radicalica, ossia il radicale idroperossido (HO_2^\cdot), oltre al perossido d'idrogeno e all'ossigeno molecolare:



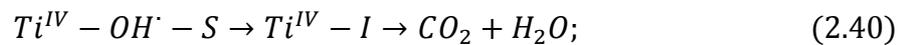
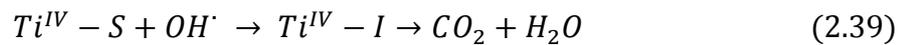
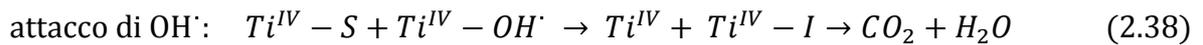
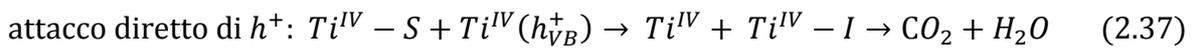
Dal momento che nel sistema reattivo sono presenti le specie radicaliche attive, i reagenti sono adsorbiti sulla superficie del catalizzatore; in particolare, nel caso di un substrato organico S (riducente) si ha:



nel caso, invece, di uno ione metallico M (ossidante):



La foto-ossidazione del riducente può avvenire mediante:



in questo modo il contaminante organico viene degradato in CO_2 e H_2O attraverso degli intermedi I e successivamente i siti attivi del catalizzatore vengono liberati con il desorbimento dei composti I:



Quando ci sono degli ioni metallici, essi vengono ridotti dagli elettroni presenti nella banda di conduzione:



Nella Figura 2.3 si riporta una rappresentazione schematica del meccanismo di fotocatalisi su una particella di biossido di titanio.

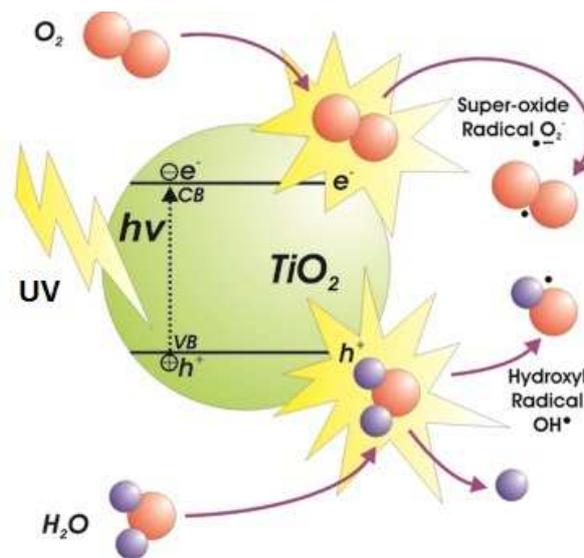
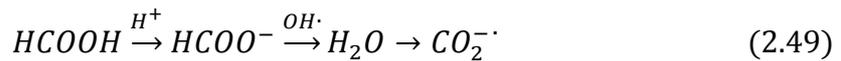
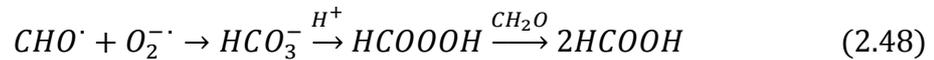
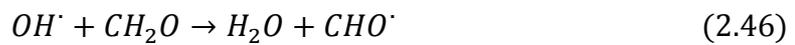


Figura 2.3 Rappresentazione schematica del meccanismo di fotocatalisi su una particella di TiO_2

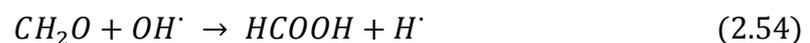
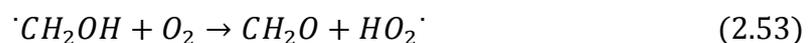
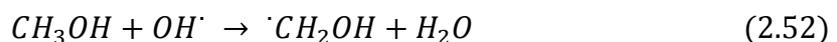
2.3.1.1 Fotocatalisi della formaldeide su TiO₂

In questo lavoro di tesi, il contaminante organico sottoposto al processo di fotocatalisi è la formaldeide, pertanto di seguito si riporta il suo meccanismo di degradazione attraverso l'azione catalitica del biossido di titanio (Yang *et al.*):

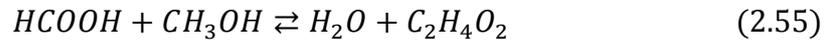


Quando la radiazione ultravioletta risulta efficace, ha origine la coppia lacuna-elettrone sulla superficie del catalizzatore; la lacuna nella banda di valenza reagisce con l'acqua e gli ioni ossidrili originando i radicali OH[·] (2.44), mentre gli elettroni nella banda di conduzione reagiscono con l'ossigeno formando il radicale superossido (2.45). Inizia, così, il processo di degradazione della formaldeide che attraversa lo stadio intermedio di formazione dell'acido formico (2.47) e termina con la completa ossidazione ad anidride carbonica e acqua.

In parallelo alla degradazione della formaldeide, avviene il processo di ossidazione del metanolo, composto presente in soluzione con la formaldeide nella formalina, allo scopo di stabilizzarla. Secondo gli studi di Nieto *et al.*, questo processo ha inizio quando si realizzano le reazioni (2.43) e (2.44) e prosegue come di seguito:



Come si può notare, il processo passa attraverso la formazione di due intermedi, ossia la formaldeide e l'acido formico; inoltre, da letteratura si ricavano informazioni su un altro ipotetico intermedio, il formiato di metile, che si può originare da una reazione reversibile tra il metanolo e l'acido formico (Shale-Demessie *et al.*, 2008):



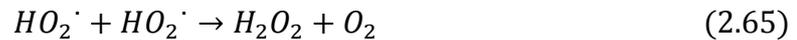
Data la complessità del meccanismo di reazione, non sempre i risultati dei test sperimentali sono di facile interpretazione. Una tecnica per monitorare la formazione dell'acido formico consiste nella misura del pH del sistema reattivo, che dovrebbe diminuire per la presenza dell'acido.

2.4 Ultrasuoni

Una delle tecniche in via di sviluppo nei processi di ossidazione avanzata riguarda la sonochimica, ossia l'applicazione degli ultrasuoni per distruggere o accelerare la distruzione di un contaminante in fase liquida. Attualmente l'impiego degli ultrasuoni ricade in una delle seguenti categorie:

- i. l'uso dei soli ultrasuoni come risorsa di energia pulita;
- ii. l'uso degli ultrasuoni per diminuire il contenuto di composto chimico richiesto per i trattamenti convenzionali;
- iii. l'uso degli ultrasuoni per ottimizzare altre tecniche di ossidazione avanzata.

L'effetto chimico degli ultrasuoni è legato al fenomeno della cavitazione acustica che consiste nella formazione e successivo collasso di microbolle a causa della compressione/rarefazione indotta dalle onde. Le microbolle formate nella fase di rarefazione contengono liquido vaporizzato o gas che era precedentemente dissolto nel liquido. Esse possono essere stabili o oscillanti, spesso non linearmente, fino al raggiungimento di una dimensione critica che determina il violento collasso nella fase di compressione. La dimensione critica dipende dal liquido e dalla frequenza del suono (20-1000 kHz): per esempio, a 20 kHz essa risulta circa di 100-170 μm . La vita di queste microbolle è dell'ordine dei microsecondi, seguita da un improvviso collasso che conduce a condizioni localizzate di temperatura ($> 5000 \text{ K}$) e pressione ($> 1000 \text{ atm}$) estreme, responsabili della generazione di specie molto reattive, quali i radicali idrossili (OH^\cdot), i radicali idrogeno (H^\cdot) e idroperossido (HO_2^\cdot), e il perossido d'idrogeno, come mostrato dalla sequenza di reazioni (Yusuf G.):



In generale, gli studi riguardanti l'applicazione della sonochimica nell'abbattimento degli inquinanti organici, hanno adottato la teoria dell'*hot-spot* per spiegare il meccanismo di degradazione dei composti; questa teoria considera le microbolle come dei microreattori ben definiti, all'interno dei quali avvengono reazioni eterogenee che coinvolgono specie reattive e calore. Le reazioni possono avvenire in tre regioni del microreattore:

1. all'interno della bolla di cavitazione, nota come nucleo gassoso caldo, in cui le specie volatili e idrofobiche sono degradate mediante pirolisi e reazioni che coinvolgono i radicali ossidrilici generati dalla sonolisi dell'acqua;
2. all'interfaccia della bolla fra la fase gas presente nella cavità e la fase liquida nel bulk della soluzione, in cui sono localizzati i radicali e pertanto dominano le reazioni radicaliche;
3. nel bulk della soluzione, in cui avviene l'attività sonochimica secondaria a causa dei radicali sfuggiti all'interfaccia.

Si procede ora a descrivere la dinamica della bolla e gli aspetti meccanici sviluppati da Yusuf G. Quando gli ultrasuoni sono applicati ad un liquido, si crea una pressione acustica, descritta dall'equazione:

$$p_A = P_A \sin 2\pi f t \quad (2.68)$$

dove P_A è l'ampiezza della pressione massima per una data intensità, f è la frequenza dell'onda ultrasonica e t indica il tempo. L'energia trasmessa per unità di tempo e per unità di area di fluido è:

$$I = P_A^2 (2\rho c)^{-1} \quad (2.69)$$

dove ρ è la densità del fluido e c è la velocità del suono nel fluido (1500 m/s in acqua).

L'equazione di Rayleigh, Plesset, Noltingk, Neppiras e Poritsky (RPNNP) è utilizzata per descrivere la cavitazione della bolla:

$$\frac{d\dot{R}}{dt} = \frac{1}{\rho_L} \left[P_{go} \left(\frac{R^{3\alpha}}{R^{3\alpha} + 1} \right) + \frac{P_V}{R} - \frac{2\sigma}{R^2} - \frac{(P_b - P_A \sin \omega t)}{R} \right] - \frac{3\dot{R}^2}{2R} \quad (2.70)$$

con le condizioni iniziali $t = 0$, $R = R_0$ e $\dot{R} = 0$, dove R indica il raggio istantaneo della cavità, \dot{R} è la velocità della parete della bolla, P_b è la pressione atmosferica (P_h), P_{go} è la pressione iniziale del gas dentro la bolla e α è l'indice di saturazione del gas che varia da λ (cioè c_p/c_v) in condizioni adiabatiche a 1 per condizioni isoterme. L'approssimazione della soluzione dell'equazione è utilizzata per predire la temperatura e la pressione massime attese durante il collasso della bolla:

$$T_{max} = T_0 [P_m(\gamma - 1)/P] = T_0 \left[\frac{R_0}{R_{min}} \right]^{(3\gamma-1)} \quad (2.71)$$

$$P_{max} = P \left[\frac{P_m(\gamma - 1)}{P} \right]^{(\gamma/\gamma-1)} \quad (2.72)$$

dove T_0 è la temperatura nel bulk della soluzione, R_{min} è il raggio della bolla prima del collasso, $P = P_v + P_g$ (cioè, se il gas nella cavità, allora P dipenderà da P_g quando la bolla è alla sua massima dimensione) e $P_m = P_h + P_a$ è la pressione di picco nella bolla nel momento di transizione al collasso.

La dimensione massima della bolla di cavitazione è funzione della densità del liquido, della frequenza applicata, della pressione idrodinamica e della pressione acustica, come segue:

$$R_{max} = \frac{4}{3\omega_a} (P_A - P_h) \left[\frac{2}{\rho P_A} \right]^{0.5} \left[1 + \frac{2}{3P_h} (P_A - P_h) \right]^{0.33} \quad (2.73)$$

dove ω_a è la pulsazione acustica. Il raggio massimo è legato al tempo di collasso τ dall'espressione:

$$\tau = 0,915 R_{max} \left[\frac{\rho}{P_m} \right]^{0.5} \left(1 + \frac{P_v}{P_m} \right) < \frac{T}{2} \quad (2.74)$$

dove T indica il periodo ultrasonico.

Le equazioni (2.73) e (2.74) mostrano come per valori elevati di intensità acustica, cioè per P_A elevata, le bolle accrescono la propria dimensione durante la fase di rarefazione così che non c'è abbastanza tempo per il collasso in un unico ciclo di compressione.

La dimensione di risonanza R_r è inversamente legata alla pulsazione ultrasonica:

$$R_r^2 = \frac{3kP_h}{\rho\omega_r^2} \quad (2.75)$$

Quando la pulsazione aumenta, la vita delle bolle si riduce, ma si verificano più fenomeni di cavitazione nell'unità di tempo e il rapporto fra l'area superficiale della bolla e il suo volume aumenta; ciò incrementa l'attività di trasporto attraverso la superficie della bolla.

L'energia che viene accumulata nelle bolle prima del collasso, che corrisponde all'energia richiesta per espandere la popolazione di bolle in soluzione, può essere stimata attraverso l'equazione:

$$E = \frac{4}{3} \pi R_{max}^3 P_m N \quad (2.76)$$

dove N è il numero di bolle in soluzione. Questa equazione indica che il numero di bolle incrementa linearmente con la densità di potenza.

In generale, l'applicazione della sonochimica per l'abbattimento di composti organici in fase acquosa richiede molto tempo per portare a completamento l'ossidazione, motivo per cui l'accoppiamento della sonolisi con altre tecniche può apparire un'alternativa promettente.

2.5 Sono-fotocatalisi

Le ricerche più recenti nel campo dei processi di ossidazione avanzata sono focalizzate sullo sviluppo di tecniche ibride, ossia sulla combinazione di più modalità, alla ricerca di una sinergia di effetti. L'accoppiamento degli ultrasuoni con la fotocatalisi rappresenta un esempio di un avanzamento recente, mirato al miglioramento dei processi fotocatalitici. Il problema più comune, infatti, consiste nella riduzione di efficienza che caratterizza il fotocatalizzatore nelle operazioni in continuo, attribuibile all'adsorbimento del contaminante sulla superficie con la conseguente otturazione dei siti attivi. A ciò si aggiungono le limitazioni nella fase di trasferimento di massa, soprattutto quando il catalizzatore è immobilizzato. Dunque, l'applicazione degli ultrasuoni congiunta alla fotocatalisi non solo partecipa alla formazione di specie radicaliche richieste per la degradazione del contaminante, come visto nel paragrafo 2.4, ma permette anche una pulizia continua della superficie del catalizzatore, impedendo l'accumulo del contaminante e degli intermedi generati nel corso dell'ossidazione. Il sinergismo tra le due tecniche di irradiazione (suono e luce) può quindi essere attribuito a:

- effetti cavitazionali, che causano un aumento localizzato di temperatura e pressione nei siti interessati dall'implosione delle microbolle, incrementando le velocità di reazione;
- pulizia della superficie del catalizzatore, grazie alle onde vibrazionali e alla relativa turbolenza, consentendo ai siti attivi del catalizzatore di essere sempre disponibili alla reazione;
- incremento del trasporto di massa dei reagenti e dei prodotti sulla superficie del catalizzatore e nella soluzione a seguito delle propagazioni delle onde d'urto e delle onde vibrazionali;
- incremento dell'area superficiale disponibile per l'adsorbimento del contaminante mediante frammentazione o deagglomerazione della superficie del catalizzatore;
- generazione di ulteriori specie radicaliche dalla cavitazione delle microbolle e dall'irradiazione con ultrasuoni del catalizzatore, il quale funge da sono-catalizzatore.

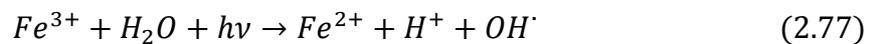
È probabile che la maggior parte di questi effetti si verifichi in simultanea e, sebbene i loro contributi al miglioramento del processo fotocatalitico siano ancora poco conosciuti, l'effetto globale dovrebbe comportare un sostanziale miglioramento della velocità di abbattimento degli inquinanti presenti in soluzione.

Nella fase di progettazione di un reattore sono-fotocatalitico, si devono considerare ulteriori fattori al fine di migliorare le rese del processo:

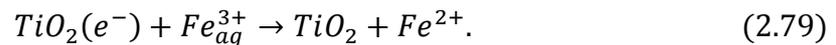
- È preferibile operare simultaneamente rispetto all'alternanza di sequenze di irradiazione ultrasonica seguite dall'ossidazione fotocatalitica. Ciò permette di mantenere la superficie del catalizzatore sempre pulita grazie all'azione continua degli ultrasuoni; inoltre, il numero di radicali generati operando in simultanea è massimo, incrementando così la velocità di abbattimento dell'inquinante.
- Quando si utilizza un supporto per il fotocatalizzatore, questo dev'essere sviluppato in modo che sia stabile e resista alla turbolenza generata dalle onde d'urto sotto l'effetto dell'irradiazione ultrasonica.
- Nella progettazione della parte fotocatalitica, si deve assicurare un'irradiazione uniforme a tutte le particelle del catalizzatore al fine di ottimizzare l'efficienza del processo.
- L'aerazione comporta maggiori benefici in presenza di ultrasuoni perché aumenta la velocità di degradazione degli inquinanti grazie alla presenza dell'ossigeno; in particolare, Wu et al. (2001) hanno dimostrato che l'entità del miglioramento raggiunta impiegando ossigeno puro anziché aria è meno del 5%, pertanto è possibile utilizzare l'aria senza impattare sull'efficienza del processo e, allo stesso tempo, riducendo i costi.
- La velocità di degradazione sono-fotocatalitica incrementa in presenza di perossido d'idrogeno; questo è attribuito al fatto che sia l'irradiazione ultravioletta che quella ultrasonica provocano la dissociazione dell' H_2O_2 in radicali liberi che attaccano l'inquinante. Si deve notare, però, che la concentrazione di perossido d'idrogeno non deve eccedere un certo limite, altrimenti l'eccesso che non partecipa alla dissociazione può reagire con i radicali liberi, limitando la loro disponibilità all'ossidazione del composto organico; inoltre, l'eccesso di H_2O_2 costituisce esso stesso un inquinante nel flusso uscente.
- L'uso combinato del processo sono-fotocatalitico e della reazione di Fenton contribuisce ad un sostanziale miglioramento della degradazione; questo è attribuibile al fatto che nel sistema hanno luogo due ossidazioni in parallelo, una all'interfaccia gas-liquido (cavitazione) e l'altra nel bulk del liquido (Fenton). Questo processo prende il nome di *Sono-Photocatalytic-Fenton* e il suo studio è effettuato più in dettaglio nel paragrafo seguente.

2.6 Processo Sono-Photocatalytic-Fenton

L'accoppiamento del processo sono-fotocatalitico con la reazione di Fenton può esibire un effetto sinergico nella produzione dei radicali OH^\cdot . La ragione di tale sinergia è da attribuire a due fattori principali: dalla ricombinazione dei radicali ossidrili, generati mediante il processo di sono-fotocatalisi, ha origine il perossido d'idrogeno che supporta la reazione di Fenton; inoltre, grazie all'irradiazione di ultrasuoni e raggi UV si rende possibile la riduzione degli ioni ferrici Fe^{3+} e quindi il riciclo degli ioni ferrosi Fe^{2+} , con il conseguente aumento dei radicali OH^\cdot nell'ambiente di reazione, come segue:



In un altro scenario, gli ioni Fe^{3+} possono agire come accettori di elettroni sulla superficie delle particelle di titania eccitate:



L'intrappolamento degli elettroni mediante questa reazione impedisce la ricombinazione delle coppie lacuna-elettrone sulla superficie del catalizzatore, cosicché le lacune generate rimangono disponibili per formare i radicali OH^\cdot con le molecole di acqua adsorbite. Oltre a catturare gli elettroni foto-indotti, gli ioni Fe^{3+} agiscono anche come siti di cattura delle lacune foto-indotte, prolungandone la durata.

Capitolo 3

Nanofibre ed elettrofilatura

In questo capitolo si presenta una panoramica sulle nanofibre e su una particolare tecnologia per la loro produzione. Le fibre nanometriche rientrano nel campo della nanotecnologia, ossia la scienza che lavora con materiali di dimensione minore di 100 nm. Seppur questo valore rappresenti la soglia limite per rientrare nell'ambito, si considerano *nano* anche strutture con dimensione di qualche centinaio di nanometri. Uno dei processi di riferimento per la loro produzione è l'*electrospinning*, sul quale si concentrano gli studi compiuti al fine di assimilare gli aspetti principali della tecnica e ottenere una buona comprensione sulla morfologia e la struttura delle nanofibre, consentendo di stabilire le condizioni ottimali per riprodurre il processo. Si riporta, inoltre, una variante della tecnica di elettrofilatura, ovvero l'*electrospraying*, impiegata per depositare il catalizzatore sopra le fibre nanometriche. Nella parte finale si inseriscono i diversi campi di applicazione in cui le nanofibre prendono parte.

3.1 Generalità sull'*electrospinning*

Esistono diverse tecniche di produzione delle nanofibre (*melt spinning*, *wet spinning*, *dry spinning* e *gel spinning*), ma quella presa in considerazione in questo studio è l'*electrospinning*. Questa consiste nell'applicazione di un campo elettrico ad elevato potenziale grazie al quale si genera un flusso di soluzione che ha origine da un ago tubolare. Il risultato del processo sono delle fibre di diametro nanometrico caratterizzate da un'alta area superficiale specifica e proprietà, quali porosità, resistenza e peso, che si differenziano in base al polimero impiegato. La gamma di polimeri che può essere utilizzata con l'*electrospinning* è molto ampia e comprende sia i polimeri generalmente adoperati nei processi di *spinning* tradizionali (come poliammidi, poliolefine, poliesteri, cc), sia quelli conduttori e fotonici. Inoltre, questa tecnica permette di modificare le proprietà del polimero usato mediante l'aggiunta nella soluzione polimerica di particelle insolubili che rimangono inglobate nelle nanofibre, quando asciutte.

Una volta applicato il campo elettrico ad alto potenziale, sulla superficie della soluzione polimerica si generano delle cariche: queste si mantengono all'estremità dell'ago tubolare

grazie all'azione della tensione superficiale. La repulsione reciproca fra le cariche genera una forza che si contrappone a quella superficiale, pertanto un aumento dell'intensità del campo elettrico determina l'allungamento della superficie emisferica e la produzione del cosiddetto *cono di Taylor*, rappresentato in Figura 3.1.

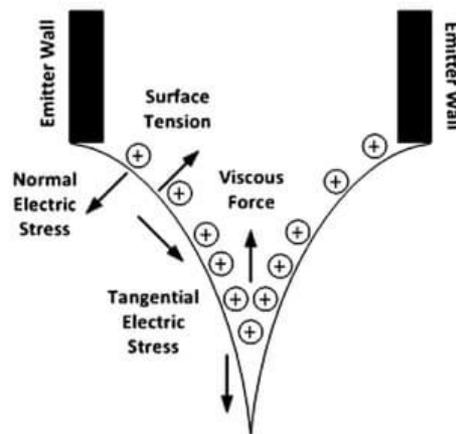


Figura 3.1 Rappresentazione del cono di Taylor e delle forze agenti su di esso

Quando la forza repulsiva sovrasta in modulo la tensione superficiale, dalla punta del cono di Taylor si origina un getto di soluzione la cui traiettoria dipende dal campo elettrico a cui è sottoposta. Nel tragitto che va dall'orifizio dell'ago fino all'apposito collettore, il getto fluido si assottiglia a causa dell'evaporazione del solvente e della repulsione elettrostatica, così che la fibra polimerica si raccoglie casualmente sul collettore metallico.

I fattori che influenzano la buona riuscita del processo sono numerosi:

- le proprietà della soluzione polimerica, quali conduttività, viscosità e tensione superficiale;
- parametri di processo, come distanza ago-collettore, pressione idrostatica nell'ago, potenziale elettrico in punta;
- parametri ambientali, ovvero temperatura e umidità relativa.

Agendo su questi fattori è quindi possibile ottimizzare il processo, ottenendo fibre caratterizzate da un elevato rapporto area superficiale/volume da cui derivano le elevate prestazioni meccaniche e una buona flessibilità nelle funzionalità.

3.2 Descrizione del processo

In questo paragrafo viene descritto il *set-up* per eseguire l'*electrospinning* e si discutono i parametri della soluzione e le condizioni di processo che caratterizzano questa tecnica.

Gli elementi necessari per lo svolgimento del processo sono quattro: una siringa provvista di un ago tubolare, una pompa volumetrica, un generatore di alta tensione e un collettore metallico. All'interno della siringa è presente la soluzione polimerica da elettrofilare; quest'ultima esce attraverso l'orifizio dell'ago, che costituisce il primo elettrodo, ad una portata prestabilita dalla pompa volumetrica che è collegata alla siringa. Il generatore di alta tensione serve per impartire una tensione tale da vincere la tensione superficiale e le forze viscoso della soluzione polimerica, così da generare dalla punta dell'ago un getto fluido direzionato verso il secondo elettrodo, composto dal collettore metallico messo a terra. La messa a terra fa sì che, se nella fibra rimangono delle cariche residue, queste vengano scaricate non appena il filamento entra in contatto con il collettore. In Figura 3.2 si riporta lo schema del *set-up* per la produzione di nanofibre.

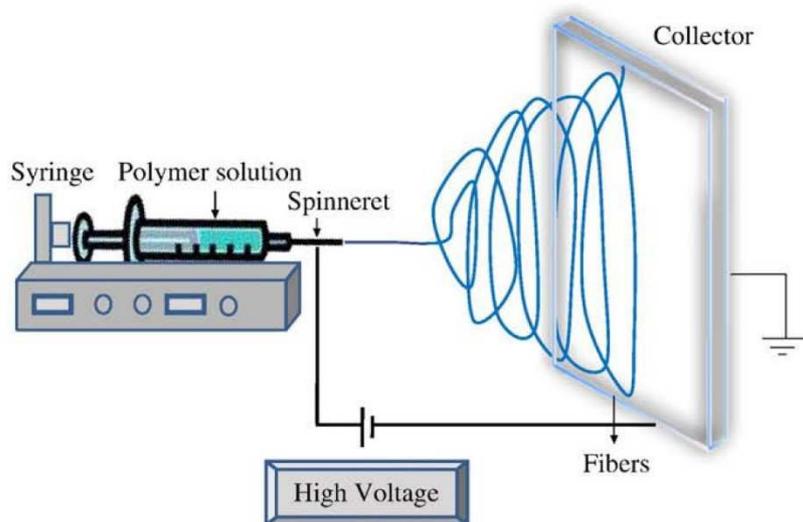


Figura 3.2 Rappresentazione del *set-up* per il processo di *electrospinning*

Lungo il tragitto, il flusso carico elettricamente subisce un'accelerazione e si assottiglia a causa dell'evaporazione del solvente; le fibre, così formate, depositandosi sul collettore si solidificano originando una rete interconnessa. Affinché la fibra si depositi sul collettore completamente secca, è importante scegliere in modo adeguato il solvente in cui solubilizzare il polimero, la temperatura dell'ambiente, la percentuale di umidità relativa e la distanza che intercorre tra l'orifizio dell'ago e il collettore metallico.

Quando la soluzione polimerica è caratterizzata da un peso molecolare basso, il flusso che si genera nel corso del processo è instabile, pertanto prima di depositarsi sul collettore si sfaccia in numerose piccole gocce cariche elettrostaticamente; tale processo si definisce *electrospraying* e viene descritto in modo più dettagliato nel paragrafo §3.4. Viceversa, quando il peso molecolare della soluzione è elevato, il getto è reso stabile dalle forze viscoelastiche e dunque si ha la formazione di un filamento di diametro nanometrico. In Figura 3.3 (a) si può seguire l'andamento del getto fluido nel tragitto dall'ago al collettore metallico: ad un certo punto esso inizia ad oscillare e si trascina in questo movimento fino alla deposizione sul collettore. La ragione di questo comportamento si attribuisce all'alta instabilità di carica che caratterizza il filamento, dovuta all'elevata densità di carica sulla superficie del flusso. Questi movimenti sono talmente rapidi che, osservando ad occhio nudo il processo, si ha l'impressione che si generino molteplici nanofibre dalla singola goccia uscente dall'orifizio dell'ago, come in Figura 3.3 (b).

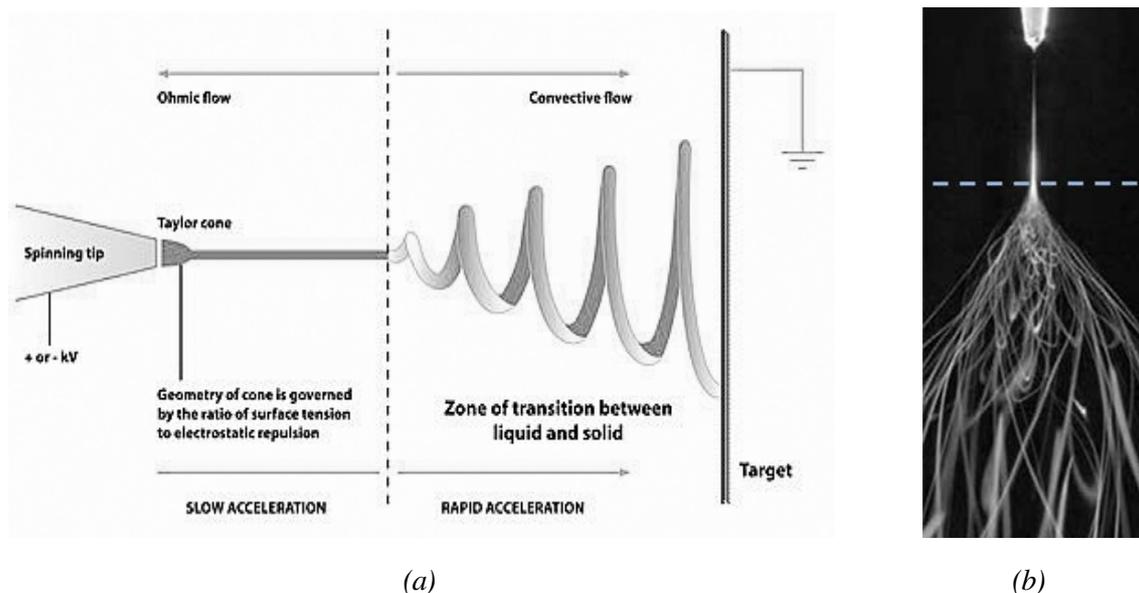


Figura 3.3 Confronto tra (a) il reale andamento del getto e (b) l'illusione prodotta dal processo di *electrospinning*

In generale il processo di *electrospinning* viene condotto a temperatura e pressione ambiente; tuttavia la soluzione da elettrofilare potrebbe essere tossica a causa del solvente o del polimero impiegati e per tale ragione si rende necessario svolgere il processo in ambienti provvisti di un sistema di aspirazione.

3.2.1 Condizioni di processo

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

- Differenza di potenziale (DDP)

La differenza di potenziale indotta dal generatore provoca il movimento delle cariche presenti sulla superficie del flusso, inducendo una determinata forza elettrostatica. Quando il voltaggio supera una soglia critica, la forza elettrostatica indotta è tale da sovrastare la tensione superficiale della soluzione e di conseguenza si forma il cosiddetto *cono di Taylor*. A causa della repulsione elettrostatica e del campo elettrico presente, il getto che si forma viene stirato e si assottiglia; dunque, è evidente che il voltaggio ha un'influenza diretta sul diametro caratteristico della fibra che si viene a formare. In particolare, valori elevati di voltaggio generano un campo elettrico più intenso e di conseguenza si induce uno stiramento maggiore sul filamento, ottenendo fibre più sottili. D'altra parte, si deve anche considerare che, quando la differenza di potenziale è molto alta, il getto è soggetto ad un'accelerazione maggiore tale da ridurre notevolmente il tempo di percorrenza del tragitto ago-collettore; dunque, diminuisce il tempo per l'allungamento delle fibre che saranno caratterizzate da diametri maggiori e ingrossamenti per la mancata evaporazione del solvente.

