

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI INDUSTRIALI

TESI DI LAUREA MAGISTRALE IN
INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI INDUSTRIALI

MEMBRANE NANOSTRUTTURATE PER LA DEGRADAZIONE
FOTO-OSSIDATIVA DI FORMALDEIDE

Relatore: Prof. Ing. MICHELE MODESTI
Correlatore: Dott. Ing. MARTINA ROSO

Laureando: NICOLÒ QUERINI

ANNO ACCADEMICO 2012-2013

Riassunto

Questo lavoro di tesi riguarda la realizzazione di membrane nanostrutturate, concepite per applicazioni di tipo ambientale. In particolare sono state realizzate per la rimozione, mediante fotocatalisi ossidativa, dei composti organici volatili da ambienti *indoor*.

Le membrane prodotte sono costituite da un substrato di nanofibre in poliacrilonitrile (PAN), sopra il quale vengono depositate le nanoparticelle di biossido di titanio (TiO_2). Il substrato in PAN è ottenuto tramite la tecnica dell'*electrospinning*, mentre le nanoparticelle di catalizzatore sono introdotte nelle membrane tramite *electrospraying*. Questa configurazione è stata scelta per rendere i siti attivi del catalizzatore facilmente accessibili sia dalla radiazione ultravioletta (necessaria per l'attivazione del TiO_2), sia dalle molecole di gas. Le condizioni alle quali sono state eseguite l'elettrofilatura e la deposizione del catalizzatore sono state scelte in funzione dei risultati precedentemente ottenuti in studi di ottimizzazione di entrambi i processi. Tali condizioni consentono di ottenere membrane aventi da un lato nanofibre sottili, omogenee e prive di difetti, dall'altro nanoparticelle distribuite in modo uniforme ed omogeneo. Si riesce, inoltre, a contenere la quantità di catalizzatore che non si deposita sul substrato polimerico.

Dopo la realizzazione, le membrane sono state sottoposte a test di caratterizzazione mediante analisi morfologica al SEM, analisi termogravimetrica (TGA) e microspettroscopia Raman.

L'attività fotocatalitica è stata testata inserendo le membrane all'interno di un reattore appositamente concepito per la fotocatalisi. Le prove sono avvenute in continuo, considerando tre portate differenti, e come inquinante è stata scelta la formaldeide.

E' stata studiata la degradazione fotocatalitica in continuo per valori di portata al reattore via via crescenti, ottenendo un buon abbattimento ed una analisi dettagliata delle moli reagite per grammo di catalizzatore nei diversi casi.

A causa della presenza di metanolo nella corrente gassosa, non è possibile raggiungere una conversione totale perché quest'ultimo interferisce con l'adsorbimento della formaldeide. È stato notato anche un ingiallimento delle membrane, dovuto al mancato desorbimento degli intermedi di reazione, altro fenomeno che compromette la conversione del composto studiato.

INTRODUZIONE	9
CAPITOLO 1 – INQUINAMENTO INDOOR E COMPOSTI ORGANICI VOLATILI	11
1.1 INQUINAMENTO INDOOR.....	11
1.2 I COMPOSTI ORGANICI VOLATILI.....	14
1.2.1 Formaldeide.....	16
1.2.2 Metanolo.....	18
1.3 TECNICHE PER LA RIMOZIONE DEI VOCs.....	20
1.3.1 Incenerimento.....	20
1.3.2 Adsorbimento.....	21
1.3.3 Condensazione.....	21
1.3.4 Biofiltrazione.....	22
1.3.5 Fotocatalisi eterogenea.....	22
1.4 PRINCIPI BASE DELLA FOTOCATALISI ETEROGENEA.....	23
1.4.1 Ossidazione fotocatalitica.....	24
1.4.1.1 Degradazione fotocatalitica su biossido di titanio.....	26
1.5 FOTOCATALISI DELLA FORMALDEIDE SU TIO ₂	28
1.6 FOTOCATALISI DEL METANOLO SU TIO ₂	29
CAPITOLO 2 – NANOFIBRE ED ELETTROFILATURA	31
2.1 LE NANOFIBRE.....	31
2.1.1 Tecniche di produzione.....	31
2.1.1.1 Template synthesis.....	32
2.1.1.2 Self assembly.....	32
2.1.1.3 Separazione di fase.....	32
2.1.1.4 Drawing.....	32
2.1.1.5 Melt blown.....	32
2.1.1.6 Separazione di fibre multi-componente.....	33
2.1.1.7 Electrospinning.....	33
2.2 L'ELETTROFILATURA.....	33
2.2.1 Descrizione del processo di elettrofilatura.....	34

2.2.2 Meccanismo di formazione delle nanofibre	36
2.2.2.1 Avvio del getto	36
2.2.2.2 Elongazione del segmento	38
2.2.2.3 Regione di instabilità	39
2.2.2.4 Evaporazione del solvente	40
2.2.3 Parametri	40
2.2.3.1 Parametri della soluzione polimerica	41
2.2.3.2 Condizioni di processo	42
2.2.3.3 Parametri ambientali	45
2.2.4 Modelli teorici	46
2.2.5 Possibili strutture delle nanofibre	49
2.2.6 Applicazioni	50
2.2.6.1 Bioingegneria	50
2.2.6.2 Ingegneria ambientale e Biotecnologia	51
2.2.6.3 Energia ed Elettronica	51
2.2.6.4 Difesa e sicurezza	52
2.3 L'ELECTROSPRAYING	52
CAPITOLO 3 – MATERIALI E METODI	55
3.1 MATERIALI	55
3.1.1 Polimero	55
3.1.2 Solventi	56
3.1.3 Catalizzatore	56
3.1.4 Agente disperdente	57
3.1.5 Miscela per test di degradazione fotocatalitica	57
3.2 STRUMENTI	58
3.2.1 Sonicatore	58
3.2.2 Apparecchiatura per l'electrospinning e l'electrospraying	59
3.3 METODI DI CARATTERIZZAZIONE ED ANALISI E STRUMENTI DI MISURA	60
3.3.1 Microscopio Elettronico a Scansione (SEM)	60
3.3.2 Analisi termogravimetrica (TGA)	65

3.3.3 Gascromatografo con spettrometro di massa (GC-MS).....	66
3.3.3.1 Gascromatorafia	67
3.3.3.2 Spettrometria di massa	69
3.3.4 Spettroscopia Raman.....	72
CAPITOLO 4 – PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE	
DELLE MEMBRANE	75
4.1 PREPARAZIONE DELLE MEMBRANE	75
4.1.1 Elettrofilatura della soluzione polimerica	76
4.1.2 Electro spraying della sospensione di catalizzatore	77
4.2 CARATTERIZZAZIONE DELLE MEMBRANE.....	80
CAPITOLO 5 – DEGRADAZIONE FOTOCATALITICA DI	
FORMALDEIDE E METANOLO	83
5.1 INTRODUZIONE AI TEST DI ATTIVITÀ FOTOCATALITICA.....	83
5.1.1 Schema di impianto.....	83
5.1.2 Il reattore	84
5.1.3 Analisi GC/MS.....	86
5.1.4 Elaborazione dei dati sperimentali	90
5.1.4.1 Calcolo delle composizioni di metanolo	90
5.1.4.2 Normalizzazione dei risultati per grammo di catalizzatore.....	91
5.1.5 Test preliminari	92
5.1.5.1 Test bianco senza membrane.....	92
5.1.5.2 Test luce senza membrane.....	92
5.1.5.3 Test bianco con membrane.....	92
5.2 RISULTATI DELLA DEGRADAZIONE FOTOCATALITICA DELLA	
FORMALDEIDE	93
5.2.1 Primo set di membrane.....	93
5.2.2 Secondo set di membrane.....	98
5.2.3 Terzo set di membrane	101
CONCLUSIONI	111
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	113

Introduzione

Nel corso della storia, lo stile di vita dell'uomo è cambiato progressivamente. Se un tempo si trascorrevano buona parte della giornata all'aperto, ora non è più così: il 90% del tempo viene trascorso all'interno di ambienti chiusi quali scuole, uffici, abitazioni, bar etc. Consci di questo cambiamento, non ci si può più concentrare solo sulle problematiche legate all'inquinamento atmosferico: è di vitale importanza occuparsi anche della contaminazione dell'aria all'interno degli ambienti confinati, nei quali l'esposizione ad inquinanti di varia natura può essere addirittura superiore a quella relativa agli inquinanti in ambiente esterno o industriale. Questo tipo di inquinamento è conosciuto col nome di inquinamento *indoor* ed è una problematica di notevole interesse ormai da alcuni decenni tanto che la qualità dell'aria *indoor* è stata riconosciuta come obiettivo imprescindibile di una strategia integrata relativa all'inquinamento atmosferico nel suo complesso.

Negli ambienti confinati sono presenti diverse sostanze pericolose per la salute dell'uomo, immesse attraverso il rilascio di gas o particelle da parte di oggetti e beni d'uso comune. Possibili fonti di inquinamento sono gli impianti di riscaldamento e di condizionamento, i prodotti per la pulizia e la manutenzione della casa, prodotti antiparassitari, le colle, gli adesivi e i solventi. Queste sono solo alcune tra le innumerevoli fonti di inquinamento *indoor*, infatti sostanze nocive possono essere rilasciate anche da collanti o solventi utilizzati per la messa in opera delle moquettes e di altri rivestimenti, come pure dai rivestimenti dei mobili.

Le sostanze inquinanti che maggiormente vengono immesse dalle diverse fonti sono i composti organici volatili (VOCs). Gli effetti che questi possono avere sulla salute dell'uomo dipendono dal tipo di composto con cui si entra in contatto, dalla concentrazione e dal livello del contaminante, dalla durata dell'esposizione e dalla frequenza delle emissioni e si distinguono in effetti immediati ed effetti a lungo termine, in base al momento della loro manifestazione. I primi possono essere: mal di testa, nausea, vertigini, irritazione ad occhi, naso e gola; questi sintomi prendono il nome di sick building syndrome (SBS) o "sindrome da ambiente malato". Le esposizioni frequenti e prolungate ai composti organici volatili possono portare a problemi alle vie respiratorie, a problemi cardiovascolari e anche allo sviluppo di tumori (effetti a lungo termine).

Davanti a tutte queste considerazioni, risulta chiara la necessità di sviluppare tecniche mirate alla loro rimozione dall'aria. La fotocatalisi fa parte di queste e risulta soddisfacente in quanto richiede condizioni operative blande e trasforma i composti inquinanti in anidride carbonica e acqua, sostanze quindi non pericolose né per l'ambiente né per l'uomo.

In questo lavoro di tesi è stata studiata la produzione di membrane nanostrutturate per la fotocatalisi e la loro capacità di abbattimento. Come composto organico volatile è stata

utilizzata la formaldeide, composto largamente diffuso sia in ambienti domestici che lavorativi (viene infatti utilizzata nei più disparati settori: produzione di resine sintetiche, isolanti, colle, vernici, carte, tessuti, esplosivi, lubrificanti) e riconosciuto come possibile cancerogeno.

Nel primo Capitolo verrà fornita una breve panoramica sull'inquinamento *indoor*, entrando nel dettaglio in riferimento ai composti organici volatili: si illustreranno le diverse tecniche di abbattimento, con particolare attenzione alla fotocatalisi. A conclusione del Capitolo verrà affrontata, a livello teorico, la fotocatalisi della formaldeide.

Nel Capitolo 2 si considereranno le nanofibre e le varie tecniche di produzione per, poi concentrarsi sulle tecniche usate nel seguente lavoro: l'electrospinning e l'electrospraying.

Nel Capitolo 3 saranno presentate i materiali utilizzati per la preparazione delle membrane e i diversi strumenti con cui sono state svolte le prove di caratterizzazione e le analisi quantitative e qualitative.

Nel capitolo 4 si illustreranno la preparazione delle membrane fotocatalitiche e la caratterizzazione delle stesse.

Nel Capitolo 5, infine, si descriverà il reattore e lo schema dell'impianto utilizzati per le prove di fotocatalisi, successivamente si descriveranno le condizioni operative a cui sono state condotte le analisi e i metodi usati per elaborare i dati; infine verranno presentati i risultati ottenuti.

Capitolo 1

Inquinamento indoor e composti organici volatili

In questo capitolo viene fornita una descrizione riguardante la problematica sulla qualità dell'aria interna (IAQ) e sull'inquinamento *indoor*, sulle principali cause che lo determinano, sulle conseguenze che esso può avere sulla salute umana e sui composti organici volatili (*volatile organic compounds*, VOCs); la formaldeide e il metanolo in particolare. A questa parte fa seguito un'introduzione ai principali metodi di rimozione e abbattimento dei VOCs e si porrà l'accento sulla degradazione fotocatalitica.

1.1 Inquinamento indoor

L'inquinamento *indoor* si riferisce alla presenza di contaminanti fisici, chimici e biologici nell'aria degli ambienti confinati, cioè di quei luoghi all'interno dei quali si svolgono attività umane di lavoro, conviviali, di svago o di riposo. Pertanto, con il termine "*indoor*" si intendono le abitazioni, gli uffici pubblici e privati (ospedali, scuole, uffici, caserme, ecc.), le strutture commerciali (alberghi, banche, ecc.), i locali destinati ad attività ricreative e/o sociali (cinema, bar, ristoranti, negozi, strutture sportive, ecc.) ed infine i mezzi di trasporto pubblici e privati (auto, treno, aereo, nave, ecc.). Sono invece esclusi gli ambienti di tipo industriale che, pur essendo confinati, presentano un tipo di inquinamento ben specifico e relazionato alla tipologia di lavoro; per questi ambienti esiste quindi una normativa specifica.

Gli inquinanti *indoor* possono provenire dall'esterno e sono legati all'inquinamento atmosferico, ma la maggior parte di essi sono prodotti all'interno degli edifici stessi.

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

Tra i fattori di inquinamento più importanti vanno ricordati il fumo di tabacco e i prodotti di combustione di combustibili domestici come nafta e cherosene, ma anche carbone e legna. Altre possibili fonti di inquinamento sono i prodotti per la pulizia e la manutenzione della casa, i prodotti antiparassitari, le colle, gli adesivi e i solventi. Non va sottovalutata la presenza di residui di amianto, utilizzato in passato per la coibentazione e in materiali da costruzione e che ancor oggi può essere rilasciato negli ambienti interni. Inoltre, sostanze nocive possono essere rilasciate da collanti o solventi utilizzati per la messa in opera delle

moquettes e di altri rivestimenti, come pure dai rivestimenti dei mobili. Anche le stampanti, i plotter e le fotocopiatrici presenti negli uffici possono determinare emissioni di sostanze inquinanti.

L'importanza relativa di una fonte dipende dalla pericolosità dell'inquinante rilasciato e dall'entità dell'emissione. Inoltre, a seconda della fonte si può avere un rilascio continuo oppure intermittente: le emissioni causate da mobili e materiali da costruzione sono continue, mentre quelle derivanti dall'uso di detergenti o detersivi, vernici e altri prodotti usati per svolgere determinate attività (manutenzione e pulizia, cura personale etc.) sono circoscritte al momento dell'uso.

I sistemi di ventilazione e condizionamento sono di fondamentale importanza perché garantiscono il ricambio dell'aria e quindi permettono una diluizione degli inquinanti e anche il trasporto degli stessi verso l'esterno, ma in caso di malfunzionamento possono essere essi stessi una fonte d'inquinamento indoor perché permettono un'importante penetrazione dall'esterno di inquinanti, ad esempio dal traffico veicolare, dai parcheggi sotterranei, ecc. Inoltre l'aumento delle concentrazioni di alcuni inquinanti è dovuto anche alle alte temperature e agli elevati livelli di umidità che si possono raggiungere durante l'anno.

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

L'inquinamento dell'aria negli ambienti confinati rappresenta un problema da non sottovalutare per due motivi. Innanzitutto, per il fatto che la maggioranza della popolazione trascorre la quasi totalità delle 24 ore (fino all'80-90% del tempo) in questo tipo di ambienti, respirando circa 22'000 al giorno. Inoltre, il rischio non è limitato a categorie selezionate per età e stato di salute come nel caso dell'esposizione professionale, ma interessa la quasi totalità della popolazione, che comprende gruppi più suscettibili quali bambini, anziani e persone già affette da patologie croniche, come malattie cardiache, respiratorie, asma bronchiale, allergie. Alcuni inquinanti, come gli ossidi di azoto e gli ossidi di zolfo, si sviluppano nei processi di combustione domestica (fornelli a gas, riscaldamento, ecc.) e possono svolgere un'azione irritante, che viene avvertita da soggetti predisposti (asmatici, bronchitici cronici). Gli allergeni, come acari, spore fungine e gli epiteli animali (pelo di gatto, cane, ecc.) sono più concentrati negli ambienti *indoor* e possono causare sintomi soprattutto a carico dell'apparato respiratorio nei soggetti sensibilizzati. Alcuni inquinanti comportano anche un aumentato rischio di sviluppare tumori, come il fumo di tabacco (sia attivo che passivo) e il radon. Si ricordano infine le intossicazioni acute da monossido di carbonio, dovute al mal funzionamento di caldaie e scaldabagni domestici.

Gli effetti che l'inquinamento indoor può avere sulla salute umana si distinguono in effetti immediati ed effetti a lungo termine, in base al momento della loro manifestazione. Gli effetti immediati che può causare l'esposizione agli inquinanti possono essere: irritazione agli occhi, al naso e alla gola, nausea, mal di testa, vertigini, stanchezza, congestioni nasali e delle vie

respiratorie in generale, senso di affaticamento, disturbi all'apparato oculare, febbre, dolori muscolari, disturbi neurologici quali difficoltà di concentrazione, tensione, difficoltà mnemoniche. Questi sintomi rientrano nella cosiddetta *sick building syndrome* (SBS) o "sindrome da ambiente malato", termine usato appunto per descrivere situazioni in cui le persone, che occupano un ambiente indoor, accusano malessere e fastidi, apparentemente legati al tempo trascorso all'interno dell'ambiente stesso, e che non possono essere identificati con nessuna particolare patologia. A lungo termine si possono invece verificare problemi alle vie respiratorie, problemi cardiovascolari e anche il cancro.

La determinazione dell'inquinamento negli ambienti confinati può essere condotta rilevando qualitativamente e quantitativamente uno o più agenti inquinanti di cui si sospetta la presenza. La scelta della metodica analitica dipende dal tipo di inquinante da rilevare e dalla sua presunta concentrazione. In generale, è necessario eseguire un campionamento preliminare prelevando un determinato quantitativo di aria attraverso un materiale o un liquido, questo verrà successivamente sottoposto all'analisi. La ricerca di agenti biologici, invece, viene spesso eseguita favorendo la riproduzione e lo sviluppo, in uno specifico terreno di coltura, dei microrganismi (batteri, virus, muffe, ecc.) prelevati dagli impianti di condizionamento e di ventilazione o raccolti nei filtri dei campionatori d'aria e procedendo in un secondo tempo alla loro identificazione.

In Italia non esiste ancora una normativa specifica per il controllo della qualità dell'aria negli ambienti di vita chiusi, ma a seguito di un accordo tra il Ministero della Salute, le Regioni e le Province Autonome, sono state emanate delle linee guida per la tutela e la promozione della salute negli ambienti confinati (Gazz. Uff. Suppl. Ordin. n. 276 del 27/11/2001).

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

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

Ad esempio, è utile costruire o ristrutturare gli edifici rendendoli igienicamente sani, compatibili con l'ambiente ed efficienti nell'uso dell'energia e sottoporre gli impianti di condizionamento e ventilazione ad una periodica manutenzione. È altrettanto utile incentivare nella collettività stili di vita più sani e favorire la produzione e l'utilizzo di prodotti in grado di comportare minori rischi per la salute e per l'ambiente, sia negli ambienti di vita che di lavoro. In questo ambito è di primaria importanza vietare e scoraggiare l'abitudine al fumo. In ambito domestico è possibile utilizzare detersivi e disinfettanti ugualmente efficaci ma meno irritanti e tossici di quelli che contengono cloro, ammoniaca o formaldeide. Tra i prodotti vernicianti è preferibile scegliere i colori all'acqua, che danno le stesse garanzie di durata dei prodotti tradizionali a base di solventi organici. Esistono inoltre tanti altri prodotti potenzialmente pericolosi utilizzati in casa, come ad esempio gli

antiparassitari, gli smacchiatori, alcuni tipi di colle, ecc., il cui utilizzo dovrebbe avvenire sempre secondo le norme di sicurezza indicate nelle confezioni. Un'azione preventiva fondamentale è comunque sempre quella di assicurare un buon ricambio d'aria negli ambienti.

1.2 I composti organici volatili

Una classe molto importante di composti inquinanti, in termini di percentuali presenti e in termini di rischi ad essi correlati, è costituita dai composti organici volatili (*Volatile Organic Compounds*, VOCs). L'Organizzazione Mondiale della Sanità, considera composti organici volatili tutti i composti organici con punto di ebollizione compreso tra i 50 e i 260 °C, fatta eccezione per i pesticidi. La volatilità di un composto, infatti, è tanto più elevata quanto più basso è il suo punto di ebollizione, pertanto può essere stimata in funzione della sua temperatura di ebollizione. Sempre in base al loro punto di ebollizione, l'OMS ha suddiviso i composti organici nel seguente modo:

- composti organici molto volatili,
- composti organici volatili,
- composti organici semivolatili;

tale suddivisione è riportata in tabella 1.1.

Tabella 1.1. *Classificazione dei composti organici volatili secondo l'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS)*

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

In tabella 1.2 sono riportate le principali classi di composti organici volatili che si possono distinguere nell'ambito dell'inquinamento *indoor*, con le relative fonti di emissione (Cheng e Brown, 2003). Infine, in Tabella 1.3 (Namiesnik et al., 1992) sono riassunte rispettivamente le specifiche fonti di emissione.

Tabella 1.2. *Composti organici volatili: classi e principali fonti di emissione. 1: Edifici vecchi; 2: Edifici nuovi e restaurati; 3: Scuole; 4: Interni di macchine; 5: Tappeti e moquettes; 6: Pavimenti; 7: Mobilio in legno; 8: Legno massiccio; 9: Vernici; 10: Detergenti; 11: Forni elettrici; 12: Attrezzatura da ufficio.*

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

Tabella 1.3. *Specifiche fonti di emissione responsabili dell'inquinamento indoor*

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

Studi precedenti hanno dimostrato come la concentrazione dei VOC all'interno degli ambienti confinati sia, in alcuni casi, 5 volte superiore rispetto alla concentrazione dell'ambiente esterno (A.P Jones, 1999). Gli effetti sulla salute dovuti all'esposizione ai composti organici volatili dipende dalla durata dell'esposizione stessa, dalla frequenza delle esposizioni, dal tipo e dalla concentrazione dell'inquinante. Le esposizioni frequenti e prolungate ai composti organici volatili come benzene, p-diclorobenze, cloroformio, metilene cloruro etc. possono portare allo sviluppo di tumori.

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

1.2.1 Formaldeide

La formaldeide, la cui struttura è riportata in figura 1.1, appartiene ai VOC e fra questi è la causa più frequente di disagi negli ambienti interni; la sua formula bruta è CH_2O . Possiede una temperatura di ebollizione pari a $-19.2\text{ }^\circ\text{C}$ ($P = 1\text{ atm}$) e un peso molecolare di 30.03 g/mol .

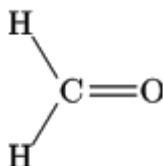


Figura 1.1. Formula di struttura della formaldeide

A temperatura ambiente e 1 atm si presenta come un gas incolore con un caratteristico odore pungente e soffocante, che ha un'azione irritante su occhi e vie respiratorie.

Il suo utilizzo versatile e universale, la rende un prodotto estremamente diffuso, sia in ambienti lavorativi che domestici. Viene infatti utilizzata nei più disparati settori: produzione di resine sintetiche, isolanti, colle, vernici, carte, tessuti, esplosivi, lubrificanti. Le fonti principali per gli ambienti *indoor* sono, comunque, i mobili in truciolato e in compensato e il fumo di sigaretta.

Essendo un composto molto solubile in acqua, provoca facilmente irritazione alle mucose con cui viene a contatto; quindi sono interessati naso, gola e vie respiratorie. Anche gli occhi ne sono immediatamente colpiti con arrossamenti, congiuntivite e tumefazione delle palpebre. Inoltre nel caso di elevate concentrazioni può portare rapidamente al decesso. Infine, la formaldeide è un composto sospettato di provocare il cancro.

In soluzione acquosa, in concentrazione superiore al 25% in peso, la formaldeide è classificata tossica con frasi di rischio R23/24/25 (tossica per inalazione, contatto con la pelle e per

ingestione), R34 (provoca ustioni), R40 (possibilità di effetti irreversibili), R43 (può provocare sensibilizzazione per contatto con la pelle: un contatto con la pelle ripetuto e prolungato, può determinare dermatiti e allergie).

L'Organizzazione Mondiale della Sanità ha fissato un limite di qualità dell'aria per la formaldeide di 0,1 ppm negli ambienti di vita.

In Italia con la Circolare del Ministero della Sanità n° 57 del 22/6/1983 si è posta già da tempo la problematica legata al sospetto potere cancerogeno di questa sostanza, sia per quel che riguarda gli ambienti di lavoro che per l'esposizione indoor dovuta soprattutto ai mobili nuovi. In questa direzione il D.M. 22/9/97 (norme per gli arredi di ufficio) definisce come determinare il rilascio di formaldeide dai mobili (UNI EN 717-2) ed il limite per questo rilascio (3,5 mg/m²h).

Per emissioni convogliate con flusso superiore a 0,1 kg/h il limite di concentrazione di formaldeide nei fumi è di 20 mg/ Nm³, come indicato nel D.M. n°51 del 12/07/90.

In tabella 1.6 sono riportati i valori limite dei principali parametri di tossicità e sicurezza per la formaldeide. A tal proposito si ricorda che

- TLV-STEL (*Threshold Limit Value Short-Term Exposure Limit*) indica il valore massimo consentito per esposizioni brevi (non oltre 15 minuti) e occasionali (non oltre 4 esposizioni nell'arco della giornata), intervallate da almeno un'ora di distanza l'una dall'altra;
- LC₅₀ (concentrazione letale media) corrisponde alla concentrazione di una sostanza, valutata statisticamente, che si prevede causi la morte (durante l'esposizione o entro un determinato tempo consecutivo all'esposizione) del 50% degli animali esposti per un determinato periodo di tempo;
- IDLH (*Immediately Dangerous to Life and Health*), è definito come la massima concentrazione di sostanza tossica a cui può essere esposta per 30 minuti una persona in buona salute, senza subire effetti irreversibili sulla propria salute o senza che gli effetti dell'esposizione non impediscano la fuga.

Tabella 2.4. Parametri tossicologici per l'esposizione a formaldeide

Parametro	Valore [ppm]
TLV-STEL	2
LC ₅₀ (inal. uomo)	325 (30 min)
IDLH	20

(fattore di conversione 1 ppm = 1.23 mg/m³)

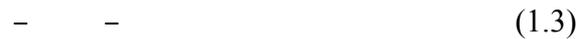
Comercialmente la formaldeide si trova in soluzione acquosa e prende il nome di formalina. Essendo una molecola polare, in presenza d'acqua ha una forte tendenza a idratarsi, come

illustrato nelle equazioni (1.1) e (1.2) (G. Maurer, 1986), portando alla formazione di polioossimetilene (paraformaldeide): un composto insolubile che precipita a basse temperature, soprattutto durante il trasporto e lo stoccaggio per lunghi periodi.



La prima reazione porta alla formazione del glicole metilenico, mentre con la seconda si ha la formazione del polimero.

Per inibire la polimerizzazione, le soluzioni commerciali sono stabilizzate con una certa quantità di metanolo; questo però reagisce con la formaldeide, come indicato nelle equazioni (1.3) e (1.4) (G. Maurer, 1986), portando alla formazione di dimetossimetano ed hemiformal:



La fase liquida è interessata da altre reazioni oltre da quelle sopracitate, però all'interno di un determinato range di temperature, compreso fra la temperatura ambiente e 400 K, queste sono trascurabili. In conclusione, si ha a che fare con un complesso equilibrio reattivo.

1.2.2 Metanolo

Dal momento che la formaldeide si trova in soluzione con in il metanolo, anche questo composto è stato considerato per i test di fotocatalisi. La sua formula di struttura è riportata in Figura 1.2, possiede un peso molecolare pari a 32.04 g/mol e una temperatura di ebollizione di 64.7 °C (P = 1 atm).

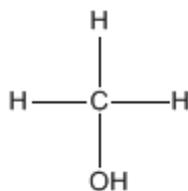


Figura 1.2. Formula di struttura del metanolo

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

Il metanolo (frasi di rischio: R11, R23/24/25 e R39), oltre che per ingestione e per contatto con la pelle, è tossico per inalazione. La tossicità da metanolo può essere acuta o cronica. La tossicità acuta, la quale si riferisce agli effetti di una singola dose o di più dosi ravvicinate nel tempo, consiste in disturbi della vista (la vittima accusa vista annebbiata e offuscata), che possono portare anche alla cecità; possono manifestarsi inoltre problemi a livello neurologico, quali disfunzioni motorie permanenti. La tossicità cronica si verifica viceversa quando l'organismo è esposto a piccole dosi ripetute nel tempo, le quali prese singolarmente non comporterebbero alcun effetto. È l'accumulo della sostanza all'interno dell'organismo che determina la dose tossica. Gli effetti associati alla tossicità cronica del metanolo sono: emicrania, stordimento e capogiri, insonnia, nausea, disturbi gastrici, congiuntiviti, disturbi della vista e cecità. La *California Environmental Protection Agency* (CalEPA), studiando gli effetti dell'inalazione di metanolo sullo sviluppo dei topi, ha calcolato un valore di riferimento per l'esposizione cronica pari a $10\text{mg}/\text{m}^3$; questo valore corrisponde al livello di metanolo in corrispondenza del quale o al di sotto del quale generalmente non si manifestano effetti collaterali.

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

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

Tabella 1.5. Parametri di sicurezza e tossicità per il metanolo.

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

In Tabella 1.5 si riportano i valori limite dei principali parametri di tossicità e sicurezza per il metanolo. A tal proposito si ricorda che per TLV-TWA (*threshold limit value time-weighted average*) si intende il valore massimo consentito per un'esposizione prolungata (8 ore al giorno e/o 40 ore a settimana) e per TLV-STEL (*threshold limit value short-term exposure limit*) il valore massimo consentito per esposizioni brevi (non oltre 15 minuti) e occasionali (non oltre 4 esposizioni nell'arco della giornata), intervallate da almeno un'ora di distanza

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

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

1.3 Tecniche per la rimozione dei VOCs

Essendo i composti organici volatili appartenenti alla categoria degli inquinanti indoor, sono state sviluppate diverse tecniche mirate alla loro rimozione dall'aria e la fotocatalisi fa parte di queste. Vengono pertanto presentate di seguito le diverse tecniche esistenti, lasciando maggior spazio alla fotocatalisi: la tecnica utilizzata in questo lavoro.

1.3.1 Incenerimento

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

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

L'incenerimento catalitico, invece, avviene in presenza di catalizzatore e in questo caso le condizioni operative sono tendenzialmente concentrazioni di inquinante inferiori al 25% del LEL, temperature comprese tra 315 °C e 540-650 °C e velocità spaziali comprese tra 10000 (metalli alcalini) e 40000 (metalli nobili) h⁻¹, dove per velocità spaziale si intende la velocità di attraversamento del catalizzatore e viene calcolata come rapporto tra velocità del gas e altezza del letto catalitico. La temperatura di esercizio varia a seconda del composto da

trattare; la velocità spaziale è determinata invece dal tipo di catalizzatore impiegato. In genere come catalizzatori vengono usati ossidi di metalli nobili, quali platino e palladio, ma anche ossidi di metalli alcalini, quali vanadio, titanio o manganese.

1.3.2 Adsorbimento

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

1.3.3 Condensazione

Se una corrente gassosa ricca di vapore viene raffreddata, l'agitazione molecolare cala, le molecole rallentano ed entrano maggiormente in contatto tra loro. Tra esse si instaurano quindi forze intermolecolari elettrostatiche, che ne causano la condensazione. La temperatura in corrispondenza della quale accade questo è detta temperatura di rugiada. Abbassando ulteriormente la temperatura, la tensione di vapore dell'inquinante cala e al diminuire della tensione di vapore, diminuisce parallelamente la concentrazione di inquinante in fase vapore. La tecnica della condensazione in genere raggiunge efficienze superiori al 90%. All'interno della tecnica di condensazione si possono distinguere tre diverse tipologie: condensazione convenzionale, refrigerazione e condensazione criogenica.

Per la condensazione convenzionale vengono usate aria o acqua al fine di abbassare la temperatura fino a 4 °C. Utilizzando fluidi refrigeranti si può arrivare circa fino -18 °C. I condensatori possono essere a contatto diretto o a superficie. Nel primo caso la corrente gassosa e il fluido freddo entrano in contatto diretto tra loro, senza l'interposizione di nessuna superficie, nel secondo caso invece, il raffreddamento avviene per scambio di calore attraverso una superficie che separa corrente gassosa e fluido refrigerante.

Per quanto riguarda la refrigerazione vengono usati fluidi refrigeranti compressi e si raggiungono temperature fino a circa -100 °C, mentre per la condensazione criogenica si

utilizzano gas allo stato liquido, quali per esempio azoto e anidride carbonica, per ottenere temperature fino a $-195\text{ }^{\circ}\text{C}$.

1.3.4 Biofiltrazione

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

1.3.5 Fotocatalisi eterogenea

La fotocatalisi eterogenea ha trovato nel corso degli anni numerosissime applicazioni. Recentemente, data la necessità sempre maggiore di rimuovere inquinanti da mezzi gassosi o liquidi, si è pensato di applicare la fotocatalisi ai processi di depurazione e di trattamento di sistemi inquinati. Ecco quindi come la fotocatalisi entra a far parte della categoria dei processi di ossidazione avanzata, (*Advanced Oxidation Processes*). Questi processi si basano sulla produzione di radicali ossidrilici $\text{HO}\cdot$, specie chimiche che hanno un potere ossidante molto elevato, e che sono caratterizzate da elevata reattività e forte instabilità; hanno perciò vita molto breve. I radicali ossidrilici sono in grado di reagire con diversi composti organici e portarli a completa mineralizzazione, con conseguente formazione di anidride carbonica e acqua. Dunque, le sostanze inquinanti vengono trasformate in sostanze non pericolose né per l'ambiente né per l'uomo. L'enorme vantaggio che i processi di ossidazione avanzata offrono, è la distruzione dell'inquinante, al contrario di quanto avviene in altre tecniche più convenzionali descritte nei paragrafi precedenti, come l'adsorbimento o la condensazione, in cui la sostanza contaminante viene solamente trasferita da una fase ad un'altra: in questo modo il problema, ovvero la presenza dell'inquinante, non viene eliminato alla radice, ma viene piuttosto spostato su qualcos'altro.

Sulla base di questi presupposti, risulta chiaro come la fotocatalisi possa essere applicata alla degradazione dei composti organici volatili. La degradazione fotocatalitica di VOCs è stata ampiamente studiata; nell'articolo di Wang *et al.* (2007) viene presentata una panoramica dei numerosi lavori che sono stati fatti al riguardo. Sono stati condotti studi relativi alla degradazione di diverse sostanze (benzene, formaldeide, acetone, acetaldeide, xileni, etc.) e in diverse condizioni di umidità, concentrazione iniziale di inquinante, presenza di altri composti

nella corrente inquinata, etc. Nella gran parte dei casi, la fotocatalisi viene condotta in presenza di radiazioni UV, dal momento che i catalizzatori assorbono in questo intervallo di lunghezze d'onda. Lavori più recenti tuttavia, sono riusciti a operare con la luce solare e quindi nel *range* del visibile. Questo è possibile andando a modificare i catalizzatori con ioni metallici o ossidi metallici, allo scopo di spostare la loro banda di assorbimento nel campo del visibile (catalizzatori dopati). Riuscire a fare questo significherebbe semplificare notevolmente il processo di fotocatalisi e renderlo maggiormente appetibile per applicazioni reali. Lo studio di Anpo e Takeuchi (2003) riassume quanto fatto in questo senso.

1.4 Principi base della fotocatalisi eterogenea

La fotocatalisi eterogenea, così detta perché la fase del catalizzatore è diversa da quella dei reagenti e del mezzo di reazione, si fonda su alcuni principi fondamentali. In Figura 1.3 è riportato schematicamente il processo di fotocatalisi eterogenea, così come avviene su di una particella di semiconduttore esposta a radiazione luminosa.

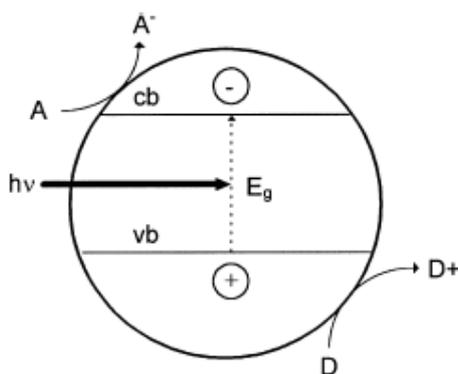


Figura 1.3. Rappresentazione schematica della fotocatalisi eterogenea su di una particella di semiconduttore esposta alla luce. A è la specie accettore adsorbita; D è la specie donatore adsorbita; vb e cb sono rispettivamente le bande di valenza e di conduzione, hv indica l'energia proveniente dalla radiazione luminosa e E_g l'energia che permette agli elettroni di essere promossi alla banda di conduzione

Innanzitutto il catalizzatore è costituito da un semiconduttore (SC); un semiconduttore è caratterizzato da una struttura elettronica a bande di energia, in cui la banda più alta occupata, detta banda di valenza, e la banda più bassa non occupata, detta banda di conduzione, sono separate da una banda cosiddetta proibita (*band gap*), ovvero una regione di energie proibite (non accessibili agli elettroni). In presenza di una fonte luminosa, vengono emessi fotoni. Quando un fotone di energia uguale o maggiore del *band gap* viene assorbito da una particella di semiconduttore, un elettrone della banda di valenza (VB) riceve l'energia sufficiente per essere promosso alla banda di conduzione (CB). Al contempo, si crea una lacuna h^+ nella banda di valenza. A questo punto si possono presentare due possibili casi: o l'elettrone

promosso alla banda di conduzione (e_{cb}^-) e la lacuna rimasta nella banda di valenza (h_{vb}^+) si ricombinano velocemente sulla superficie o nel *bulk* della particella, dissipando calore e ripristinando la situazione di partenza; oppure possono rimanere bloccate nei nuovi stati e li possono reagire con le specie (donatori e accettori) adsorbite o vicine alla superficie della particella. Nel secondo caso, si hanno reazioni di ossidoriduzione anodiche e catodiche. Il livello di energia più basso della banda di conduzione è il potenziale di riduzione dei fotoelettroni; l'energia più alta della banda di valenza corrisponde invece alla capacità di ossidare delle foto lacune. Questi rispecchiano quindi la capacità del sistema di promuovere reazioni di riduzione e reazioni di ossidazione. Definito il potenziale di banda piatta (V_{fb}) come l'energia di entrambi i portatori di carica (elettroni e lacune), le molecole adsorbite possono essere ridotte dagli elettroni della banda di conduzione se caratterizzate da potenziale di ossidoriduzione più positivo del valore di potenziale di banda piatta della banda di conduzione; allo stesso modo, le specie adsorbite possono essere ossidate dalle lacune della banda di valenza se caratterizzate da potenziale di ossidoriduzione più negativo del potenziale di banda piatta della banda di valenza (Litter, 1999).