- Portata

La portata fa riferimento alla quantità di soluzione sottoposta al processo di *electrospinning* per unità di tempo. Aumentare la portata significa aumentare il quantitativo di soluzione disponibile per unità di tempo e di conseguenza anche il diametro delle fibre. Ciò non accade quando il valore di portata impostato equivale a quello con cui la soluzione fuoriesce dall'orifizio dell'ago a causa della differenza di potenziale; in questo caso, un aumento della portata determina l'aumento delle cariche presenti sulla superficie del flusso e quindi un maggior stiramento, pertanto le fibre risultanti hanno diametro inferiore. La portata e il voltaggio sono grandezze strettamente correlate, infatti in base al valore di d.d.p è necessario modificare quello della portata al fine di mantenere il *cono di Taylor* stabile. Quando si lavora con portate elevate, il volume di soluzione da depositare è maggiore, pertanto il tempo richiesto per avere la completa evaporazione del solvente è maggiore. Se il tempo a disposizione non risulta sufficiente, quando le fibre si depositano sul collettore possono essere sciolte dal solvente residuo con cui entrano in contatto.

- Tipologia di collettore

Il collettore è costituito da materiale metallico ed è messo a terra per evitare che le cariche presenti sulla fibra si accumulino su di esso, determinando un calo della differenza di potenziale e quindi un'influenza negativa sulla deposizione di ulteriori fibre. Tuttavia, è possibile che si verifichi un accumulo di cariche sulla superficie del collettore dovuta alla deposizione di un ingente quantitativo di materiale; di conseguenza possono generarsi delle forze repulsive che contrastano la deposizione delle fibre.

I collettori possono essere statici o dinamici; nel secondo caso, considerando un cilindro rotante come collettore, le fibre ottenute risultano maggiormente allineate, mentre impiegando una piastra rotante si riscontra una deposizione più uniforme.

- Diametro dell'ago

Il diametro dell'ago influenza la dimensione delle fibre ottenute; in particolare, quando si impiega un ago caratterizzato da un diametro interno relativamente piccolo, le fibre che si generano hanno sezione ridotta. Ciò è dovuto all'aumento della tensione superficiale della porzione di soluzione che si trova all'estremità dell'ago, che si accentua maggiormente al diminuire delle dimensioni dell'ago; pertanto, a parità di voltaggio, la forza di Coulomb necessaria per rompere la goccia è maggiore, per cui l'accelerazione che subisce il getto diminuisce e il tempo a disposizione della fibra per assottigliarsi aumenta.

La dimensione dell'ago va scelta anche in base alla soluzione polimerica da processare: quando questa risulta molto viscosa, aghi di diametro ridotto non ne permettono la fuoriuscita.

- Distanza ago-collettore

L'ago e il collettore costituiscono i due elettrodi del sistema, pertanto variando la distanza che intercorre fra essi si induce una variazione nel campo elettrico e sul tempo a disposizione della fibra per depositarsi. In generale, l'avvicinamento dei due elettrodi determina un aumento del campo elettrico e l'accelerazione del flusso; dunque, il tempo che la fibra ha a disposizione per percorrere il tragitto ago-collettore diminuisce e non si verifica la completa evaporazione del solvente. La conseguenza principale è la comparsa di difetti sulla membrana e la fusione delle fibre a causa del contatto fra queste e il solvente sulla superficie del collettore. Viceversa, allontanando i due elettrodi, la fibra ha a disposizione più tempo per assottigliarsi e quindi i filamenti che si generano hanno diametro inferiore. Tuttavia, quando

si supera un valore critico di distanza, il campo elettrico risulta insufficiente e non si verifica alcuna deposizione delle fibre sul collettore.

- Caratteristiche ambientali

L'ambiente circostante può determinare variazioni sulla struttura morfologica delle fibre. A tal riguardo, i principali parametri da tenere in considerazione sono la temperatura, la pressione e l'umidità relativa. L'innalzamento della temperatura, oltre a favorire l'evaporazione del solvente nel tragitto ago-collettore, riduce la viscosità della soluzione, rendendo il polimero maggiormente solubile in essa. Il diametro delle fibre risulta minore in quanto lo *stretching* esercitato dalle forze coulombiane è maggiore.

Per quanto riguarda la pressione, operare sotto il valore atmosferico non favorisce i processi di *electrospinning* poiché si generano instabilità sul flusso e variazione della portata impostata sulla pompa volumetrica. Inoltre, un abbassamento eccessivo della pressione può provocare l'ebollizione della soluzione polimerica situata sulla punta dell'ago e la dissipazione delle cariche elettriche, fermando il processo.

In base al grado di umidità presente nell'ambiente, lungo le fibre possono crearsi dei pori. Quando il solvente evapora, il getto si raffredda e il vapore acqueo presente nell'aria può condensare sulla sua superficie; una volta che anche quest'ultimo è evaporato si creano i pori. La velocità di evaporazione del solvente è a sua volta influenzata dall'umidità relativa: infatti, quando questa è ridotta, l'evaporazione ha luogo più velocemente. Si deve, però, considerare che se la velocità è maggiore di quella impiegata dalla soluzione per fuoriuscire dall'ago, il processo si interrompe a causa dell'otturazione dell'ago.

3.2.2 Parametri della soluzione

In questo paragrafo sono analizzati i parametri della soluzione e la loro influenza sulla morfologia delle fibre nel processo di *electrospinning*.

- Peso molecolare e viscosità

Esiste una correlazione diretta fra la viscosità della soluzione polimerica e il peso molecolare del polimero da dissolvere: infatti, maggiore è il peso molecolare, più viscosa risulta la soluzione. Per la realizzazione delle nanofibre è necessario che la soluzione polimerica sia molto viscosa così da evitare che il flusso si disgreghi in numerose gocce, dando luogo ad uno *spraying*. Le catene polimeriche sono caratterizzate dalla presenza di *entanglements*,

ossia dei legami grazie ai quali si determina la coesione del getto. Il numero dei legami è direttamente proporzionale alla lunghezza delle catene polimeriche, funzione a sua volta del peso molecolare del polimero.

- Tensione superficiale

Il processo di *electrospinning* ha inizio quando la forza indotta dal campo elettrico sovrasta in modulo la tensione superficiale. È risaputo che per effetto della tensione superficiale le molecole tendono ad agglomerarsi formando aggregati di area superficiale minima. Se la soluzione ha viscosità ridotta, le molecole di solvente sono libere perché l'interazione con le catene polimeriche è scarsa; viceversa accade quando la soluzione è molto viscosa e quindi le interazioni fra il polimero e il solvente sono forti. Durante l'elettrofilatura il getto viene stirato e le molecole di solvente si allineano con le catene polimeriche; in questo modo, la tendenza delle molecole di solvente a formare aggregati diminuisce. Le soluzioni polimeriche con bassa tensione superficiale tendono a formare nanofibre lisce; per favorire ciò, è necessario introdurre tensioattivi in soluzione oppure impiegare solventi con bassa tensione superficiale.

- Conducibilità elettrica della soluzione

La conducibilità della soluzione è strettamente connessa al numero di cariche presenti. Rappresenta un importante parametro da tenere in considerazione in quanto influenza in modo significativo il processo di *electrospinning*: infatti, si deve ricordare che il processo avviene grazie alla repulsione delle cariche presenti sulla superficie della soluzione polimerica, pertanto maggiore è il valore di conducibilità, più elevato è il numero delle cariche presenti nel getto. Quando quest'ultimo è caratterizzato da densità di carica elevata, il fenomeno di *stretching* risulta più intenso e le fibre che si ottengono hanno diametro ridotto. Se la conducibilità della soluzione polimerica non è sufficiente, è possibile introdurre una determinata quantità di sale, scelto in base alla mobilità dei suoi ioni; è noto, infatti, che una mobilità elevata consente agli ioni più libertà nei movimenti e pertanto lo stiro del getto aumenta. D'altra parte, si deve tenere presente che esiste una soglia critica di conducibilità che, se superata, provoca l'instabilità del getto a causa del numero eccessivo di cariche presenti. Dunque, per ottenere fibre sottili e lisce, si definisce un range operativo di conducibilità che dipende dal sistema polimero-solvente impiegato.

- Natura del solvente

Il solvente scelto per la soluzione polimerica deve essere in grado di creare delle interazioni con il polimero tali da riuscire a solubilizzarlo. Un altro fattore che incide sulla scelta del solvente riguarda il valore della costante dielettrica che lo caratterizza; all'aumentare dei valori di questa proprietà, la zona di instabilità del getto si amplifica, determinando un incremento dell'area di deposizione. In questo modo si riesce ad ottenere fibre sottili e lisce.

3.3 Meccanismo di formazione della nanofibre

Il processo di *electrospinning* determina la trasformazione della soluzione polimerica in fibre solide di dimensione nanometrica. Per capire il meccanismo alla base del processo si devono valutare le forze in campo: come già detto, l'avvio del processo ha luogo solo quando la forza indotta dal campo elettrico vince la tensione superficiale della soluzione, generando un getto uscente dall'orifizio dell'ago e diretto al collettore metallico.

Secondo Reneker e Fong (2001), si possono individuare quattro stadi caratteristici:

1. Formazione del getto;
2. Elongazione del segmento;
3. Zona di instabilità;
4. Evaporazione del solvente e solidificazione del filamento.

Si procede a descrivere ciascun stadio singolarmente, evidenziandone gli aspetti principali.

1. *Formazione del getto*

La fase preliminare all'avvio del processo di *electrospinning* consiste nell'impostazione della portata desiderata sulla pompa volumetrica; in questo modo si permette la fuoriuscita della soluzione polimerica dall'orifizio dell'ago e la formazione di piccole gocce all'estremità di esso che cadono per effetto della gravità (Figura 3.4 (A)). In questo momento le uniche forze agenti sulla goccia sono la gravità e la tensione superficiale.

Quando viene applicata una differenza di potenziale fra i due elettrodi, alla tensione superficiale si oppongono sia la gravità che la forza elettrica, determinando la diminuzione del diametro della goccia che si mantiene in equilibrio sulla punta dell'ago senza cadere. Aumentando ulteriormente il voltaggio, il diametro della goccia continua a diminuire fino a diventare instabile. Si verifica, così, una separazione di cariche all'interno della goccia: poiché l'ago rappresenta l'elettrodo positivo, esso attrae cariche negative che si dispongono nella parte interna della goccia, mentre sulla superficie si accumulano le cariche positive

(Figura 3.4 (B)). La goccia si mantiene stabile fino a quando la tensione superficiale, che agisce verso l'interno e tende a tenere unite le cariche, sovrasta la forza repulsiva dovuta dall'accumulo delle cariche sulla superficie, la quale agisce nel verso opposto alla prima, inducendo il movimento delle cariche lungo le linee del campo elettrico. La condizione di Rayleigh impone un valore critico di carica, al di là del quale la goccia inizia ad assumere una forma conica, originando il cosiddetto *cono di Taylor*. L'angolo che il cono forma con la verticale risulta di $49,3^\circ$ e si mantiene stabile grazie all'equilibrio fra la tensione superficiale della soluzione e la forza elettrostatica (Figura 3.4 (C)).

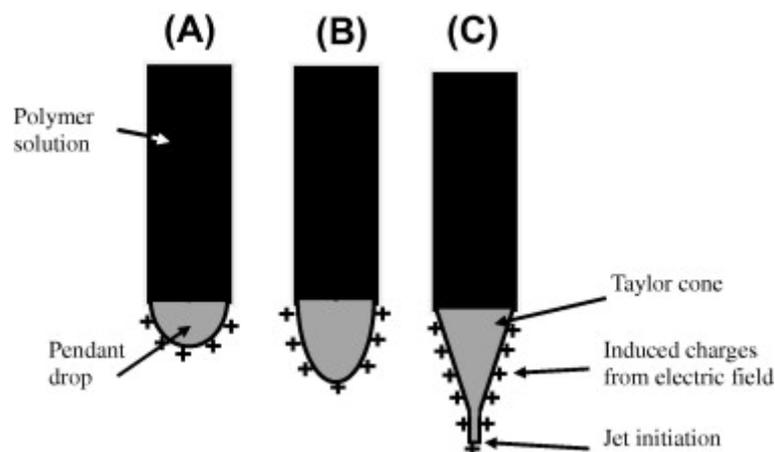


Figura 3.4 Fasi di formazione dell'angolo di Taylor

Quando la forza repulsiva vince la tensione superficiale, dalla punta del cono di Taylor si origina un getto di soluzione diretto al collettore metallico.

Dall'analisi effettuata si evince che quando la soluzione polimerica è caratterizzata da valori di tensione superficiale elevati, è necessario applicare un voltaggio maggiore affinché il processo possa avviarsi. Analogamente nel caso di soluzioni con elevata viscosità o bassa conducibilità.

2. *Elongazione del segmento*

Una volta superato il valore critico di voltaggio, si origina un getto direzionato secondo le linee di campo elettrico e diretto al secondo elettrodo. Secondo Buer *et al.* (2001), la velocità del getto aumenta con la distanza dal cono di Taylor, pertanto il diametro del filamento diminuisce sia per lo stiramento a cui è sottoposto sia per l'evaporazione del solvente. In questo stadio il getto risulta stabile grazie agli *entanglements* fra le catene polimeriche.

3. Zona di instabilità

Superato il tratto di stabilità, il getto inizia ad oscillare ed assume un andamento ondulatorio. Tale comportamento determina un aumento dell'area superficiale che causa la diminuzione della densità superficiale di carica. Per quanto riguarda l'andamento del getto all'interno del campo elettrico, sono stati eseguiti diversi studi dai quali è emerso che i movimenti del filamento si verificano all'interno di uno spazio di forma conica, all'interno del quale si distribuiscono simmetricamente rispetto all'asse lineare su cui si trova il getto. In Figura 3.5 si riporta una rappresentazione della zona di instabilità.

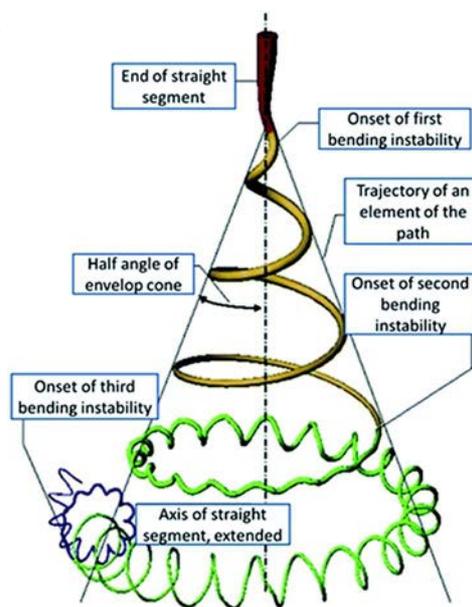


Figura 3.5 Dettaglio della zona di instabilità

È nel corso di questa fase che si determina la riduzione maggiore del diametro del filamento, imputabile soprattutto all'evaporazione del solvente. Tuttavia, la dimensione della fibra è il risultato di numerose forze in gioco nel processo:

- forza di gravità;
- forza viscoelastica, che ostacola la disgregazione del getto;
- tensione superficiale, che si oppone allo stiro del getto;
- forza elettrostatica, che stira il getto direzionandolo verso il collettore metallico;
- attrito fra l'ambiente circostante e il getto;
- forza di Coulomb, responsabile dell'instabilità.

A causa dell'esistenza di molteplici forze, è complicato descrivere precisamente ciò che accade nella zona di instabilità.

4. *Evaporazione del solvente e solidificazione del filamento*

L'evaporazione del solvente si verifica lungo il tragitto dall'ago al collettore metallico, pertanto su quest'ultimo si depositano le fibre asciutte, prive del residuo di solvente. Quando le condizioni di processo non sono ottimali, è possibile che l'evaporazione non sia completa, così il solvente che si deposita sul collettore può sciogliere le fibre. Per evitare che ciò accada, si devono valutare diversi fattori tra cui la distanza ago-collettore e la tensione di vapore del solvente, in quanto influenzano in modo significativo la velocità di evaporazione e quindi il diametro delle fibre.

3.4 Generalità sull'*electrospraying*

Il processo di *electrospraying* si serve di un'elevata differenza di potenziale per originare un getto elettricamente carico costituito da piccole gocce che si muovono nella direzione del campo elettrico. Ciò che differenzia questa tecnica dall'*electrospinning* riguarda la sorte del getto: nell'*electrospinning*, esso viene stirato fino all'ottenimento di fibre sottili che si posano sul collettore, mentre nell'altro caso il getto si sfascia in molteplici particelle di dimensione dell'ordine dei nanometri. La fase iniziale è comune ad entrambi i processi: una volta applicata una differenza di potenziale fra i due elettrodi, la goccia di soluzione presente all'estremità dell'ago è soggetta ad una contrapposizione di forze e solo quando la forza indotta dal campo elettrico vince la tensione superficiale si ha la formazione del getto. Nel caso in cui la soluzione sottoposta al processo sia caratterizzata da un peso molecolare basso, il getto si trasforma in uno *spray* di gocce. Successivamente a causa dell'evaporazione del solvente e dell'azione di forze di repulsione coulombiane, il diametro della goccia si riduce e si frammenta in numerose particelle, come riportato in Figura 3.6.

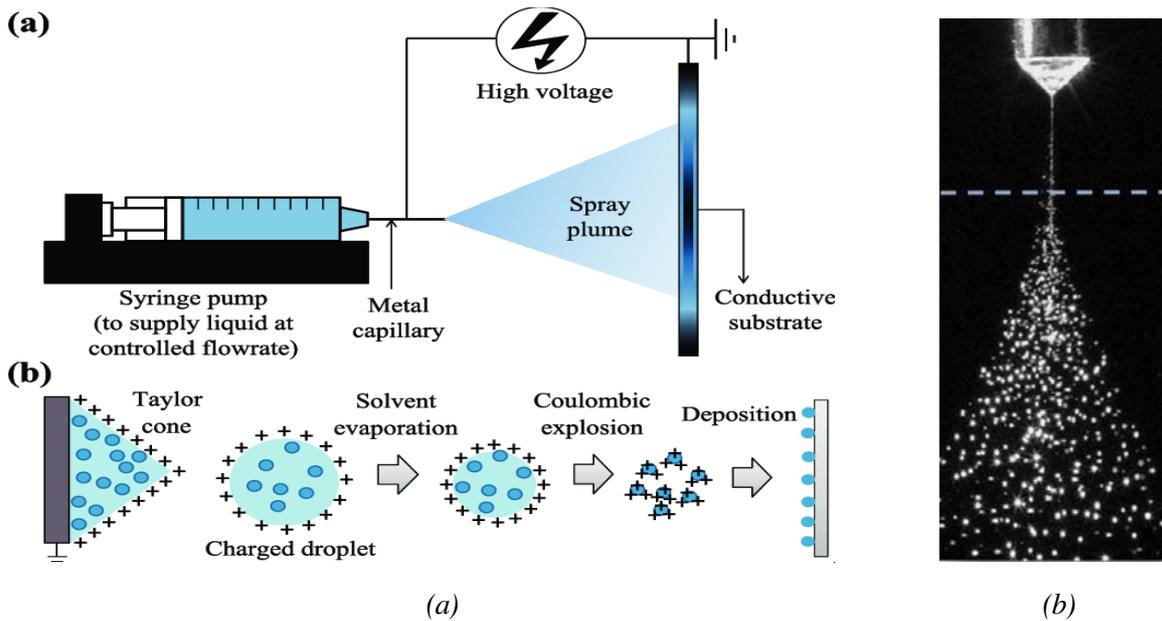


Figura 3.6 Rappresentazione del processo di *electrospraying*. (a) Schema del processo, (b) Immagine dello spray

Il *set-up* del processo è analogo al caso dell'*electrospinning* e si compone di:

- una siringa all'interno della quale è posta la soluzione;
- un ago tubolare che funge da primo elettrodo;
- una pompa volumetrica per impostare la portata desiderata;
- un generatore di alta tensione;
- un collettore metallico che funge da secondo elettrodo.

Le condizioni di processo per effettuare l'*electrospraying* sono le stesse viste nel paragrafo §3.2.1 per la tecnica di *electrospinning*; invece, i parametri che caratterizzano la soluzione sono diversi poiché gli obiettivi delle due tecniche sono differenti. In questo caso lo scopo del processo è di generare la frammentazione delle particelle, quindi le proprietà possedute dalla soluzione devono essere tali da favorire ciò.

3.5 Applicazioni

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

Per ciascuna tipologia si procede a fornire una breve descrizione.

- *Difesa e sicurezza*

In questo ambito, le nanofibre sono utilizzate nell'abbigliamento protettivo per composti chimici e biologici; in particolare, per contrastare gli attacchi terroristici che fanno uso di composti tossici, si sono sviluppate membrane nanostrutturate per fermare e abbattere le sostanze pericolose per l'uomo (ad esempio le maschere munite di filtri per il gas nervino). Le nanofibre sono impiegate anche nella progettazione di sensori per trasformare degli input fisici/chimici in segnali elettrici.

- *Bioingegneria*

Nel campo della bioingegneria, le fibre nanometriche possono essere impiegate per diversi scopi, tra cui la ricostruzione dei tessuti; infatti, quando sono immerse nella coltura cellulare permettono la proliferazione e la crescita delle cellule. Queste successivamente sono messe su supporti nanostrutturati (o *scaffolds*) e impiantate nell'organismo umano al fine di riparare o ricostruire i tessuti lesionati. Alcuni studi dimostrano che si può utilizzare il processo di *electrospinning* per la realizzazione degli *scaffolds* al fine di ricostruire determinati tessuti, quali vascolari, ossei, cartilaginei e nervosi. Un altro modo di sfruttare le nanofibre è per la medicazione delle ferite, rispettando i requisiti di elevata porosità e proprietà barriera allo scopo di far permeare i gas ed evitare infezioni. Un altro campo di applicazione riguarda l'impiego delle fibre per il trasporto e rilascio di farmaci nel corpo; affinché ciò sia possibile, si deve introdurre il principio attivo nella soluzione polimerica che viene poi sottoposta ad *electrospinning*.

- *Ingegneria ambientale e biotecnologie*

Nel campo dell'ingegneria ambientale, l'applicazione delle nanofibre serve per sviluppare membrane volte alla filtrazione di aria e acqua inquinata oltre che alla neutralizzazione dei batteri. Per il primo aspetto, si richiedono delle membrane che siano altamente permeabili ai gas e che siano caratterizzate da basse perdite di carico. Per quanto riguarda il secondo caso, sono state sviluppate membrane in grado di trattare le acque industriali di scarico e corsi d'acqua inquinati da composti chimici tossici; a tal riguardo, è necessario depositare dei catalizzatori sulla superficie della membrana in modo tale da accelerare il processo di abbattimento delle sostanze incontrate. Per le membrane antibatteriche, si deve cospargere le fibre di sostanze atte a neutralizzare i batteri.

- *Elettronica ed energia*

Riguardo l'energia pulita e le risorse rinnovabili, alcuni studi si sono concentrati sullo sviluppo di batterie composte da membrane polimeriche nanostrutturate. Il vantaggio nell'utilizzare membrane di nanofibre in questo campo risiede nella loro porosità ed elevata area specifica, il che implica minore ingombro.

Capitolo 4

Materiali e metodi

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

4.1 Materiali

Tra i materiali riportati ci sono quelli utilizzati nella fase di preparazione delle membrane nanostrutturate, necessari nei processi di *electrospinning* ed *electrospraying*. Inoltre, si includono i composti chimici adoperati per generare la soluzione di formaldeide e gli occorrenti per il processo di derivatizzazione, indispensabile per poter iniettare nel gascromatografo i campioni estratti dalla soluzione.

4.1.1 Materiali impiegati nelle membrane nanostrutturate

Nella realizzazione delle membrane sono coinvolti due processi: con il processo di *electrospinning* si realizza uno strato polimerico che funge da supporto al catalizzatore che verrà depositato in seguito. I materiali coinvolti in questa fase sono il polimero e un opportuno solvente per dissolvere il polimero. Il polimero utilizzato è il poliacrilonitrile (PAN): esso viene depositato sottoforma di nanofibre e ha anche la funzionalità di collante, permettendo una buona superficie di contatto tra il catalizzatore e il composto inquinante. Questo materiale è caratterizzato da maneggevolezza, ottime proprietà meccaniche e una buona resistenza alle radiazioni ultraviolette, pertanto risulta idoneo all'impiego nei test di sono-fotocatalisi. Si riporta in Figura 4.1 la formula di struttura del PAN.

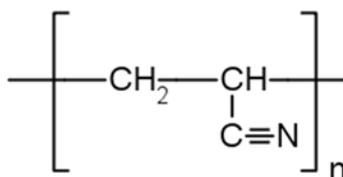


Figura 4.1 Formula di struttura del PAN

Per riuscire a depositare il PAN sul collettore metallico, si deve solubilizzare il polimero in un solvente opportuno; a tal proposito si utilizza l’N,N-dimetilformammide (DMF) le cui caratteristiche sono riportate in Tabella 4.1. Questa sostanza consente al polimero di rimanere a lungo in sospensione nella soluzione e permette di produrre fibre di diametro ridotto. Le proprietà della DMF sono tali da rendere le condizioni di viscosità, tensione superficiale e conducibilità elettrica ottimali per il processo di elettrofilatura.

Tabella 4.1 Proprietà della DMF a 20 °C

Peso molecolare [g/mol]	73,09
Temperatura di ebollizione [°C]	153
Viscosità [cP]	0,92
Tensione superficiale [mN/m]	37,1
Costante dielettrica [-]	36,7
Tensione di vapore [kPa]	0,38

L’altro processo coinvolto nella realizzazione delle membrane è l’*electrospraying* che consiste nella deposizione del catalizzatore sopra il supporto polimerico. I catalizzatori impiegati sono il biossido di titanio (TiO₂) e il solfato ferroso (FeSO₄), il primo dei quali è commercialmente disponibile in due strutture differenti, le cui caratteristiche sono riportate nella Tabella 4.2.

Tabella 4.2 Proprietà delle diverse tipologie di biossido di titanio

Tipologia	Area superficiale specifica [m ² /g]	Diametro medio [nm]	Morfologia
P25	50 ± 15	21	cristallina
P90	90 ± 20	14	cristallina

I due tipi di biossido di titanio cristallino sono prodotti da Evonik-Degussa e sono commercialmente noti come AEROXIDE® TiO₂ P90 e P25. Entrambi sono composti da rutilio e anatasio, quest’ultimo presente in netta prevalenza e proprio per tale ragione i due materiali sono cristallini e presentano attività fotocatalitica.

Dal precedente lavoro di tesi (Campea, 2018) risulta che la titania P90 è la più efficiente dal punto di vista dell’abbattimento fotocatalitico della formaldeide; i motivi di tale affermazione risiedono nella maggior percentuale di fase anatasio presente che la rende più cristallina

rispetto alle altre tipologie di titania. Inoltre, il diametro medio delle particelle è inferiore rispetto a quello della titania P25, quindi è caratterizzata da un'area superficiale maggiore.

L'altro catalizzatore è il solfato ferroso, prodotto da Sigma-Aldrich. Si presenta come un solido in polvere di colore blu-verde di peso molecolare pari a 151.908 g/mol.

Nel processo di *electrospraying* per disperdere i due catalizzatori si ricorre all'etanolo come solvente, riportandone le proprietà più interessanti ai fini di questo studio in Tabella 4.3.

Tabella 4.3 Proprietà dell'etanolo a 20 °C

Peso molecolare [g/mol]	47,07
Temperatura di ebollizione [°C]	78,4
Viscosità [cP]	0,1074

Da un confronto fra le proprietà della DMF e quelle dell'etanolo è evidente che per ottenere delle fibre con il processo di *electrospinning* sono necessari valori di viscosità e peso molecolare del solvente elevati, mentre le medesime proprietà devono avere valori bassi nel processo di *electrospraying*.

Infine, per garantire una dispersione ottimale dei catalizzatori nella soluzione di etanolo, è impiegato un agente disperdente in quantità pari all'1% in peso di etanolo. Si tratta del Dynasylan® 4144, prodotto da Evonik-Degussa. È un silano che, nello specifico, viene definito 3-metacrilossipropiltrimetossisilano (C₁₀H₂₀O₅Si); presenta una densità di 1,04 g/L e una viscosità di 2 mPa a 20 °C.

4.1.2 Sostanze impiegate nei processi di ossidazione avanzata

Si riportano dapprima i composti chimici utilizzati nella preparazione della soluzione di formaldeide: a partire da una soluzione di formalina al 36% w/w in acqua, commercializzata da VWR Chemicals, si genera la soluzione a concentrazione desiderata di formaldeide diluendo con acqua distillata milliQ. Ai fini del processo Fenton, il pH della soluzione viene portato nel range [3-4] mediante l'aggiunta di alcune gocce di acido solforico H₂SO₄ prodotto da Sigma-Aldrich al 95% w/w con un peso molecolare di 98,08 g/mol.

La procedura di derivatizzazione (secondo metodo EPA 556) prevede diverse fasi al termine delle quali è possibile iniettare nel gascromatografo l'estratto finale. Si inizia preparando una soluzione acquosa dell'ammina pentafluorobenzilidrossilammina idroclorurata (PFBHA-HCl), prodotta da Alfa Aesar e avente peso molecolare pari a 249,57 g/mol. Questo composto

reagisce con la formaldeide formando la corrispondente ossima. In Figura 4.2 si riporta la formula di struttura dell'ammina.

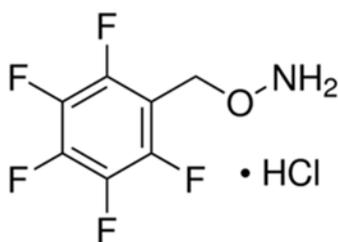


Figura 4.2 Formula di struttura di PFBHA-HCl

Per portare il pH dei campioni a 4 si usa l'acido fosforico H_3PO_4 all'85% w/w con un peso molecolare di 95 g/mol, venduto da Sigma-Aldrich.

L'ossima generata dal processo si trova in soluzione acquosa, pertanto per la sua estrazione si utilizza una soluzione di esano in cui è solubilizzato lo standard interno, impiegato come riferimento nelle successive analisi al GC-MS. L'esano ha un peso molecolare di 86,18 g/mol e una temperatura di ebollizione di 69 °C ed è fornito da Sigma-Aldrich. Lo standard interno (SI) è l'1,2 dibromopropano, prodotto da Sigma-Aldrich al 95% w/w; si riportano le principali proprietà in Tabella 4.4.

Tabella 4.4 Proprietà dell'1,2 dibromopropano a 20 °C

Peso molecolare [g/mol]	201,89
Temperatura di ebollizione [°C]	141
Viscosità [cP]	1,623
Densità [g/mL]	1,937

4.2 Strumenti

Gli strumenti descritti in questo paragrafo sono quelli utilizzati per la preparazione e la caratterizzazione delle membrane, per svolgere i test di ossidazione avanzata e valutare il residuo di formaldeide risultante.

4.2.1 Sonicator

Il sonicator è uno strumento che sfrutta le onde ultrasoniche, ossia onde sonore con una frequenza maggiore di 20 kHz. I campi di utilizzo di questo dispositivo sono svariati, dalla pulizia di oggetti alla preparazione di campioni per NMR (*Nuclear Magnetic Resonance*). In questo lavoro di tesi è utilizzato per due scopi: disperdere in modo ottimale le particelle di catalizzatore in soluzione con l'etanolo ed effettuare i test di *Sono-Photocatalytic-Fenton*.

I processi di sonicazione possono essere eseguiti con l'utilizzo di un bagno ad ultrasuoni o di un sonicator a sonda, illustrati in Figura 4.4.



Figura 4.4 Immagini delle due tipologie di sonicator. (a) Sonicator a sonda;
(b) Bagno a ultrasuoni

Il bagno ad ultrasuoni è definito Bransonic[®] ultrasonic cleaner; è caratterizzato da una potenza di 70 W e dalla frequenza di output di 42 kHz. È adatto per la pulizia di vari oggetti, mentre non risulta idoneo per la dispersione di soluti in soluzione a causa della bassa potenza e della

disomogenea distribuzione degli ultrasuoni. Il sonificatore a sonda, invece, è definito VC505[®] ed è fornito dalla Sonics Vibra-Cell; ha una potenza di 500 W ed è caratterizzato da una sonda di lunghezza 25,4 cm e diametro 1,3 cm. Rispetto al bagno ad ultrasuoni, è più versatile e viene utilizzato quando si necessita di densità di energia ultrasonica elevata. Si compone di tre elementi: il generatore di corrente, il *converter* e la sonda, detta *probe*. Il generatore amplifica i 50 Hz di corrente alternata di rete in 20 kHz; il *converter* fornisce questa corrente ad un cristallo piezoelettrico, trasformando l'energia elettrica in energia meccanica; la sonda amplifica le vibrazioni meccaniche e le trasmette alla soluzione nella forma di onde sonore. Quando si introducono gli ultrasuoni in un mezzo liquido, le onde sonore sono trasmesse al fluido creando cicli alternati di alta pressione (compressione) e bassa pressione (rarefazione); nella fase di rarefazione si creano piccole bolle di vuoto che, una volta raggiunto il volume al quale non riescono più ad assorbire energia, collassano violentemente nella fase di compressione. Questo fenomeno prende il nome di cavitazione ed ha una durata di pochi microsecondi. L'implosione della bolla determina localmente temperature di 5000 K e pressioni maggiori di 1000 atm, generando getti di liquido fino a 280 m/s di velocità.

4.2.2 Apparecchiatura per *electrospinning* ed *electrospraying*

Come già detto, la prassi per la realizzazione delle membrane prevede due fasi, quella di *electrospinning* per la generazione di un supporto polimerico e l'*electrospraying* per la deposizione del catalizzatore al di sopra del supporto. Il *set-up* in cui si svolge il processo è illustrato in Figura 4.5.

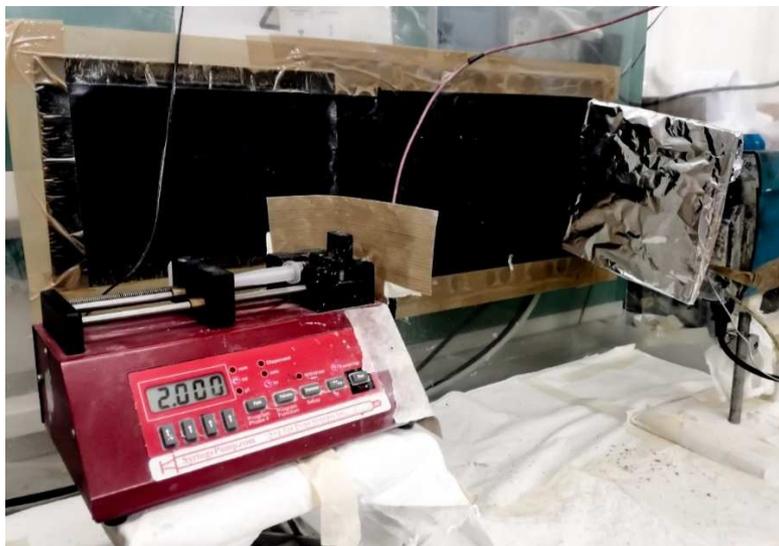


Figura 4.5 Apparecchiatura per i processi di *electrospinning* ed *electrospraying*

Il *set-up* è costituito da:

- un box formato da pannelli in policarbonato per isolare il sistema, mantenendo condizioni di temperatura e umidità adeguate;
- un termo igrometro HD 2301 della Delta Ohm per monitorare temperatura e umidità all'interno del box;
- un tubo dal cui si insuffla aria in pressione per deumidificare l'ambiente quando necessario;
- un generatore di alta tensione;
- una pompa volumetrica;
- una siringa in plastica all'interno della quale vi è la soluzione sottoposta a *electrospinning/electrospraying*;
- un ago di dimensione variabile che funge da primo elettrodo;
- un collettore metallico rotante di forma quadrata avvolto da un foglio di alluminio su cui si depongono le fibre polimeriche o il catalizzatore a seconda dei casi. Questo funge da secondo elettrodo ed è provvisto di messa a terra.

4.2.3 Microscopio elettronico a scansione (SEM)

Il microscopio elettronico a scansione (SEM) è uno strumento utile per ricavare informazioni sulla morfologia di un materiale; in particolare, in questo lavoro di tesi è utilizzato per analizzare le caratteristiche morfologiche delle membrane realizzate, delle quali è interessante osservare la superficie e la struttura di base. Nella Figura 4.6 si riporta uno schema dell'apparecchiatura.

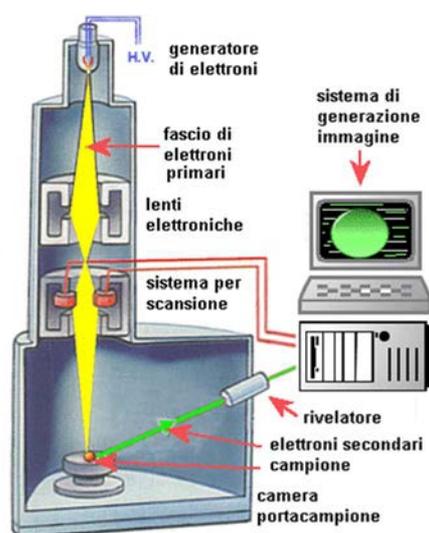


Figura 4.6 Schema dell'apparecchiatura per l'analisi SEM

Il principio di funzionamento del SEM si basa sull'interazione fra un fascio di elettroni ed il campione sottoposto all'analisi, che genera differenti forme di energia, ognuna delle quali permette di conoscere aspetti della morfologia del campione; quella più studiata è l'emissione elettronica (elettroni secondari).

Dalla sorgente di elettroni, locata in cima alla colonna, ha origine un fascio di elettroni primari che viene concentrato da una serie di lenti elettroniche e deflesso da una lente obbiettivo, colpendo il campione analizzato lungo un reticolo formato da linee parallele. L'interazione fra gli elettroni e la materia provoca l'emissione di elettroni secondari, i quali vengono rivelati e successivamente convertiti in impulsi elettrici. Dopo essere stati amplificati, questi vengono trasmessi su un monitor, dove viene eseguita in simultanea una scansione analogica. Il risultato dell'analisi è un'immagine in bianco e nero ad alta risoluzione che rappresenta la superficie del campione in esame.

4.2.4 Microscopio elettronico per trasmissione (TEM)

Diversamente dal SEM che fornisce informazioni sulla superficie del campione analizzato, l'analisi TEM è utile per avere indicazioni sulla struttura interna del materiale. Nella Figura 4.7 è illustrato uno schema dello strumento impiegato per le analisi.

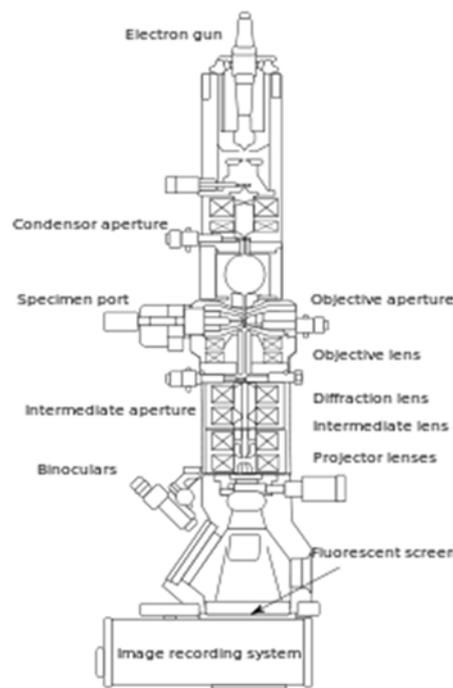


Figura 4.7 Schema dell'apparecchiatura per l'analisi TEM

Lo strumento è formato da un tubo cilindrico verticale all'interno del quale è applicato il vuoto per consentire il movimento degli elettroni. Questi ultimi sono emessi da una sorgente localizzata nella parte superiore e vengono accelerati dall'anodo fino a raggiungere il potenziale desiderato; è fondamentale, infatti, che l'intensità di emissione dell'energia sia elevata al fine di ottenere un flusso tale da generare immagini nitide sul monitor. A causa della presenza di un campo magnetico, il fascio di elettroni, oltre ad essere soggetto ad un movimento di divergenza, ruota intorno all'asse verticale, ma ciò non disturba l'osservazione del campione. Lo spessore del campione deve essere sufficientemente fine per permettere agli elettroni che incidono sulla sua superficie, di attraversarlo; durante questa azione, alcuni di essi rimangono assorbiti, mentre altri deviano in modo irregolare. Sia gli elettroni trasmessi che quelli diffratti passano attraverso una lente obbiettivo che li focalizza sullo stesso piano. Facendo così, i due fasci vengono sovrapposti formando un'immagine a diverso contrasto. Quando il flusso di elettroni colpisce lo schermo, questo trasmette puntualmente l'immagine, la cui luminosità è funzione del flusso stesso e della trasparenza del campione. Ad esempio, quando si va ad osservare un campione la cui matrice interna è caratterizzata dalla presenza di particelle a diversa densità, in corrispondenza di queste zone appare un segno più scuro, derivante dall'interferenza che si origina tra le particelle e gli elettroni e la conseguente deviazione di questi ultimi.

4.2.5 Analisi termogravimetrica (TGA)

L'analisi termogravimetrica può essere effettuata in due modalità, per tale ragione generalmente si distingue tra termogravimetria in scansione e isoterma. Nel caso isoterma si valuta la variazione in peso del campione nel tempo mantenendo la temperatura costante; questo tipo di analisi risulta utile per verificare la stabilità termica del materiale analizzato e il suo comportamento complessivo nel processo di decomposizione a prodotti volatili. La termogravimetria in scansione, invece, valuta la variazione di massa del provino quando questo è sottoposto ad un ciclo termico controllato. Uno dei vantaggi principali di operare in questa modalità consiste nella possibilità di valutare la risposta del campione in un ampio range di velocità di riscaldamento e temperature. In genere, il range di temperatura esplorabile in un'analisi TGA va dai 25 ai 1100 °C, mentre le velocità di riscaldamento oscillano tra 1 e 500 °C/min. Le misure possono essere condotte in presenza di aria o in atmosfera inerte (ad esempio in azoto).

Lo strumento impiegato per effettuare queste analisi è riportato in Figura 4.8.

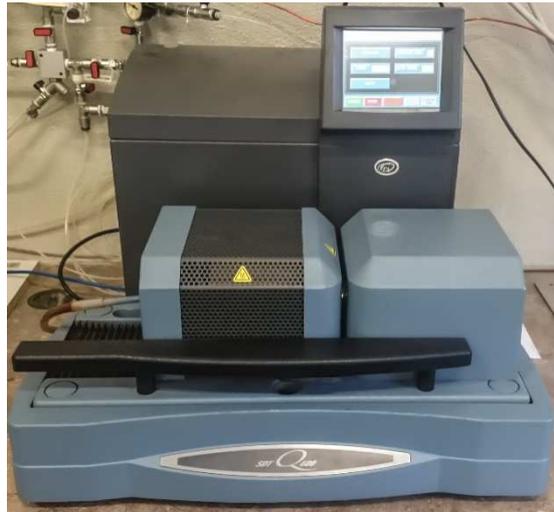


Figura 4.8 Immagine dello strumento TGA Q600

La strumentazione consiste di:

- una bilancia termica ad elevata sensibilità, ossia una bilancia su piattello sulla quale viene posto il provino da analizzare, atta a monitorarne la variazione in peso;
- una fornace, realizzata generalmente in materiale refrattario, che riscalda ad una velocità programmabile;
- un sistema di controllo della temperatura per garantire la corretta implementazione dei programmi termici; la misurazione in continuo è effettuata mediante termocoppie, poste nella fornace in prossimità del campione analizzato;
- un sistema di ventilazione e di ricircolo dei gas per garantire un'atmosfera controllata all'interno della fornace ed eliminare eventuali gas che si sono prodotti a causa della degradazione del materiale;
- un elaboratore per il controllo dello strumento, l'acquisizione dei dati e la loro visualizzazione.

Quando si registra la variazione di peso del campione in funzione della temperatura (o del tempo), il risultato è un termogramma, ossia una curva a gradini da cui è possibile trarre le informazioni desiderate sul materiale sottoposto all'analisi: la sua stabilità termica, la temperatura alla quale inizia la decomposizione e la percentuale di composti inorganici presenti.

In questo lavoro di tesi, questa apparecchiatura è stata utilizzata per svolgere analisi termogravimetriche in scansione al fine di determinare quantitativamente la percentuale di catalizzatore deposta sulle membrane da uno studio del residuo. Il programma termico

prevede una rampa di 20 °C/min fino al raggiungimento di 910 °C, segue un gradino fino a 1000 °C e un'isoterma a questa temperatura per 5 minuti.

4.2.6 Gascromatografo con spettrometro di massa (GC-MS)

La gascromatografia-spettrometria di massa, in sigla GC-MS, è una tecnica analitica basata sulla combinazione del gascromatografo e dello spettrometro di massa con lo scopo di identificare e quantificare una vasta gamma di sostanze organiche presenti in matrici complesse. Il gascromatografo (GC) separa i diversi componenti presenti nella miscela-campione in base alle loro caratteristiche chimiche; è applicabile a sostanze caratterizzate da basso peso molecolare, bassa polarità e temperatura di ebollizione inferiore a 300 °C. Una volta separati, i componenti della miscela sono inviati allo spettrometro di massa (MS) dove possono essere riconosciuti grazie alla frammentazione in ioni più leggeri. L'accoppiamento dei due strumenti permette un'efficienza analitica nettamente superiore rispetto a quella relativa alle due tecniche impiegate singolarmente. In Figura 4.9 si riporta l'immagine del GC-MS utilizzato.



Figura 4.9 Immagine del GC-MS utilizzato per le analisi

Una rappresentazione schematica di un GC-MS comprende quindi:

- un gascromatografo;
- uno spettrometro di massa;
- un sistema per la raccolta e l'analisi dei dati.

Di seguito si forniscono descrizioni più dettagliate delle singole tecniche di analisi.

4.2.6.1 Gascromatografia

La gascromatografia è una tecnica che permette di separare i componenti di una miscela, definiti analiti, consentendo la loro identificazione. È possibile analizzare campioni sia allo stato liquido che gassoso, tenendo in considerazione un importante limite in quest'ultimo caso poiché il campione deve essere volatile nel range di temperatura compreso tra l'ambiente e i 300 °C circa, ossia la temperatura corrispondente a quella raggiungibile dal forno e compatibile con la colonna cromatografica usata. Un altro fattore da ponderare è la termolabilità delle sostanze: i composti iniettabili nel GC non devono essere termolabili, ovvero non devono degradare per effetto della temperatura, altrimenti non potrebbero essere distinti nel campione. Inoltre, qualora i composti presenti nel campione da analizzare non siano rilevabili dal GC o non siano facilmente separabili, si attua il processo di derivatizzazione al fine di aumentarne la volatilità, rendendo effettuabile l'analisi.

Il meccanismo di separazione sfrutta la ripartizione degli analiti fra la fase stazionaria e quella mobile, due fasi immiscibili fra loro. La fase mobile è generalmente un gas inerte (elio) che non ha alcuna interazione con gli analiti in quanto funge solo da *carrier*, ossia trasporta le sostanze lungo la colonna; la sua scelta è determinata dal tipo di rivelatore usato e dalla disponibilità, e deve soddisfare l'esigenza di un'elevata purezza (99,9%) e bassa viscosità. La fase stazionaria, invece, è un liquido caratterizzato da una bassa tensione di vapore, elevata stabilità chimica e alta viscosità; tra le più comuni vi sono polisilossani, polifenileteri, poliesteri, polietilenglicoli. In base alla tipologia di supporto impiegato per la fase stazionaria, si distingue fra: colonne impaccate, in cui il supporto è una polvere posta all'interno della colonna, e colonne capillari, caratterizzate da un supporto solido inerte di qualche micron di spessore che ricopre la parete interna della colonna.

La ripartizione dei diversi composti non è casuale ma si basa sull'interazione che essi possiedono con le due fasi. Se si considera con le sigle C_m e C_s le concentrazioni di un analita rispettivamente nella fase mobile e in quella stazionaria, si può definire il coefficiente di distribuzione K che rappresenta il rapporto fra le due concentrazioni e offre un'indicazione sull'interazione che un composto ha con le due fasi. Dal valore di K dipende il tempo di ritenzione, ovvero il tempo impiegato dall'analita per attraversare l'intera fase stazionaria; se tra la fase mobile e quella stazionaria nascono delle interazioni, allora i composti sono trattiene nella colonna per più tempo. In Figura 4.10 si riporta una rappresentazione schematica del GC.

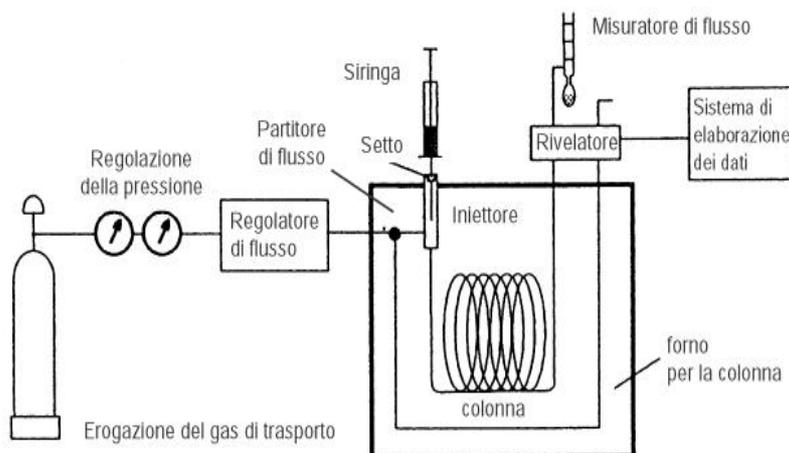


Figura 4.10 Rappresentazione schematica del GC

La struttura del gascromatografo si compone di un iniettore, una colonna e un rivelatore.

Il campione da analizzare viene iniettato mediante un'opportuna siringa nella camera di iniezione, ossia un blocco riscaldato che vaporizza istantaneamente la miscela convogliandola all'interno della colonna cromatografica. La temperatura dell'iniettore generalmente è impostata a 250 °C ma è sufficiente che sia almeno 50 °C maggiore rispetto a quella della colonna per assicurare la totale vaporizzazione dei composti. Al fine di evitare sovraccarichi del campione nella colonna, si può lavorare in modalità di *split*, scartando una parte della miscela iniettata; questo è importante quando il segnale del rivelatore si satura.

Quando il campione entra in colonna, si separa nelle sue componenti in base all'affinità con la fase stazionaria. Per migliorare la separazione si può agire sulla temperatura della colonna che può essere mantenuta costante (isoterma) o variata secondo un gradiente desiderato. È infatti fondamentale scegliere correttamente la programmata di temperatura in quanto influisce direttamente sul tempo di ritenzione dell'analita.

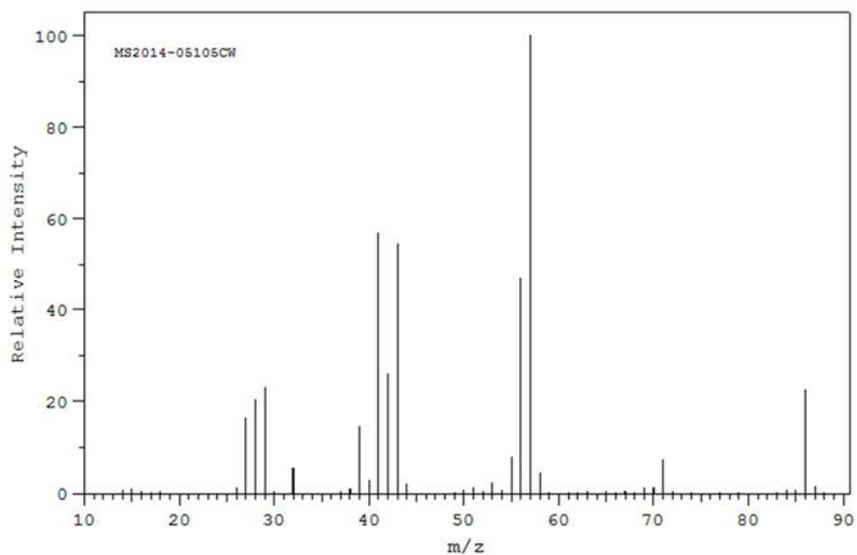
Una volta che il campione è uscito dalla colonna, viene analizzato dal rivelatore, chiamato anche *detector*. In base al principio fisico impiegato per rivelare i composti e alla specificità, è possibile distinguere tre principali classi di *detector*: a cattura di elettroni (ECD), a conducibilità termica (TCD), a ionizzazione di fiamma (FID). Il meccanismo di funzionamento di quest'ultimo prevede che il gas uscente dalla colonna venga mescolato insieme a idrogeno e ossigeno e poi combusto; i vapori combustivi sono caricati elettricamente generando ioni che aderiscono alla superficie del rivelatore, originando una corrente elettrica. Quando quest'ultima è amplificata, si ottiene il segnale del *detector*. Il cromatogramma è il diagramma che rappresenta il segnale ottenuto in funzione del tempo; si presenta come una

serie di picchi distribuiti nel tempo, caratterizzati da altezze e ampiezze variabili a seconda della concentrazione delle varie sostanze nella miscela-campione.

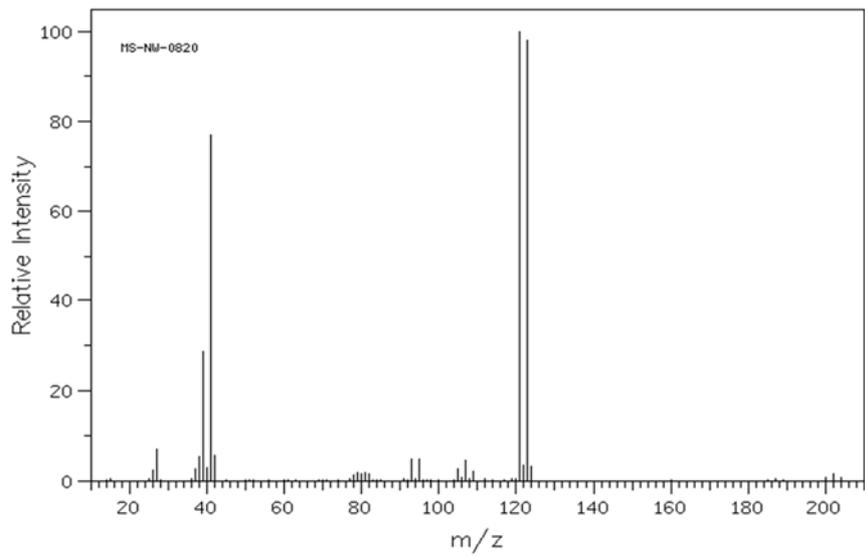
4.2.6.2 Spettrometria di massa

La spettrometria di massa permette di riconoscere i componenti della miscela-campione sottoposta all'analisi. Il principio alla base di questa tecnica prevede la ionizzazione delle molecole dei componenti in fase gassosa e la conseguente frammentazione in ioni di diverso rapporto massa/carica (m/z), separabili mediante l'applicazione combinata di un campo elettrico e un campo magnetico. L'output dell'analisi è uno spettro di massa, ovvero un diagramma che relaziona l'abbondanza di ogni ione con il corrispettivo rapporto m/z . Esso è caratteristico di ogni sostanza dal momento che dipende dalla struttura chimica e dalle condizioni di ionizzazione di ciascuna specie, pertanto grazie alle librerie di cui dispongono gli strumenti moderni, per confronto è possibile riconoscere le sostanze separate.

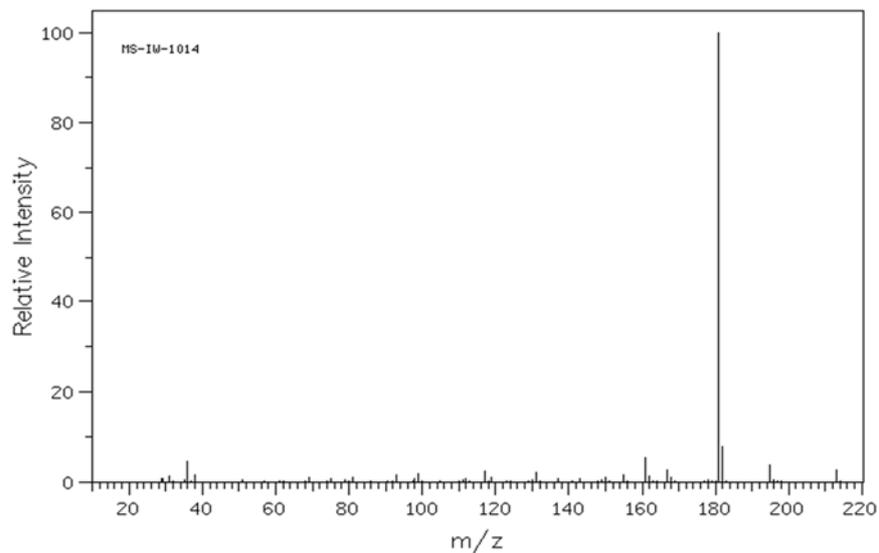
Gli spettri di massa di alcune delle specie presenti nella miscela-campione analizzata per il lavoro di tesi sono riportati in Figura 4.11. Essi sono relativi all'esano, all'1,2 dibromopropano e all'ammina PFBHA-HCl.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.11 Spettri di massa delle specie presenti nella miscela analizzata al GC-MC.
(a) Esano; (b) 1,2 dibromopropano; (c) PFBHA-HCl

Gli elementi di cui è costituito lo spettrometro di massa sono: la sorgente per la ionizzazione, l'analizzatore a quadrupolo per separare gli ioni e un *detector*.

Il quantitativo necessario per l'analisi è esiguo, pertanto nella fase di iniezione si iniettano solo pochi microgrammi del campione. Qualora lo spettrometro di massa sia collegato al gascromatografo, si sfrutta l'uscita del GC come ingresso allo spettrometro, pertanto gli ioni generati dalla prima tecnologia vengono analizzati dalla seconda. L'accoppiamento GC-MS è mostrato schematicamente in Figura 4.12.

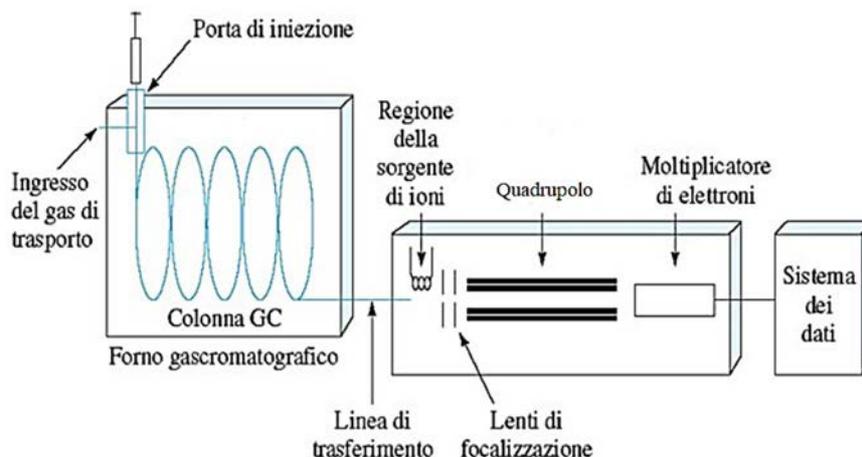


Figura 4.12 Rappresentazione schematica dell'accoppiamento GC-MS

Il gas uscente dal gascromatografo viene colpito da un fascio di elettroni ad elevata energia, causando la rottura delle molecole in frammenti di carica positiva e negativa. Tra questi, vengono scelti solamente gli ioni con polarità positiva e i relativi frammenti sono accelerati mediante una placca negativa e focalizzati verso il quadrupolo per mezzo di alcune lenti. Il quadrupolo è costituito di quattro barre cilindriche metalliche, disposte in modo tale che le due barre con lo stesso segno si trovino una di fronte all'altra. Quando gli ioni attraversano lo spazio presente fra le barre, subiscono una deflessione proporzionale alla loro massa e si ottiene così una separazione degli ioni a seconda del rapporto massa/carica. Solamente gli ioni caratterizzati da un determinato rapporto m/z avranno la possibilità di raggiungere il *detector*. Quest'ultimo è formato da dinodi, ossia elettrodi applicati in serie in grado di amplificare la debole corrente generata dagli ioni uscenti dal quadrupolo; questi, infatti, vengono neutralizzati nel collettore a cariche negative, generando una corrente proporzionale al numero di ioni positivi sopraggiunti. La corrente elettrica così ottenuta è trasmessa ad un calcolatore dove viene misurata con accuratezza e, mediante un software, si possono rappresentare gli spettri delle sostanze presenti nel campione di partenza. Si riporta in Figura 4.13 lo schema del processo sopra citato.

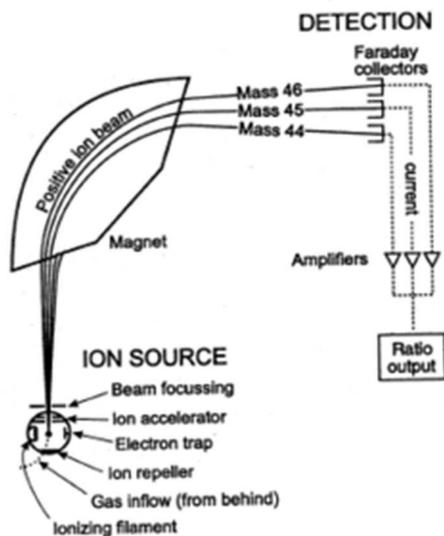


Figura 4.13 Rappresentazione schematica del processo di generazione degli spettri di massa

Le analisi GC-MS possono essere eseguite in due modalità: *full scan* o SIM. La prima modalità permette di ottenere informazioni sull'intera composizione dell'analita, analizzando mediante lo spettrometro di massa tutti gli ioni relativi alle sostanze presenti. La modalità SIM (*Selected Ion Monitoring*) esamina un intervallo specifico di masse, acquisendo solo i frammenti desiderati del composto analizzato; in questo caso la sensibilità di acquisizione risulta fino a 500 volte superiore di quella in *full scan*.

Per quantificare la concentrazione di una determinata sostanza presente nella miscela-campione, basta integrare l'area del picco relativo a quella sostanza rapportandola a quella corrispondente allo standard interno dello strumento; in questo modo si eludono gli errori sperimentali legati a imprecisioni nella fase di iniezione.