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

1.4.1 Ossidazione fotocatalitica

Si è detto come una delle maggiori applicazioni della fotocatalisi sia l'ossidazione fotocatalitica (*Photo Catalytic Oxidation*, PCO) di contaminanti. In Figura 1.4 si riporta una schematizzazione di quanto avviene in questo processo. Il primo *step* consiste nella formazione di coppie elettroni–lacune nel semiconduttore (catalizzatore), la qual cosa richiede che venga fornita un'energia maggiore della *band gap* (banda proibita) tra banda di valenza (VB) e banda di conduzione (CB). Quando l'energia somministrata (ovvero i fotoni) supera il *band gap*, all'interno del semiconduttore si creano le coppie elettroni-lacune. Tra queste coppie e le specie reagenti (adsorbite sulla superficie) ci sarà quindi uno scambio di carica e avverrà la reazione di foto ossidazione.

Un foto catalizzatore, per essere considerato buono, deve essere capace di adsorbire contemporaneamente due reagenti, che possano essere ridotti e ossidati, previa attivazione fotonica, attraverso un efficiente assorbimento ($h\nu > E_g$). Al momento il biossido di titanio (TiO_2) è il catalizzatore più importante e maggiormente usato. Altri semiconduttori usati comunemente nell'ossidazione fotocatalitica sono ZnO , ZnS , CdS , Fe_2O_3 e SnO_2 . In Figura 1.5 vengono riassunti i valori di *band gap* per i catalizzatori più comunemente impiegati.

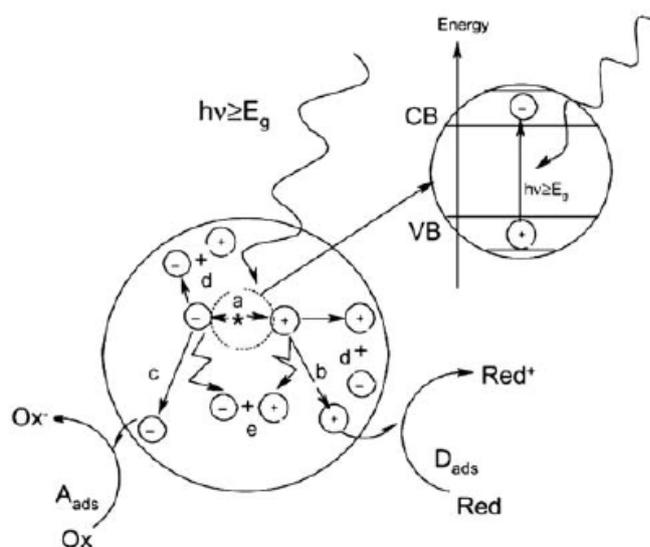


Figura 1.4. Rappresentazione schematica del processo di ossidazione fotocatalitica su di una particella di semiconduttore. (a) generazione della coppia elettrone- lacuna; (b) ossidazione della specie che dona gli elettroni (D); (c) riduzione della specie capace di accettare elettroni (A); (d) e (e) ricombinazione delle coppie elettroni – lacune sulla superficie e nel bulk della particella, rispettivamente (Carp et al., 2004)

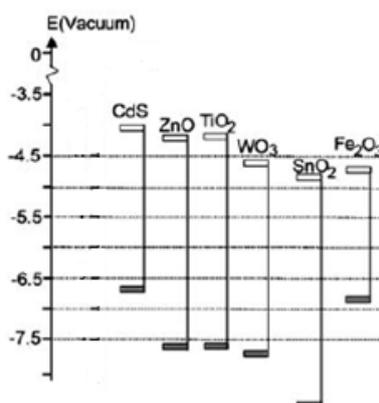


Figura 1.5. Posizioni delle bande di energia per i catalizzatori più comunemente utilizzati nei processi di ossidazione fotocatalitica. Sono riportati il livello più basso della banda di conduzione e il livello più alto della banda di valenza (Carp et al., 2004)

Dal valore di band gap, che indica l'energia che è necessario superare per far sì che si creino le coppie elettroni–lacune e che possano quindi avvenire le reazioni di ossidoriduzione, si può facilmente risalire alla lunghezza d'onda che deve avere la fonte luminosa per attivare il catalizzatore impiegato:

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

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

Un cenno particolare va fatto sulla cinetica dei processi fotocatalitici; questa deve tenere conto anche del fenomeno di adsorbimento fisico delle specie sulla superficie del catalizzatore. Per studiare le reazioni di degradazione fotocatalitica, viene generalmente impiegato il modello di Langmuir–Hinshelwood:

— — — — —

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

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

1.4.1.1 Degradazione fotocatalitica su biossido di titanio

Il meccanismo di ossidazione fotocatalitica su biossido di titanio prevede innanzitutto la formazione delle coppie elettroni–lacune per effetto della radiazione luminosa. In Figura 1.6 è rappresentata schematicamente la struttura a bande di energia per il biossido di titanio.

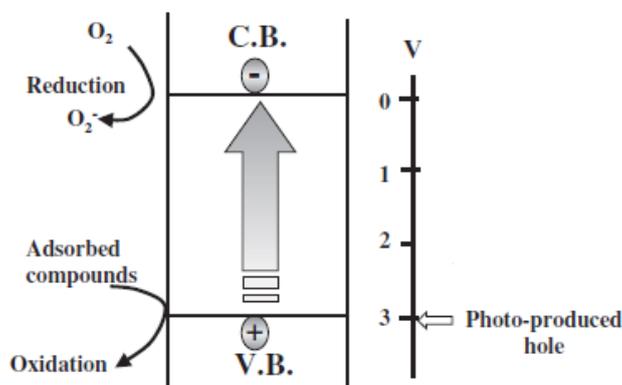
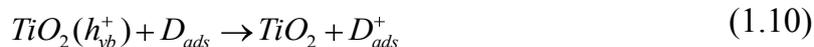
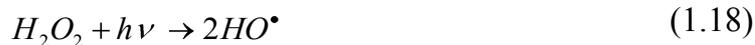


Figura 1.6. Rappresentazione schematica della struttura a bande di energia nel biossido di titanio (Hashimoto *et al.*, 2005)

Il meccanismo che sta alla base della fotocatalisi eterogenea è piuttosto complesso; il seguente set di reazioni (1.7)-(1.13), spiega quello che avviene sulla superficie del semiconduttore. Le reazioni riportate rappresentano una semplificazione di quanto accade realmente (Litter, 1999).



Esiste ancora oggi un dibattito aperto sul meccanismo di ossidazione, in particolare rimane aperto il dubbio sul fatto che l'ossidazione della specie adsorbita sia da imputare all'azione dei radicali idrossilici o piuttosto all'azione diretta delle foto lacune presenti sul catalizzatore. In genere la specie A è ossigeno; si aggiungono quindi altre specie radicali, reazioni (1.14) - (1.19), le quali favoriscono ulteriormente reazioni di ossidoriduzione (Litter, 1999).



I radicali ossidrilici reagiscono con il contaminante presente nella corrente gassosa e innescano il meccanismo di ossidazione che, attraverso una serie di passaggi, porta alla completa mineralizzazione con formazione di CO_2 e H_2O .

In Figura 1.7 viene riportato un disegno che riassume quanto detto circa la fotocatalisi di composti organici su biossido di titanio.

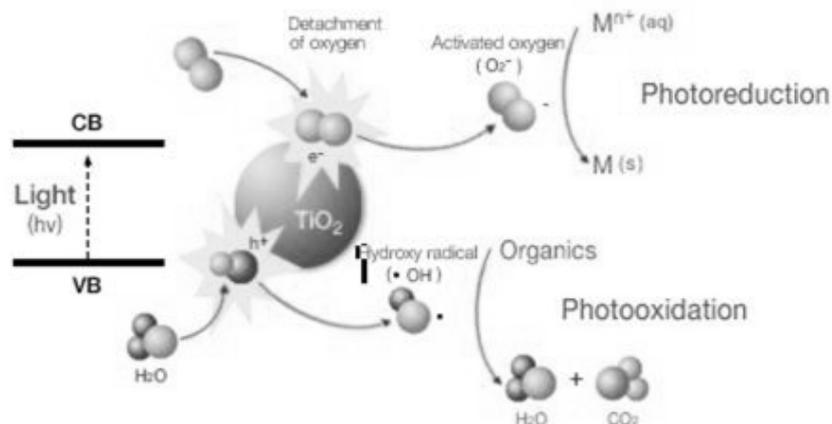


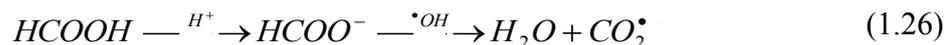
Figura 1.7. Illustrazione riassuntiva dell'ossidazione fotocatalitica di composti organici su TiO_2

1.5 Fotocatalisi della formaldeide su TiO_2

L'inquinante considerato in questo lavoro è la formaldeide, si riporta perciò il meccanismo dell'ossidazione fotocatalitica di questa su biossido di titanio.

A seguito della formazione della coppia elettrone-lacuna e, successivamente, dei radicali idrossilici, si ha la fase di ossidazione della formaldeide. Nelle equazioni (1.20) - (1.28) (Jianjun Yang *et al*, 2000) viene riportato un meccanismo teorico della fotodegradazione della formaldeide.





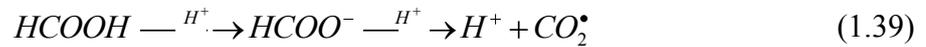
Anche se la CO_2 è il prodotto dell'ossidazione completa, l'intermedio di reazione (in questo caso l'acido formico) che viene generato può rimanere sulla superficie del catalizzatore; tuttavia, con una illuminazione prolungata, questo viene ossidato a CO_2 .

1.6 Fotocatalisi del metanolo su TiO_2

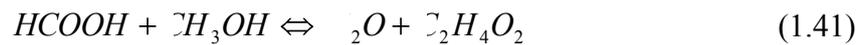
A conclusione di questo capitolo si riporta il meccanismo di degradazione del metanolo su biossido di titanio. La formaldeide utilizzata nelle analisi si trova in soluzione acquosa con metanolo come stabilizzante. La presenza di due composti inquinanti nella corrente gassosa fa sì che questi competano per l'adsorbimento sul catalizzatore e la successiva ossidazione; inoltre dallo studio di C. H. Ao *et al.*, 2004 la presenza di altri VOCs e la formazione dei sottoprodotti di reazione inibisce l'ossidazione della formaldeide, perciò si valuterà anche la degradazione di questo secondo composto.

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





Si osserva come il meccanismo di reazione passi attraverso la produzione di diversi intermedi, fra cui formaldeide (CH_2O) e acido formico (HCOOH). Inoltre in letteratura è stata riportata tra i prodotti di degradazione anche la formazione di formiato di metile ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) (Shale-Demessie *et al.*, 2008), che potrebbe essere dovuta alla reazione di esterificazione (reazione reversibile) tra l'acido formico e il metanolo secondo la reazione (1.36):



Infatti l'elevata reattività dell'acido formico porta sin dai primi istanti alla formazione di formiato di metile che poi a sua volta può subire un processo di degradazione con formazione di CO_x (CO e CO_2).

Capitolo 2

Nanofibre ed elettrofilatura

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

2.1 Le nanofibre

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

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

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

2.1.1 Tecniche di produzione

Le tecniche di produzione delle nanofibre sono numerose e diverse tra loro. Le principali sono: *template synthesis*, *self assembly*, separazione di fase, *drawing*, *melt blown*, separazione

di fibre multi-componente ed *electrospinning*. Di tutte queste viene presentata di seguito una breve descrizione.

2.1.1.1 Template synthesis

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

2.1.1.2 Self assembly

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

2.1.1.3 Separazione di fase

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

2.1.1.4 Drawing

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

2.1.1.5 Melt blown

Attraverso il processo di *melt blown* si ottengono sia micro che nanofibre insieme. Con tale tecnica infatti il polimero viene soffiato attraverso la testa di un estrusore grazie a un flusso d'aria a elevata velocità, depositandosi così su di un collettore, come una rete di fibre, di dimensioni nanometriche e micrometriche. Il processo è poco costoso, però le fibre non hanno

buone proprietà meccaniche perché non si può indurre una direzione preferenziale durante la formazione della fibra e si possono adoperare solamente polimeri a basso peso molecolare.

2.1.1.6 Separazione di fibre multi-componente

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

2.1.1.7 Electrospinning

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

2.2 L'elettrofilatura

I primi studi riguardanti l'*electrospinning* risalgono al 1914 e furono effettuati da Zeleny, che per primo descrisse tale processo nella letteratura tecnica. Risale invece al 1934 per merito di Formhal il primo brevetto riguardante un processo che usava mezzi elettrostatici per produrre fibre micrometriche di acetato di cellulosa partendo da una soluzione. Da allora in avanti sono stati condotti diversi studi di questo tipo, che hanno posto le basi per la filatura elettrostatica. Tra questi sono degni di nota quelli di Baumgarten nel 1971, che fu il primo ad ottenere fibre con diametri minori di un micrometro attraverso metodi elettrostatici, e quelli di Larrondo e Manley, che nel 1981 produssero fibre da una soluzione di polietilene e da polipropilene fuso. Tuttavia è soprattutto grazie ai lavori degli ultimi 20 anni che è stato possibile acquisire una conoscenza approfondita e una piena comprensione della tecnica. Determinanti sono stati gli studi di Hohman *et al.* (2001a e 2001b) sulla fluidodinamica e quelli di Shin *et al.* (2001) e di Spivak e Dzenis (1998) sull'elettrostatica associate all'*electrospinning*. Ed è in questi anni che vengono condotti diversi studi sull'influenza che i parametri della soluzione, quali viscosità (Doshi e Reneker, 1995) e conducibilità (Hayati *et al.*, 1987), e i parametri di processo, quali distanza (Doshi e Reneker, 1995; Jaeger *et al.*, 1998 e Reneker *et al.*, 2000) e

voltaggio applicato (Deitzel *et al.*, 2001a, Doshi e Reneker, 1995) hanno su diametro delle fibre, instabilità del getto e formazione di perline (gocce).

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

2.2.1 Descrizione del processo di elettrofilatura

Il processo prevede l'applicazione di un forte campo elettrico su un fluido polimerico in soluzione o fuso. Il fluido è alimentato ad un orifizio da una siringa regolata da una pompa volumetrica. La tensione impartita (solitamente tra i 7 e i 40 kV) genera una forza elettrostatica che prevale sulla tensione superficiale e gli sforzi viscosi della massa polimerica, permettendo la formazione di un getto che si proietta dall'orifizio alimentatore in direzione dell'elettrodo opposto, dove si trova un apposito dispositivo di raccolta. Il getto elettricamente carico che emerge dalla base del foro viene accelerato e assottigliato attraversando il campo elettrico, il solvente evapora e si ha quindi la formazione di un filamento stirato. Con l'aumentare della differenza di potenziale, il menisco della soluzione all'uscita dall'ago della siringa si deforma, si crea così una protuberanza in cui le cariche si concentrano, e quindi si ingrandisce fino a che la superficie è tirata in una forma conica chiamata cono di Taylor.

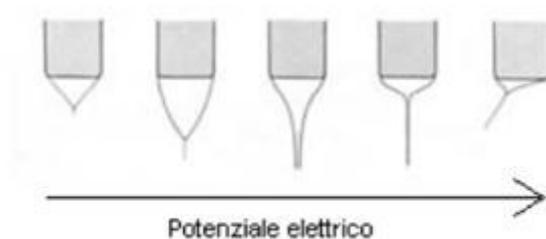


Figura 2.1. Evoluzione del cono di Taylor all'aumentare del potenziale elettrico

Incrementando ancora il voltaggio, un getto carico esce dalla punta del cono ed ha inizio il processo di *electrospinning* (la direzione del getto è determinata dalla direzione del campo elettrico). Le cariche trasportate dal getto arrivano al collettore collegato a terra completando così il circuito elettrico. Se il fluido ha un basso peso molecolare il getto diventa instabile prima di raggiungere il raccogliatore e si trasforma in uno spray di piccole gocce cariche di elettricità statica. Questo processo prende il nome di *electrospraying*. Utilizzando invece

polimeri fluidi, le forze viscoelastiche stabilizzano il getto permettendo la formazione di finissimi filamenti carichi. L'elevata densità di carica sulla superficie del getto, causa una forte instabilità di carica e fa sì che la fibra elettrofilata oscilli velocemente (il movimento è assimilabile a quello di una frusta). Le frustate sono talmente veloci da dare l'impressione che dalla singola goccia si diramino molte nanofibre; in realtà, fotografie del getto dimostrano che la fibra è una sola e la rapidità con cui la fibra si muove crea un effetto ottico per cui le fibre sembrano molteplici. La rete di nanofibre depositata sul collettore è composta da un'unica nanofibra che si dispone su di esso in maniera del tutto casuale. Si forma così un non tessuto di fibre con diametri dell'ordine dei nanometri che sono ampiamente inferiori al diametro delle fibre estruse con forze meccaniche.

Il solvente (in genere presente in soluzione in percentuale superiore all'80%) invece evapora nel tragitto dall'ago al collettore. Sarebbe auspicabile scegliere solvente, distanza tra ago e collettore e temperatura, tali da assicurare che la fibra filata sia del tutto secca nel momento in cui raggiunge il collettore e che quindi il solvente sia evaporato completamente. Eventuali cariche residue presenti sulla nanofibra vengono scaricate al contatto con il collettore (collegato alla messa a terra) e la membrana di nanofibre può essere staccata dal collettore. In Figura 2.2 è riportato uno schema del processo di elettrofilatura.