4.2.7 Diffrazione Raggi X (XRD)

Una delle tecniche utilizzate per ricavare informazioni strutturali su un determinato materiale consiste nella diffrazione ai raggi X. I raggi X sono radiazioni elettromagnetiche caratterizzati da una lunghezza d'onda compresa fra 10^{-9} e 10^{-12} m. Essi vengono generati in apparecchi, detti tubi a raggi X, dall'urto anelastico fra un fascio di elettroni ad elevata energia scaturito da una resistenza riscaldata (catodo) con un mezzo metallico (anodo) come rappresentato in Figura 4.14.

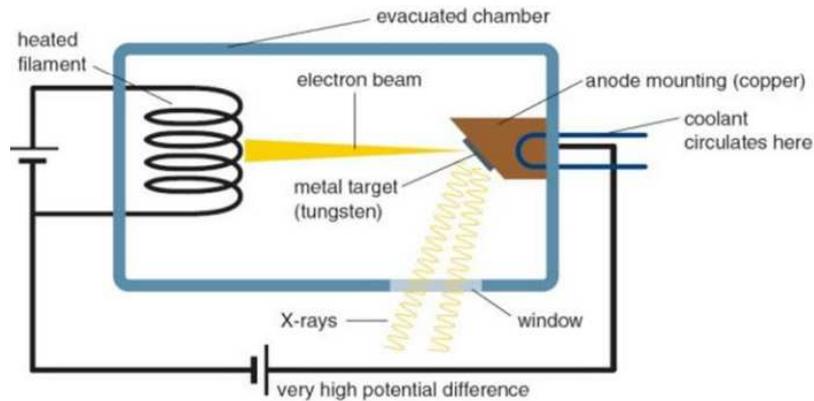


Figura 4.14 Apparato di generazione dei raggi X

Quando i raggi X interagiscono con la materia possono avvenire due fenomeni particolari:

- l'assorbimento, per cui il materiale assorbe una parte dell'energia di radiazione e la impiega per effettuare transizioni elettroniche;
- la diffusione (o *scattering*), per cui la radiazione, all'impatto con l'oggetto, varia la direzione di propagazione.

La tecnica XRD sfrutta il processo di *scattering* elastico coerente che consiste nel sommare tutte le onde elettromagnetiche diffuse dagli atomi locati lungo lo stesso piano reticolare; pertanto la diffrazione dei raggi X si ottiene solo in un campione caratterizzato da ordine strutturale, ossia una fase cristallina. Il risultato dell'analisi è un diffrattogramma, ovvero un diagramma, caratteristico per ogni materiale, che ha in ascissa l'angolo di diffrazione e in ordinata l'intensità dei picchi. L'aspetto degli spettri dipende dalle caratteristiche superficiali del campione, come il grado di cristallinità, la purezza e la rugosità superficiale; in base alla posizione angolare dei picchi, l'intensità e il loro profilo è possibile trarre le informazioni desiderate.

Per questo lavoro di tesi si è impiegata la tecnica di diffrazione di polveri (XR-PD, *X ray powder diffraction*), che rende possibile l'identificazione delle componenti presenti nel materiale sottoposto all'analisi.

4.3 Processo di derivatizzazione

Il processo di derivatizzazione consiste nella trasformazione dell'analita in una sostanza con proprietà tali da consentirne la rilevabilità mediante strumenti analitici, quali GC-MS. Il principio alla base del processo è la modifica della volatilità dell'analita mediante la sostituzione o l'aggiunta di alcuni gruppi funzionali, ottenendo così un composto con proprietà chimiche simili a quello di partenza, ma non identiche.

I vantaggi che si possono trarre da questa operazione sono:

- la stabilizzazione dei composti da analizzare;
- l'aumento della risoluzione dello strumento;
- la maggior simmetria dei picchi relativi ai componenti più polari;
- la possibilità di analizzare composti chimici con volatilità non adatta per l'analisi al GC;
- l'incremento dell'efficienza analitica e aumento della rilevabilità.

Per attuare il processo in esame è indispensabile il reagente di derivatizzazione, ossia quella sostanza che reagisce con l'analita, modificandone le proprietà chimiche e dunque la rilevabilità.

I requisiti essenziali affinché una sostanza possa essere impiegata come reagente sono:

- non variare strutturalmente le sostanze derivatizzate;
- generare un composto chimico che rimanga stabile nel tempo;
- generare un composto chimico che non interagisca con la colonna del GC;
- non provocare un calo di conversione dell'analita da derivatizzare;
- avere una resa minima del 95 % rispetto al prodotto di derivatizzazione desiderato.

Nell'ambito gascromatografico, le principali reazioni di derivatizzazione sono: l'alcilazione, la sililazione e l'alchilazione. L'ultima è quella presa in considerazione per il lavoro di tesi, pertanto viene descritta nel dettaglio.

4.3.1 Reazione di alchilazione

L'alchilazione è una reazione di esterificazione che prevede la sostituzione di un idrogeno reattivo con un gruppo alifatico o alifatico-aromatico. In ambito cromatografico è impiegata per trasformare un acido organico in un estere al fine di generare dei cromatogrammi più efficienti. Il processo può essere generalizzato attraverso la seguente equazione:



La sostituzione di un idrogeno con un alchile genera prodotti meno polari e più stabili, che possono essere conservati per lunghi periodi senza alterare la loro integrità. I reagenti tipicamente utilizzati in questo processo, in particolare nella derivatizzazione di acidi e dei loro esteri metilici (o butilici), sono: diazoalcali, dialchilacetali, benzilbromuro, trifluoro di bromo, tetrabutylammonio, idrossido (TBH), pentafluorobenzilbromuro (PFBBr) e pentafluorobenzilidrossilammina idroclorurata (PFBHA). Per le aldeidi, quali la formaldeide per il caso in esame, il reagente impiegato è la PFBHA.

Nei processi di derivatizzazione possono formarsi entrambi gli isomeri (E) e (Z) dell'ossima se i composti carbonilici di partenza sono asimmetrici e stericamente impediti, tuttavia la loro separazione non è sempre visibile nel cromatogramma; nel caso della formaldeide ciò non accade poiché è un composto simmetrico.

Nel prossimo capitolo si descrivono le membrane realizzate per i test di sono-fotocatalisi e si riportano i risultati relativi alla loro caratterizzazione.

Capitolo 5

Preparazione e caratterizzazione delle membrane

In questo capitolo vengono descritte ed analizzate le membrane impiegate per l'abbattimento della formaldeide mediante i processi di ossidazione avanzata, riportando i materiali ed i parametri considerati per la caratterizzazione. Le membrane studiate sono costituite dallo stesso supporto in poliacrilonitrile (PAN) e differiscono tra loro per la tipologia e la concentrazione di catalizzatore depositato.

5.1 Tipologia e caratterizzazione delle membrane per AOPs

Per la produzione delle diverse tipologie di membrane sono state impiegate le stesse tecniche: l'*electrospinning* che permette di ottenere fibre nanometriche per la costituzione del supporto polimerico e l'*electrospraying*, una variante della tecnica precedente utilizzata per la deposizione del catalizzatore al di sopra del supporto. In questo modo il catalizzatore è disposto sulla parete esterna delle fibre e quindi è completamente esposto alla radiazione ultravioletta.

Il supporto che caratterizza tutte le membrane è costituito dal polimero poliacrilonitrile (PAN), il quale risulta idoneo per il processo di sono-fotocatalisi in quanto esibisce ottime proprietà meccaniche, buona resistenza chimica e buona resistenza alle radiazioni UV.

La scelta dei catalizzatori esaminati è legata alla loro attività fotocatalitica, ossia alla capacità di produzione di ioni ossidrilici se opportunamente irradiati con luce di una particolare lunghezza d'onda. A questo scopo i materiali impiegati per l'abbattimento della formaldeide sono il biossido di titanio e il solfato di ferro. Il primo tipo di catalizzatore, ossia il biossido di titanio, si trova sotto forma di particelle con dimensione e grado di cristallinità diversi; da uno studio precedente (Campea, 2018) è stato dimostrato che il prodotto commerciale P90 è il più attivo nella fotocatalisi rispetto ad altri prodotti testati.

Si riportando di seguito i parametri che definiscono ciascuna membrana e i relativi risultati della caratterizzazione ottenuti con SEM, TEM e analisi termogravimetrica.

5.1.1 Membrana in PAN

Questa membrana è costituita dal solo supporto polimerico in PAN. Essa viene utilizzata solamente come riferimento nelle prove svolte poiché non ha alcun significato per l'attività fotocatalitica dal momento che il catalizzatore non è presente.

Si ottiene a partire da una soluzione al 5% in peso di PAN in DMF che viene sottoposta ad agitazione per circa 15 ore prima di essere impiegata nel processo di *electrospinning*. In Tabella 5.1 sono riportati i parametri di processo relativi alla sua realizzazione.

Tabella 5.1 Parametri di processo relativi alla membrana in PAN

Materiali	Portata [mL/h]	ΔV [kV]	Distanza [cm]	Umidità relativa [%]	Diametro ago [mm]	Tempo [min]
PAN	2	23	20 ÷ 25	30 ÷ 40	0,4	120

La portata scelta è tale da riuscire a creare uno strato omogeneo di PAN; ΔV rappresenta la differenza di potenziale tra l'ago e il collettore su cui è posto il foglio di alluminio e influenza direttamente il diametro della fibra che viene prodotta dall'elettrofilatura; la distanza fa riferimento allo spazio tra l'ago e il collettore; i valori di umidità relativa consentono di minimizzare i difetti sulla membrana dovuti alla possibile mancanza di evaporazione del solvente durante il processo; il diametro dell'ago scelto permette di realizzare delle fibre di PAN di diametro compreso tra 200 e 400 nm. Un tempo di deposizione di due ore permette di ottenere uno strato di PAN di spessore tale da poter essere separato dal foglio di alluminio sul quale è depositato. Per caratterizzare completamente la membrana in PAN è sufficiente analizzare i risultati ottenuti al SEM riportati in Figura 5.1.

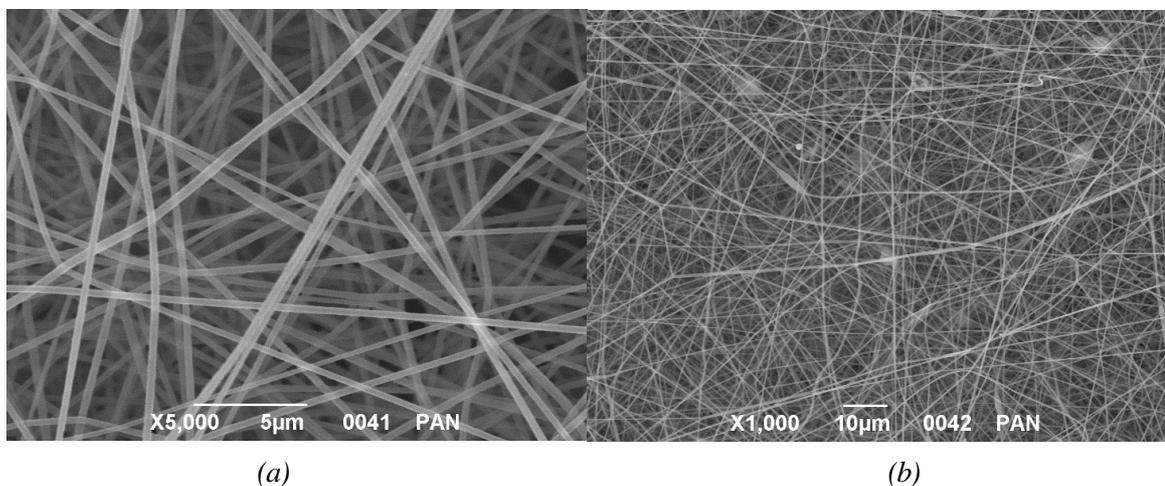


Figura 5.1 Analisi al SEM della membrana in PAN a diversi ingrandimenti

Come si può notare le fibre hanno un diametro regolare e mediamente pari a 300 nm, pertanto presentano un'elevata area superficiale su cui verrà depositato il catalizzatore. Sono presenti anche alcuni difetti legati alla mancata evaporazione del solvente durante il processo di filatura. Si procede con l'analisi termogravimetrica che risulta utile per capire se tutta la materia organica viene degradata nel corso dell'analisi fino ad una temperatura pari a 1000 °C. In Figura 5.2 si riporta il grafico relativo alla TGA della membrana di solo PAN.

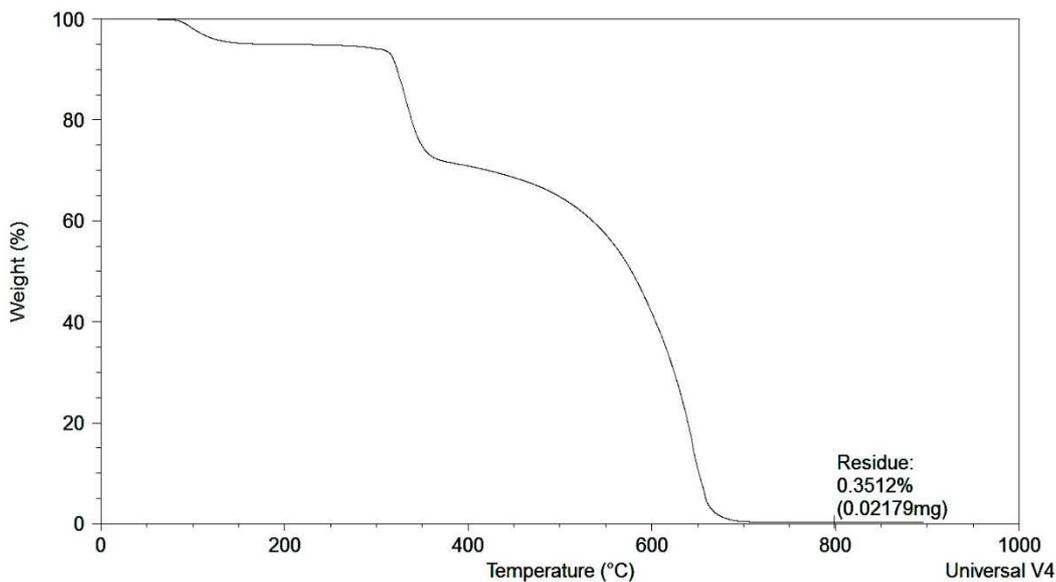


Figura 5.2 TGA della membrana in PAN

Come previsto, il PAN degrada completamente ad elevate temperature e il piccolo residuo visibile è imputabile alla precisione dello strumento e pertanto trascurabile. È quindi possibile confermare che, qualora nelle prossime analisi sia presente del catalizzatore sulla membrana analizzata, si può determinarne la quantità poiché esso corrisponde all'unico residuo risultante al termine dell'analisi.

5.1.2 Membrana di PAN₂TiO₂ P90

Questa membrana combina le due tecniche sopra citate di *electrospinning* per la creazione del supporto in PAN e di *electrospraying* per la deposizione del catalizzatore sulle fibre del polimero. Il catalizzatore in esame è una forma cristallina del biossido di titanio, commercialmente prodotto come P90.

La realizzazione della membrana ha inizio con il processo di *electrospinning* per creare uno strato abbastanza spesso di PAN che funge da supporto per il catalizzatore; dunque si prepara

una soluzione di PAN in DMF al 5% in peso e si elettrofila come nel caso già analizzato. Successivamente si prepara una soluzione al 5% in peso di titania P90 in etanolo che viene sottoposta a sonicazione con il sonicatore *Probe* per disperdere adeguatamente il catalizzatore in soluzione. Una buona dispersione si ottiene dopo una sonicazione di 40 minuti (*amplitude 40%*), alternando un minuto di attività con un minuto di riposo durante il quale la sonda è inattiva per evitare un eccessivo surriscaldamento della soluzione e quindi l'evaporazione del solvente. A tal proposito questo processo si svolge all'interno di un bagno di acqua e ghiaccio. Al termine di questa prima fase si aggiunge in soluzione un agente disperdente (*Dynasylan 4144*) in quantità equivalente all'1% in peso di etanolo, diminuendo così la tensione superficiale e consentendo una dispersione del catalizzatore più efficiente. Si prosegue con una sonicazione di altri 15 minuti effettuata nelle stesse condizioni di quella precedente. Al termine di questa fase, la soluzione può essere utilizzata nel processo di *electrospraying* i cui parametri sono riportati in Tabella 5.2.

Tabella 5.2 Parametri di processo relativi alla membrana in PAN_TiO₂ P90

Materiale	Portata [mL/h]	ΔV [kV]	Distanza [cm]	Umidità relativa [%]	Diametro ago [mm]	Tempo [min]
TiO ₂ P90	2	23	15	20 ÷ 30	0,7	60

Il collettore utilizzato è costituito dal foglio di alluminio in cui in precedenza è stato depositato lo strato di PAN. Per disperdere omogeneamente le particelle di catalizzatore sulla superficie disponibile, si mantiene la portata ad un valore basso pari a 2 mL/h; una dispersione disomogenea potrebbe essere causata da differenze di spessore dello strato polimerico che comportano una differente conducibilità elettrica nei vari punti del collettore. Un tempo di deposizione pari a 60 minuti risulta adeguato per ricoprire uniformemente la membrana. L'analisi al SEM è utile per caratterizzare la membrana esaminando come le particelle di catalizzatore si sono effettivamente distribuite. Le relative immagini sono riportate in Figura 5.3.

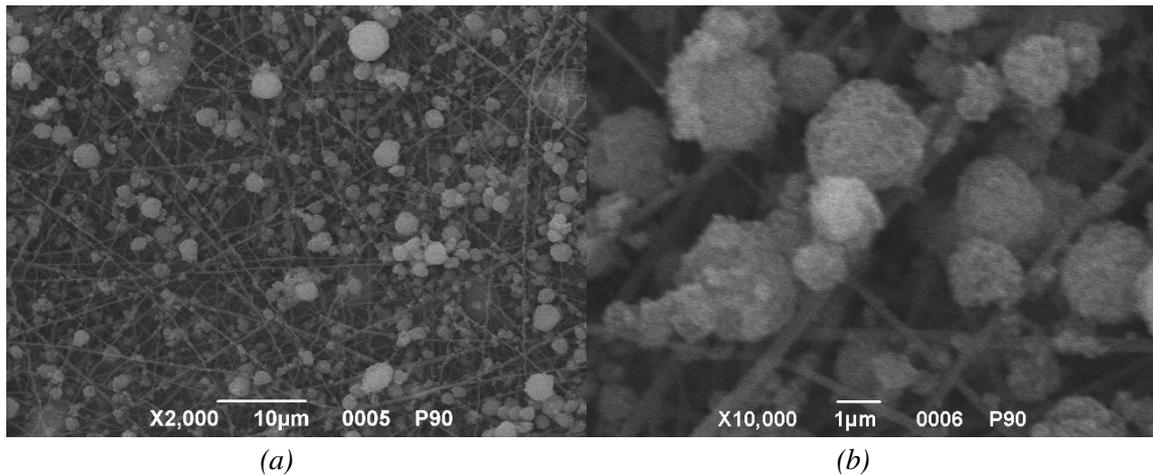


Figura 5.3 Analisi SEM della membrana di PAN_TiO₂ P90 a diversi ingrandimenti

Le particelle di titania si distribuiscono in modo pressoché omogeneo sulle fibre del supporto di PAN, le quali mantengono un diametro medio pari a 300 nm. Si possono notare inoltre degli agglomerati sferici di catalizzatore che raggiungono un diametro medio di 3000 nm.

L'analisi TEM serve a caratterizzare le membrane ottenute con il processo di *electrospraying*: i campioni da analizzare sono inglobati in una resina e tagliati trasversalmente rispetto alla lunghezza della fibra di cui compare solo la sezione circolare. Dal risultato si notano le fibre di PAN presenti nella parte interna della membrana, mentre sulla superficie si riconoscono le particelle di titania. Le immagini sono riportate in Figura 5.4.

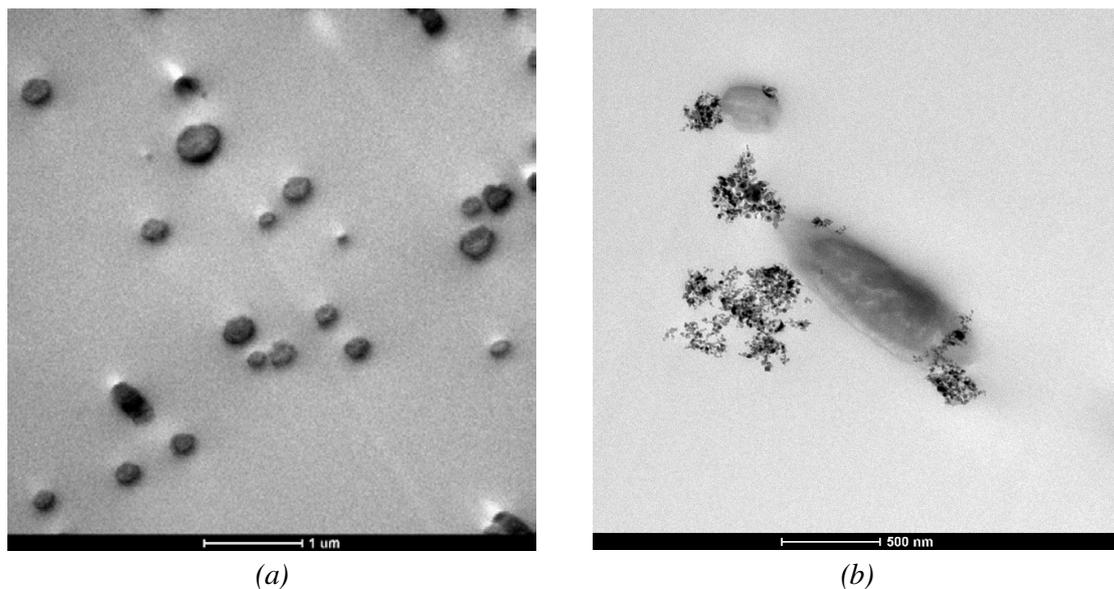


Figura 5.4 Immagini al TEM della membrana PAN_TiO₂. (a) Particolare dell'interno della membrana; (b) particolare della titania depositata

Come previsto, le fibre di PAN presenti all'interno della membrana non sono in contatto con le particelle di catalizzatore, quindi sono evidenti solo le loro sezioni circolari; sulla superficie della membrana, invece, compaiono le particelle di titania che formano degli agglomerati di diversa dimensione. La sezione delle fibre polimeriche non appare circolare a causa dell'imprecisione commessa nella preparazione del campione, ossia la direzione di taglio non è stata perfettamente perpendicolare alla lunghezza della fibra.

Dall'analisi termogravimetrica si può determinare la quantità di catalizzatore che si è depositata sulla membrana; infatti, il residuo risultante a 1000 °C corrisponde esclusivamente alla titania dal momento che, come verificato in precedenza, il PAN di cui è costituito il supporto degrada completamente ad alte temperature. Si riporta il grafico relativo alla TGA in Figura 5.5.

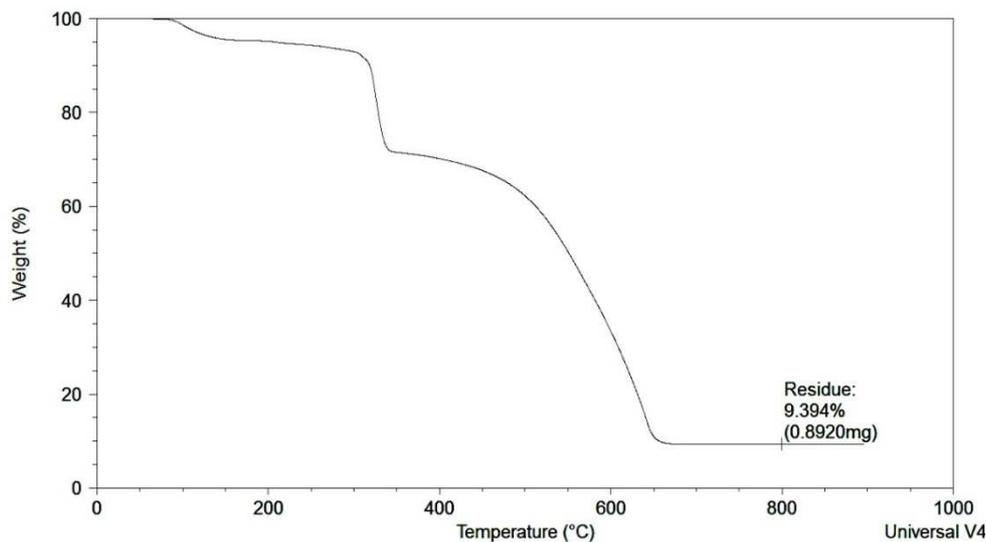


Figura 5.5 TGA della membrana di PAN_TiO₂ P90

La percentuale di catalizzatore presente sulla membrana è del 10%, quindi il PAN è il componente preponderante dal punto di vista ponderale. In particolare, la quantità di catalizzatore depositata per unità di superficie è di 0,10 mg/cm².

5.1.3 Membrana di PAN_5% FeSO₄

Un altro catalizzatore utilizzato nei processi che coinvolgono la reazione di Fenton è il solfato di ferro FeSO₄. Questo, quando è in soluzione, libera ioni Fe²⁺ che permettono di ottenere un maggior numero di radicali ossidrilici responsabili della degradazione dell'inquinante. Per la preparazione della membrana si procede come nel caso precedente,

realizzando il supporto polimerico in PAN con il processo di *electrospinning* e proseguendo con lo *spraying* del catalizzatore disperso in etanolo. Per effettuare il processo di *electrospraying* si prepara una soluzione al 5% in peso di solfato ferroso in etanolo che viene sottoposta a sonicazione per 40 minuti; si aggiunge il *Dynasylan 4144* all'1% in peso di etanolo ed infine si esegue un'altra sonicazione di 15 minuti come fatto per la titania P90. I parametri di processo sono riportati in Tabella 5.3.

Tabella 5.3 Parametri di processo relativi alla membrana in PAN_5% FeSO₄

Materiale	Portata [mL/h]	ΔV [kV]	Distanza [cm]	Umidità relativa [%]	Diametro ago [mm]	Tempo [min]
FeSO ₄	2	23	15	20÷30	0,7	60

Nel lavoro di tesi precedente (Campea, 2018) si è riscontrato che a partire da una soluzione al 5% in peso di FeSO₄, il residuo finale risultante dalla TGA è circa la metà di quello teorico atteso. A conferma di ciò, si riporta in Figura 5.6 il termogramma risultante.

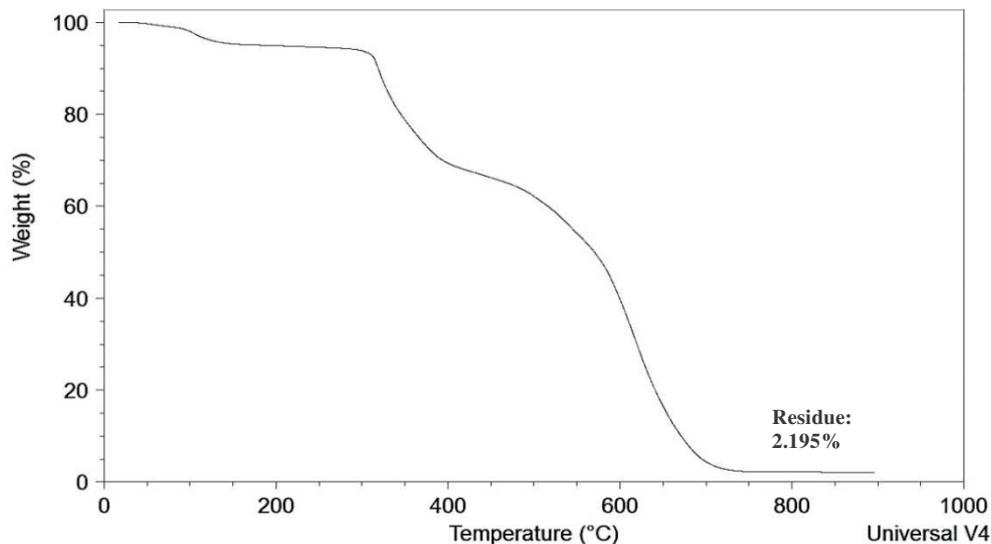


Figura 5.6 TGA della membrana di PAN_5% FeSO₄

La percentuale di residuo di catalizzatore risultante come media di diversi campioni analizzati è del 2% circa. Dall'analisi termogravimetrica delle sole polveri di solfato ferroso (paragrafo §5.2.2) emerge che il composto degrada ad elevate temperature, pertanto il residuo finale del solo solfato ferroso corrisponde al 30% della massa iniziale. Tenendo presente tale considerazione, si determina che la quantità specifica media di solfato è di 0,06 mg/cm², circa la metà di ciò che è riportato come valore ottimale in letteratura (come detto al paragrafo §2.2,

Jiantao *et al.*, riportano una quantità ottimale di catalizzatore di 22,4 ppm in soluzione che corrisponde nelle nostre condizioni a 0,11 mg/cm² di catalizzatore depositato).

Per capire come le particelle di catalizzatore si sono distribuite sul supporto polimerico della membrana, si riporta in Figura 5.7 le immagini risultanti dall'analisi SEM.

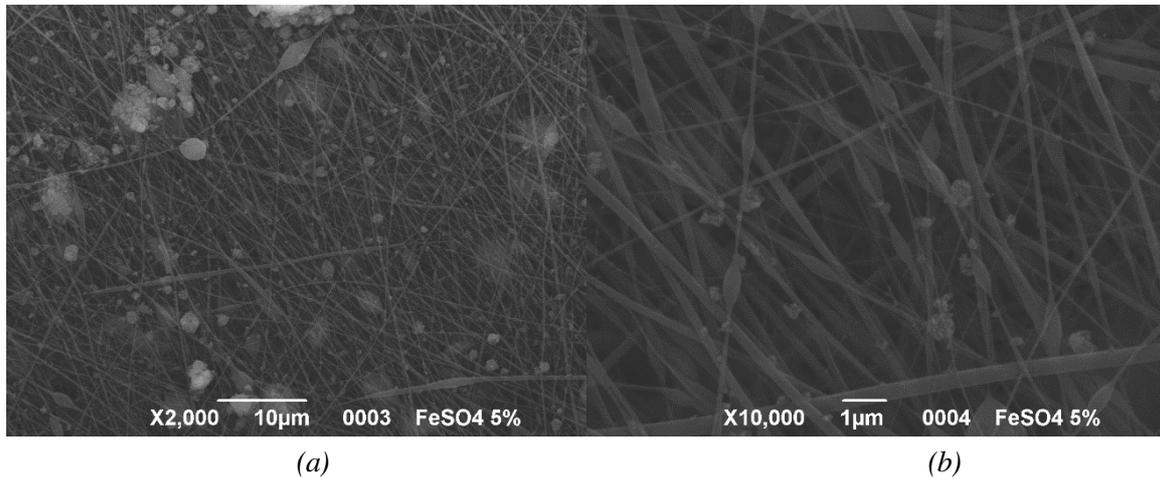


Figura 5.7 Analisi SEM della membrana di PAN_ 5% FeSO₄ a diversi ingrandimenti

Le particelle di catalizzatore non si disperdono in modo uniforme sulle fibre polimeriche, pertanto la distribuzione sul supporto della membrana non risulta omogenea; inoltre si può notare la formazione casuale di aggregati di particelle di forma e dimensione diverse fra loro. L'analisi EDX (*Energy Dispersive X-ray*) consente di determinare la percentuale di concentrazione di ogni elemento nel campione: per determinare in modo preciso il quantitativo di ferro presente nella membrana in esame, si rapporta la quantità percentuale in peso del ferro rispetto al carbonio (Fe/C) che in questo caso risulta 0,06 dato utile per effettuare dei confronti con i valori risultanti nelle membrane successive.