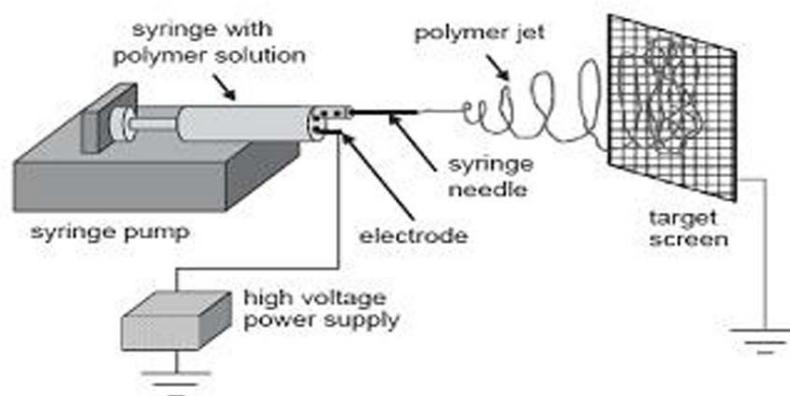


Figura 2.2. Rappresentazione schematica del processo di electrospinning

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

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

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

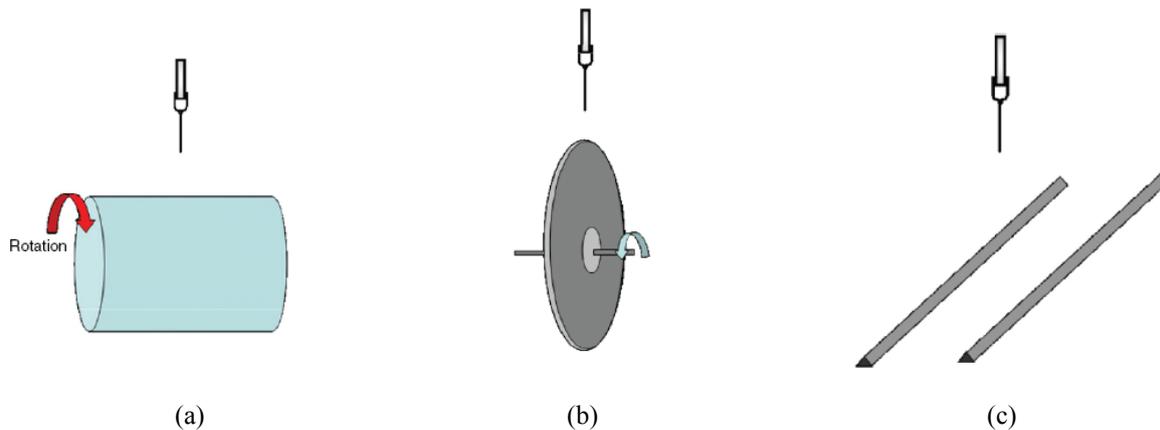


Figura 2.3. Rappresentazione schematica di vari tipi di collettore: (a) collettore cilindrico rotante, (b) collettore a disco rotante, (c) collettore ad elettrodi paralleli

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

2.2.2 Meccanismo di formazione delle nanofibre

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

2.2.2.1 Avvio del getto

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

1. Generazione della goccia.

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

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

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

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

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

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

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

In questo caso il raggio della goccia risulta:

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

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

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

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

$$Q_R = \sqrt[3]{\pi \epsilon \gamma} \quad (2.5)$$

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

2. Formazione del cono di Taylor.

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

$$V_C^2 = \frac{2L}{h} \left[\ln\left(\frac{2h}{R}\right) - 0.5 \right] (0.117\pi T) \quad (2.6)$$

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

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

Kalayci *et al.* (2005) hanno studiato la geometria del cono di Taylor (Figura 2.4). V_1 e V_2 si riferiscono rispettivamente al volume del getto vero e proprio e al volume dello spazio in cui il getto è contenuto.

2.2.2.2 Elongazione del segmento

Il getto si forma non appena si oltrepassa il valore del voltaggio critico: la sua formazione è pressoché istantanea. La forza di repulsione delle cariche superficiali accumulate nel getto,

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

2.2.2.3 Regione di instabilità

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

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

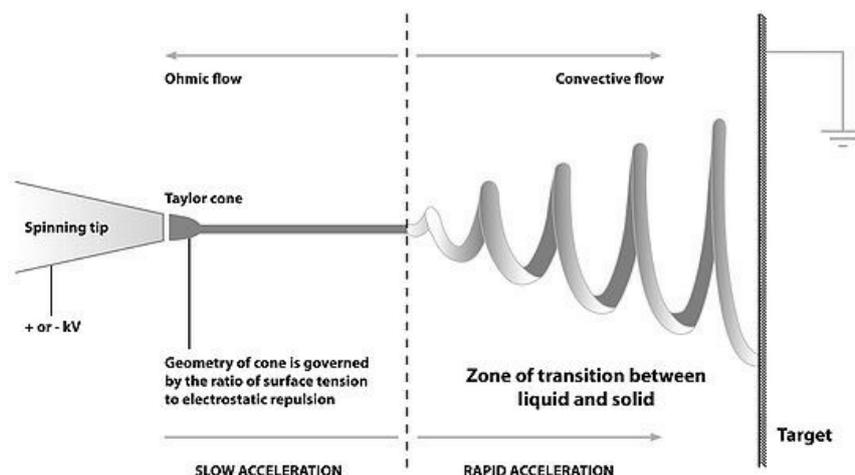


Figura 2.4. Rappresentazione del getto. Si osservi in particolare il cono di Taylor e la regione di instabilità (whipping instability).

2.2.2.4 Evaporazione del solvente

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

2.2.3 Parametri

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

2.2.3.1 Parametri della soluzione polimerica

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

1. Peso molecolare e viscosità

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

2. Tensione superficiale

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

di solvente a interagire tra loro per formare agglomerati, effetto della tensione superficiale. Partire da soluzioni caratterizzate da tensione superficiale bassa, favorisce la formazione di fibre lisce. Per abbassare la tensione superficiale si può intervenire scegliendo solventi a bassa tensione superficiale, oppure introducendo dei tensioattivi in soluzione.

3. Conducibilità

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

4. Natura del solvente

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

2.2.3.2 Condizioni di processo

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

1. Voltaggio

Il voltaggio induce le cariche all'interno della soluzione, generando una certa forza elettrostatica. Aumentando il valore del voltaggio fino a superare un determinato valore

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

2. Portata

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

3. Tipo di collettore

Il collettore generalmente è una piastra di materiale conduttore, che viene messa a terra per garantire che la differenza di potenziale tra l'ago e il collettore stesso sia stabile e costante. Se venisse scelto un materiale non conduttore, le cariche presenti sulla superficie del getto tenderebbero ad accumularsi molto velocemente sul collettore, con conseguente crollo della differenza di potenziale e quindi del numero di fibre depositate. Inoltre, a causa delle cariche accumulate sul collettore si creano delle forze di repulsione che ostacolano la deposizione di nuove fibre. Ne risulta un *mat* di fibre molto rado rispetto a quello che si ottiene nel collettore messo a terra, dove le cariche che si depositano vengono dissipate non appena toccano il collettore. Anche nel caso di un collettore conduttore si può verificare quello che succede nel caso di un collettore non conduttore: quando lo strato di nanofibre depositato diventa consistente, si ha lo stesso fenomeno di accumulo di cariche e l'insorgere di forze repulsive che impediscono il depositarsi di nuove fibre. Spesso vengono scelti collettori caratterizzati da un disegno (*pattern*): le linee del *pattern* presente sul collettore diventano le linee preferenziali lungo le quali si depositano le fibre. La rete di fibre depositata riproduce quindi il *pattern* del collettore. C'è poi la possibilità di scegliere tra collettori statici e in movimento. I collettori rotanti permettono di ottenere fibre maggiormente allineate. Inoltre danno più tempo al solvente per evaporare, oltre a velocizzare l'evaporazione stessa.

4. Diametro dell'ago

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

5. Distanza tra la punta dell'ago e il collettore

Variando la distanza tra la punta dell'ago e il collettore cambiano sia il tempo che il getto impiega per raggiungere il collettore, sia la forza del campo elettrico. Quando si riduce la distanza tra l'ago e il collettore, il getto avrà uno spazio minore da percorrere prima di raggiungere il collettore. Inoltre, il campo elettrico aumenterà e quindi sarà maggiore l'accelerazione del getto. Di conseguenza il solvente non avrà il tempo sufficiente per evaporare. A seconda delle caratteristiche della soluzione, la distanza può incidere anche sulla morfologia delle fibre ottenute. Se per esempio la distanza è troppo bassa, la forza del campo elettrico aumenta a tal punto da incrementare notevolmente l'instabilità del getto: si favorisce in questo modo la formazione di goccioline lungo le fibre. Aumentando la distanza, il getto ha

più tempo per essere stirato e si ottengono quindi fibre di diametro inferiore. Tuttavia, se la distanza supera un certo valore, dipendente dalla differenza di potenziale impostata, il campo elettrico non è sufficientemente forte e lo *stretching* delle fibre è minore. Per distanze eccessive non si ha alcuna deposizione di fibre. Fissato il campo elettrico, bisogna quindi trovare la distanza ottimale che permette di massimizzare lo stiramento delle fibre e l'evaporazione del solvente e minimizzare i diametri delle fibre.

2.2.3.3 Parametri ambientali

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

1. Umidità

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

2. Tipo di ambiente

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

3. Temperatura

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

4. Pressione

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

2.2.4 Modelli teorici

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

$$V_C^2 = \frac{2L}{h})^2 [\ln(\frac{2h}{R}) - .5] (0.117\pi T) \quad (2.7)$$

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

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

Nel 1971 Baumgarten osservò che l'aumento della viscosità provoca un aumento del diametro delle fibre, secondo la seguente legge:

$$d = \eta^5 \quad (2.8)$$

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

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

1. Conservazione della massa

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

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

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

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

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

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

2. Conservazione della quantità di moto

Per la quantità di moto si ha:

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

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

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

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

$$\frac{d}{dz} (\pi D^2 \rho v) = \pi D^2 \rho g + \frac{d}{dz} \left(\frac{\gamma}{D} \right) (-1 + \tau_{zz}) + \frac{\gamma}{D} 2\pi D' + \pi (t_t - t_n D') \quad (2.14)$$

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

3. Conservazione della carica

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

$$I = \tau D^2 KE + \pi D v \sigma \quad (2.15)$$

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

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

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

Di seguito sono descritte le espressioni per le forze che rientrano nell'equazione sopra riportata (2.17) - (2.22).

Forza di Coulomb:

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

Forza elettrica:

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

Forza viscoelastica:

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

Tensione superficiale:

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

Forza di attrito con l'aria:

$$f_A = 1.65 \pi \rho_{\text{aria}} \nu \left(\frac{v}{\nu_{\text{aria}}} \right)^{.81} \quad (2.21)$$

Forza gravitazionale:

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

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

2.2.5 Possibili strutture delle nanofibre

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

Per esempio quando è necessario disporre di superfici elevate, diventano utili nanofibre porose. L'umidità dell'ambiente riveste un ruolo importante per la produzione di fibre porose (si rimanda al §2.2.3.3), ma non è l'unico parametro che entra in gioco: significativi sono, infatti, anche il tipo di polimero e il solvente impiegati. Durante la fase di evaporazione del solvente la soluzione diventa instabile dal punto di vista termodinamico e si ha la formazione di due fasi distinte, l'una ricca di polimero, l'altra povera di polimero. La fase ricca solidifica molto in fretta e va a formare la matrice all'interno della quale si creano i pori originati dalla fase povera di polimero (la cui solidificazione è più lenta).

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

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

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

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

punto di vista applicativo, dal momento che il tipo di funzionalizzazione sarà specifica a seconda dell'impiego (Li *et al.*, 2005).

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

2.2.6 Applicazioni

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

2.2.6.1 Bioingegneria

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

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

Per quanto riguarda il rilascio di farmaci, le nanofibre vengono utilizzate come "veicolo" per portare e rilasciare appunto il farmaco. Per esempio, sono state realizzate membrane di nanofibre polimeriche in cui sono incorporati farmaci. Il principio attivo viene introdotto nella soluzione polimerica e successivamente vengono prodotte le nanofibre con la tecnica di *electrospinning*. E' importante, ai fini di questo tipo di applicazione, studiare e monitorare la

velocità di rilascio del farmaco da parte delle membrane, e di conseguenza il tempo di rilascio. La velocità di rilascio dipende da diversi fattori, fra cui il quantitativo totale di principio attivo presente, il diametro delle fibre e la distribuzione del principio attivo all'interno delle stesse nanofibre. A seconda delle necessità terapeutiche quindi si può giocare con questi parametri per ottenere un prodotto con le caratteristiche desiderate.

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

2.2.6.2 Ingegneria ambientale e Biotecnologia

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

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

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

Inserendo all'interno delle nanofibre particelle di catalizzatore, le membrane di nanofibre possono essere anche utilizzate nell'ambito della fotocatalisi. Inoltre, sempre a questo scopo, si possono realizzare membrane puramente ceramiche. Il processo di fotocatalisi è stato dettagliatamente trattato nel Capitolo 1 del presente lavoro.

2.2.6.3 Energia ed Elettronica

Come è ben noto, grandi sforzi sono stati fatti nella ricerca nel campo dell'energia pulita e delle energie rinnovabili. Si pensi per esempio ai generatori eolici e solari, alla batteria a idrogeno e alle batterie polimeriche. Studi recenti si sono rivolti a creare delle batterie costituite da membrane di nanofibre polimeriche come una nuova tipologia di generazione di

energia. Le nanofibre diventano utili a questo scopo dal momento che godono di una struttura porosa dovuta alla rete di fibre stesse e di un'elevata area specifica (poco ingombro per elevate superfici disponibili). Pertanto diversi studiosi hanno lavorato alla progettazione e realizzazione di batterie a polimeri usando nanofibre di polimeri conduttori.

2.2.6.4 Difesa e sicurezza

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

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

2.3 L'electrospraying

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

dall'intensità delle forze viscoelastiche, nonché dalla tensione superficiale e dalla conducibilità elettrica delle soluzioni trattate.

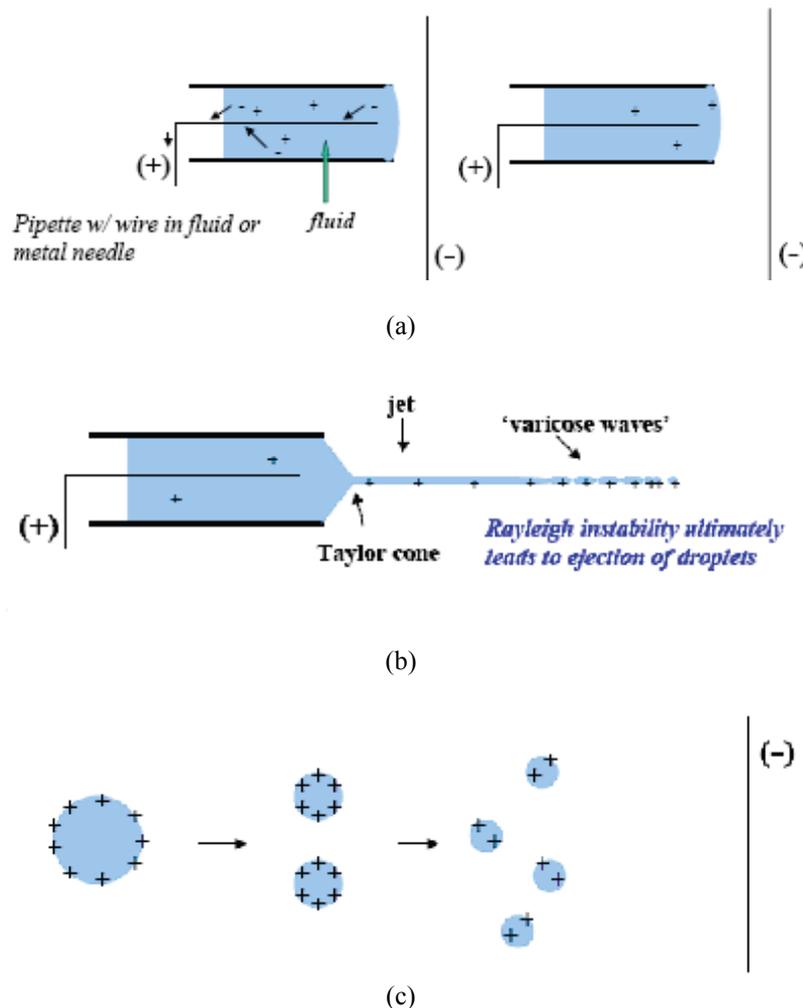


Figura 2.5. Fasi del processo di *electrospraying*. (a) induzione della carica elettrica, (b) formazione del getto liquido, (c) frammentazione delle gocce

L'attrezzatura richiesta dal processo di *electrospraying* è praticamente la medesima dell'*electrospinning*. L'apparato strumentale è infatti composto da: una siringa (non più contenente una soluzione polimerica, ma la sospensione da atomizzare), una pompa volumetrica, un elettrodo in contatto con la sospensione, un generatore di alta tensione collegato all'elettrodo e un collettore, collegato a terra, per la raccolta delle nanoparticelle. Tuttavia esistono svariate configurazioni di processo in letteratura, tra queste risultano particolarmente interessanti le due configurazioni mostrate in Figura 2.6, che si differenziano l'una dall'altra a seconda dell'impiego o meno di un elettrodo aggiuntivo. L'elettrodo aggiuntivo è una soluzione impiegata per ottenere uno spray più ampio, uniforme e meno instabile. A ridosso dell'anello infatti la componente orizzontale del vettore campo elettrico è

maggiore di quella verticale e ciò comporta una deposizione più ampia ed uniforme. Inoltre l'elettrodo aggiuntivo serve ad incrementare l'intensità del campo elettrico che, viceversa, diminuirebbe anche a distanze molto brevi tra l'elettrodo di induzione ed il collettore. Adottando questa configurazione vi è però uno svantaggio che deriva dalla parziale perdita di aerosol sull'anello che, essendo a potenziale zero, rappresenta una superficie di deposizione delle gocce elettrificate uscenti dall'orifizio.

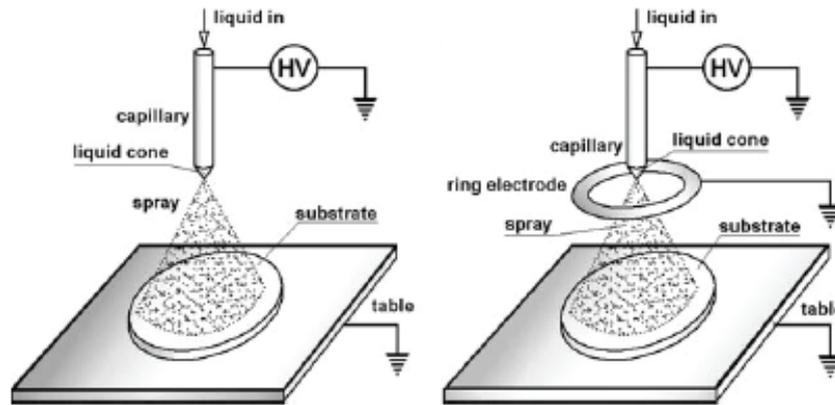


Figura 2.6. Due configurazioni differenti del processo di *electrospraying*: senza elettrodo aggiuntivo (a sinistra) e con elettrodo aggiuntivo (a destra)

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

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

Capitolo 3

Materiali e metodi

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

3.1 Materiali

I materiali utilizzati nella fase sperimentale sono principalmente il polimero da elettrofilare, il catalizzatore ed i solventi utilizzati per disciogliere il polimero o per tenere in sospensione il catalizzatore; questi sono stati scelti in base a valutazioni fatte negli studi precedenti (Folli M. 2012).

3.1.1 Polimero

Per produrre le nanofibre via *electrospinning* è stato utilizzato il poliacrilonitrile (PAN) omopolimero, la cui formula di struttura è riportata in Figura 3.1.

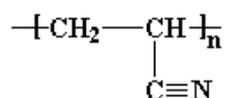


Figura 3.1. Formula di struttura del poliacrilonitrile

Lo scopo della membrana polimerica è quello di fornire un supporto adeguato al catalizzatore, in modo da sfruttare appieno l'area superficiale. Come polimero è stato scelto il PAN per le sue spiccate proprietà meccaniche e per la sua resistenza ai raggi ultravioletti oltre che agli agenti chimico-fisici. Rispetto al PAN-co-Acetato, valutato in studi precedenti, l'omopolimero permette di avere migliori proprietà meccaniche della membrana, di ridurre i fenomeni di adsorbimento del gas sulla membrana e quindi le interazioni fra membrana stessa e gas. Infine, come già illustrato nel capitolo 2, il processo di *electrospinning* è influenzato dal peso molecolare e dalla viscosità della soluzione polimerica: maggiore è il peso molecolare, maggiore è la viscosità della soluzione polimerica e, conseguentemente, si eviterà la formazione di gocce.

In definitiva, le membrane di nanofibre che si ottengono hanno buone proprietà meccaniche ed una discreta maneggevolezza.

3.1.2 Solventi

Come solvente per il processo di *electrospinning* è stata utilizzata la N,N-dimetilformammide (DMF) che permette di ottenere una soluzione polimerica in grado di distribuirsi in modo omogeneo sul collettore; inoltre con questo solvente si riescono ad ottenere fibre di dimensioni ridotte. Per la preparazione della sospensione dell'*electrospraying*, invece, è stato scelto l'etanolo, che, rispetto ad altri solventi come per esempio il metanolo, è un composto meno aggressivo nei confronti delle nanofibre polimeriche. Le formule di struttura dei due solventi sono mostrate in Figura 3.2.



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

La scelta del solvente è di fondamentale importanza perché esso deve far sì che le condizioni di conducibilità elettrica, viscosità e tensione superficiale della soluzione da sottoporre all'*electrospinning* siano ottimali.

La DMF è stata fornita dalla Sigma-Aldrich, mentre l'etanolo utilizzato è stato fornito da Carlo Erba. Le principali caratteristiche del primo solvente sono:

- peso molecolare pari a 73.09 g/mol;
- temperatura di ebollizione pari a 153 °C;
- viscosità pari a 0.92 cP (a 20 °C);
- tensione superficiale pari a 37.10 mN/m (a 20 °C);
- costante dielettrica pari a 36.7 (a 25 °C);
- tensione di vapore pari a 0.380 kPa (a 20 °C).

L'etanolo invece presenta un peso molecolare pari a 46.07 g/mol e una temperatura di ebollizione di 78.4 °C.

3.1.3 Catalizzatore

Il catalizzatore impiegato è il biossido di titanio, il quale viene depositato sulla membrana polimerica mediante la tecnica dell'*electrospraying*. Nello specifico è stato utilizzato

l'AEROXIDE[®] TiO₂ P25 della Evonik–Degussa, che si presenta sotto forma di polvere bianca composta da nanoparticelle di dimensione media di 21 nm. E' costituito da anatasio per l'80% e da rutilo per il 20%. Questa polvere viene attivata in presenza di luce ultravioletta ed ha area superficiale (BET) di 50±15 m²/g.

3.1.4 Agente disperdente

Per la produzione delle membrane fotocatalitiche è stato utilizzato anche un agente disperdente, allo scopo di ridurre l'aggregazione di nanoparticelle di titanio dopo l'operazione di sonicazione; fenomeno che comporterebbe una diminuzione della superficie disponibile per l'attività catalitica. Come agente disperdente viene utilizzato il Dynasytan[®] 4144, fornito dalla Evonik–Degussa. Si tratta di un silano (3-Metacrilossipropiltrimetossisilano), la cui formula di struttura è riportata in Figura 3.3 e avente la seguente formula bruta: C₁₀H₂₀O₅Si. Il silano utilizzato ha viscosità pari a 2 mPa·s e una densità di 1.04 g/l (a 20 °C).

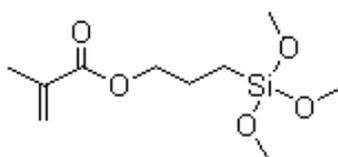


Figura 3.3. Formula di struttura del Dynasytan[®] 4144

3.1.5 Miscela per test di degradazione fotocatalitica

La miscela gassosa utilizzata per le prove di fotocatalisi è costituita da aria, formaldeide e metanolo (presente come stabilizzante). Le formule di struttura di questi ultimi due composti sono mostrate in Figura 3.4.

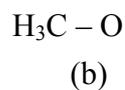
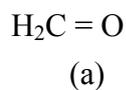


Figura 3.4. Formula di struttura della formaldeide (a) e del metanolo (b)

La formaldeide utilizzata è fornita dalla Sigma-Aldrich ed è al 37% in peso in soluzione acquosa, stabilizzata con una quantità di metanolo compresa nel range 5-15%.

Per i dettagli relativi al calcolo delle concentrazioni utilizzate nelle prove sperimentali si rimanda al §5.1.4.

3.2 Strumenti

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

3.2.1 Sonicatore

Il sonicatore è uno strumento che sfrutta gli ultrasuoni, ossia le onde sonore di frequenza superiore ai 19 kHz, per vari scopi. Ad esempio vengono impiegati per pulire oggetti quali lenti o gioielli, per preparare i campioni per analisi NMR (*Nuclear Magnetic Resonance*), per disperdere i soluti in determinati solventi, per rompere membrane cellulari ed estrarne il contenuto e per originare reazioni (sonochimica). Nel presente lavoro è stato utilizzato per velocizzare la dissoluzione delle particelle di biossido di titanio (P25) nell'etanolo e per evitare la formazione di agglomerati di particelle (*clusters*).

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



Figura 3.5. VC505[®] prodotto dalla Sonics Vibra-Cell

Il sonicatore adoperato è un *ultrasonic probe* ed è costituito da tre componenti principali: un generatore di corrente, un *converter* e una sonda o puntale (*probe*). Il generatore di corrente amplifica i 50/60 Hz della corrente alternata di rete ai 20 kHz della corrente ad alta energia. Il *converter*, applicando tale corrente ad un cristallo piezoelettrico, converte l'energia elettrica in piccole vibrazioni meccaniche. Tali vibrazioni longitudinali sono amplificate dal puntale e trasmesse al liquido sottoforma di onde ultrasoniche che consistono in un'alternanza di zone in compressione e zone in depressione. Tali variazioni di pressione fratturano il liquido nelle

zone in depressione a causa della pressione negativa, creando milioni di bollicine microscopiche (cavità). Con l'avanzare del fronte d'onda le bollicine sono sottoposte ad una pressione positiva, oscillano ed eventualmente si accrescono fino ad una dimensione instabile di circa 100 μm di diametro. Alla fine tali bolle implodono creando milioni di onde d'urto e turbini. Durante il collasso, le bollicine si riscaldano intensamente tanto che al loro interno si possono raggiungere temperature di 5000 °C e pressioni vicine alle 500 atm. I tempi di vita delle bollicine sono di pochi microsecondi e la soluzione complessiva va incontro a riscaldamenti e raffreddamenti con velocità superiori a 109 K/s. Sebbene questo fenomeno, conosciuto con il nome di cavitazione, duri pochi microsecondi e la quantità di energia rilasciata da ogni bolla sia minima, l'energia cumulativa di milioni di bolle è estremamente alta.

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

3.2.2 Apparecchiatura per l'*electrospinning* e l'*electrospraying*

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

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

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

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

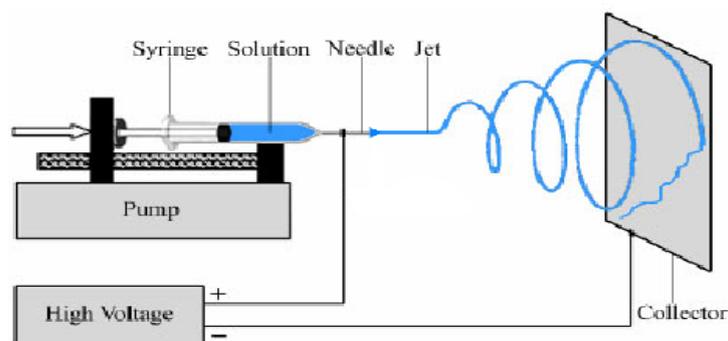


Figura 3.6. Schema dell'impianto impiegato per l'*electrospinning*

Lo schema relativo all'*electrospraying* è sostanzialmente simile, varia solamente la disposizione dei componenti: la pompa è in posizione verticale con l'ago della siringa rivolto verso il basso in direzione perpendicolare al collettore, posto orizzontalmente su un piano. Come illustrato al §2.3, le configurazioni possibili per l'*electrospraying* sono due e differiscono l'una dall'altra per la presenza di un anello metallico aggiuntivo che funge da elettrodo. Entrambe le configurazioni sono state testate precedentemente (Folli M., 2012) poste a confronto collegando l'anello con la messa a terra (Figura 3.7). Dalle prove effettuate è emerso che lo schema migliore è quella senza elettrodo aggiuntivo: con l'elettrodo aggiuntivo gran parte della sospensione va a depositarsi sull'anello, che così nel giro di pochi minuti comincia a bagnarsi e a lasciar cadere gocce di sospensione sul collettore.



Figura 3.7. Schema dell'impianto di *electrospraying* con elettrodo aggiuntivo (sinistra) e senza elettrodo (destra)

Inoltre, al fine di determinare e monitorare le condizioni ambientali, è stato usato un termo igrometro HD 2301 della Delta Ohm in grado di misurare temperatura ed umidità relativa media.

3.3 Metodi di caratterizzazione ed analisi e strumenti di misura

La caratterizzazione delle membrane prevede: caratterizzazione morfologica al microscopio elettronico a scansione (SEM), analisi termogravimetrica (TGA) e spettroscopia Raman, per la determinazione della quantità di catalizzatore depositato e della distribuzione dello stesso sulla membrana, rispettivamente.

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

3.3.1 Microscopio Elettronico a Scansione (SEM)

Il Microscopio Elettronico a Scansione (SEM), inventato dai tedeschi Ernst Ruska e Max Knoll nel 1931 e perfezionato dai fratelli Hans e Zacharias Janssen nel 1935, è un tipo di

microscopio che, a differenza dei microscopi ottici, non sfrutta la luce come sorgente di radiazioni ma un fascio di elettroni. I fotoni che compongono un raggio di luce infatti posseggono una lunghezza d'onda molto maggiore degli elettroni e dato che il potere di risoluzione di un microscopio è inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda della radiazione impiegata, usando elettroni è possibile raggiungere una risoluzione di parecchi ordini di grandezza superiore.

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

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

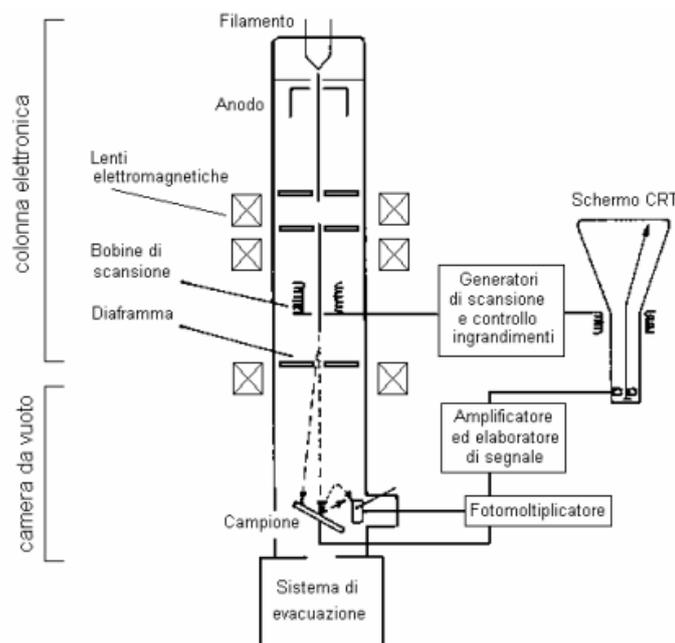


Figura 3.8. Schema generale di un SEM

Per quanto riguarda l'apparato sperimentale, il SEM è schematicamente costituito dai seguenti elementi (Figura 3.8):

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

La sorgente elettronica posta in cima alla colonna è costituita da un filamento, solitamente di tungsteno o di esaboruro di lantanio (LaB_6), che, portato ad elevata temperatura, genera il fascio elettronico per effetto termoionico. Gli elettroni vengono quindi fatti accelerare ad energia variabile tra alcune centinaia ed alcune decine di migliaia di eV (in genere da 200 eV a 30 keV) grazie ad un anodo posto sotto il filamento. Il fascio che emerge dalla sorgente è divergente, ma è riportato a convergenza e focalizzato da una serie di lenti elettromagnetiche e di fenditure situate all'interno della colonna. All'estremità inferiore di quest'ultima vi è una serie di bobine di scansione che deflettono il fascio, fornendogli un movimento alternato lungo linee parallele ed equidistanti in modo che, una volta raggiunta la superficie del campione, vada a ricoprirne un'area predefinita. Il fascio, infine, focalizzato dalla lente finale, esce dalla colonna e va a colpire il campione all'interno della camera da vuoto. Come gli elettroni del fascio penetrano all'interno del campione, essi perdono energia che viene riemessa dal campione sotto varie forme. Ogni tipo di emissione è potenzialmente un segnale dal quale creare un'immagine.

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

La regione del campione da cui si originano i segnali di interazione con il fascio e da cui questi escono per venire rivelati è chiamata volume di interazione (Figura 3.9). La forma e le dimensioni di tale volume dipendono dalle caratteristiche del fascio incidente e dalla composizione del campione e, spesso, risultano essere più estese del diametro del fascio, determinando così il limite di risoluzione, che nel caso del microscopio utilizzato è di 50 Å.

A differenza del microscopio ottico, che fornisce un'immagine reale del preparato in esame, il SEM, grazie alla scansione del fascio elettronico, restituisce un'immagine virtuale a partire dai segnali emessi dal campione. La scansione infatti consente al fascio di colpire la superficie del campione linea per linea, fino a coprire l'area da esaminare, e i segnali così generati variano di intensità, punto per punto, in funzione delle anisotropie morfologiche, chimiche e

strutturali del campione. Tali segnali vengono raccolti dagli appositi rivelatori e da analogici sono poi convertiti in segnali digitali per poter essere elaborati in maniera opportuna.

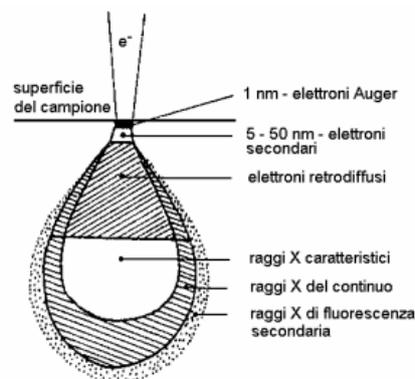


Figura 3.9. Zone del campione in cui si originano alcuni tipi di segnale prodotti dall'interazione del fascio con il campione

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

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

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

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

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

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

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

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

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

3.3.2 Analisi termogravimetrica (TGA)

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

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

- una bilancia termica;
- un forno;
- un sistema di gas di spurgo che assicura un ambiente inerte o reattivo a seconda del caso;
- un computer per il controllo dello strumento.

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

L'isolamento ed il raffreddamento dell'esterno del forno sono necessari per impedire ogni trasferimento di calore alla bilancia. Per spurgare il forno e prevenire l'ossidazione del campione vengono solitamente utilizzati azoto o argon. In altri casi si può anche alimentare ossigeno se si vogliono studiare fenomeni di ossidazione. La presenza, all'interno del forno, di un'atmosfera inerte favorisce lo svolgimento dei gas di decomposizione del campione, che altrimenti verrebbe ostacolato dalla saturazione dell'ambiente. La temperatura registrata in un

termogramma è teoricamente la temperatura effettiva del campione, ma generalmente viene registrata con una piccola termocoppia posizionata il più possibile vicino al contenitore del campione. Pertanto tali temperature sono di poco inferiori o superiori alla temperatura effettiva del campione. Le termobalance sono comunque dotate di appositi dispositivi di controllo della temperatura gestiti da un elaboratore.

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



Figura 3.10. TGA Q600 della TA Instruments

In Figura 3.10 è riportato lo strumento adoperato in questo studio: una Q600 fornita dalla TA Instruments.

3.3.3 Gascromatografo con spettrometro di massa (GC-MS)

La metodologia analitica del gas massa (GC/MS) combina la tecnica gascromatografica (GC) con le potenzialità della spettrometria di massa (MS) per la determinazione qualitativa e quantitativa di una ampia gamma di sostanze, prevalentemente organiche, a bassa polarità e basso peso molecolare accomunate da una temperatura di ebollizione sempre inferiore a 300°C. I principali vantaggi che si ottengono utilizzando lo spettrometro di massa come rivelatore dopo la separazione cromatografia dei componenti, consistono in una sensibilità maggiore rispetto ai detector comunemente usati dai GC e nella possibilità di identificare la sostanza analizzata.

Le due tecniche associate possiedono quindi una capacità analitica notevolmente superiore rispetto alle singole metodologie usate separatamente. Il GC sfrutta le differenti proprietà delle varie specie chimiche presenti in una miscela gassosa per la loro separazione. Una volta che i singoli componenti della miscela sono stati separati, questi passano all'interno del MS dove vengono sottoposti a ionizzazione e conseguente frammentazione. Essendo quindi la metodologia del GC/MS l'unione di due tecniche analitiche distinte, queste ultime possono essere trattate separatamente.

3.3.3.1 Gascromatografia

La gascromatografia è una tecnica che permette di effettuare una separazione analitica dei componenti. Tramite questa tecnica è possibile analizzare campioni gassosi, liquidi o solidi. L'unica grande limitazione della cromatografia in fase gassosa è rappresentata dal fatto che il campione deve essere volatile in un intervallo di temperatura compreso tra l'ambiente e circa i 300 °C, ossia la temperatura comunemente raggiunta dai forni degli strumenti in commercio e compatibile con le colonne cromatografiche usate.