Spostando l'attenzione sulle fibre di PAN, alcune di esse non sono del tutto lineari, ma presentano dei rigonfiamenti dovuti all'ipotetica mancanza di evaporazione del solvente nel corso del processo di *electrospinning*, come già indicato in precedenza.

L'analisi TEM fornisce ulteriori informazioni sulla morfologia delle membrane; in Figura 5.8 si riportano le immagini relative alla superficie della membrana ed un suo dettaglio.

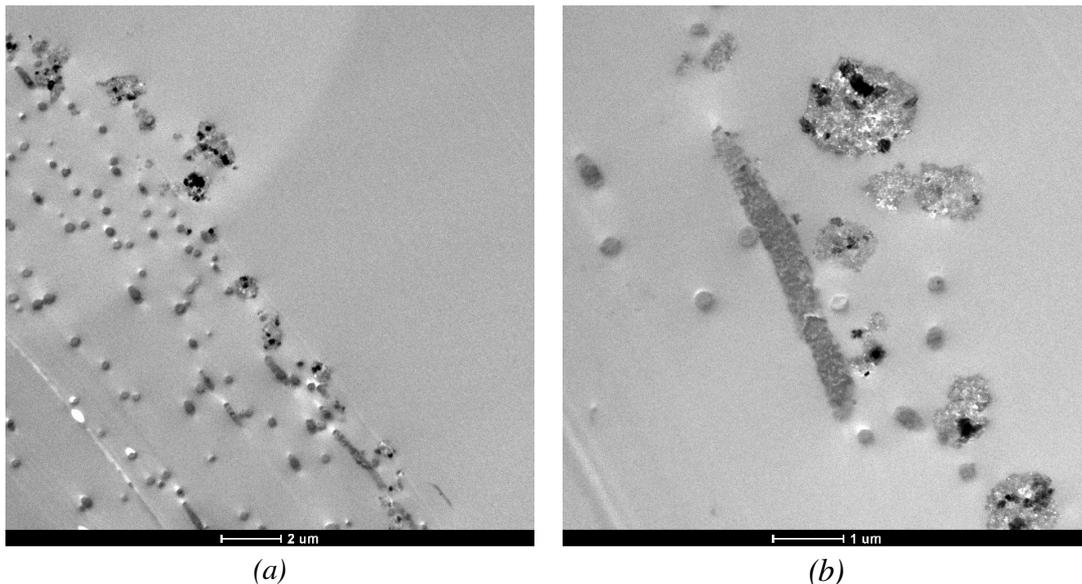


Figura 5.8 Immagini al TEM della membrana PAN_10% FeSO₄. (a) Superficie della membrana; (b) particolare del solfato depositato

Dall'immagine (a) si nota che il solfato di ferro si deposita sullo strato superficiale del supporto in PAN, coerentemente con la tecnica dell'*electrospraying*. Nell'immagine (b) si riconoscono le particelle di catalizzatore che hanno dimensioni maggiori rispetto alle fibre di PAN; inoltre non hanno una forma precisa, bensì molto variabile diversamente dalle particelle sferiche di titania. Sono evidenti anche zone più scure che rappresentano zone a densità maggiore generate dal taglio del campione da analizzare.

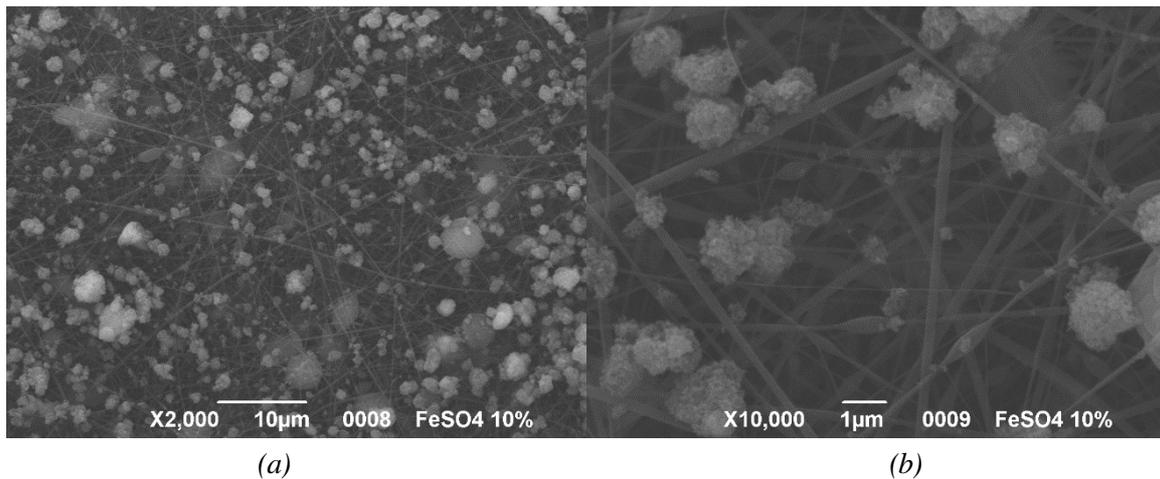
5.1.4 Membrana di PAN_10% FeSO₄

La concentrazione ottimale del solfato di ferro in etanolo è stata determinata in un altro lavoro (Campea, 2018): infatti, come confermato in precedenza, a partire da una soluzione al 5% in peso di FeSO₄, il residuo finale risultante dalla TGA è circa la metà di quello che si vuole ottenere. Le soluzioni proposte considerano la possibilità di utilizzo di una membrana di area doppia oppure una formulazione diversa che prevede per il solfato di ferro una concentrazione del 10% w/w. Procedendo con quest'ultima alternativa, una volta realizzata la soluzione, viene fatta sonicare per 40 minuti, aggiunto il *Dynasylan 4144* all'1% in peso di etanolo ed infine si esegue un'altra sonicazione di 15 minuti. I parametri di processo sono riportati in Tabella 5.4.

Tabella 5.4 Parametri di processo relativi alla membrana in PAN_ 10% FeSO₄

Materiale	Portata [mL/h]	ΔV [kV]	Distanza [cm]	Umidità relativa [%]	Diametro ago [mm]	Tempo [min]
FeSO ₄	2	23	15	20÷30	0,7	60

Per studiare la struttura morfologica della membrana è stata eseguita l'analisi al SEM, le cui immagini risultanti sono riportate in Figura 5.9.

**Figura 5.9** Analisi SEM della membrana di PAN_ 10% FeSO₄ a diversi ingrandimenti

È evidente che, aumentando la concentrazione del solfato di ferro nella soluzione per l'*electrospraying*, si riesce ad ottenere una maggior copertura delle fibre di PAN con le particelle di catalizzatore, anche se la distribuzione conseguita non risulta ancora del tutto omogenea. Si riscontra nuovamente la presenza di aggregati di diversa dimensione. Dall'analisi EDX si ricava il rapporto Fe/C presente sulla membrana che risulta pari allo 0,10 circa il doppio rispetto al valore trovato nella membrana con il 5% w/w di FeSO₄.

Con la TGA si determina, infine, la quantità effettiva di catalizzatore depositato sulla membrana; si riporta in Figura 5.10 un termogramma di esempio.

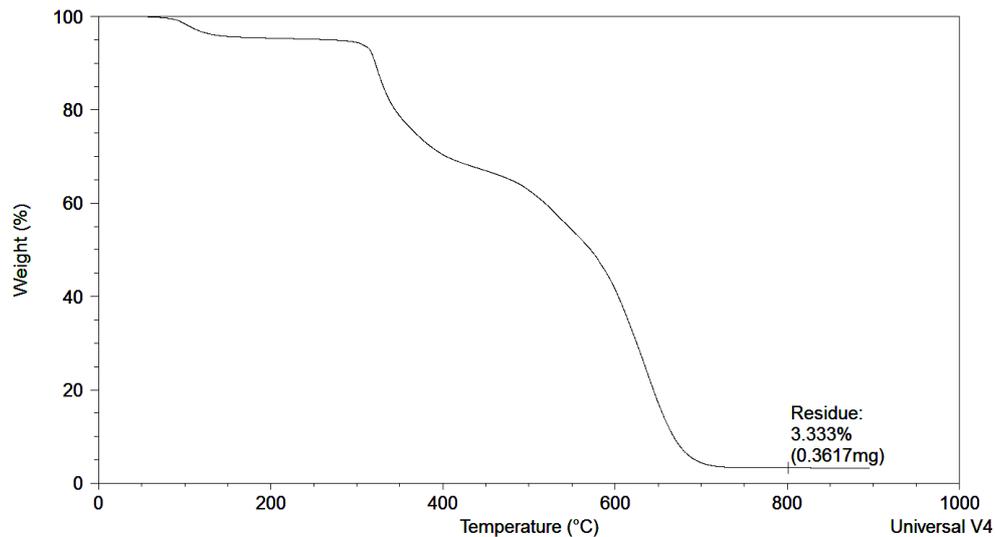


Figura 5.10 TGA della membrana di PAN_10% FeSO₄

La percentuale di residuo di catalizzatore risultante al termine dell'analisi di vari campioni è del 3%. Considerando quanto detto nel paragrafo §5.2.2, la quantità media di catalizzatore depositata sulla membrana per unità di superficie è pari a 0,10 mg/cm², circa 1,6 volte maggiore rispetto alla membrana analizzata in precedenza. Quanto riscontrato dall'analisi TGA si trova in accordo con l'analisi EDX.

5.1.5 Membrana di PAN_15% FeSO₄

Adottando le stesse condizioni di processo dei due precedenti casi, si vuole capire cosa accade quando per il processo di *electrospraying* si impiega una soluzione di solfato di ferro più concentrata. A tal proposito, si realizza una soluzione di FeSO₄ in etanolo al 15% in peso e si valuta attraverso l'analisi termogravimetrica il residuo effettivo, riportato in Figura 5.11.

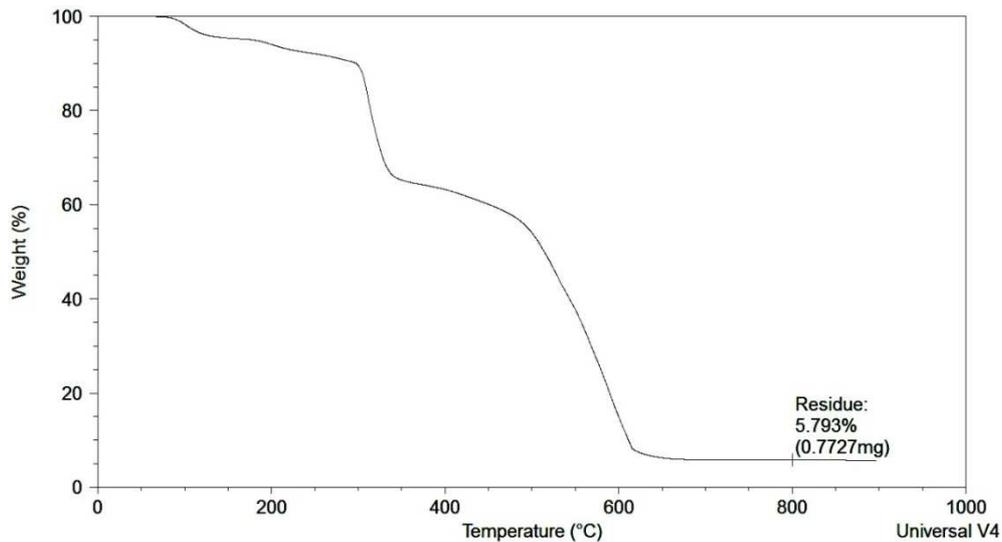


Figura 5.11 TGA della membrana di PAN_15% FeSO₄

La quantità media di solfato di ferro depositata per unità di superficie risulta 0,13 mg/cm², dunque maggiore rispetto al caso precedente. Per verificare se la distribuzione del catalizzatore è omogenea sulla membrana, si analizzano le immagini al SEM riportate in Figura 5.12.

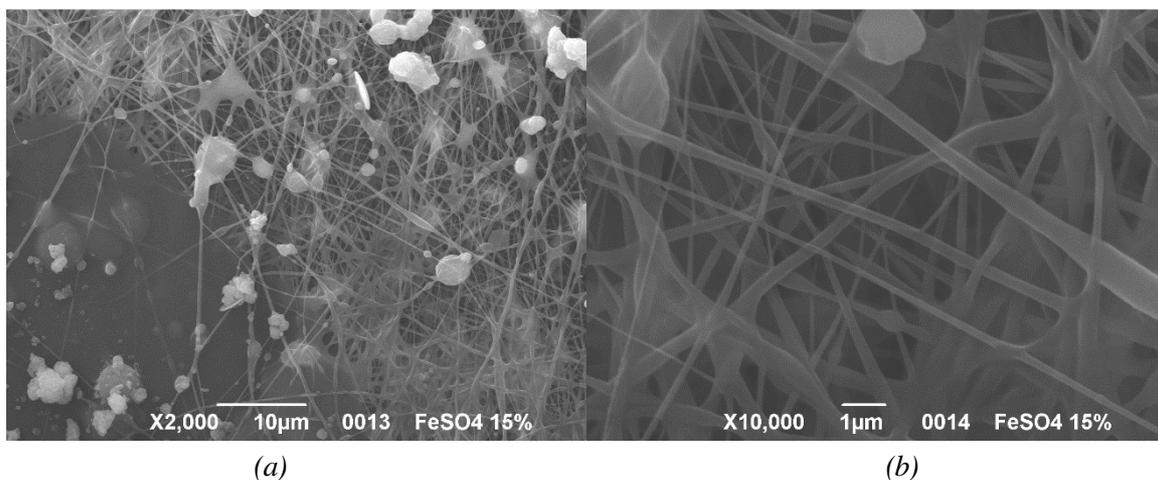


Figura 5.12 Analisi SEM della membrana di PAN_15% FeSO₄ a diversi ingrandimenti

Dai due ingrandimenti emergono delle problematiche derivanti dal processo di *electrospinning*: come si può notare le fibre di PAN non sono lineari e le alterazioni presenti sono da imputare alla mancanza di evaporazione del solvente in cui è dissolto il polimero. Infatti, quando il solvente non evapora completamente lungo il tragitto ago-collettore, si deposita insieme alle fibre sulla superficie del collettore, sciogliendole.

Le particelle di catalizzatore formano degli aggregati di diversa forma e dimensione che si dispongono in modo non omogeneo sulla membrana. Dal confronto con le immagini di Figura 5.9 non si riscontra una copertura maggiore delle fibre, ma sembra che il catalizzatore si sia depositato in quantità minori. La ragione di ciò può essere legata all'interferenza che gli ioni Fe^{2+} generano nel campo elettrico durante il processo, rendendo meno efficace la deposizione del catalizzatore sul substrato.

5.1.6 Membrana di PAN_20% $FeSO_4$

Per la preparazione della membrana si fa riferimento alle condizioni di processo del caso §5.1.3, variando la concentrazione della soluzione di solfato ferroso in etanolo; in particolare, si realizza una soluzione al 20% w/w di $FeSO_4$ che, dopo essere stata sottoposta a sonicazione per disperdere omogeneamente il catalizzatore, viene impiegata per il processo di *electrospraying*. La quantità effettivamente depositata sulla membrana è valutata mediante l'analisi termogravimetrica, il cui risultato è riportato in Figura 5.13.

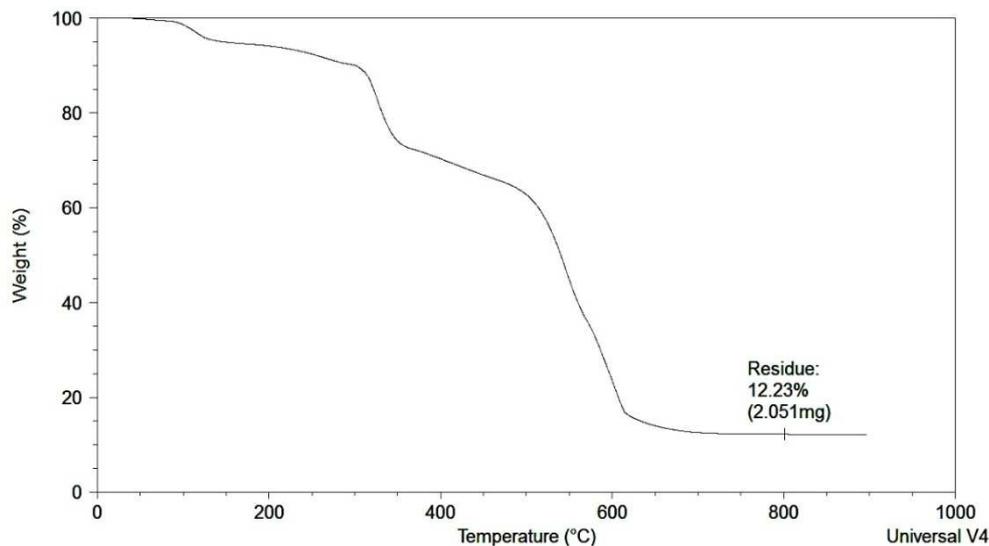


Figura 5.13 TGA della membrana di PAN_20% $FeSO_4$

Il residuo di catalizzatore sulla membrana è pari a $0,26 \text{ mg/cm}^2$, il doppio rispetto al caso PAN_15% $FeSO_4$ e 2,6 volte maggiore rispetto a quello risultante dalla membrana PAN_10% $FeSO_4$, pertanto si immagina che le fibre di PAN siano maggiormente coperte dalle particelle di catalizzatore.

Per verificare quanto ipotizzato, è stata eseguita l'analisi al SEM, riportando le immagini risultanti in Figura 5.14.

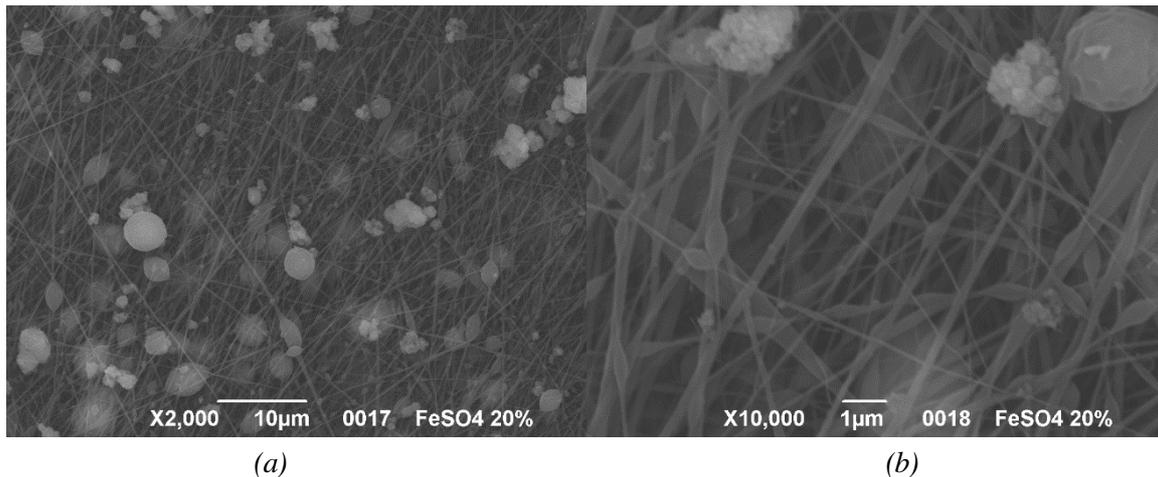


Figura 5.14 Analisi SEM della membrana di PAN_ 20% FeSO₄ a diversi ingrandimenti

L'analisi eseguita al SEM non è in accordo con quanto ipotizzato: il quantitativo di catalizzatore che ricopre le fibre polimeriche non sembra essere maggiore rispetto al caso della membrana PAN_10% FeSO₄. Tale ambiguità si può spiegare col fatto che la distribuzione delle particelle di catalizzatore non è omogenea, pertanto nella membrana coesistono regioni in cui la concentrazione di FeSO₄ è maggiore, come quella impiegata per l'analisi TGA, e altre in cui è minore, come quella utilizzata per l'analisi al SEM. A supporto di questa ipotesi si inserisce l'analisi EDX: per quanto riguarda il quantitativo di ferro presente nella membrana in esame, il rapporto Fe/C risulta di 0,15 non molto distante dal valore riscontrato nella membrana costituita dal 10% w/w di FeSO₄ dove il rapporto è pari a 0,10.

5.1.7 Membrane di PAN_(TiO₂ P90 + FeSO₄)

Resta da valutare se la presenza simultanea di entrambi i catalizzatori abbia un effetto sinergico nel processo di degradazione della formaldeide. Si procede dunque alla realizzazione della membrana a partire dal supporto polimerico come fatto per i casi precedenti e si prosegue con lo *spraying* dei catalizzatori sopra le fibre di PAN. I due catalizzatori vengono dapprima dispersi nel solvente: il biossido di titanio viene aggiunto con una concentrazione pari al 5% in peso, mentre il solfato di ferro si trova ad una concentrazione del 10% in peso, in modo da depositare una concentrazione di 0,10 mg/cm², analoga alla concentrazione ottimale riportata in letteratura. Una volta preparata la soluzione in cui entrambi i catalizzatori sono dispersi in etanolo, si attua una sonicazione per 40 minuti dopo la quale è aggiunto il disperdente *Dynasylan 4144* all'1% in peso di etanolo ed infine

un'altra sonicazione di 15 minuti nelle medesime condizioni dei casi precedenti. Al termine di questa fase, la soluzione risulta pronta per essere impiegata nel processo di *electrospraying*. I parametri relativi alla realizzazione della membrana sono riportati in Tabella 5.5.

Tabella 5.5 Parametri di processo relativi alla membrana in PAN_ (TiO_2 P90 + FeSO_4)

Materiali	Portata [mL/h]	ΔV [kV]	Distanza [cm]	Umidità relativa [%]	Diametro ago [mm]	Tempo [min]
$\text{TiO}_2 + \text{FeSO}_4$	2	23	15	20÷30	0,7	60

La morfologia della membrana viene studiata attraverso l'analisi al SEM, le cui immagini risultanti sono riportate in Figura 5.15.

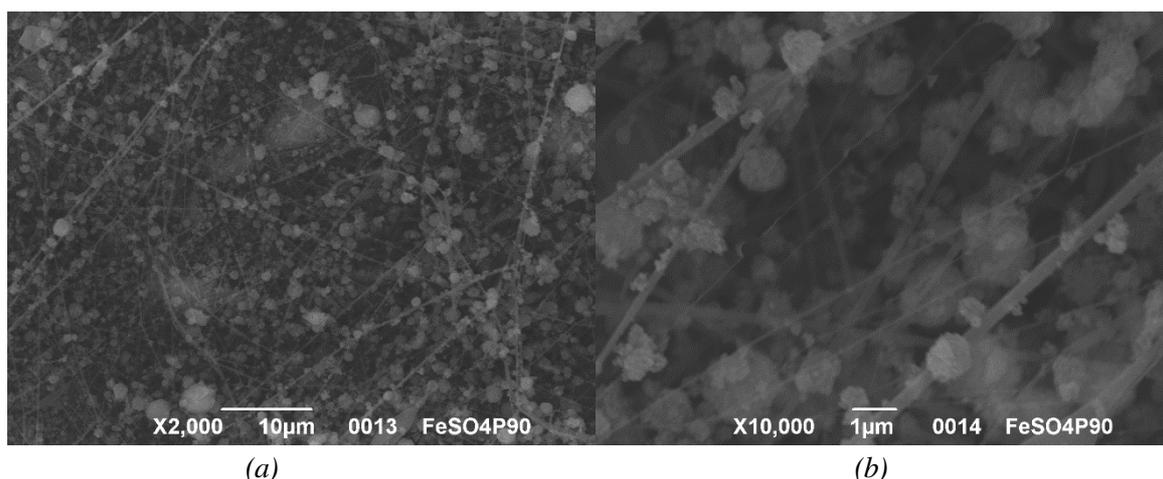


Figura 5.15 Analisi SEM della membrana di PAN_ (TiO_2 P90+10% FeSO_4) a diversi ingrandimenti

I catalizzatori ricoprono sufficientemente le fibre polimeriche. Non si riescono a distinguere precisamente i due tipi di catalizzatori: si suppone che gli agglomerati con dimensione sferica corrispondano alle particelle di titania, mentre quelli con dimensione più irregolare sono da attribuire al solfato di ferro. Le fibre di PAN mantengono il diametro medio di 300 nm, mentre le dimensioni degli agglomerati dei catalizzatori sono minori rispetto a quelle che caratterizzano le membrane in cui è deposto un catalizzatore singolo. Ciò è evidente soprattutto nel caso delle particelle di titania che passano da cluster di diametro di 3000 nm a 1000 nm quando deposte insieme al solfato.

Per capire, dunque, come si depositano i due catalizzatori quando sono dispersi insieme sulla membrana si effettua l'analisi TEM, illustrando le relative immagini in Figura 5.16.

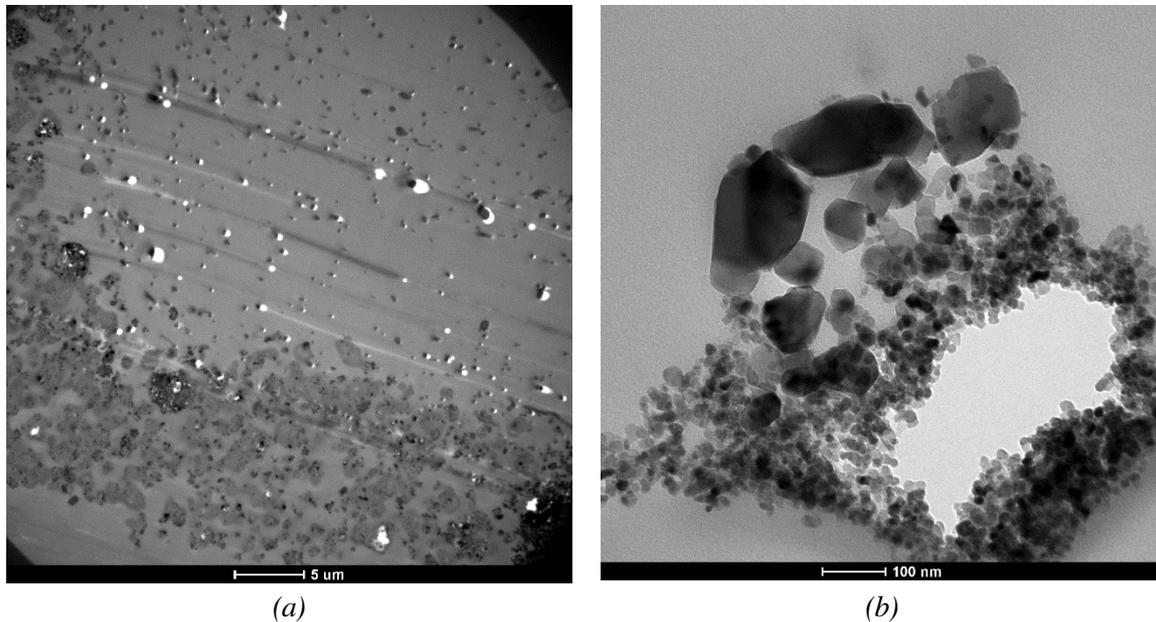


Figura 5.16 Immagini al TEM della membrana PAN_(TiO₂ P90+10% FeSO₄).
(a) Foto della totalità della membrana; (b) particolare dei due catalizzatori depositati

Nell'immagine (a) sono evidenti le particelle dei catalizzatori sulla superficie del supporto polimerico. L'immagine (b) mette in luce le differenze di dimensione che intercorrono tra i due composti: il solfato di ferro, caratterizzato da forme irregolari, raggiunge dimensioni notevoli, fino a 200 nm circa. La titania compare in agglomerati ed è rappresentata dalle particelle sferiche di poche decine di nanometri. I buchi bianchi visibili in entrambe le foto si sono generati nella fase di preparazione del campione.

Con l'analisi termogravimetrica si può determinare la quantità di catalizzatori effettivamente depositata sulla membrana. Il residuo risultante è da attribuire sia alla titania che al solfato di ferro, ma si deve considerare che la quantità di FeSO₄ al termine dell'analisi rappresenta solamente il 30% di ciò che effettivamente è deposto sulla membrana. In Figura 5.17 si riporta il grafico relativo alla membrana in esame.

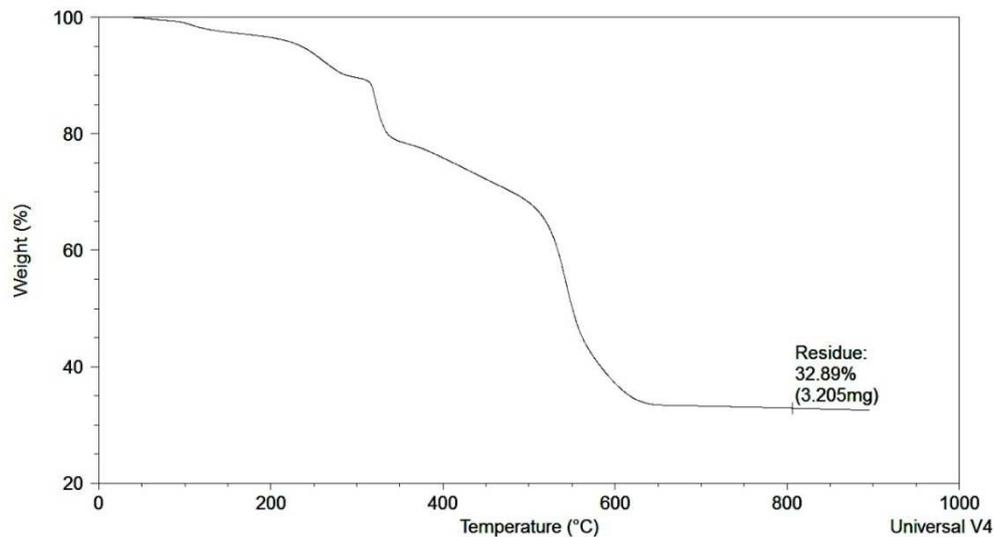


Figura 5.17 TGA della membrana di PAN_(TiO₂ P90+10% FeSO₄)

Il residuo totale medio a 1000 °C è pari a 0,19 mg/cm². Supponendo che il biossido di titanio si depositi in modo analogo a quanto accade quando si trova come unico catalizzatore in soluzione, la quantità specifica di titania sulla membrana è di 0,10 mg/cm², mentre ciò che rimane (0,09 mg/cm²) è attribuibile al solfato di ferro.

Tenendo conto di queste considerazioni, sono state realizzate altre membrane contenenti biossido di titanio al 5% in peso, diverse fra loro per la concentrazione di solfato ferroso. In particolare il range di concentrazione esplorato va dal 5% al 20% di solfato ferroso in soluzione. Di queste non si riportano le analisi morfologiche e termogravimetriche, in quanto si ritiene che i due catalizzatori si depositino in modo analogo a quanto avviene quando si trovano singolarmente in soluzione. Queste membrane verranno utilizzate per i test di *Sono-Photocatalytic-Fenton* per valutare l'effetto della concentrazione degli ioni Fe²⁺ sull'abbattimento.

5.2 Caratterizzazione dei nanocompositi

Il processo di abbattimento della formaldeide in soluzione è reso efficace dalla presenza dei due catalizzatori, ossia il biossido di titanio e il solfato di ferro. Il primo viene impiegato nella forma commerciale di titania P90 in quanto risulta molto cristallino e dunque maggiormente idoneo per il processo di fotocatalisi. Per verificarne il grado di cristallinità si è effettuata un'analisi XRD.