Come tutte le cromatografie essa si basa sulla ripartizione delle diverse sostanze tra una fase stazionaria ed una mobile, che avviene in funzione dell'affinità delle varie sostanze con la fase mobile, costituita da un gas inerte. Ciascuna sostanza infatti si distribuirà fra le due fasi a seconda delle sue particolari proprietà chimico-fisiche. Indicando con C_m e C_s le concentrazioni nella fase mobile e nella fase stazionaria rispettivamente, è possibile valutare il rapporto tra le due concentrazioni, indicato con K . Quest'ultimo prende il nome di coefficiente di distribuzione, e indica appunto come la sostanza si ripartisce tra la fase mobile e quella stazionaria. E' dal valore di K che dipende il tempo di ritenzione, cioè il tempo che occorre alla sostanza per percorrere l'intera fase stazionaria. Infatti il tempo che una sostanza trascorre nella colonna dipende dal valore di C_s rispetto a C_m : così un'elevata concentrazione nella fase stazionaria, rispetto a quella nella fase mobile, indica una maggiore affinità per la prima. In altre parole, l'eluente (fase mobile) incontrerà una certa difficoltà nel trascinare con sé alcune sostanze, mentre altre, relativamente più affini ad esso e meno verso la fase stazionaria, verranno più facilmente dislocate dalle posizioni che occupano e trasportate così verso la fine della colonna, separandosi sempre di più dalle sostanze maggiormente trattenute. Quello che accade è che tra la fase stazionaria e la fase mobile si creano delle interazioni (fisiche o chimiche a seconda dei casi) che fanno sì che alcune sostanze siano trattenute di più in colonna rispetto ad altre, e che presentino quindi un tempo di ritenzione più alto.

Gli elementi principali che costituiscono un gascromatografo sono:

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

Il compito della camera di iniezione è quello di assicurare l'istantanea vaporizzazione del campione. La camera di iniezione è corredata da un sistema di resistenze variabili attraverso le quali è possibile fissare la temperatura ritenuta più adatta per la vaporizzazione della miscela. Il gascromatografo utilizzato per le prove condotte nel corso del lavoro, dispone di due sistemi di iniezione. I gas da analizzare possono infatti essere introdotti dentro un iniettore manualmente mediante una siringa o, in alternativa, attraverso un sistema di introduzione a valvola multiporta con *loop* di volume fissato e noto, che viene opportunamente vuotato grazie ad una pompa rotativa. In entrambi i casi è poi possibile impiegare uno *split* (regolabile) in modo che solo una parte di quanto viene iniettato vada effettivamente in colonna (ciò è particolarmente utile nel caso in cui il segnale del detector vada in saturazione). A differenza dell'iniettore, la valvola multi-via presenta un tempo morto prima dell'ingresso in colonna, ma permette l'ingresso di una quantità di campione più precisa e riproducibile. Nella Figura 3.11 si vedono le 2 posizioni della valvola di *loop*. In Figura 3.11(a) il gas di trasporto (indicato con *eluent*) entra e esce senza passare nel loop, il quale si trova in posizione di carico (viene caricato il campione da analizzare), mentre in Figura 3.11(b) il *loop* si trova in posizione di analisi e il campione caricato viene trascinato dal gas di trasporto nel GC. Il *loop* che è stato utilizzato nelle prove condotte in questo lavoro è da 250 μl .

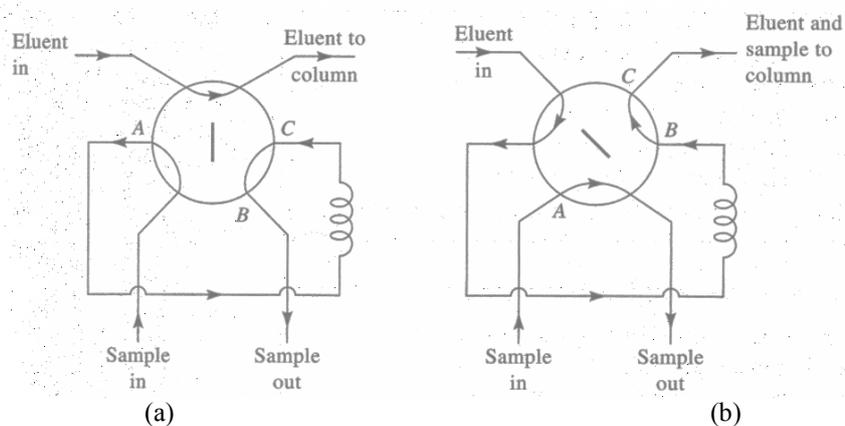


Figura 3.11. Valvola di loop: (a) il loop è in posizione di carico, il gas carrier non passa dal loop (loop escluso) e il campione può essere caricato; (b) il loop è in posizione di analisi, il gas carrier passa attraverso il loop e trascina con sé il campione da analizzare

La colonna è costituita da una fase stazionaria e da una mobile. La fase stazionaria è generalmente costituita da un liquido non volatile supportato su una polvere che riempie una colonna ("colonna impaccata") oppure distribuito come film, sottile spesso qualche micron, sulla parete interna di una colonna ("colonna capillare"). Tale liquido può variare a seconda dell'applicazione, ossia dal tipo di composti che si intendono analizzare. La fase mobile è

invece un gas, detto anche *carrier*. Generalmente vengono scelti gas chimicamente inerti, a bassa viscosità ed ottenibili ad elevata purezza (99.9%), come ad esempio l'elio o l'azoto. Come già detto, il campione all'interno della colonna viene separato nelle sue componenti in funzione di quanto queste siano affini alla fase stazionaria (solitamente per polarità). Tuttavia, per migliorare la separazione, si può agire sulla temperatura della colonna, che può essere mantenuta costante o fatta variare secondo un gradiente desiderato mediante un programma di temperatura.

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

3.3.3.2 Spettrometria di massa

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

Come si può notare dalla Figura 3.12, lo spettrometro di massa è composto essenzialmente da quattro parti:

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

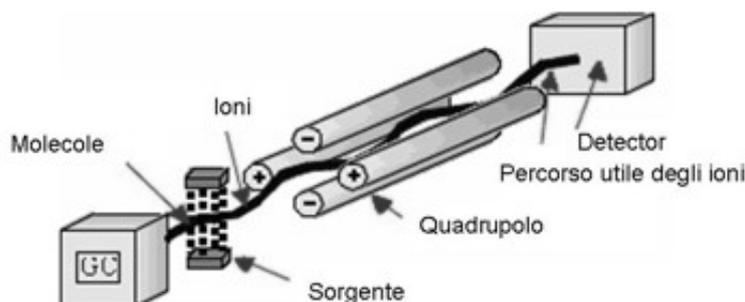


Figura 3.12. Struttura dello spettrometro di massa

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

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

Dal sistema di ionizzazione dipende invece il numero, la natura e l'abbondanza dei frammenti molecolari che compaiono nello spettro di massa. Per tale motivo le tecniche utilizzate sono numerose ed alcune di esse danno origine a particolari varianti nella spettrometria di massa. Comunque sostanzialmente nella sorgente gli ioni vengono formati bombardando con un fascio di elettroni ad alta energia (circa 70 eV) il gas che esce dal GC. È l'impatto tra gli elettroni prodotti dal filamento e le molecole di gas che porta alla formazione di ioni. L'energia fornita dal raggio di elettroni e l'instabilità degli ioni molecolari generalmente producono anche una rottura della molecola in frammenti più piccoli anch'essi carichi positivamente o negativamente. Benché vengano prodotti contemporaneamente sia ioni positivi che ioni negativi, viene scelta una sola polarità (generalmente positiva).

Gli ioni molecolari e i frammenti di ioni vengono quindi accelerati e focalizzati attraverso una serie di lenti o *skimmers* verso il quadrupolo. Questo tipo di analizzatore è costituito da quattro barre metalliche cilindriche in cui gli ioni vengono separati in base al loro rapporto massa su carica (m/z), combinando campi elettrici continui ed alternati a radiofrequenza. Così facendo, solo gli ioni di una determinata massa raggiungono il rivelatore.

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

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

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

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

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

3.3.4 Spettroscopia Raman

La spettroscopia è il principale metodo sperimentale di determinazione delle frequenze di vibrazione di una molecola. Essa si basa sull'interazione fra la molecola e la radiazione, che può portare a vari effetti fra i quali l'assorbimento o la diffusione da parte della molecola bersaglio della radiazione stessa. Nel primo caso si ottiene uno spettro di assorbimento infrarosso, nel secondo uno spettro di diffusione Raman, descritto per la prima volta dal fisico indiano C. V. Raman nel 1922.

Nella spettroscopia Raman in particolare la radiazione emessa da un fascio laser interagisce con i moti roto-vibrazionali delle molecole con la conseguente riemissione di luce a lunghezze d'onda diverse da quella incidente. Lo spettro che si ottiene, detto spettro Raman, fornisce così una sorta di impronta digitale della molecola in esame, permettendone l'identificazione.

Quando una radiazione monocromatica colpisce una sostanza, si hanno i seguenti effetti (Figura 3.13):

1. la maggior parte della radiazione passa attraverso il campione;
2. un piccola parte della radiazione diffonde elasticamente in tutte le direzioni senza perdita di energia, cioè alla stessa frequenza della radiazione incidente (*diffusione elastica o Rayleigh*), e la molecola torna al livello iniziale. Tale diffusione si ritiene sia provocata da urti elastici fra quanti e molecole;
3. una parte ancora più piccola viene invece diffusa anelasticamente cedendo (*diffusione Raman Stokes*) o acquisendo (*diffusione Raman anti-Stokes*) energia nell'interazione con la molecola, vibrando così a frequenze che differiscono per quanti energetici vibrazionali. In questi due casi la molecola ritorna ad un livello energetico superiore o inferiore a quello iniziale.

L'effetto Raman quindi trae la propria origine da assorbimento e riemissione legati ad eccitazione o rilassamenti vibrazionali.

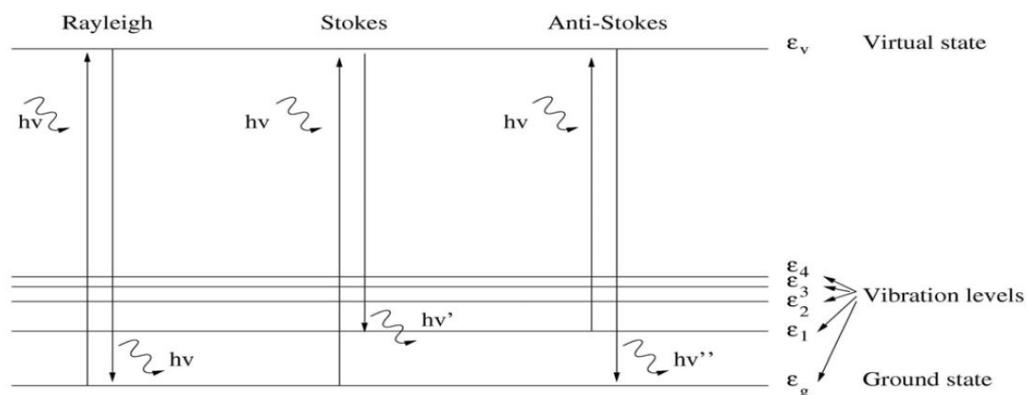


Figura 0.13. Diagramma dei livelli energetici di quanti vibrazionali fra le varie componenti dello spettro Raman

L'intensità della radiazione diffusa (inferiore all'intensità della radiazione incidente) dipende dunque sia dal contributo dato dalla diffusione elastica che dalla diffusione anelastica e queste, a loro volta, dipendono dalla struttura chimica delle molecole responsabili della diffusione. La componente della radiazione diffusa nella stessa direzione d'origine senza cambiamenti di frequenza è chiamata radiazione Rayleigh.

Un tipico spettro della luce diffusa è generalmente dato da intensità contro variazione in frequenza ($\Delta\nu$) dalla radiazione eccitatrice; $\Delta\nu$ è definito come la differenza tra la radiazione diffusa emessa dal campione e quella emessa dalla sorgente, un parametro perciò indipendente dalla lunghezza d'onda del laser. Per spettro Raman, infatti, si intende generalmente la parte dello spettro contenente le linee Stokes. Esse, come già accennato, corrispondono a frequenze che differiscono per quanti energetici vibrazionali (diffusione anelastica, o effetto Raman). Tali differenze corrispondono alla separazione di due livelli vibrazionali e sono le frequenze caratteristiche di emissione delle molecole urtate dalla luce incidente: l'insieme di queste differenze genera lo spettro Raman del composto.

Le righe Raman sono quindi il risultato della dispersione anelastica della radiazione incidente da parte del campione: le righe spostate a frequenze inferiori sono prodotte da molecole che cedono energia ai fotoni passando dallo stato fondamentale al primo eccitato (righe Stokes), quelle a frequenze superiori da molecole in uno stato vibrazionale eccitato che assorbono energia dai fotoni (righe anti-Stokes). Le righe Stokes sono più intense delle anti-Stokes e sono quelle utilizzate ai fini analitici. La riga con la stessa frequenza della sorgente, derivante dalla diffusione Rayleigh della radiazione incidente, è la componente di gran lunga più intensa dello spettro Raman e deve essere allontanata.

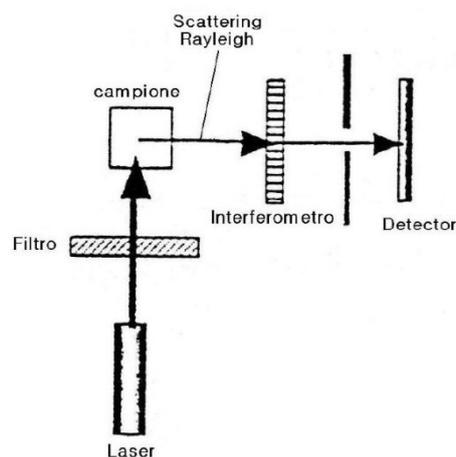


Figura 0.1. Schema di Spettrometro Raman

Un sistema per spettroscopia Raman (Figura 3.14) è sinteticamente composto da una sorgente laser, un sistema di campionamento per inviare il fascio laser sul campione e raccogliere il

segnale Raman, un sistema per separare il segnale Raman dalla componente di luce diffusa in modo quasi elastico (il cosiddetto scattering Rayleigh), un interferometro e un sistema di rivelazione che, fino a non molto tempo fa, era un tradizionale fotomoltiplicatore (oggi sostituito da moderni rivelatori CCD).

La scelta della sorgente di eccitazione condiziona la gran parte delle altre caratteristiche strumentali. Nella maggior parte dei campioni reali i deboli segnali Raman sono oscurati dalla fluorescenza di fondo. In genere la fluorescenza diminuisce se la frequenza d'onda passa dal visibile alla regione del vicino IR (NIR), cioè se diminuisce l'energia della sorgente di eccitazione. Questo fa sì che, come sorgenti di eccitazione, si scelgano comunemente il laser o i diodi laser (che emettono nel rosso lontano e nel NIR, riducendo la fluorescenza di fondo). Benché la fluorescenza diminuisca con l'aumentare della lunghezza d'onda, anche l'intensità del segnale Raman diminuisce nello stesso verso. Poiché l'intensità del segnale Raman è proporzionale alla quarta potenza della frequenza della luce diffusa, la lunghezza d'onda più lunga utilizzabile è in pratica 1064 nm. La situazione ideale prevede di scegliere la minore lunghezza d'onda laser che prevenga il fenomeno della fluorescenza senza introdurre altri problemi, come surriscaldamento del campione o la fotodegradazione.

I vantaggi principali di questa tecnica d'analisi sono la velocità di acquisizione e la possibilità di operare direttamente sul campione senza una precedente preparazione e senza provocare danni.

Lo strumento utilizzato per la spettroscopia Raman è un DXR™ Raman Microscope della Thermo Scientific™.

Capitolo 4

Preparazione e caratterizzazione delle membrane

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

4.1 Preparazione delle membrane

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

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

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

Si è pensato perciò di inserire le nanoparticelle di TiO_2 in un secondo momento, tramite il processo di *electrospraying*, come nel lavoro di Bosco A. (2008). Tuttavia, per i motivi sopra esposti e per velocizzare il processo produttivo, si è deciso di creare un solo strato di

nanofibre ricoperto da nanoparticelle, senza quindi ottenere delle membrane multistrato, composte da sei strati di nanofibre alternati da quattro di nanoparticelle. In tal modo, infatti, i siti attivi del catalizzatori sono facilmente raggiungibili dalla radiazione ultravioletta e accessibili alle molecole di gas, in quanto situati per la maggior parte sulla superficie più esterna della membrana.

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

4.1.1 Elettrofilatura della soluzione polimerica

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

La soluzione è stata quindi depositata sul collettore, costituito da una rete metallica. Quest'ultima ha un diametro di 10 cm e presenta un foro centrale, del diametro di 2.7 cm, attraverso il quale verrà fatta passare la lampada. Rispetto ai lavori precedenti (Folli M., 2012; Porcu E., 2012) è stata cambiata la configurazione interna del reattore, allo scopo di rendere meno complicato il fissaggio delle membrane al castelletto di supporto; questa fase, infatti, costituiva un aspetto critico in quanto si poteva incorrere nella rottura delle membrane, rese fragili dalla presenza del catalizzatore. In precedenza le membrane era costituite da 5 fori: uno centrale e 4 laterali, più piccoli, necessari per inserire le membrane nel castelletto; ora invece si ha un unico foro centrale (Figura 4.1).

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

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

soluzione è stata depositata con una distanza tra ago e collettore pari a 25 cm. In tabella 4.1 sono riassunte le condizioni operative relative all'elettrofilatura.

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

Voltaggio [kV]	Portata [ml/h]	Distanza ago- collettore [cm]	Diametro ago [mm]	Tempo di deposizione [min]
15	2	25	0.4	60

4.1.2 Electro spraying della sospensione di catalizzatore

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

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

La preparazione della sospensione è un'operazione di notevole importanza perché è necessario ottenere una sospensione uniforme, in cui le particelle di catalizzatore siano disperse finemente nella soluzione. Infatti le nanoparticelle all'interno di un liquido possono presentarsi in due modi differenti: stabili, ossia separate e non aderenti tra loro, oppure flocculate, cioè aggregate in *clusters* più grandi (a fiocco appunto) a causa dei legami secondari. Per sfruttare al massimo le proprietà fotodegradative delle nanoparticelle di TiO₂ è, dunque, fondamentale che esse si presentino in forma stabile all'interno della soluzione. La formazione di *clusters* di particelle è dannosa per due motivi: da un lato compromette l'uniformità della distribuzione del catalizzatore sulla membrana, dall'altro incide negativamente sulla reazione di fotocatalisi, la quale è strettamente dipendente dalla superficie catalitica disponibile. Immediata conseguenza della formazione di *clusters* è infatti la riduzione della superficie libera offerta dalle particelle e, quindi, della superficie specifica di catalizzatore disponibile. È necessario, perciò, inibire la formazione di aggregati e rendere stabile la dispersione, andando a modificare la superficie delle particelle di catalizzatore.

Al fine di raggiungere tali obiettivi è necessario effettuare un'operazione di sonicazione ed aggiungere un agente disperdente, prima di procedere con l'*electrospraying* vero e proprio. In particolare: la sonicazione serve per miscelare e promuovere la disgregazione delle

nanoparticelle, mentre l'agente disperdente serve per stabilizzare la sospensione dopo la sonicazione e rallentarne la sedimentazione. Usando un disperdente, inoltre, diventa possibile preparare un'unica soluzione giornaliera, riutilizzabile più volte nell'arco della giornata, senza la necessità di rifarla perché nel frattempo le particelle si sono aggregate in *clusters* più grossi. Fra i disperdenti maggiormente impiegati ci sono gli organosilani; questi risultano essere molto utili come agenti complessanti, in quanto capaci di instaurare legami duraturi tra sostanze organiche e inorganiche. In virtù di questo, risultano utili per il presente lavoro. In generale, una molecola di silano possiede ai suoi estremi gruppi differenti con funzionalità differenti, specifiche per il gruppo.