Inoltre è necessario svolgere l'analisi termogravimetrica sulle polveri dei due catalizzatori per verificare il loro profilo di degradazione termica.

5.2.1 Analisi XRD sul TiO_2 P90

L'analisi XRD viene effettuata allo scopo di valutare il grado di cristallinità di un materiale; in questo caso è stata svolta sul biossido di titanio P90, riportando la relativa immagine in Figura 5.18.

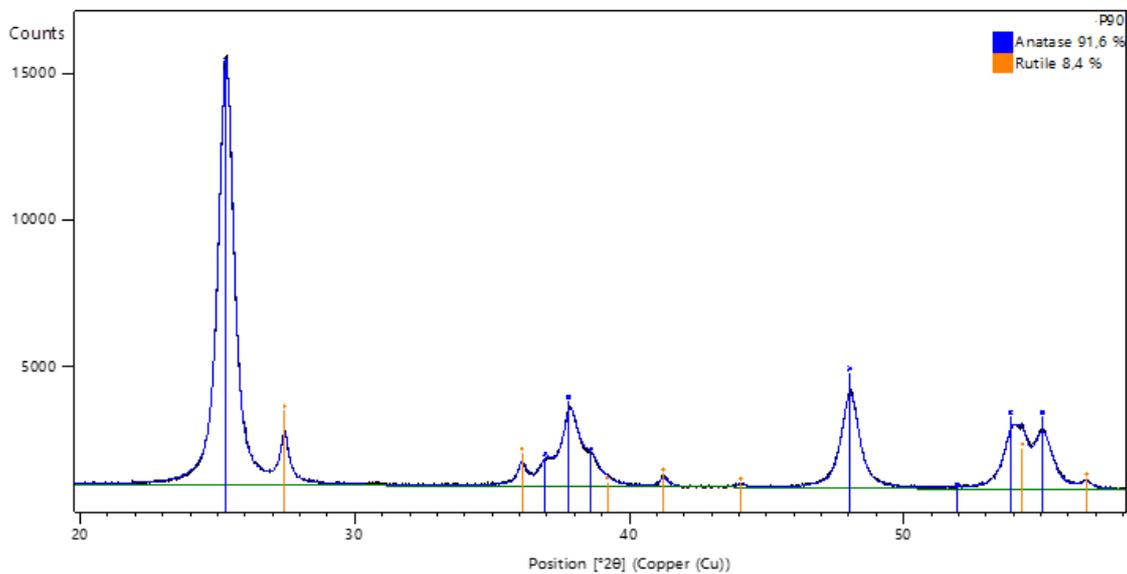


Figura 5.18 Analisi XRD del biossido di titanio P90

Tra l'anatase e il rutilio, il componente con maggiori proprietà fotocatalitiche è il primo, pertanto ci si aspetta buone prestazioni da parte del biossido di titanio P90 nel corso dei processi di fotocatalisi dal momento che l'anatase è il componente dominante.

5.2.2 Analisi TGA sulle polveri dei catalizzatori

Per capire se il residuo risultante al termine delle analisi termogravimetriche delle membrane rispecchia il quantitativo di catalizzatore presente all'inizio della prova, è necessario valutare il profilo di degradazione che i due catalizzatori raggiungono quando sono sottoposti a temperature elevate. A tal proposito, si effettua l'analisi TGA sulle polveri del biossido di titanio P90 e su quelle relative al solfato ferroso, riportando rispettivamente in Figura 5.19 e Figura 5.20 i termogrammi risultanti.

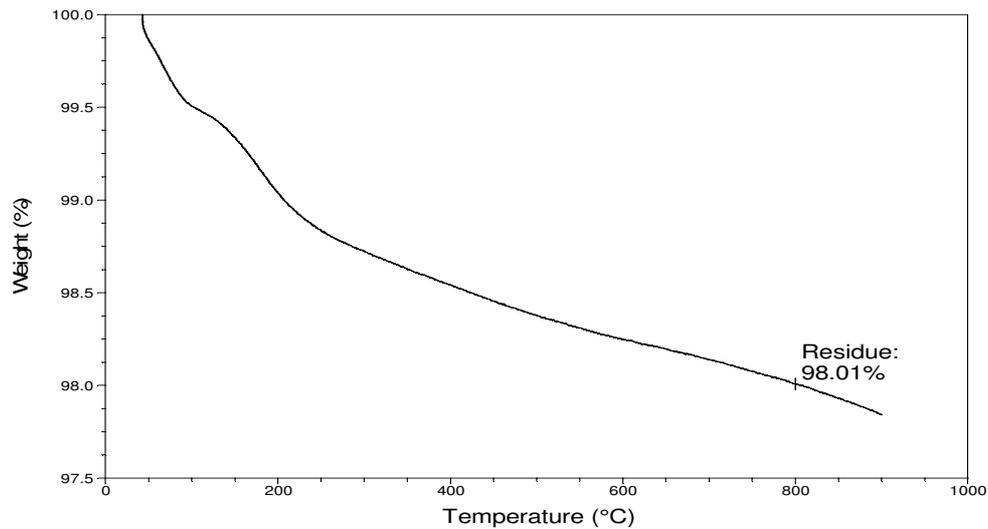


Figura 5.19 TGA delle polveri di biossido di titanio P90

La perdita di peso a cui è soggetta la titania fino a 900°C in aria è del 2%, pertanto la degradazione che subisce ad alte temperature è trascurabile. Si può, dunque, affermare che il residuo di catalizzatore al termine dell'analisi corrisponde alla quantità iniziale di biossido di titanio presente sul frammento di membrana analizzata. L'analisi di vari frammenti di membrana permette di determinare un valore medio nella concentrazione del catalizzatore.

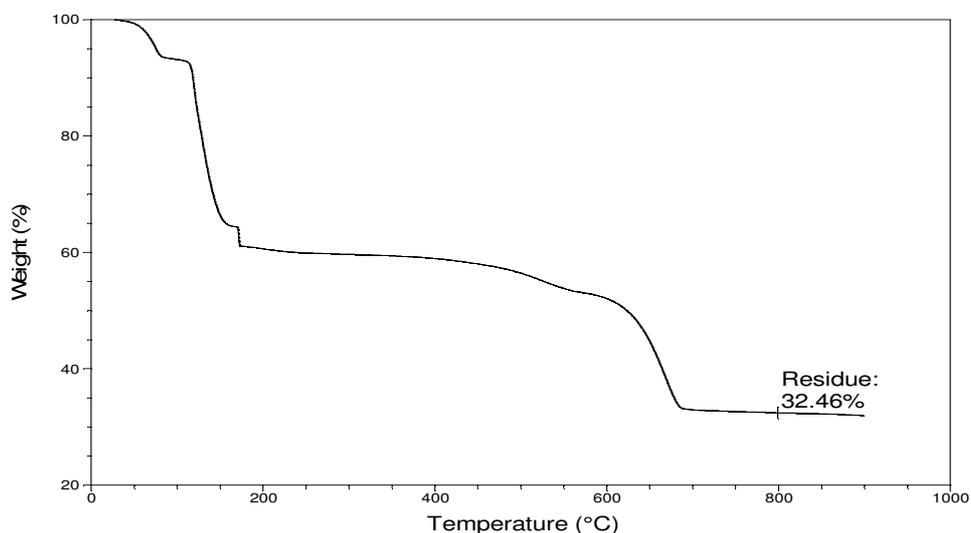


Figura 5.20 TGA delle polveri di solfato ferroso

Il solfato ferroso, invece, quando è sottoposto ad elevate temperature si degrada e pertanto il residuo risultante dall'analisi è solo il 30% della quantità iniziale di catalizzatore. Di conseguenza, quando si analizzano le membrane in cui è depositato il solfato di ferro, si deve

considerare che il residuo finale corrisponde al 30% della quantità effettivamente depositata sulla membrana con il processo di *electrospraying*.

Capitolo 6

Degradazione sono-fotocatalitica della formaldeide

In questo capitolo sono descritti i test sperimentali eseguiti per l'abbattimento della formaldeide in fase liquida. Nella parte iniziale si presenta il *set-up* del processo e si prosegue con la descrizione del metodo utilizzato per la quantificazione dell'abbattimento. Infine, si riportano i risultati sperimentali ottenuti nelle prove svolte confrontando tra loro le prestazioni e comparandone l'efficienza con il processo fotocatalitico già studiato (Campea, 2018).

6.1 Analisi dei processi di ossidazione avanzata

Le membrane descritte nel capitolo precedente vengono impiegate nei processi di ossidazione avanzata che prevedono l'impiego degli ultrasuoni congiuntamente ad altre modalità per l'abbattimento dei composti organici, nel caso in esame la formaldeide. Il sistema reattivo è di tipo batch.

6.1.1 Set-up del processo

Per la conduzione degli esperimenti che prevedono l'applicazione degli ultrasuoni, si possono utilizzare due strumenti principali: il bagno a ultrasuoni o il sonificatore a sonda.

Il sistema reattivo che prevede l'impiego del bagno a ultrasuoni è riportato in Figura 6.1. Si compone principalmente di un bagno a ultrasuoni nel quale si inserisce una piastra Petri di diametro 12 cm opportunamente sostenuta da due pinze in modo tale che venga bagnata per metà della sua altezza dall'acqua presente nello strumento. All'interno della piastra è posta la membrana di 50 cm², bagnata dalla soluzione acquosa di inquinante da analizzare. Per evitare che la membrana si attorcigli su se stessa nel corso del test, si dispone di alcuni pesetti in acciaio inox per immobilizzarla cosicché le particelle di catalizzatore siano continuamente esposte alla radiazione ultravioletta. Si esclude la presenza di un'ancoretta magnetica per agitare la soluzione poiché questa viene rimescolata per effetto della sonicazione. Nel bagno ad ultrasuoni si introduce, oltre all'acqua, anche una piccola quantità di ghiaccio in modo da evitare il surriscaldamento del bagno e, di conseguenza, l'aumento di temperatura della

soluzione di inquinante nella piastra Petri. La lampada UV è mantenuta sospesa con un'altra pinza sopra la piastra Petri ad un'altezza tale da minimizzare la distanza che intercorre con la membrana che risulta di 5 cm.



Figura 6.1 Foto del set-up impiegato nei test con bagno a ultrasuoni

Il set-up nel caso si impieghi il sonicatore a sonda (*Probe*) è riportato in Figura 6.2. La soluzione da analizzare è posta all'interno di un crogiolo in quarzo, trasparente alle radiazioni UV, insieme ai frammenti della membrana di area totale 50 cm². La sonda è posta al centro del crogiolo ad un'altezza di 1 cm dalla base e lavora in *on* per 59 s e in *off* per 20 s con un *amplitude* di 40%. Per escludere la possibilità di parziale evaporazione della soluzione a causa dell'eccessivo surriscaldamento del sistema reattivo, il crogiolo viene immerso in un bagno di acqua e ghiaccio. La lampada UV è tenuta sospesa sopra il crogiolo con una pinza ad una distanza dalla soluzione che va da 4 cm a 9 cm, ossia dalla superficie della soluzione fino al fondo.



Figura 6.2 Foto del set-up impiegato nei test con sonicatore a sonda

La soluzione da analizzare è costituita da 70 ml di acqua distillata MilliQ contenente formaldeide ad una concentrazione di 90 ppm; tale valore si ottiene per diluizione a partire da una soluzione di formalina al 36% w/w, commercializzata da VWR Chemicals, in cui è presente il 10% di metanolo per stabilizzare la formaldeide in ambiente acquoso ed evitare che essa polimerizzi. La soluzione va preparata quotidianamente e conservata in frigo prima dell'utilizzo ad una temperatura non superiore a 4 °C per eludere una parziale ossidazione della formaldeide ad acido formico e una conseguente variazione della concentrazione iniziale.

Per quanto riguarda i test di *Sono-Photocatalytic-Fenton*, poiché il processo Fenton è favorito da pH acidi, alla soluzione di partenza vanno aggiunte circa 5-6 gocce di acido solforico 0,2 N per portare il pH ad un valore compreso fra 3 e 4; in questo range, infatti, l'efficienza di abbattimento della formaldeide è massima, secondo quanto riportato nel lavoro di Jiantao *et al.* Nell'articolo citato si riporta inoltre la quantità di ioni ferro adeguata ad abbattere l'inquinante: 22.4 mg/L per una concentrazione iniziale di formaldeide di 30 ppm; con le opportune proporzioni si ottiene il valore di 5 mg di Fe^{2+} , che corrispondono a circa 24 ppm totali nel sistema in esame. Questa quantità viene inserita nel sistema nella forma di solfato di ferro FeSO_4 il quale è depositato sulla membrana e non aggiunto direttamente alla soluzione, evitando il successivo trattamento delle acque per rimuovere il ferro. Per attuare i processi di ossidazione avanzata si esclude l'impiego di acqua ossigenata H_2O_2 : infatti, dal precedente studio (Campea, 2018) si è accertato che dell'acqua ossigenata viene prodotta dalla degradazione della formaldeide a causa della radiazione UV e tale quantità risulta sufficiente per catalizzare il processo di abbattimento in presenza di solfato ferroso. In questo modo si esclude l'uso di un reagente pericoloso, ossia l' H_2O_2 , con un vantaggio anche in termini di costo per il processo.

Come accennato in precedenza la soluzione da analizzare è di 70 ml; tale volume rappresenta il giusto compromesso tra la possibilità di effettuare più prelievi da 10 ml ognuno e l'ottimizzazione dell'attività della membrana. Soluzioni di volume maggiore richiederebbero tempi di abbattimento dell'inquinante maggiori a causa della limitata concentrazione di catalizzatore, pertanto è preferibile un sistema che assicura un tasso di abbattimento elevato in tempi limitati. Per assicurarsi che l'inquinante entri completamente in contatto con le particelle di catalizzatore presenti sulla membrana è necessario fornire un'adeguata miscelazione nell'ambiente di reazione, garantita dalla sonicazione.

Per attivare il catalizzatore si accende la lampada UV e così inizia il processo di fotocatalisi. La lampada usata è la UV-Stylo E16 (Light progress), lunga 30 cm e caratterizzata da una

lunghezza d'onda di 254 nm e una potenza emissiva di 16 W. Da un lavoro precedente di tesi (Lauria, 2016) risulta che l'intensità massima di radiazione si ha dai 3 ai 21 cm di lunghezza della lampada, pertanto essa viene posta in modo tale da massimizzare l'irradianza della soluzione.

La durata totale del processo è di circa tre ore e mezza nelle quali si ha il maggior abbattimento di formaldeide. Per monitorare l'andamento nel tempo della concentrazione di formaldeide si effettuano quattro prelievi di 10 ml ciascuno, uno ogni 70 minuti dall'inizio della prova. Questi campioni sono soggetti successivamente al processo di derivatizzazione e risultano così pronti per essere iniettati nel GC-MS, lo strumento utilizzato per la quantificazione precisa del residuo di formaldeide in soluzione.

È importante far presente che i risultati dei test eseguiti con il *Probe* non sono inseriti nel seguito in quanto, nel corso delle prove, la membrana si disgrega completamente e il catalizzatore passa in sospensione, rendendo il processo di derivatizzazione impraticabile. Dunque saranno discussi solamente i risultati relativi ai test eseguiti con il bagno ad ultrasuoni.

6.1.2 Processo di derivatizzazione

Per poter analizzare i campioni al GC-MS è necessario eseguire uno step intermedio di derivatizzazione; infatti, poiché la formaldeide è un composto molto volatile ($T_{eb} = -20\text{ °C}$), risulta difficile rilevarla tramite GC. Il processo di derivatizzazione, quindi, è volto a trasformare la sostanza di partenza in un composto con proprietà chimiche simili ma non uguali, permettendo una maggiore rilevabilità e una separazione e simmetria dei picchi migliore rispetto all'analita di partenza. Esistono diversi tipi di reazione di derivatizzazione (paragrafo §4.3): nel caso di aldeidi e chetoni la reazione è un'alchilazione, ossia un'esterificazione in cui un atomo di idrogeno è sostituito da un gruppo alifatico o alifatico-aromatico. Il reagente utilizzato è la pentafluorobenzilidrossilammina idroclorurata PFBHA-HCl che, insieme alla formaldeide e secondo la reazione scritta nel paragrafo §4.3.1, produce la corrispondente ossima della formaldeide riportata nella Figura 6.3.

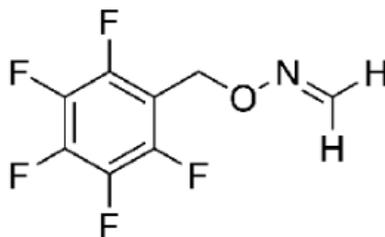


Figura 6.3 O-2,3,4,5,6-pentafluorobenzilossima della formaldeide

Il prodotto di derivatizzazione ha un peso molecolare di 225,12 g/mol e risulta meno volatile rispetto alla formaldeide, pertanto più facilmente rilevabile al GC.

La procedura prevede anche l'aggiunta di una sostanza che svolge la funzione di standard interno (SI) per minimizzare l'errore sperimentale nella fase di rilevazione del residuo di inquinante: l'area del picco relativo all'ossima viene rapportata a quella propria dello standard interno al fine di normalizzare la concentrazione incognita della formaldeide sulla concentrazione nota dello standard. Il risultato così ottenuto non è soggetto all'imprecisione dovuta all'iniezione manuale del campione nel GC. La sostanza impiegata come SI nel caso in esame è l'1,2 dibromopropano le cui caratteristiche sono riportate nel paragrafo §4.1.2.

Il processo di derivatizzazione eseguito fa riferimento al modello pubblicato dall'EPA (*United States Environmental Protection Agency*) n. 556, che determina la presenza di composti carbonilici nell'acqua potabile (Munch J.W. *et al.*, 1998) e che si sviluppa secondo i seguenti punti:

- Ad ogni campionamento si estraggono tramite pipetta graduata 10 mL di soluzione che vengono introdotti all'interno di una provetta in polipropilene da 30 mL. Il campione può essere analizzato il giorno successivo all'estrazione se opportunamente conservato in frigorifero ad una temperatura di 4 °C.
- Si prepara la soluzione acquosa dell'ammina PFBHA-HCl ad una concentrazione di 15 mg/mL e si inseriscono 0,5 mL di tale soluzione nella provetta di ciascun campione. Per evitare la formazione di sottoprodotti, la soluzione dev'essere preparata giornalmente.
- Si aggiunge ad ogni campione una goccia di acido fosforico 0,1 M per portare il pH a 4.
- Si inseriscono le provette contenenti l'analita in un bagno d'acqua termostato alla temperatura di 35 ± 2 °C per due ore.
- Rimossi i campioni dal bagno d'acqua, si lasciano trascorrere dieci minuti per permettere il raffreddamento a temperatura ambiente.

- Si aggiungono ad ogni campione 10 gocce di acido solforico concentrato al 95%, corrispondenti a 0,1 mL; ciò serve ad evitare l'estrazione dell'ammina non reagita insieme al prodotto desiderato e di conseguenza anche le interferenze cromatografiche durante l'analisi al GC-MS.
- Si prepara la soluzione di esano contenente lo standard interno alla concentrazione di 400 µg/L che può essere conservata per massimo un mese in condizioni ambiente; l'esano, essendo un solvente apolare, consente un'estrazione liquido-liquido, mentre lo standard interno permette di normalizzare l'area relativa al picco dell'ossima della formaldeide. Il prodotto ottenuto dal processo di derivatizzazione è apolare e quindi solubile nell'esano; l'analita è trasferito dall'acqua all'esano e ciò è fondamentale in quanto non è possibile iniettare una soluzione acquosa nella colonna del GC, poiché l'acqua ne danneggia la fase stazionaria.

Ad ogni campione sono aggiunti 2 mL di questa soluzione.

- Dopo l'addizione dell'esano, i campioni vanno mescolati per tre minuti manualmente e poi lasciati a riposo per cinque minuti per permettere un'adeguata separazione delle fasi acqua-esano.
- Trascorso il tempo richiesto, mediante una pipetta Pasteur si preleva lo strato superiore del campione, corrispondente alla fase apolare contenente il prodotto desiderato; ciò che si è estratto viene messo in un *vial* da 8 mL contenente 2 mL di acido solforico 0,2 N introdotti in precedenza. Il tutto viene mescolato manualmente per trenta se poi lasciato a riposo per cinque minuti. Questo lavaggio permette di ridurre la presenza di impurità o di reagente in eccesso.
- Infine, si estrae la fase superiore e la si conserva all'interno di un *vial* da 2 mL vuoto.

I campioni risultanti da questo procedimento possono essere iniettati nel GC-MS per la rilevazione della concentrazione della formaldeide presente in soluzione al momento del prelievo. La loro conservazione può avvenire in frigorifero a 4 °C per due settimane.

6.1.3 Analisi al GC-MS

I campioni derivatizzati possono essere iniettati nel GC-MS per rilevare la concentrazione di formaldeide presente e determinare così l'efficienza di abbattimento della prova eseguita. Per riuscire a distinguere i picchi relativi a ciascun composto, è necessario definire la programmata di temperatura del gas-cromatografo responsabile della separazione delle sostanze. Il lavoro di Munch J.W. *et al.* ha definito il profilo di temperatura di Figura 6.4.

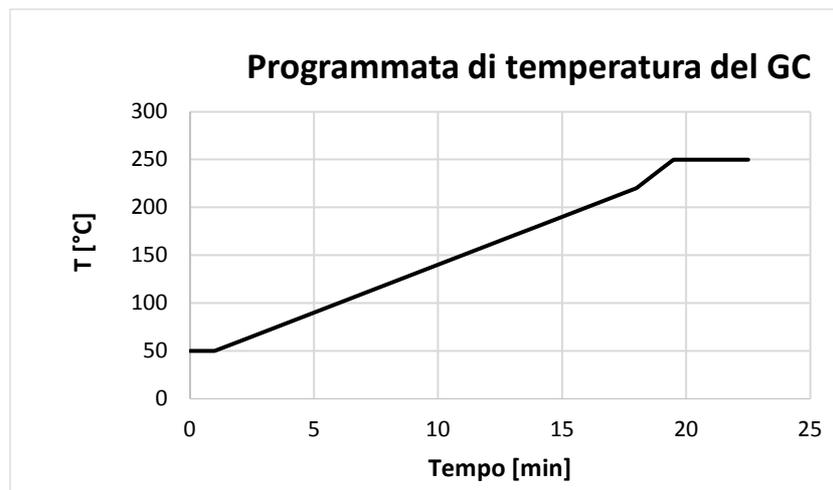


Figura 6.4 Programmata di temperatura nel GC

La programmata prevede un'isoterma iniziale di 1 minuto a 50 °C, una rampa di 10 °C/min fino a 220 °C e un'ulteriore rampa a 20 °C/min fino al raggiungimento di 250 °C, mantenendo tale temperatura per tre minuti per favorire la fuoriuscita delle sostanze meno volatili dalla colonna.

La colonna del GC in cui si inietta il campione da analizzare è una colonna apolare, in cui la fase stazionaria contiene il 5% difenil-polisilossano (modello DB5 della Agilent) e viene utilizzata in condizioni di *split* così da evitare la saturazione dei picchi che risultano più snelli e simmetrici. Il volume da iniettare è pari a 1 µL, eventuali imprecisioni in questa fase sono annullate dalla presenza dello standard interno. Le analisi al GC-MS si possono effettuare in due modalità: *Full Scan* o *SIM*. La prima considera tutti i frammenti nel range definito [25-380 m/z] e permette così di ottenere segnali molto intensi e picchi di area elevata; la seconda, invece, consente l'individuazione di frammenti specifici. Nel caso esaminato risulta più utile adottare la modalità *SIM* poiché in questo modo si riesce a determinare il picco dello standard e a distinguere i picchi caratterizzanti l'ossima e l'ammina che altrimenti non si differenziano. I frammenti utilizzati per la ricerca dei picchi relativi ai diversi composti sono quelli che maggiormente rappresentano la sostanza d'interesse; in particolare nel caso dello standard interno (1,2 dibromopropano) il frammento che lo caratterizza è $m/z = 121$, mentre per riuscire a distinguere l'ossima dall'ammina, che condividono molti frammenti, si sono utilizzati $m/z = 225$ per la prima e $m/z = 213$ per l'altra.

Per quantificare la concentrazione nel tempo della formaldeide in soluzione è necessario costruire una retta di calibrazione che associa ad ogni concentrazione nota il valore del

rapporto fra l'area dell'ossima e quella dello standard interno. Nella Figura 6.5 è rappresentata la retta di calibrazione risultante.

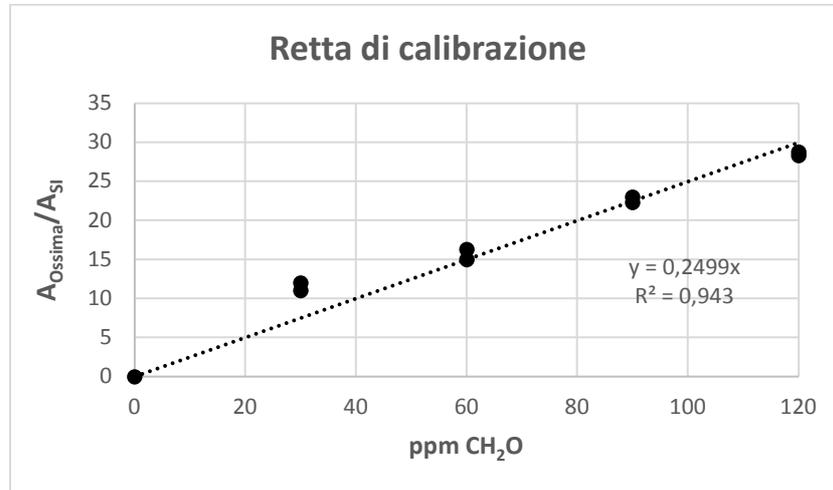


Figura 6.5 Retta di calibrazione per l'abbattimento della formaldeide

Per l'ottenimento della retta di calibrazione sono preparate alcune soluzioni contenenti l'inquinante a diverse concentrazioni note. Successivamente al processo di derivatizzazione, gli estratti risultanti sono iniettati nel GC-MS. Ciascun punto è ottenuto dalla media di tre iniezioni dello stesso campione. Dal *fitting* dei dati analitici del rapporto tra l'area dell'ossima rispetto a quella dello standard interno (SI), in funzione delle concentrazioni (in questo caso nota) di formaldeide, si ricava l'equazione della retta di calibrazione che viene utilizzata per determinare il valore incognito della concentrazione della formaldeide nei campioni prelevati nel corso dei test sperimentali a partire dal valore del rapporto A_{Ossima}/A_{SI} ottenuto per mezzo dell'analisi al GC-MS.

6.1.4 Elaborazione dei dati sperimentali

Come detto in precedenza, la soluzione utilizzata nei test sperimentali viene preparata ad una concentrazione di 90 ppm di formaldeide. Per maggiore chiarezza nei grafici si farà riferimento all'andamento di (100-X%) nel tempo, dove X è la conversione definita dall'espressione:

$$X = 1 - \frac{C_{CH_2O,i}}{C_{CH_2O,0}} \quad (6.1)$$

in cui $c_{CH_2O,0}$ è la concentrazione effettiva di inquinante al tempo zero e $c_{CH_2O,i}$ è quella negli altri tempi di campionamento. I valori di concentrazione della formaldeide vengono determinati sfruttando la retta di calibrazione: dal rapporto tra le aree dei picchi dell'ossima e dello standard interno ottenute dall'integrazione dei picchi del cromatogramma, si possono derivare i ppm di formaldeide suddividendo per il coefficiente angolare della retta di calibrazione. Nei grafici riportati, dunque, si mette in luce l'abbattimento dell'inquinante nel tempo nelle singole prove svolte e infine si confronta l'efficienza di abbattimento raggiunta nei diversi test.

Per il confronto dei risultati ottenuti con le diverse tipologie di membrane è necessario normalizzare i dati sulla quantità di catalizzatore presente sulle membrane. A tale proposito si deve considerare la quantità di formaldeide reagita all'istante di tempo i :

$$c_{CH_2O\ reag,i} = c_{CH_2O,0} - c_{CH_2O,i} \quad (6.2)$$

La normalizzazione si ottiene suddividendo la (6.2) per la quantità di catalizzatore in milligrammi (mg_{cat}) deposta sulla membrana:

$$\tilde{c}_{CH_2O\ reag,i} = \frac{c_{CH_2O\ reag,i}}{mg_{cat}} \quad (6.3)$$

6.2 Risultati dei test di ossidazione avanzata

Questo paragrafo è dedicato alla discussione dei risultati ottenuti nei processi di ossidazione avanzata.

6.2.1 Risultati dei test preliminari

In questo paragrafo si discutono i risultati dei test che non coinvolgono le membrane al fine di dimostrare l'andamento dell'abbattimento di formaldeide in assenza del sistema catalitico. I campioni di soluzione prelevati vengono prima sottoposti al processo di derivatizzazione e successivamente iniettati al GC-MS per valutare la concentrazione di formaldeide ad ogni tempo di campionamento. I grafici presentati riportano nel tempo i valori di concentrazione espressi come variazione di $(100-X\%)$ nel tempo.

6.2.1.1 Risultato del test con solo ultrasuoni

Il *set-up* del test è costituito dalla soluzione acquosa di formaldeide a 90 ppm contenuta all'interno della piastra Petri, posta a sua volta all'interno del bagno ad ultrasuoni (US). Si esclude l'irradiazione ultravioletta (No UV) e la presenza della membrana (No membrana). Il risultato del test è riportato in Figura 6.6.

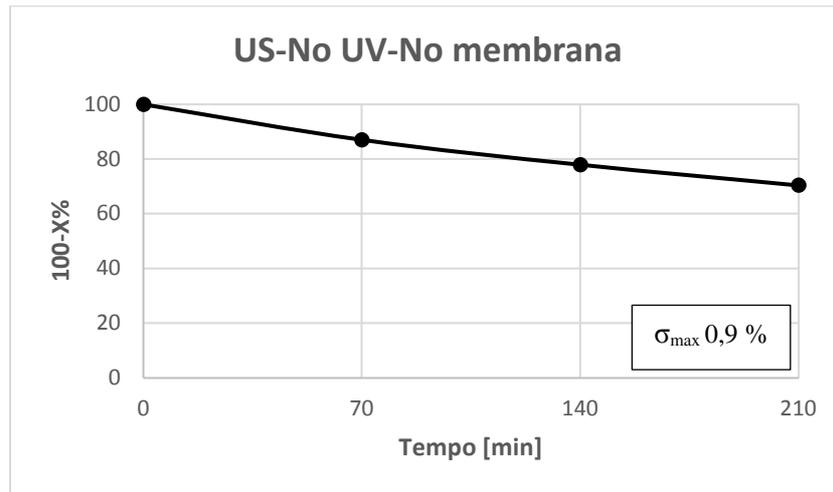


Figura 6.6 Andamento nel tempo dell'abbattimento di formaldeide con l'impiego di soli ultrasuoni

Come si può notare dal grafico, l'azione degli ultrasuoni non è sufficiente a provvedere ad un abbattimento efficiente della formaldeide nella soluzione analizzata. Infatti, dopo tre ore e mezza di trattamento, si raggiunge una conversione del composto del 30%, non adeguata alle esigenze richieste. In generale, si prevede che la completa ossidazione dell'inquinante si raggiunga dopo molte ore, motivo per cui si sconsiglia l'uso di tale applicazione da sola. Tale limitata degradazione è attribuibile all'azione dell'acqua ossigenata che si genera per sonicazione dell'acqua (Yusuf G.).