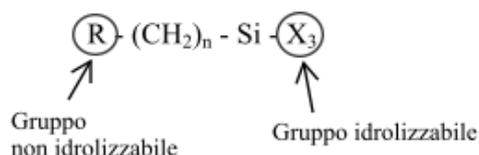


Figura 4.1. Struttura di una molecola di silano. All'interno dei cerchi sono evidenziati i due gruppi funzionali.

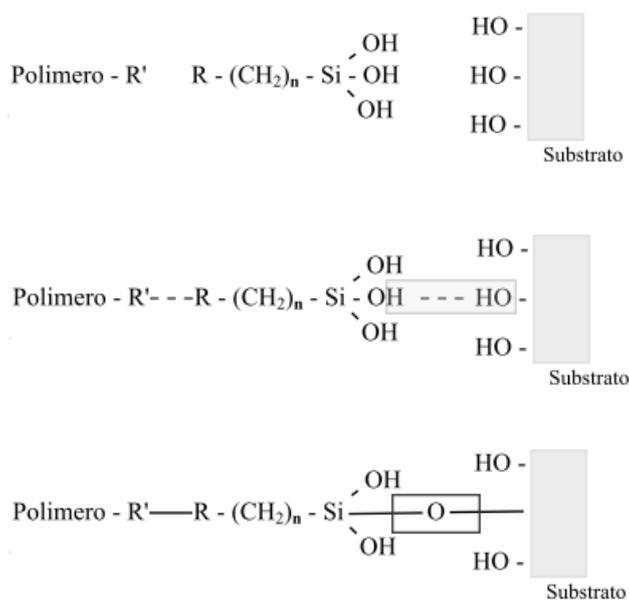


Figura 4.2. Meccanismo di azione di una molecola di silano

Con riferimento alla Figura 4.1, il gruppo X rappresenta l'estremo idrolizzabile, il quale, in seguito a idrolisi, determina la formazione del gruppo silanolo. Questo gruppo risulta essere piuttosto reattivo e può reagire, mediante reazione di condensazione, con molecole aventi gruppi idrossilici, quali le molecole di biossido di titanio. Queste, infatti, presentano sulla loro

superficie gruppi idrossilici esposti all'atmosfera, che possono reagire per condensazione con il gruppo silanolo, dando origine a un legame silossano.

Il gruppo R (sempre con riferimento alla Figura 4.1), viceversa, non è idrolizzabile e si lega, pertanto, con superfici simili, come le molecole di polimeri. Le molecole di catalizzatore vengono quindi rivestite di silano. In Figura 4.2 è riportato invece il meccanismo di azione¹.

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

Una volta preparata, la sospensione è stata depositata sullo strato polimerico, precedentemente realizzato, con condizioni operative riportate in Tabella 4.2.

Tabella 4.2. Condizioni operative impiegate per l'electrospraying del TiO₂

Voltaggio [kV]	Portata [ml/h]	Distanza ago- collettore [cm]	Diametro ago [mm]	Tempo di deposizione [min]
15	8	12	1.2	7.5

Tali condizioni sono state scelte sempre sulla base di studi di ottimizzazione precedenti (Folli M., 2012). I criteri adottati per l'ottimizzazione di questi parametri sono stati quelli di minimizzare la perdita di materiale, intesa come quantità di nanoparticelle di TiO₂ che non si deposita sul supporto ma all'infuori di esso, e di evitare la caduta di gocce sul supporto. In termini pratici, ciò si è tradotto nella ricerca delle condizioni operative che consentono di ottenere su un collettore di alluminio uno strato di nanoparticelle avente un'area pari a quella del disco di rete metallica, senza la caduta di gocce di solvente. Inoltre, visto i criteri adottati, il valore di questi parametri è da ritenersi specifico per il caso in questione. In caso di geometria e/o dimensioni diverse i valori ottimali potrebbero variare, in particolar modo la distanza tra l'ago ed il collettore.

Per una migliore confrontabilità dei risultati, l'electrospraying sui vari supporti è stato fatto in un'unica giornata in modo da lavorare nelle medesime condizioni ambientali depositando così circa la medesima quantità di catalizzatore.

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

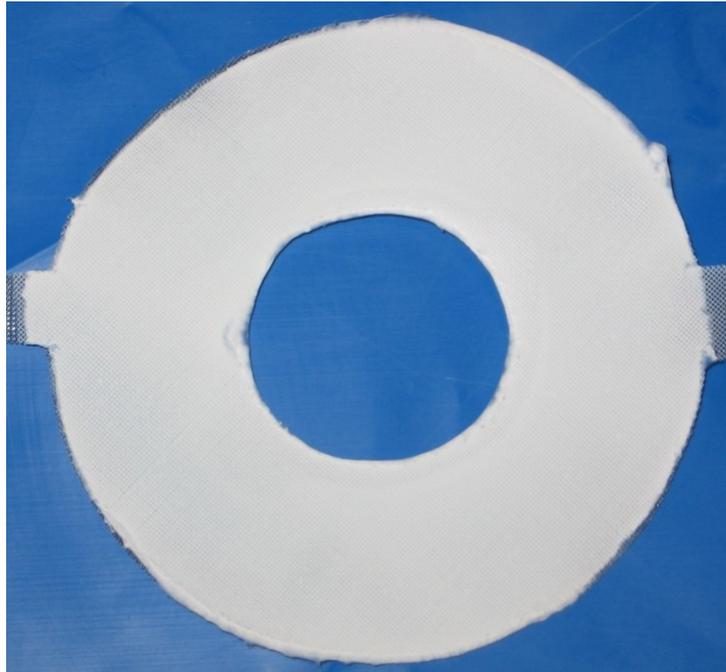


Figura 4.3: Membrana fotocatalitica nanostrutturata

4.2 Caratterizzazione delle membrane

Le membrane impiegate per le prove di fotocatalisi sono state sottoposte ad analisi al SEM, spettroscopia Raman e analisi termogravimetriche. Lo scopo è quello di valutare la morfologia con le prime due e la quantità di catalizzatore effettivamente presente sulle membrane con il terzo tipo di analisi. Le analisi al SEM sono state eseguite su una membrana non impiegata nel reattore, mentre le analisi termogravimetriche sono state eseguite sia su una membrana vergine, sia su due membrane utilizzate, per poter calcolare meglio la quantità di TiO_2 effettivamente in gioco. La modalità di esecuzione delle analisi termogravimetriche prevede una rampa che va da $50\text{ }^\circ\text{C}$ fino a $900\text{ }^\circ\text{C}$, con una velocità di $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

In Figura 4.4 è riportata la micrografia SEM di una membrana non utilizzata. Si ricorda che le membrane sono state ottenute depositando 1 ml di sospensione al 5% in peso di TiO_2 per volume di solvente. Si può notare che le nanofibre sono cariche di nanoparticelle di catalizzatore. In particolare, si osserva come queste si distribuiscono lungo le fibre formando piccoli agglomerati in quantità contenuta. In questo modo è possibile sfruttare pienamente tutta l'area superficiale a disposizione.

La distribuzione del catalizzatore sul substrato di nanofibre è stata analizzata anche con la spettroscopia Raman. Gli spettri sono stati acquisiti lungo una linea di 3.5 cm usando un laser con $\lambda = 532\text{ nm}$ e potenza pari a 0.8 Mw; in Figura 4.5 è riportata la mappa degli spettri.

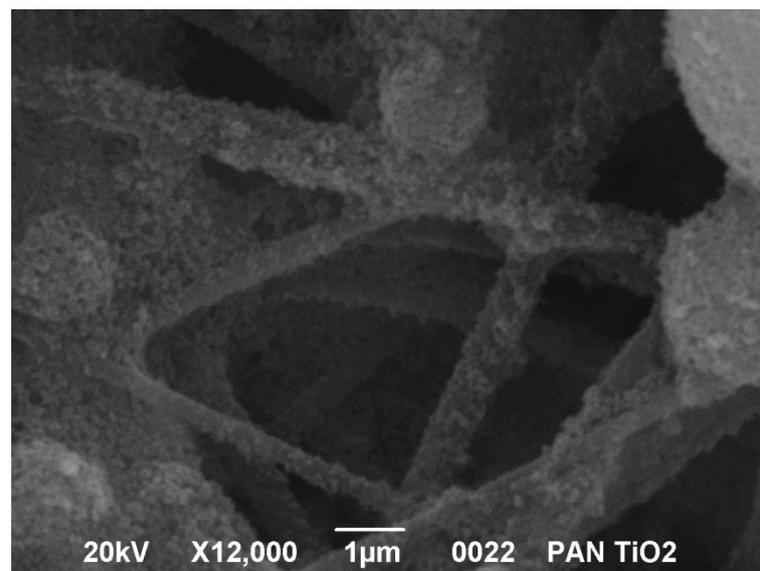


Figura 4.3. Immagini al SEM della membrana non utilizzata, relative allo strato superiore

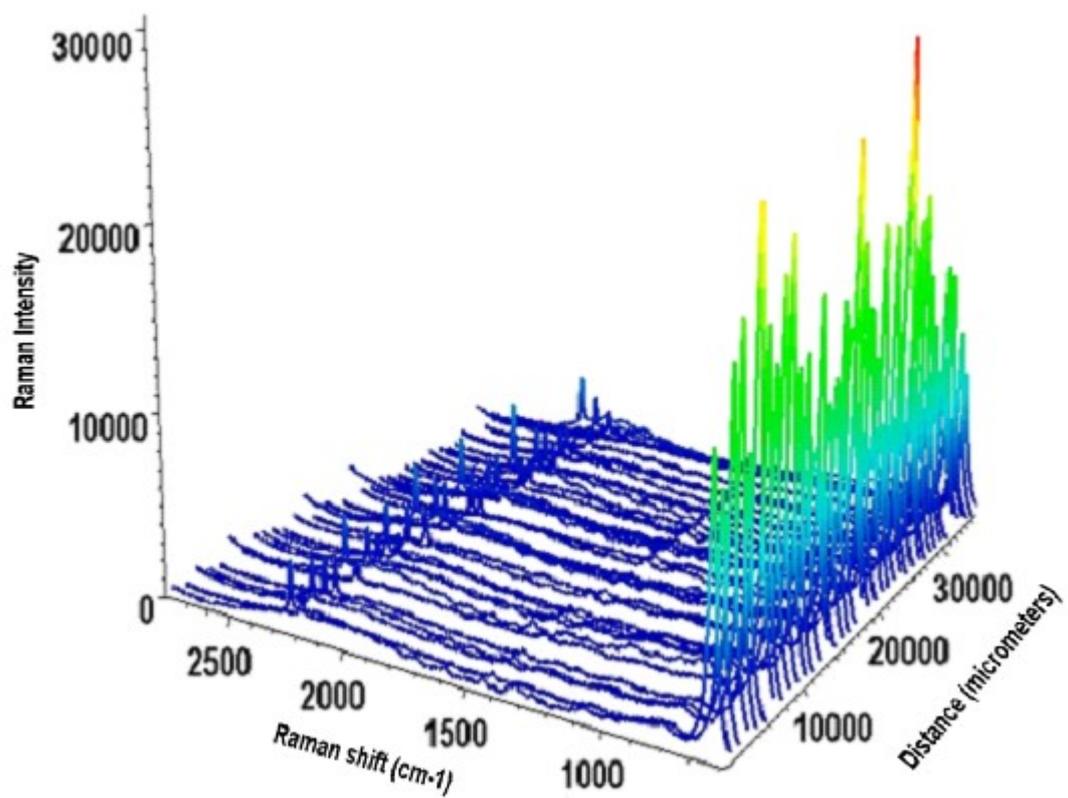


Figura 4.4. Spettroscopia Raman di una membrana vergine.

I picchi a circa $2,240\text{ cm}^{-1}$ sono tipici del gruppo nitrile (caratteristico del poliacrilonitrile), mentre quelli che si trovano ad una frequenza di circa 645 cm^{-1} sono relativi al biossido di titanio; dalla figura è possibile osservare che le nanoparticelle di catalizzatore sono state distribuite omogeneamente.

Per quanto riguarda le analisi termogravimetriche, nella Figura 4.5 sono riportati i risultati relativi a tre membrane vergini e una utilizzata nella fotocatalisi.

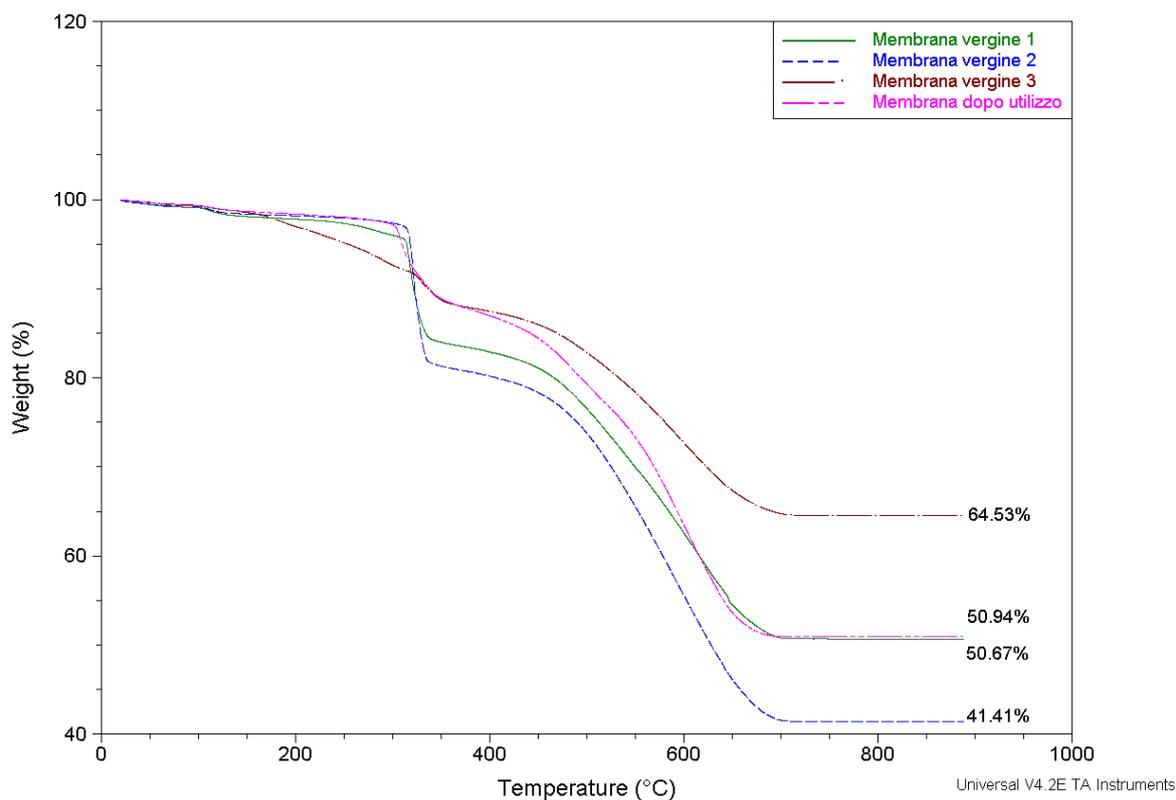


Figura 4.5. Termogrammi relativi a tre membrane vergini e una membrana usata nei test fotocatalitici

Dai valori dei residui si ricava che sulle membrane vergini sono presenti rispettivamente 0.0285 g, 0.0172 g e 0.0317 g; mentre sulla membrana utilizzata si hanno 0.0195 g di catalizzatore. Eseguendo una media si ottiene che nel reattore si opera con 0.1211 g di TiO_2 ossia con 0.0004 g/cm^2 .

Capitolo 5

Degradazione fotocatalitica di formaldeide e metanolo

Le membrane prodotte con la tecnica dell'*electrospinning* accoppiata all'*electrospraying* sono state successivamente testate al fine di valutarne l'efficienza fotocatalitica. In questo capitolo viene trattata la parte sperimentale di degradazione fotocatalitica di composti organici volatili. A seguito di una preliminare descrizione dell'impianto, del reattore e dei metodi impiegati per condurre i test, vengono riportati i risultati ottenuti con opportune considerazioni a riguardo.

5.1 Introduzione ai test di attività fotocatalitica

Le membrane precedentemente descritte sono state prodotte per essere utilizzate nell'ambito della fotocatalisi e, in particolare, per la degradazione di composti organici volatili. È necessario quindi verificare e valutare le proprietà fotocatalitiche delle stesse.

I test sulle membrane sono stati condotti in riferimento alla degradazione fotocatalitica della formaldeide. Il processo di abbattimento dell'inquinante è stato condotto in continuo, considerando tre portate differenti.

5.1.1 Schema di impianto

In Figura 5.1 è riportato lo schema dell'impianto utilizzato per le prove di degradazione della formaldeide. Come si vede dall'immagine, lo schema prevede una linea d'aria, la cui portata è regolata da un flussimetro. Il flusso d'aria entra in un recipiente in cui è contenuta la formaldeide in fase liquida, in questo modo l'aria viene contaminata e si arricchisce di una determinata frazione vapore di inquinante. L'aria inquinata di formaldeide viene quindi fatta entrare nel reattore, in cui avviene la reazione di fotocatalisi.

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

viene quindi mantenuto sempre un gradiente di concentrazione di formaldeide e la quantità che esce è determinata prevalentemente dalla diffusione delle molecole di formaldeide dall'interfaccia liquido-gas alla sommità del recipiente.

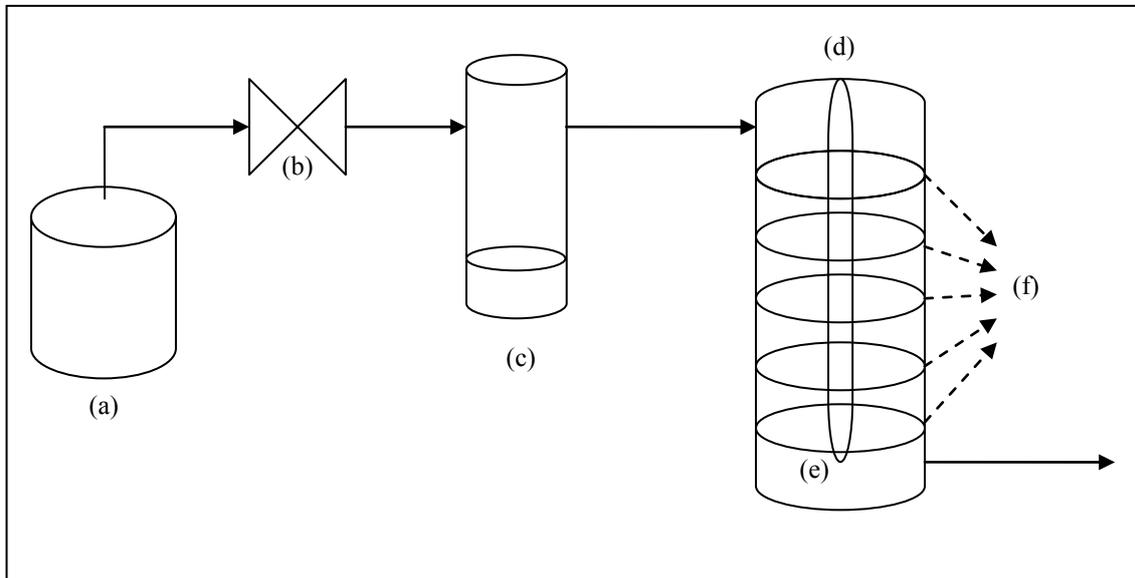


Figura 5.1. Schema di impianto: (a) aria tecnica di bombola; (b) regolatore di portata; (c) serbatoio VOC; (d) reattore; (e) lampada UV; (f) membrane fotocatalitiche.