6.2.1.2 Risultato del test con ultrasuoni e raggi UV

In questo test il *set-up* di processo è costituito dalla soluzione di formaldeide a 90 ppm sottoposta all'azione degli ultrasuoni (US) e irradiata uniformemente con raggi UV mediante una lampada posizionata sopra di essa, non è presente nessuna membrana. Nella Figura 6.7 si riporta il risultato del test.

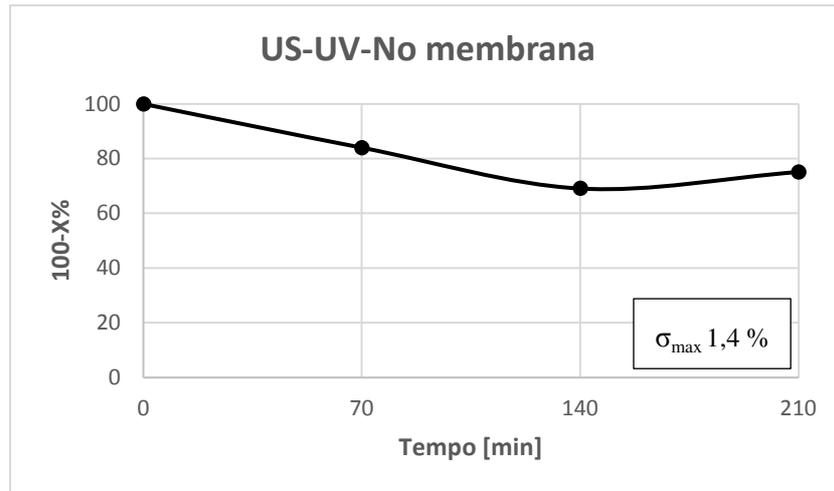
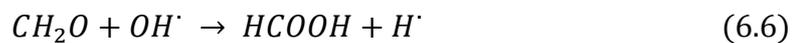
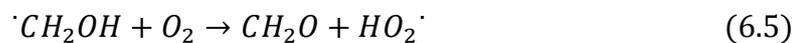
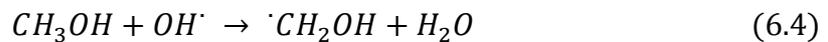


Figura 6.7 Andamento nel tempo dell'abbattimento di formaldeide con l'impiego di ultrasuoni e raggi UV

Nonostante la lampada UV rimanga accesa per tutta la durata dell'esperimento, è evidente che il suo contributo alla degradazione della formaldeide sia trascurabile in assenza del sistema catalitico. La conversione dell'inquinante al termine della prova risulta del 25%, poco meno rispetto alla prova precedente a causa della possibile formazione di ulteriore formaldeide nell'ambiente di reazione; infatti, come si può notare dal grafico, nell'ultimo intervallo di tempo la concentrazione dell'inquinante aumenta lievemente. Ciò può essere attribuibile alla degradazione del metanolo presente nella formalina utilizzata per effettuare i test sperimentali: come si è visto nel paragrafo 2.3.1.1, in presenza di radiazione UV, in parallelo all'ossidazione della formaldeide avviene quella del metanolo, la quale passa attraverso la formazione di due intermedi di reazione, l'acido formico e la formaldeide stessa:



Ciò che accade può essere spiegato anche considerando il pH dell'ambiente di reazione: partendo da pH neutro, il campione finale risulta avere un pH di 4,5; l'acidificazione della soluzione trattata indica la formazione di acido formico e formaldeide dalla degradazione del metanolo.

6.2.1.3 Risultato del test con ultrasuoni, raggi UV e membrana di PAN

Dopo aver valutato l'effetto congiunto delle onde ultrasoniche e dell'irradiazione ultravioletta sulla soluzione sottoposta al trattamento, è interessante capire se si verifica un incremento della conversione di formaldeide quando nell'ambiente di reazione si inserisce anche la membrana. Il test preliminare con la membrana costituita dal solo supporto polimerico funge da riferimento per i risultati ottenuti con le membrane in cui è depositato anche il catalizzatore.

In questo test, la soluzione di formaldeide a 90 ppm è posta all'interno della piastra Petri in cui è inserita anche la membrana. Quest'ultima è costituita del solo supporto polimerico in PAN, pertanto i risultati di questa prova servono solo da riferimento per quelli che si ottengono nelle prove successive, dove sul supporto polimerico della membrana sarà depositato anche il catalizzatore. La soluzione, inoltre, è sottoposta all'azione ultrasonica (US) e ai raggi UV. Nella Figura 6.8 si riporta il risultato del test.

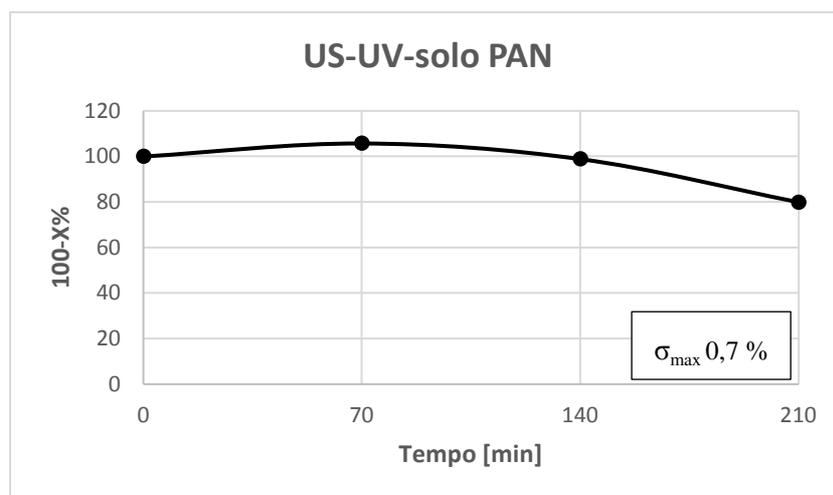


Figura 6.8 Andamento nel tempo dell'abbattimento di formaldeide con l'impiego di ultrasuoni, raggi UV e membrana di PAN

Come previsto, quando nel sistema reattivo prende parte anche la membrana priva di catalizzatore, la sua presenza non influenza il processo di degradazione della formaldeide. La conversione raggiunta al termine del test è circa del 20% ed è imputabile principalmente all'azione degli ultrasuoni i quali contribuiscono alla generazione di specie radicaliche reattive, responsabili della degradazione dell'inquinante. L'aumento di concentrazione rilevato nel primo intervallo di tempo è attribuibile anche questa volta alla reazione di

ossidazione del metanolo presente nella soluzione trattata, in presenza di UV, che porta alla formazione di ulteriore formaldeide e dell'acido formico.

6.2.2 Risultato del test con ultrasuoni, raggi UV e membrana PAN-TiO₂

In questo paragrafo è presentato il risultato del test di degradazione sono-fotocatalitica della formaldeide che fa uso della membrana costituita dal supporto di PAN e dal catalizzatore sopra depositato. Il catalizzatore impiegato è il biossido di titanio P90, spesso utilizzato nei processi di fotocatalisi perché risulta molto cristallino data l'alta percentuale di anatasio che lo caratterizza e, inoltre, presenta un'elevata area superficiale. L'esperimento viene condotto all'interno del bagno ad ultrasuoni ed in presenza della lampada UV. In Figura 6.9 si riporta il risultato del test.

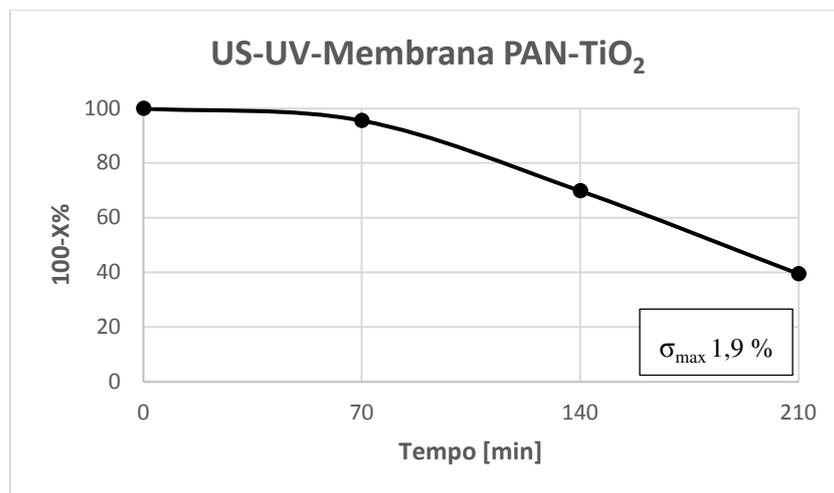


Figura 6.9 Andamento nel tempo dell'abbattimento di formaldeide con l'impiego di ultrasuoni, raggi UV e membrana di PAN-TiO₂

Quando sul supporto in PAN della membrana vengono depositate le particelle di titania, l'azione congiunta degli ultrasuoni e della fotocatalisi permette un abbattimento efficace della formaldeide in soluzione, raggiungendo una conversione pari al 60% alla fine del trattamento. Il miglioramento conseguito in questa prova rispetto ai casi visti in precedenza è legato a diversi fattori, in particolare alla presenza del catalizzatore semiconduttore che, una volta attivato dalla radiazione UV, partecipa al processo di generazione di radicali reattivi; pertanto, rispetto ai casi in cui il sistema catalitico era assente, il numero di radicali liberi presenti nell'ambiente di reazione è di gran lunga aumentato, contribuendo

all'incremento della velocità di reazione soprattutto nell'ultimo intervallo di tempo e, quindi, della conversione totale della formaldeide.

Rispetto ad un caso analogo, analizzato in un precedente lavoro di tesi (Campea, 2018), che portava ad una conversione dell'10% in 210 minuti in assenza di ultrasuoni, è già possibile comunque sottolineare l'importante effetto positivo della combinazione degli ultrasuoni con la fotocatalisi.

In ogni caso, per ottenere risultati più soddisfacenti sono necessari tempi di reazione maggiori rispetto a quelli fissati, motivo per cui si ricerca un'alternativa più promettente.

6.2.3 Risultato del test con ultrasuoni, raggi UV e membrana PAN-FeSO₄

Il test di sono-fotocatalisi ha generato buoni risultati, ma l'abbattimento raggiunto non è sufficiente per soddisfare le esigenze richieste. Si ricerca, così, una modalità alternativa in grado di garantire una conversione efficiente della formaldeide ad anidride carbonica ed acqua. A tal proposito si è voluto testare il processo sono-Photo-Fenton, mediante il quale si combinano sinergicamente gli effetti degli ultrasuoni e del processo Photo-Fenton. Quest'ultimo fa uso dell'acqua ossigenata e degli ioni Fe²⁺ per generare radicali OH[·] e H[·] in soluzione e della radiazione UV per riciclare gli ioni ferrosi, così accelerando la reazione di degradazione. Gli ioni ferro non vengono aggiunti direttamente nella soluzione da trattare, ma sono depositati sulla membrana di PAN sottoforma di solfato di ferro. La membrana impiegata per questo test è stata realizzata a partire da una concentrazione di FeSO₄ in etanolo pari al 10% w/w che corrisponde ad una quantità di catalizzatore pari a 0,10 mg/cm².

Inoltre, dal momento che tale processo risulta notevolmente agevolato da pH acidi, si aggiungono in soluzione 6 gocce di acido solforico 0,2 N per portare il pH a valori compresi fra 3 e 4. È importante notare che l'acqua ossigenata non è stata addizionata alla soluzione in quanto, da uno studio precedente, si è verificato che la quantità di H₂O₂ prodotta dalla fotolisi della formaldeide è sufficiente per la reazione di Fenton.

La soluzione di formaldeide da analizzare è aggiunta insieme alla membrana nella piastra Petri e sottoposta all'azione degli ultrasuoni e dei raggi UV. Il risultato del test è riportato in Figura 6.10.

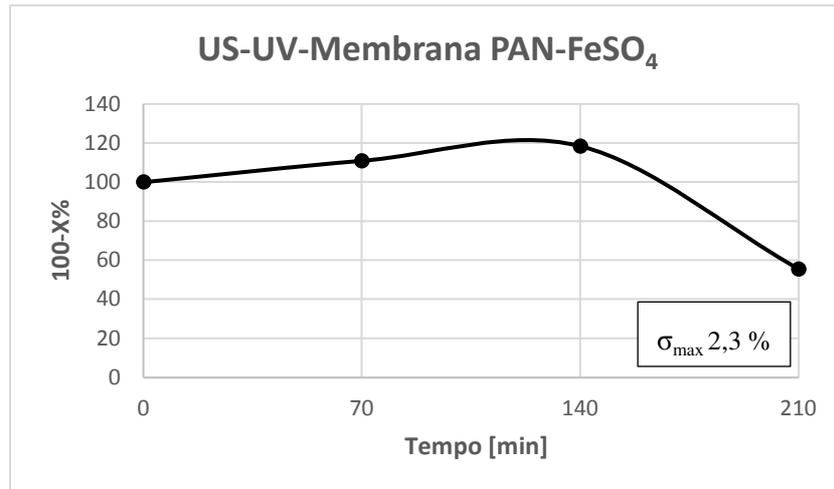


Figura 6.10 Andamento nel tempo dell'abbattimento di formaldeide con l'impiego di ultrasuoni, raggi UV e membrana di PAN-FeSO₄

La conversione di formaldeide che si ottiene al termine del processo sono-Photo-Fenton risulta del 45%. Tale valore non è del tutto soddisfacente in quanto il quantitativo di inquinante residuo alla fine del trattamento è ancora troppo elevato; d'altra parte il risultato è importante in quanto si ottiene un abbattimento solo leggermente inferiore rispetto al caso con solo biossido di titanio ma impiegando un catalizzatore, il solfato di ferro, molto più economico. A tal riguardo, è importante osservare che nei primi 140 minuti della reazione si verifica un continuo aumento della formaldeide in soluzione dovuto alla degradazione del metanolo in presenza di radiazione UV, che porta alla formazione di formaldeide. Si ipotizza, dunque, che la reazione di ossidazione del metanolo prevalga su quella di ossidazione della formaldeide, privando quest'ultima dei radicali liberi presenti nella soluzione. Quando tutto il metanolo è convertito in formaldeide, la concentrazione di quest'ultima inizia a decrescere velocemente ed è proprio in questa fase che si determina la conversione a CO₂ e H₂O. Tra le ipotesi di miglioramento del processo vi è l'aggiunta di perossido d'idrogeno nel sistema reattivo, finora scartata. In questo caso, ciò permetterebbe la generazione di ulteriori specie radicaliche in soluzione e, dunque, velocità di reazione più elevate. Si è scelta, però, una strada alternativa che considera l'accoppiamento del processo sono-fotocatalitico con la reazione di Fenton al fine di verificare se esiste una sinergia di effetti fra le diverse modalità testate.

6.2.4 Risultati dei test di Sono-Photocatalytic-Fenton

Il processo *Sono-Photocatalytic-Fenton* nasce dall'idea di voler ricercare una sinergia di effetti fra le diverse modalità sperimentate: gli ultrasuoni, la fotocatalisi e la reazione di Fenton. Dai risultati dei test precedenti si è verificato che l'azione congiunta degli ultrasuoni e del processo fotocatalitico mediante TiO_2 porta a conversioni del 60%, nettamente migliore rispetto al caso del solo processo fotocatalitico, mentre il processo sono-Photo-Fenton consente di raggiungere una conversione della formaldeide pari al 45% al termine del trattamento. L'applicazione simultanea delle diverse tecniche fa pensare che esista effettivamente una sinergia di effetti, tanto da immaginare che il processo *Sono-Photocatalytic-Fenton* possa conseguire valori di conversione maggiori rispetto a quelli visti finora. A tal ragione, i successivi test prevedono l'impiego di una membrana sul cui supporto di PAN sono depositati sia la titania P90 che il solfato di ferro. La membrana è inserita nella piastra Petri insieme alla soluzione di formaldeide a 90 ppm, portata a pH di 3.5, e sottoposta all'azione degli ultrasuoni e dei raggi ultravioletti.

6.2.4.1 Risultato del test con US, raggi UV e membrana PAN-TiO₂-10% FeSO₄

La membrana impiegata per questo test è stata realizzata secondo il procedimento riportato nel paragrafo §5.1.7, considerando una concentrazione del 10% w/w di solfato di ferro in etanolo per effettuare l'*electrospraying*. Il risultato del test è riportato in Figura 6.11.

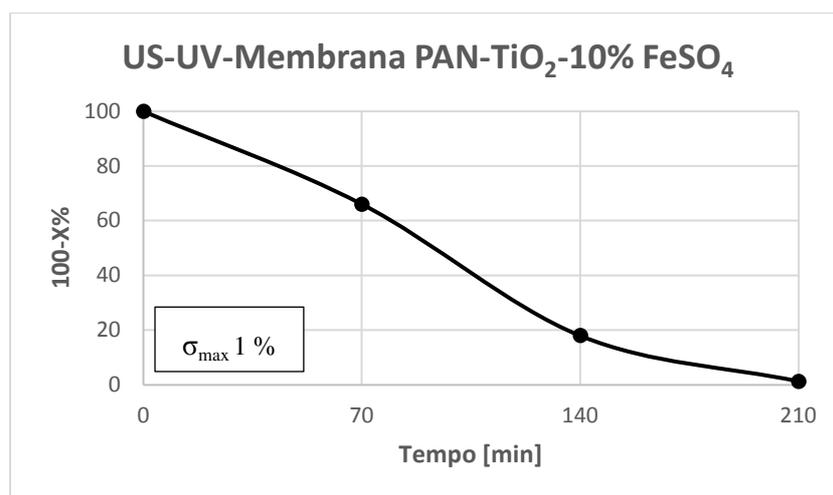


Figura 6.11 Andamento nel tempo dell'abbattimento di formaldeide con l'impiego di ultrasuoni, raggi UV e membrana di PAN-TiO₂-10% FeSO₄

La conversione di formaldeide che si ottiene al termine del processo è del 99%, pertanto si può affermare che esiste un'effettiva sinergia fra le diverse tecniche combinate. Ciò è legato principalmente a due fattori: dalla ricombinazione dei radicali ossidrilici, generati mediante il processo di sono-fotocatalisi, ha origine il perossido d'idrogeno che supporta la reazione di Fenton; inoltre, grazie all'irradiazione di ultrasuoni e raggi UV, si rende possibile la riduzione degli ioni ferrici Fe^{3+} e quindi il riciclo degli ioni ferrosi Fe^{2+} , con il conseguente aumento dei radicali OH^{\cdot} nell'ambiente di reazione.

A questo punto dello studio si vuole capire se esista una concentrazione ottimale di solfato di ferro tale per cui la velocità di abbattimento della formaldeide risulti massima. In questo senso, si effettuano diversi test variando la concentrazione di FeSO_4 sulle membrane e successivamente si eseguirà il confronto fra le prestazioni ottenute.

6.2.4.2 Risultato del test con US, raggi UV e membrana PAN-TiO₂-5% FeSO₄

La membrana utilizzata per questo test è stata realizzata a partire da una soluzione al 5% in peso di solfato di ferro in etanolo, dunque dimezzando la concentrazione rispetto al caso precedente. La concentrazione di biossido di titanio rimane invariata. Il risultato ottenuto dal test è riportato in Figura 6.12.

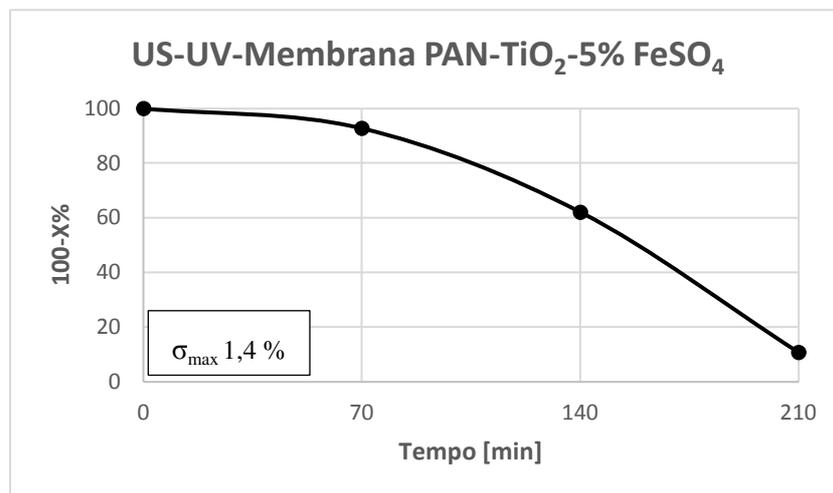


Figura 6.12 Andamento nel tempo dell'abbattimento di formaldeide con l'impiego di ultrasuoni, raggi UV e membrana di PAN-TiO₂-5% FeSO₄

Quando sulla membrana si dimezza la concentrazione di solfato di ferro, la velocità della reazione diminuisce: ciò è legato alla diminuzione degli ioni Fe^{2+} nell'ambiente di reazione e

di conseguenza al calo del numero di radicali OH^\cdot disponibili per la degradazione del composto organico. La conversione finale di formaldeide è comunque soddisfacente e pari all'89%.

6.2.4.3 Risultato del test con US, raggi UV e membrana PAN-TiO₂-15% FeSO₄

La membrana impiegata per questo test è stata realizzata considerando una concentrazione del 15% w/w di solfato di ferro in etanolo per effettuare l'*electrospraying*. Il risultato del test è riportato in Figura 6.13.

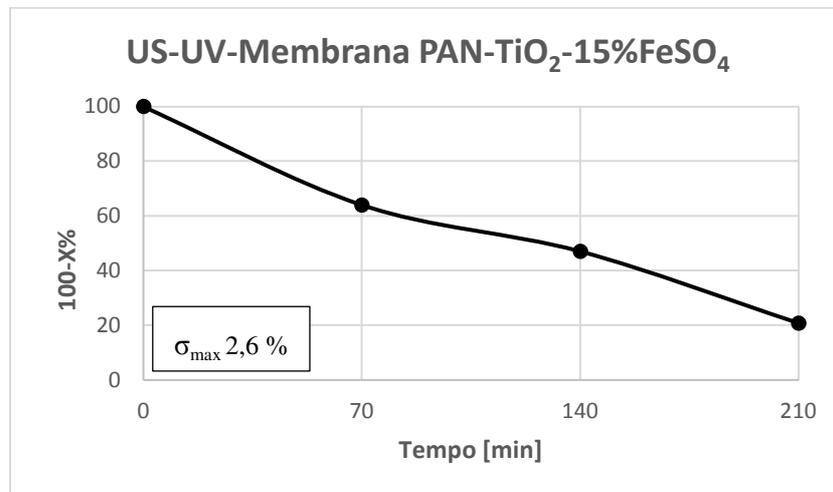


Figura 6.13 Andamento nel tempo dell'abbattimento di formaldeide con l'impiego di ultrasuoni, raggi UV e membrana di PAN-TiO₂-15% FeSO₄

La velocità di reazione non risulta aumentata ed inoltre la conversione finale raggiunta risulta pari al 79%, inferiore ad entrambi i casi già presentati. Ciò può essere legato alle caratteristiche morfologiche della membrana impiegata o al fatto che esiste una concentrazione critica di ioni Fe^{2+} oltre la quale l'abbattimento della formaldeide non viene migliorato. Può infatti essere possibile che la maggior quantità di solfato di ferro copra parzialmente il biossido di titanio, limitandone quindi l'attività fotocatalitica. Inoltre, sebbene per sistemi diversi da quelli utilizzati in questo lavoro di tesi, vari autori (Pignatello, J. J. Environ. Sci. Technol. 1992, 26, 944-951; Joseph Delat, Truong Giangle, Environ. Sci. Technol. 2005, 39, 1811-1818) riportano una parziale attività di inibizione degli ioni solfato sulla catalisi Fenton a causa della riduzione nella velocità di generazione dei radicali OH. Potrebbe quindi essere ragionevole supporre che la maggiore quantità di ioni solfato limiti parzialmente l'attività degradativa della formaldeide.

6.2.4.4 Risultato del test con US, raggi UV e membrana PAN-TiO₂-20% FeSO₄

La membrana impiegata per questo test è stata realizzata partendo da una concentrazione di FeSO₄ in etanolo pari al 20% in peso, quindi raddoppiando la concentrazione rispetto al caso visto nel paragrafo §6.2.4.1. Il risultato ottenuto nel test è illustrato in Figura 6.14.

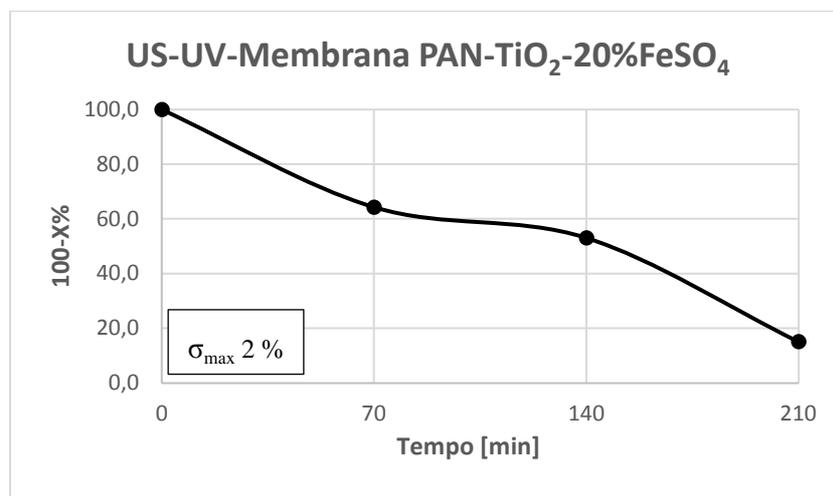


Figura 6.14 Andamento nel tempo dell'abbattimento di formaldeide con l'impiego di ultrasuoni, raggi UV e membrana di PAN-TiO₂-20% FeSO₄

Dal grafico si può notare che, non solo la velocità della reazione non è aumentata rispetto ai casi §6.2.4.2 e §6.2.4.3, ma la conversione totale raggiunta al termine del trattamento risulta inferiore e pari all'85%.

Per confermare quanto ipotizzato è utile normalizzare i dati rispetto alla quantità di FeSO₄ presente in ciascuna membrana analizzata nel processo *Sono-Photocatalytic-Fenton*, verificando se esiste una concentrazione critica di tale catalizzatore al di sopra della quale un aumento degli ioni ferro non influenza positivamente la reazione ma ne provoca un rallentamento. Ciò verrà fatto nel prossimo paragrafo.

6.3 Confronto dei risultati ottenuti

In questo paragrafo sono riassunti i risultati ottenuti nelle prove sperimentali svolte e si confrontano le prestazioni delle diverse tipologie di processi di ossidazione avanzata; in questo modo si rende maggiormente evidente quale processo conduce ad un abbattimento più efficiente della formaldeide in soluzione. A tal proposito nei grafici presentati si riporta l'andamento dell'abbattimento della formaldeide, ossia (100-X%) nel tempo, mentre per il

confronto dei test che impiegano diverse tipologie di membrana è preferibile normalizzare i dati sulla quantità di catalizzatore deposto.

Il primo confronto riguarda i test che non impiegano la membrana nel processo di degradazione della formaldeide. Lo scopo è, quindi, paragonare le prestazioni fra il processo che sfrutta solamente l'applicazione degli ultrasuoni e quello che si serve dell'azione congiunta degli ultrasuoni e dei raggi ultravioletti in assenza del sistema catalitico. Il confronto è riportato in Figura 6.15.

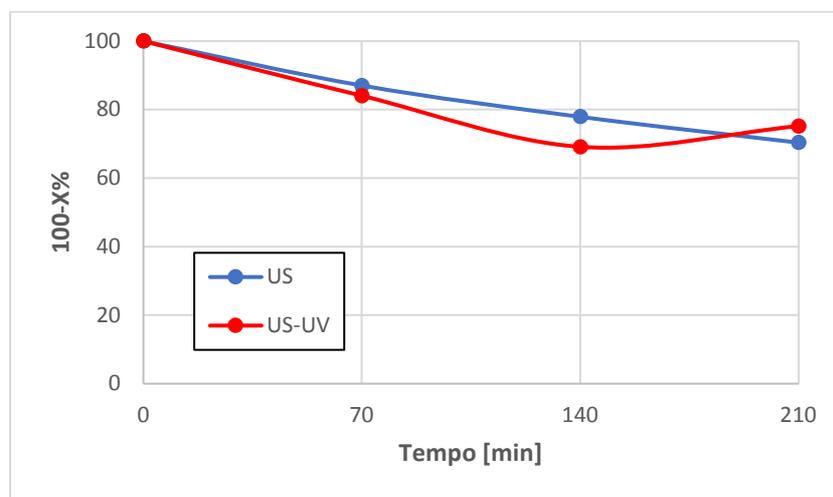


Figura 6.15 Confronto tra gli andamenti dell'abbattimento di formaldeide nei test che non impiegano la membrana

Dai risultati ottenuti si può affermare che, quando all'azione ultrasonica si accoppia l'irradiazione ultravioletta, in assenza di catalizzatore, la velocità della reazione aumenta lievemente. La ragione di tale comportamento può essere legata al processo di foto-ossidazione della formaldeide che genera perossido d'idrogeno come prodotto, fonte di ulteriori specie radicaliche attive. Nonostante la lampada UV rimanga attiva per tutto il corso del test, il suo contributo all'abbattimento non è così efficace in assenza del sistema catalitico.

Per analizzare, quindi, il contributo che il catalizzatore offre alla reazione di degradazione della formaldeide, si procede a comparare le prestazioni fra il processo che impiega gli ultrasuoni e i raggi UV e quello sono-fotocatalitico mediante il biossido di titanio P90. Si riporta, inoltre, la curva del processo in cui è impiegata la membrana costituita dal solo

supporto polimerico, che funge da riferimento per le altre. Il grafico relativo al confronto è riportato in Figura 6.16.

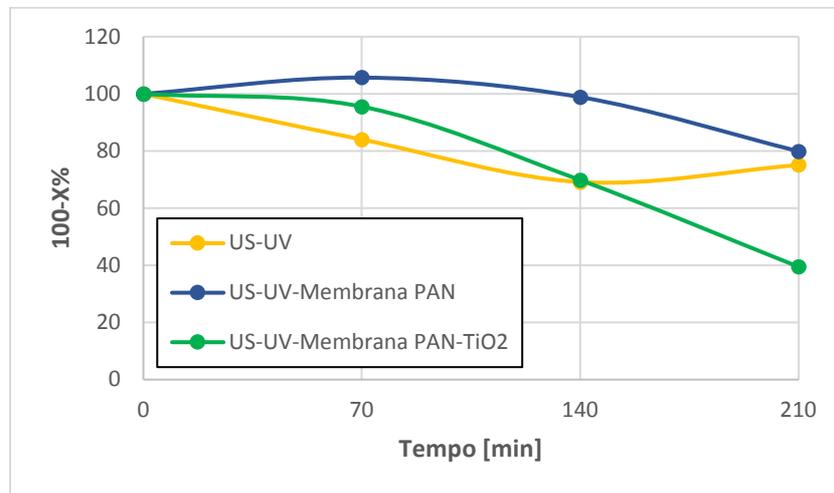


Figura 6.16 Confronto tra gli andamenti dell'abbattimento di formaldeide nel test che non impiega la membrana, in quello che fa uso del solo supporto in PAN e di quello che in cui si deposita anche TiO_2

Quando si modifica il *set-up* del sistema inserendo la membrana, la velocità di reazione diminuisce notevolmente nel primo intervallo di tempo rispetto al caso in cui la membrana è assente. La causa di ciò può essere imputabile alla limitazione nella fase di trasferimento di massa, legata al fatto che il catalizzatore è immobilizzato sulla membrana. Grazie all'azione degli ultrasuoni e dunque alla propagazione delle onde d'urto, si favorisce la deagglomerazione delle particelle di catalizzatore e l'incremento dell'area superficiale disponibile per l'adsorbimento del contaminante, motivo per cui la velocità di reazione inizia a crescere nel tempo e si incrementa l'abbattimento della formaldeide.

A questo punto è interessante verificare se l'aggiunta degli ultrasuoni abbia modificato la velocità di fotocatalisi. A tale proposito si riporta in Figura 6.17 il confronto fra il test di fotocatalisi mediante TiO_2 P90 eseguito nel precedente lavoro di tesi (Campea, 2018) e il test di sono-fotocatalisi utilizzando la stessa membrana.

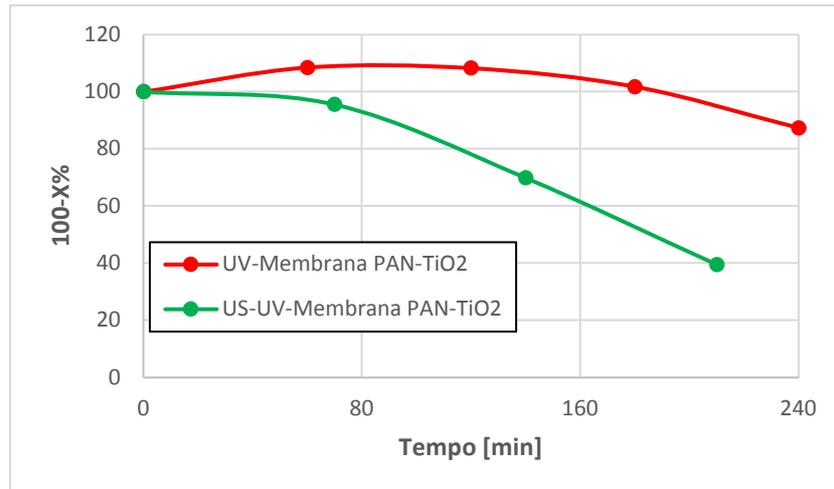


Figura 6.17 Confronto tra gli andamenti dell'abbattimento di formaldeide nel test di fotocatalisi e sono-fotocatalisi con TiO_2 P90

Dal confronto grafico risulta evidente come l'aggiunta dell'azione ultrasonica acceleri notevolmente la degradazione della formaldeide; infatti a parità di tempo, dopo tre ore e mezza la conversione nel processo fotocatalitico risulta del 10%, mentre con la sono-fotocatalisi si raggiunge il 60%. I motivi del miglioramento sono numerosi: gli effetti cavitazionali determinano l'aumento dei radicali nel sistema reattivo, mantengono sempre pulita la superficie del catalizzatore, ne incrementano l'area superficiale e, infine, promuovono il trasporto di massa delle specie coinvolte.

Nonostante il miglioramento conseguito, il residuo di formaldeide al termine del processo sono-fotocatalitico è ancora troppo elevato ed è per tale ragione che si è valutato anche il processo sono-Photo-Fenton. Di seguito si riporta in Figura 6.18 il grafico relativo al confronto fra i due processi. È importante far presente che in questo caso non è necessario normalizzare i dati sulla quantità di catalizzatore in quanto la quantità di titania deposta nella membrana per il processo sono-fotocatalitico equivale a quella di solfato ferroso per il processo sono-Photo-Fenton, pari a $0,1 \text{ mg/cm}^2$.

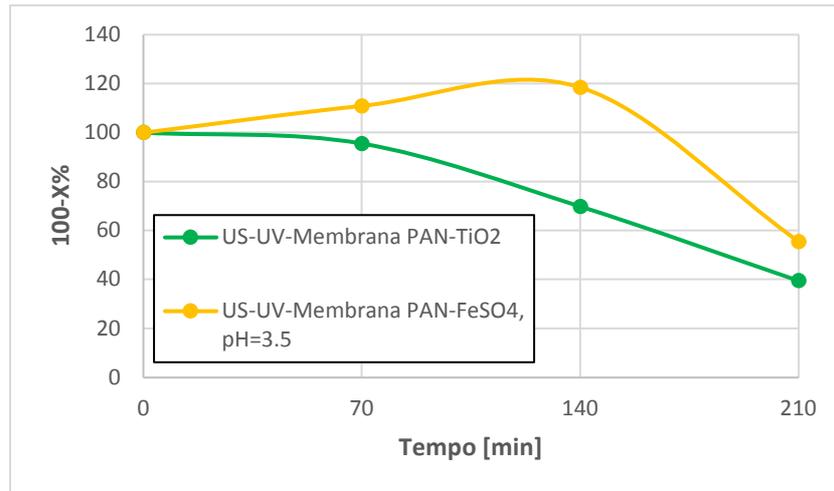


Figura 6.18 Confronto tra gli andamenti dell'abbattimento di formaldeide nel test di sono-fotocatalisi con TiO_2 P90 e sono-Photo-Fenton con FeSO_4

Dal confronto fra le due curve emerge che, durante il processo sono-Photo-Fenton, la reazione di ossidazione del metanolo presente in soluzione avviene più lentamente che nell'altro caso; infatti, la concentrazione di formaldeide continua a salire fino al minuto 140. Solo quando tutto il metanolo è convertito, prende piede il processo di ossidazione della formaldeide con velocità di reazione molto elevate.

Al fine di incrementare l'abbattimento, si è pensato di studiare il processo *Sono-Photocatalytic-Fenton* che impiega una membrana sul cui supporto sono depositati sia la titania P90 al 5% w/w che il solfato ferroso a concentrazione nota. Per avere maggiore riscontro visivo di ciò che accade durante i test di *Sono-Photocatalytic-Fenton* variando la concentrazione di solfato di ferro sul supporto della membrana, si presenta in Figura 6.19 il confronto grafico delle prove svolte.

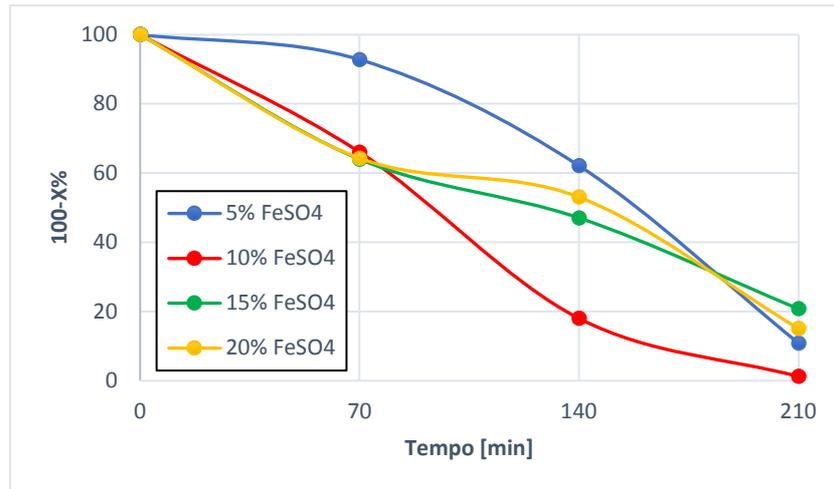


Figura 6.19 Confronto fra le diverse prove di Sono-Photocatalytic-Fenton ottenute variando la concentrazione di $FeSO_4$

Si nota che, quando nei test si impiegano membrane in cui la concentrazione di solfato di ferro è al di sotto di un certo valore, la velocità di reazione ne risulta influenzata negativamente e ciò è legato alla diminuzione degli ioni Fe^{2+} nell'ambiente di reazione e di conseguenza al calo del numero di radicali $OH\cdot$ disponibili per la degradazione della formaldeide; pertanto sembrerebbe auspicabile lavorare a concentrazioni di $FeSO_4$ maggiori per ottenere velocità di reazione accettabili. D'altra parte, però, quando si utilizzano membrane con concentrazioni di solfato di ferro maggiori del 10% w/w, non si riscontrano miglioramenti sostanziali (curva gialla e curva verde).

Si procede normalizzando i dati sulla quantità di catalizzatore presente nelle membrane in cui il solfato di ferro si trova al 5% e al 10% w/w (con TiO_2 costante e pari al 5% w/w), al fine di capire quale delle due alternative esibisca le prestazioni migliori. La normalizzazione è stata eseguita facendo riferimento ai residui risultanti dall'analisi TGA delle due membrane:

- 0,082 mg/cm^2 per la membrana di PAN_(5% TiO_2 + 5 % $FeSO_4$);
- 0,190 mg/cm^2 per la membrana di PAN_(5% TiO_2 + 10 % $FeSO_4$).

Si riporta il confronto dei due andamenti in Figura 6.20.

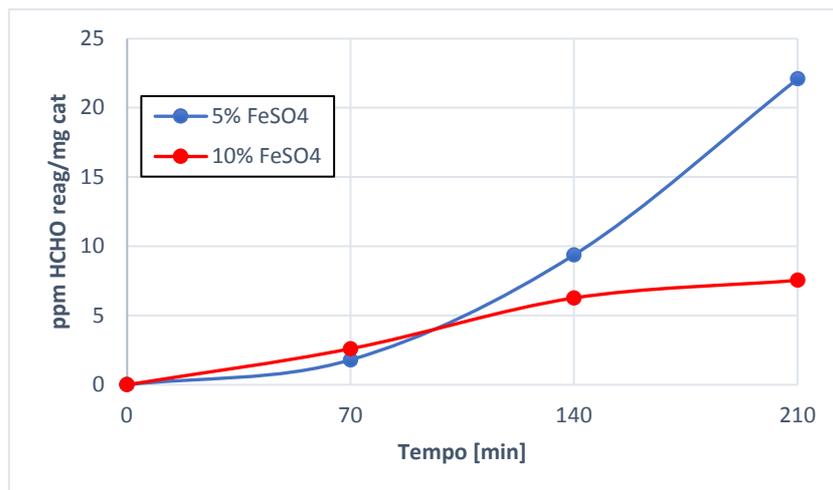


Figura 6.20 Confronto fra le diverse prove di Sono-Photocatalytic-Fenton ottenute variando la concentrazione di FeSO_4 (TiO_2 costante e pari al 5%)

Si nota che, quando nei test di *Sono-Photocatalytic-Fenton* si impiegano membrane in cui la concentrazione teorica di solfato di ferro è al di sopra del 5% w/w, le prestazioni in termini di abbattimento per quantità di catalizzatore peggiorano. Come fatto notare nel paragrafo §6.2.4.3, è ragionevole dedurre che all'aumentare della quantità degli ioni ferro l'attività degradativa della formaldeide viene limitata. Ciò può essere legato sia all'attività di inibizione degli ioni solfato sulla catalisi Fenton, sia al fatto che le particelle di solfato ferroso coprono maggiormente quelle di titania limitando l'azione fotocatalitica. Una conferma di queste ipotesi si può trovare confrontando gli andamenti delle curve con i residui di catalizzatore ricavati dalle analisi TGA: quando nei test viene impiegata la membrana contenente il 10% w/w di FeSO_4 , caratterizzata da un residuo più del doppio maggiore di quello ottenuto con la membrana al 5% w/w di FeSO_4 , le prestazioni calano notevolmente dopo il minuto 100.

Dalle analisi sperimentali si deduce che le condizioni migliori in termini assoluti per l'abbattimento della formaldeide mediante il processo *Sono-Photocatalytic-Fenton* si ottengono impiegando una membrana che contiene il 5% di titania e il 10% di solfato ferroso in peso, in quanto al di sopra di tale concentrazione la catalisi di Fenton e l'azione fotocatalitica sono limitate. D'altra parte, considerando l'efficienza di abbattimento in termini di unità di catalizzatore, la membrana più prestante è quella che contiene il 5% di titania e il 5% w/w di solfato ferroso. Pertanto nei prossimi grafici che includono nel confronto il processo *Sono-Photocatalytic-Fenton*, si farà riferimento al test che impiega tale membrana.

Per capire se il processo *Sono-Photocatalytic-Fenton* esibisca una sinergia di effetti nell'abbattimento della formaldeide, nella Figura 6.21 si riporta il confronto con gli andamenti riguardanti i processi di sono-fotocatalisi e sono-Photo-Fenton. I dati sono stati normalizzati sulla quantità di catalizzatore presente nelle tre membrane, facendo riferimento ai residui ricavati nelle analisi TGA di capitolo 5.

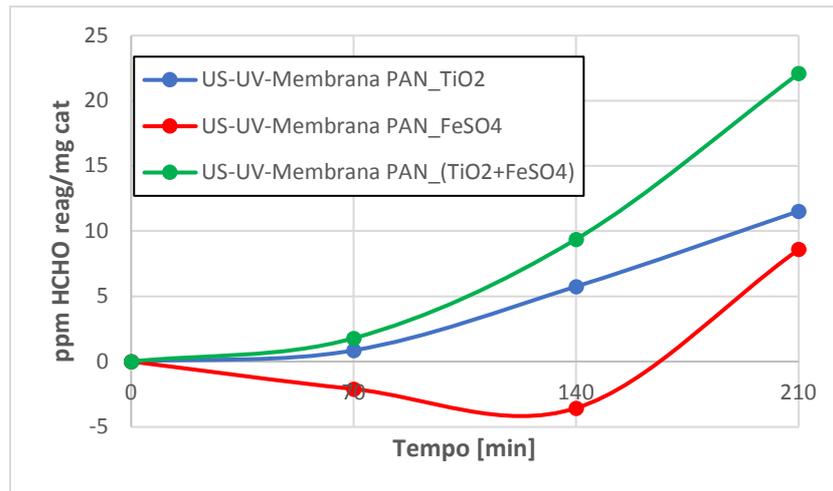


Figura 6.21 Confronto tra gli andamenti dell'abbattimento di formaldeide nel test di sono-fotocatalisi con TiO_2 P90, sono-Photo-Fenton con FeSO_4 e Sono-Photocatalytic-Fenton

Risulta evidente che il processo *Sono-Photocatalytic-Fenton* consente di ottenere velocità di reazione maggiori rispetto ai due singoli processi ed esibisce prestazioni migliori in termini di abbattimento di formaldeide per quantità di catalizzatore; dunque, la membrana che risulta più efficiente per l'abbattimento della formaldeide è quella contenente entrambi i catalizzatori, il biossido di titanio P90 al 5% w/w e il solfato di ferro al 5% w/w.

È interessante capire il contributo dell'azione ultrasonica sulla combinazione dei processi Photo-Fenton e fotocatalisi eterogenea con TiO_2 P90 testata nel precedente lavoro di tesi (Campea, 2018), pertanto si riporta in Figura 6.22 il grafico relativo al confronto fra le due prove. Per questo confronto si fa riferimento al test in cui è stata impiegata la membrana contenente biossido di titanio al 5% w/w e solfato di ferro al 10% w/w, come fatto nel precedente lavoro di tesi. Non è necessaria la normalizzazione dei dati in quanto le due membrane presentano la stessa quantità di catalizzatori, pari a $0,19 \text{ mg/cm}^2$.

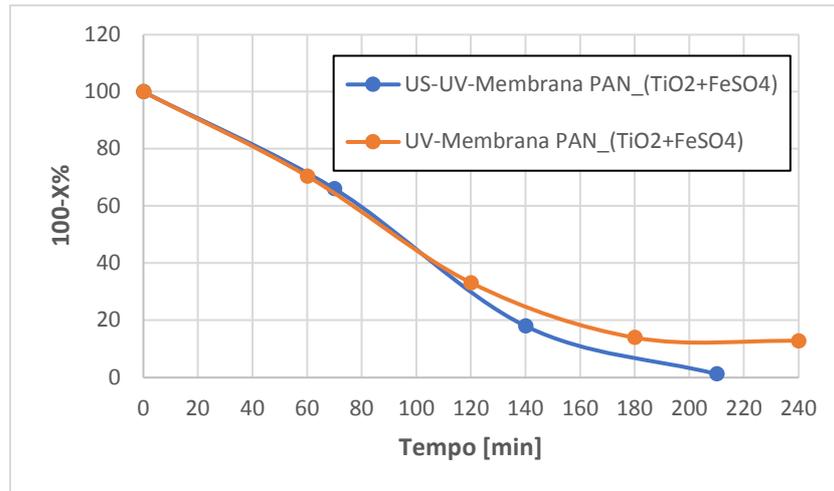


Figura 6.22 Confronto tra gli andamenti dell'abbattimento di formaldeide nel test di *Photocatalytic-Fenton* e *Sono-Photocatalytic-Fenton*

Come si può notare, per i primi 100 minuti i due processi proseguono con la stessa velocità di reazione. Il contributo degli ultrasuoni è moderatamente evidente dopo questo intervallo di tempo perché permette una degradazione più efficace della formaldeide: si riesce, infatti, ad incrementare la conversione passando dall'87% (*Photocatalytic-Fenton*) al 99% (*Sono-Photocatalytic-Fenton*). Quando gli ultrasuoni sono assenti, il principale limite alla completa degradazione della formaldeide è dovuto alla disattivazione del catalizzatore a causa dell'adsorbimento di alcune specie dall'ambiente di reazione sui siti attivi. In questo senso l'aggiunta dell'azione ultrasonica permette di mantenere la superficie del catalizzatore sempre pulita, consentendo ai siti attivi di essere sempre disponibili alla reazione.

Risulta inoltre evidente che mentre nel processo fotocatalitico l'utilizzo degli ultrasuoni comporta un notevole aumento della velocità di degradazione (Figura 6.17), nel caso di processo fotocatalitico-Fenton il contributo degli ultrasuoni è molto più limitato (Figura 6.22).

Conclusioni

In questo lavoro di tesi sono stati testati diversi processi di ossidazione avanzata (AOPs) per l'abbattimento della formaldeide in soluzione acquosa. I trattamenti svolti prevedono l'azione continua degli ultrasuoni volta all'ottimizzazione di altre tecniche di ossidazione avanzata, grazie ai numerosi benefici che il suo contributo apporta al sistema.

I processi fotocatalitici avvengono in presenza di membrane nanostrutturate; queste sono realizzate mediante la tecnica di *electrospinning* la quale sfrutta una differenza di potenziale per generare un reticolo di fibre di dimensione nanometrica che funge da supporto per il catalizzatore. Il supporto è lo stesso per ogni membrana ed è costituito di poliacrilonitrile (PAN), mentre i catalizzatori depositati differiscono in base al processo che si vuole attuare. Per i processi sono-fotocatalitici è impiegato un catalizzatore semiconduttore, nel caso in esame il biossido di titanio P90. Invece, per i processi che sfruttano la reazione di Fenton è utilizzato il solfato ferroso, fonte di ioni Fe^{2+} .

I risultati conseguiti nei diversi test sperimentali evidenziano che le prestazioni migliori sono ottenute mediante il processo *Sono-Photocatalytic-Fenton*, il quale combina gli effetti degli ultrasuoni, delle radiazioni ultraviolette, del sistema catalitico e della reazione di Fenton. Rispetto ai due processi analizzati singolarmente, ossia il processo sono-Photo-Fenton e il processo sono-fotocatalitico con TiO_2 , si verifica un incremento delle prestazioni in termini di abbattimento di formaldeide per unità di catalizzatore. Ciò è attribuibile all'effetto sinergico che deriva dalla combinazione di tutte le tecniche combinate.

Infine, appurato che il processo *Sono-Photocatalytic-Fenton* è quello che esibisce le prestazioni migliori, si è voluto valutare l'effetto della concentrazione degli ioni ferro sull'abbattimento. A tale scopo sono state realizzate più membrane contenenti la stessa concentrazione di biossido di titanio, differenti per la quantità di solfato di ferro depositato. Il range di concentrazione esplorato va dal 5% al 20% in peso. Dai test sperimentali risulta che le prestazioni ottimali in termini assoluti sono ottenute mediante la membrana che presenta il 10% di FeSO_4 in quanto si rende possibile il completo abbattimento della formaldeide, mentre in termini di unità di catalizzatore la membrana più efficiente è quella in cui è deposto il 5% w/w del catalizzatore.

Il vantaggio conseguito con il processo *Sono-Photocatalytic-Fenton* non è solo in termini di conversione, ma riguarda anche il risparmio economico che proviene dall'impiego di entrambi i catalizzatori sulla membrana in quanto si evitano ulteriori trattamenti delle acque di scarico per la loro separazione. Inoltre, i risultati ottenuti nei diversi test sperimentali evidenziano la possibilità di raggiungere prestazioni ottimali di abbattimento evitando l'utilizzo di un composto pericoloso, quale il perossido di idrogeno, con l'aggiunta del beneficio legato al risparmio economico.

Gli sviluppi futuri in relazione ai processi di ossidazione avanzata per l'abbattimento della formaldeide in fase liquida potrebbero riguardare:

- l'ottimizzazione del processo di *electrospinning/electrospraying* affinché la distribuzione del catalizzatore sia omogenea sulla membrana;
- l'aumento della concentrazione iniziale della formaldeide al fine di verificare l'efficienza dei processi di ossidazione avanzata in condizioni diverse da quelle testate;
- l'impiego di catalizzatori di Fenton alternativi al solfato ferroso (per esempio: goetite);
- lo sviluppo di un sistema di abbattimento in continuo in vista dello *scale-up* industriale.

Nomenclatura

AOPs = Processi di Ossidazione Avanzata

CB = Banda di conduzione

CH₂O = Formula chimica della formaldeide

CH₃OH = Formula chimica del metanolo

CWA = Chemical Warfare Agents

d.d.p. = Differenza di potenziale

EDX = Energy Dispersive X-ray

EPA = Enviromental Protection Agengy

FeSO₄ = Solfato ferroso

GC-MS = Gascromatografo - spettrometro di massa

H₂O₂ = Perossido di idrogeno

IS = Standard Interno

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

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

PAN = Poliacrilonitrile

PFBHA-HCl = Pentafluorobenzilidrossilammina idroclorurata

PM = Peso Molecolare

SEM = Microscopio Elettronico a Scansione

Teb = Temperatura di ebollizione

TEM = Microscopio Elettronico per Trasmissione

TGA = Analisi Termogravimetrica

TIC = Specie chimiche Tossiche Industriali

TIM = Materiali Tossici Industriali

TiO₂ = Biossido di titanio

US = Ultrasuoni

UV = Radiazione ultravioletta

VB = Banda di valenza

V_{fb} = Potenziale di banda piatta

XRD = Diffrazione dei raggi X

Bibliografia

- Amin, M.M., Teimouri, F., Sadani, M., Karami, M. A. (2015), Application of enhanced nZnO photocatalytic process with ultrasonic wave in formaldehyde degradation from aqueous solution, Department of Environmental Health Engineering, 1-10
- 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
- Arana, J., Nieto, J. L., Melià, J. A., Rodriguez, J., (2004). Photocatalytic Degradation Of Formaldehyde Containing Wastewaters From Veterinarian Laboratories. *Chemosphere*, **55**, 893-904
- Bennet, M. (2003). TICs TIMs and Terrorists, Today's Chemist at Work, *American Chemical Society*, 21-25
- Berni, A. (2015). Processi Di Ossidazione Avanzata Promossi Da Radiazione UV: Confronto Di Prestazioni. Tesi di Laurea in Ingegneria per l'ambiente e il territorio. Politecnico di Milano
- Buer, A., Ugbolue, S. C., Warner, S. B. (2001). Electrospinning And Properties Of Some Nanofibers. *Textile Research Journal*, **71**, 323-328
- Bufalini, J., Gay, B., Brubaker, J. (1971). Hydrogen Peroxide Formation From Formaldehyde Photooxidation And Its Presence In Urban Atmospheres. *Environmental Protection Agency*, Research Triangle Park, N.C. 27711, 816-820
- Campea, L. (2018). Processi di ossidazione avanzata (AOP) per l'abbattimento di formaldeide con membrane nanostrutturate. Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali. DII. Università degli studi di Padova
- Carp, O., Huisman, C.L., Reller, A (2004). Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, **32**, 33-177

- Chuangchote, S., Takashi, S., Yoshikawa, S. (2009). Electrospinning of Poly(vinyl pyrrolidone): Effects of Solvents on Electrospinnability for the Fabrication of Poly(pphenylene vinylene) and TiO₂ Nanofibers, *Journal of Applied Polymer Science*, **114**, 2777–2791
- Gogate, P.R., Pandit, A.B. (2003), A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods, *Advances in Environmental Research* 8, 553-597
- Guimaraes, J. R., Farah, C., Maniero, M., Fadini, P. (2012). Degradation Of Formaldehyde By Advanced Oxidation Processes. *Journal of environmental management*, **107**, 96-101
- Hashimoto, K., Irie, H., Fujishima, A. (2005). TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese Journal of Applied Physics*, **44** (12), 8269-8285 Hinshaw, J.V. (2002), Non-linear Calibration, GC Connections, *LC-GC Europe*, **15**(7), 406–409
- Jiantao, L., Xiangxuan, L., Zeyang, Z. Kinetics and Reaction Mechanism for Formaldehyde Wastewater Using UV-Fenton Oxidation, Xi'an Research Institute of High Technology
- Kajitvichyanukul, P., Lu, M.C., Liao, C.H., Wirojanagud, W., Koottatep, T. (2006). Degradation And Detoxification Of Formaline Wastewater By Advanced Oxidation Processes, *Journal of Hazardous Materials*, **135**(1-3), 337-343
- Kajitvichyanukul, P., Lu, M., Jamroensan, A. (2008). Formaldehyde Degradation in the Presence of Methanol by Photo-Fenton Process, *Journal of Environmental management*, **86**, 545-553
- Kaur, S., Singh, V. (2007), Visible light induced sonophotocatalytic degradation of Reactive Red dye 198 using dye sensitized TiO₂, *Ultrasonic Sonochemistry*, **14**, 531-337
- Kazuaki, N., Hiromi, T., Ayaka, O., Kenji, T., Nobuaki, S. (2013). Sonocatalytic–Fenton reaction for enhanced OH radical generation and its application to lignin degradation, *Journal of Ultrasonic Sonochemistry*, 1092-1097
- Grabowska, E., Zaleska, A. (2012). Preparation and Photocatalytic Activity of Iron-Modified Titanium Dioxide Photocatalyst, *Physicochem. Probl. Miner. Process*, **48**, 193-200

- Litter, M.I. (1999). Review. Heterogeneous Photocatalysis. Transition Metal Ions in Photocatalytic Systems, *Applied Catalysis B: Environmental*, **23**, 89-114
- Madhavan, J., Ashokkumar, M. (2010), Degradation of formetanate hydrochloride by combined advanced oxidation processes, *Separation and Purification Technology*, **73**, 409-414
- Madhavan, J., Kumar, P.S.S., Anandan, S. (2010), Sonophotocatalytic degradation of monocrotophos using TiO₂ and Fe³⁺, *Journal of Hazardous Materials*, **177**, 944-949
- Moussavi, G., Heidarizad, M., (2010). Biodegradation Of Mixture Of Phenol And Formaldehyde In Wastewater Using A Single-Basin MSCR Process, *Journal of biotechnology*, **150**, 240-245
- Munch, J.W., Munch, D.J., Winslow, S.D., Wendelken, S.C., Pepich, B.V. (1998). Method 556- Determination of Carbonyl Compounds In Drinking Water By Pentafluorbenzylhydroxylamine Derivatization And Capillary Gas Chromatography And Electron Capture Detection, *U. S. Environmental Protection Agency*, 1-38
- Ninomiya, K., Takamatsu, H., Shimizu, N. (2013). Sonocatalytic-Fenton Reaction for Enhanced OH Radical Generation and its Application to Lignin Degradation, *Ultrasonics sonochemistry*, **20**, 1092-1097
- Orata, F. (2012). Derivatization Reactions and Reagents for Gas Chromatography Analysis, *Advanced Gas Chromatography – Progress in Agricultural, Biomedical and Industrial Applications*, **5**, 83-108
- Panda, D., Manickam, S. (2017), Recent advancements in the sonophotocatalysis (SPC) and doped-sonophotocatalysis (DSPC) for the treatment of recalcitrant hazardous organic water pollutants, *Ultrasonic Sonochemistry*, **36**, 481-496
- K., Sandhya, S., Swaminathan, K., (2009). Kinetic Analysis Of Treatment Of Formaldhhyde Containing Wastewater In UAFB Reactor. *Chemical Engineering Journal*, **148**, 212-216
- Ramakrishna, S., Fujihara, K., Teo, W., Lim, T., Ma, Z. (2005). An Introduction To Electrospinning And Nanofibers. *World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.*, Singapore, p.382

- Reneker, D. H., Yarin, A. L., Fong, H., Koombhongse, S. (2000) Bending Instability Of Electrically Charged Liquid Jets Of Polymer Solution In Electrospinning. *Journal of applied physics*, **87**, 4531-4547
- Segura, Y., Molina, R., Martinez, F., Melero, J.A. (2009), Integrated heterogeneous sono-photo Fenton processes for the degradation of phenolic aqueous solutions, *Ultrasonic Sonochemistry*, **16**, 417-424
- Sekiguchi, K., Sasaki, C., Sakamoto, K. (2011). Synergic Effect of High-Frequency Ultrasound on Photocatalytic Degradation of Aldehydes and their Intermediates using TiO₂ Suspension in Water, *Ultrasonic sonochemistry*, **18**, 158-163
- Shiraishi, F., Nakasako, T., Hua, Z. (2003). Formation Of Hydrogen Peroxide In Photocatalytic Reactions, *Journal Phys. Chem. A*, **107**, 11072-11081 Spivak, A. F.,
- Taghizadeh, M., Abdollahi, R. (2011). Sonolytic, Sonocatalytic and Sonophotocatalytic Degradation of Chitosan in the Presence of TiO₂ Nanoparticles, *Ultrasonics sonochemistry*, **18**, 149-157
- Verma, A., Hura, A. K., Dixit, D. (2014), Sequential photo-Fenton and sono-photo-Fenton degradation studies of Reactive Black 5 (RB5), School of Energy and Environment, 1-7
- Wang, S., Ang, H. M., Tade, M. O. (2007). Volatile Organic Compounds in Indoor Environment and Photocatalytic Oxidation: State of the Art. *Environmental International*, **33**, 694-705
- Wiley, (2000). Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry (112-128). Yang D., Renzun Z. (2015), Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Current Pollution Report*, Springer, **1**, 167-176.
- Yang, J., Li, D., Zhang, Z., Li, Q., Wang, H. (2000). A Study Of The Photocatalytic Oxidation Of Formaldehyde On Pt/Fe₂O₃/TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **137**, 197-202
- Koombhongse, S., Reneker, D. H. (2001b). Taylor Cone And Jetting From Liquid Droplets In Electrospinning Of Nanofibers. *Journal of applied physics*, **90**, 4836-4847

- Yusuf G. Adewuyi (2005), Sonochemistry in Environmental Remediation. 1. Combinative and Hybrid Sonophotocatalytic Oxidation Processes for the Treatment of Pollutants in Water, *Critical Review*
- Yusuf G. Adewuyi (2005), Sonochemistry in Environmental Remediation. 2. Heterogeneous Sonophotocatalytic Oxidation Processes for the Treatment of Pollutants in Water. *Journal of Environmental Science & Technology*, **39**, 8557-8570
- Zhou, Q., Liu, Y., Feng, Y. (2017). Degradation Kinetics of Sodium Alginate Va Sono-Fenton, Photo-Fenton and Sono-Photo-Fenton Methods in the Presence of TiO₂ Nanoparticles, *Polymer degradation and stability*, **135**, 111-120