5.1.2 Il reattore

Il reattore fotocatalitico, mostrato in Figura 5.2, è in vetro Pyrex ed è di forma cilindrica, con un diametro interno di 10 cm ed un'altezza di 37 cm. Il suo volume utile, ossia quello valutato escludendo l'ingombro della lampada UV posta al suo interno, è invece pari a circa 2780 cm³. Osservando la figura è possibile notare che il reattore è costituito da due parti completamente separabili l'una dall'altra e tenute unite grazie ad un'apposita "clamp". Nella parte inferiore viene inserito il castelletto su cui sono fissate le membrane, grazie all'utilizzo di appositi dischi accoppiati opportunamente e sviluppati per questo scopo (Figura 5.3); questi sono caratterizzati da un foro centrale di diametro pari a 2.7 cm e 4 fori laterali con diametro di 1 cm. Alla parte superiore del reattore si aggancia, con l'uso di una ghiera, la lampada UV necessaria per l'attivazione del catalizzatore. Questa configurazione permette di inserire la lampada stessa in modo coassiale e in posizione centrale, minimizzando la distanza fra il catalizzatore e la sorgente della radiazione luminosa.

I gas vengono introdotti dalla sommità del reattore, per poi fuoriuscire alla base dello stesso, attraversando tutte le membrane che sono state inserite. In questo modo vengono limitati i fenomeni di ristagno dei gas e si evita la formazione di cammini preferenziali. La tenuta dei gas è garantita mediante l'uso di una guarnizione interposta tra le due parti del reattore e la portata è regolata attraverso l'uso di un flussimetro. Sia la zona di ingresso che quella di uscita sono fornite di un punto per i prelievi. È presente un terzo punto situato nel centro del

reattore, questo è utile nel caso si decida di lavorare in discontinuo. Inoltre sono presenti due rubinetti, uno in ingresso e uno in uscita, che permettono di chiudere ermeticamente il reattore.



Figura 5.2. Reattore impiegato per i test di fotocatalisi

La lampada utilizzata è una UV-Stylo E16 prodotta dalla Light Progress. La sua potenza è pari a 16 W e la radiazione luminosa emessa ha una lunghezza d'onda pari a 254 nm, che corrisponde quindi ai raggi UV-C.

Le membrane, come detto al §4.1, vengono filate direttamente sui dei dischetti di rete metallica e successivamente fissate al castelletto da inserire all'interno del reattore. In tal modo il numero delle membrane e la distanza fra l'una e l'altra possono essere variati a piacere. Per i test si è scelto di lavorare sempre con cinque membrane, posizionando quella più in basso in corrispondenza del termine della lampada UV.

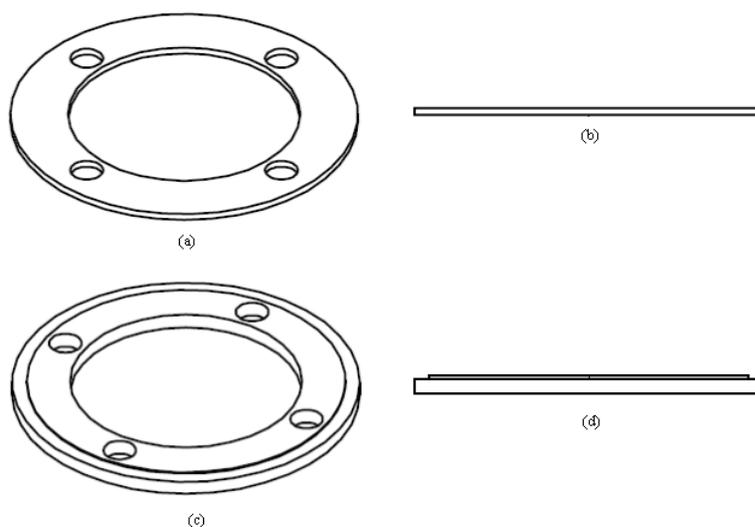


Figura 5.3. Prospetto dall'alto (a) e laterale (b) della ghiera usata per il fissaggio delle membrane; prospetto dall'alto (c) e laterale (d) della ghiera usata come supporto. Quest'ultima è costituita da uno scanso, visualizzabile nel prospetto laterale, sui sono state disposte le membrane.

5.1.3 Analisi GC/MS

I prelievi vengono analizzati con la gascromatografia – spettrometria di massa. La colonna utilizzata è quella descritta al §3.3.3, mentre la programmata di temperatura impostata al gascromatografo consiste in un isoterma a 30 °C di 6 minuti.

Si lavora con un rapporto di split pari a 1:43 (una parte entra in colonna, quarantatre escono). Questo consente di ottenere un buon compromesso fra la separazione dei componenti da analizzare e l'ampiezza dell'area dei picchi per poter effettuare un'analisi di tipo quantitativo. Il sistema di iniezione consiste in una valvola *loop*, di volume pari a 250 µl, con la quale si garantisce che le iniezioni siano sempre uguali e che permette di condurre analisi quantitative senza l'impiego di uno standard interno di riferimento.

Dal momento che le concentrazioni sono basse, il segnale di risposta dello strumento è debole; è quindi necessario amplificarlo in modo da ridurre l'incertezza e gli errori. Per fare ciò si acquisisce il segnale in uscita allo spettrometro di massa isolando i soli frammenti di interesse (analisi SIR). Data la complessità del sistema analizzato, come spiegato al capitolo 1, è stata inizialmente fatta un'analisi in *full scan* in modo da individuare quali composti del sistema reattivo sono presenti all'equilibrio in fase vapore e i loro rispettivi segnali in uscita allo spettrometro di massa; in tabella 5.1 sono riportate le sostanze considerate e i rispettivi frammenti.

Tabella 5.1. Frammenti considerati durante le analisi SIR e sostanze corrispondenti

Sostanza	Frammenti (m/z)
Aria	27, 28
Formaldeide	29, 30
Metanolo	31, 32
Dimetossimetano	45, 75
Acido formico	45, 46

Per determinare in modo quantitativo la concentrazione iniziale di formaldeide non è stato possibile procedere come nei lavori precedenti, facendo cioè prelievi della fase vapore in equilibrio con la formalina a diverse temperature: la complessità dell'equilibrio del sistema considerato e la mancanza in letteratura di una quantità sufficiente di dati hanno impedito il calcolo dell'equilibrio liquido-vapore del sistema. Sono stati quindi considerati la formaldeide e il metanolo separatamente.

La determinazione della concentrazione iniziale di formaldeide è stata effettuata mediante cromatografia in fase liquida con derivatizzazione: non viene misurata direttamente la formaldeide, ma un derivato di questa ottenuto mediante sostituzione del gruppo funzionale.

I prelievi di formaldeide sono stati effettuati con fiala Sep-Pak (Waters) contenente silice legata alla 2,4-dinitrofenilidrazina (DNPH), la cui struttura è riportata in Figura 5.4.

**Figura 5.4.** Formula di struttura della 2,4-dinitrofenilidrazina

Normalmente le fiale vengono collegate a pompe aspiranti funzionanti al flusso di 1,0 l/min. In questo caso, invece, dopo la contaminazione della corrente gassosa, la portata d'aria è stata inviata all'interno delle fialette. La formaldeide viene adsorbita sulle fialette legandosi in modo permanente con la 2,4-dinitrofenilidrazina e portando alla formazione di un idrazone aromatico e liberando H₂O, secondo la reazione riportata in Figura 5.5.

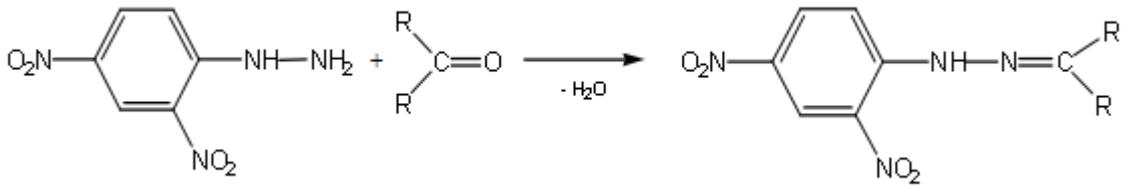


Figura 5.5. Formazione del 2,4-dinitrofenilidrazone mediante reazione tra la 2,4-dinitrofenilidrazina e un'aldeide (sostituendo i due gruppi R con due idrogeni si ha la formaldeide)

A questo punto i campioni vengono eluiti sottovuoto con 3 ml di acetonitrile (ACN).

La determinazione analitica del complesso formaldeide/DNPH si avvale della cromatografia liquida ad elevata prestazione utilizzando come rivelatore lo spettrofotometro UV-VIS con lettura a lunghezza d'onda di 360 nm.

L'eluizione è isocratica (avviene cioè usando un eluente la cui composizione non varia durante l'analisi) con composizione della fase mobile pari a 50% ACN - 50% H₂O milliQ (acqua purificata e deionizzata), a flusso operativo corrispondente a 1 ml/min.

Il volume di campione e/o soluzione standard iniettato in colonna è di 20 µl, la colonna utilizzata è la Discovery C18 (lunghezza 25 cm, diametro 4,6 mm, porosità 5 µm).

In queste condizioni operative il tempo di analisi è di 11 minuti, il tempo di ritenzione della formaldeide è 7.9 minuti.

Per quanto riguarda la curva di taratura sono stati preparati dei punti di calibrazione, almeno 4 dalla soluzione di standard primario Formaldeide-DNPH. Lo standard primario è costituito da 100 µg/ml di formaldeide/DNPH in ACN contenuti in un'ampolla da 1 ml SUPELCO codice 4-7177. In Figura 5.6 è riportato un cromatogramma di una soluzione standard pari a 5 mg/l.

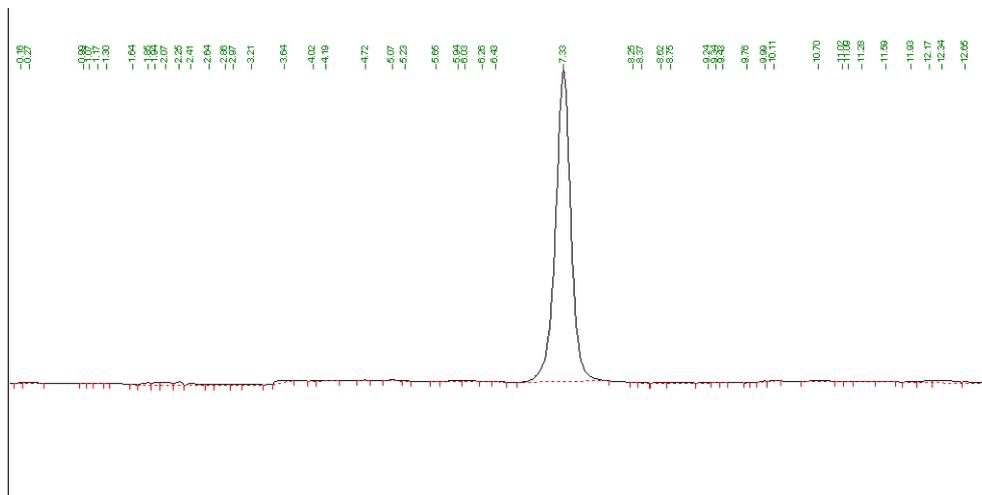


Figura 5.6. Tracciato cromatografico soluzione standard Formaldeide-2,4-DNPH concentrazione 5mg/l

Nel caso del metanolo invece per determinarne la quantità iniziale e la sua variazione nel tempo, è stata usata la retta di taratura, mostrata in Figura 5.7, ricavata da studi precedenti (Folli M., 2012).

La costruzione della retta è stata effettuata misurando l'area del picco relativo al metanolo di tre campioni di solvente puro conservati a differenti temperature. Nota infatti la temperatura, è possibile risalire alla corrispondente concentrazione di metanolo all'equilibrio e associare quest'ultima al valore dell'area del picco ricavato dall'analisi al GC/MS.

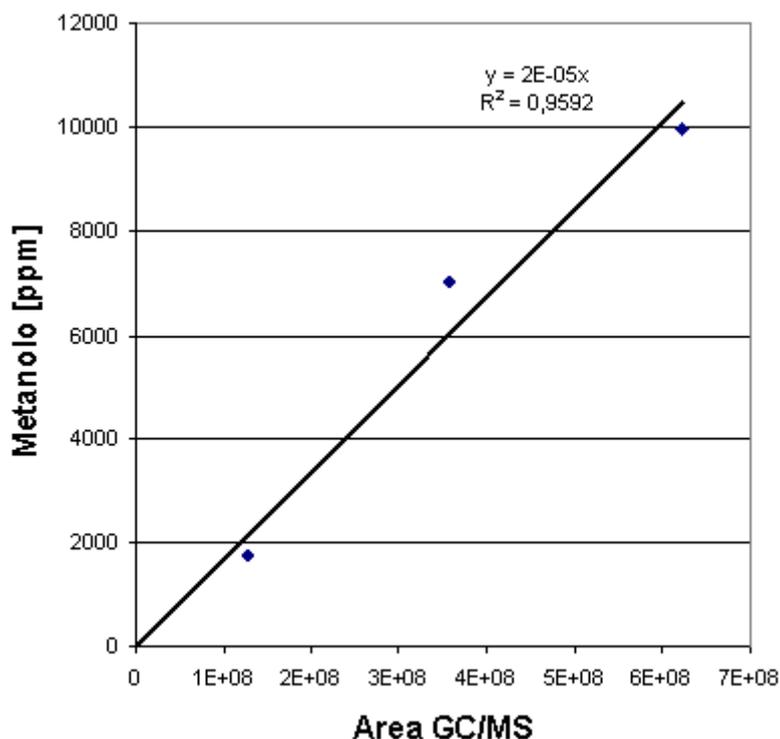


Figura 5.7. Retta di taratura del metanolo

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

$$(5.1)$$

dove y_i è la frazione del composto i (nel caso specifico il metanolo) in fase vapore, P è la pressione del sistema (in questo caso pressione atmosferica), γ_i è il coefficiente di attività del composto i , x_i è la frazione di i in fase liquida e P_i^{sat} è la pressione di saturazione alla temperatura fissata. Per il calcolo della pressione di saturazione sono stati usati i parametri riportati nella libreria del programma di simulazione ProII. Dato che il metanolo in fase liquida è puro, si assumono x_i e γ_i pari a 1, pertanto si ha che:

(5.2)

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

5.1.4 Elaborazione dei dati sperimentali

In questo lavoro di tesi si è deciso di operare in continuo, così facendo infatti si ha una situazione rappresentativa della realtà (in cui il flusso è dato dai moti convettivi dell'aria *indoor*). Sempre per rimanere vicino ai casi reali di inquinamento *indoor*, le portate volumetriche () utilizzate durante i test sono relativamente basse; questo risulta essere vantaggioso in quanto si opera con un tempo di contatto tra gas e membrana, e quindi catalizzatore, sufficiente perché la reazione possa avvenire. Le portate scelte per lavorare sono dunque 23, 49 e 97 cm³/min.

Il sistema viene condizionato fino a raggiungere lo stato per cui ingresso e uscita siano statisticamente uguali; il tempo necessario è funzione della portata volumetrica in ingresso al reattore. Al termine del condizionamento, viene accesa la lampada e, dopo un tempo di 5 minuti (necessario per il riscaldamento della stessa) si procede con i prelievi.

Dato che si lavora in continuo, sarebbe interessante osservare il decorso della reazione rispetto alla coordinata spaziale, ciononostante i prelievi, fatti sia in ingresso che (con un distacco di 2 minuti) in uscita, vengono effettuati ogni 20 minuti per un totale di 4 ore, cosicché sia possibile valutare se l'attività del catalizzatore subisca variazioni nell'arco temporale fissato. In questo modo è possibile rilevare le variazioni nell'attività delle membrane, dovuta alla disattivazione del catalizzatore. Trattandosi di un sistema in flusso, non si parlerà più di moli ma di portate molari (mol/s).

Si riporta ora la procedura con la quale sono stati ricavati i risultati riportati nei paragrafi che seguiranno. La procedura è la stessa per tutti e tre i tipi di membrana.

5.1.4.1 Calcolo delle composizioni di metanolo

Le frazioni molari di metanolo della portata in ingresso e di quelle in uscita, vengono calcolate ricorrendo alla retta di taratura descritta al paragrafo precedente (§ 5.1.3). Il calcolo viene effettuato per ogni t_i , con $i = 0, 20, 40$ min, fino a 240 min; cioè a intervalli regolari di 20 minuti per un tempo complessivo di quattro ore. Pertanto si ha:

(5.3)

(5.4)

dove x_{i-1} e x_i sono le frazioni molari di metanolo rispettivamente all'entrata e all'uscita del reattore all'istante i -esimo e A_{i-1} e A_i sono le aree dei picchi del metanolo dei cromatogrammi ottenuti dall'analisi GC/MS al medesimo istante.

5.1.4.2 Normalizzazione dei risultati per grammo di catalizzatore

Allo scopo di rendere confrontabili i risultati relativi ai diversi set di membrane con quelli riguardanti lavori passati e futuri, i dati ottenuti vengono ripartiti su di una base comune, in particolare sui grammi di catalizzatore presenti nelle membrane impiegate nelle prove. Innanzitutto è necessario calcolare la portata entrante e quella uscente di metanolo, data dal prodotto della frazione molare in ingresso o in uscita e la portata molare totale entrante:

$$(5.5)$$

Quest'ultima viene calcolata attraverso la legge dei gas perfetti come:

$$(5.6)$$

dove Q è la portata volumetrica in entrata al reattore. Tale calcolo è effettuato per ogni istante t_i . Relativamente alla portata di metanolo entrante si calcola anche il valore medio \bar{x} , utilizzando la frazione x ricavata eseguendo una media numerica di tutti i valori delle frazioni molari di metanolo in ingresso, registrati dall'istante t_0 fino a t_{240} . Questo dato è utile, poi, per calcolare la portata reagita di metanolo che, infatti, si ottiene dalla differenza tra portata entrante media e portata uscente per ogni istante t_i , secondo la seguente formula:

$$(5.7)$$

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

Si esegue quindi la normalizzazione, che consiste nel rapporto tra la portata molare reagita di metanolo \bar{Q}_m e i grammi di catalizzatore g_{cat} :

$$- (5.8)$$

La normalizzazione viene ripetuta per ogni istante t_i .

5.1.5 Test preliminari

Prima di effettuare le prove di fotocatalisi vere e proprie, sono stati fatti diversi test preliminari. Questi test, di seguito illustrati, vengono condotti con lo scopo di verificare che la reazione di fotocatalisi (con conseguente degradazione di formaldeide e metanolo e produzione di anidride carbonica), sia il risultato solo ed esclusivamente della combinazione di membrana fotocatalitica e radiazione luminosa insieme e non, piuttosto, della presenza di una sola delle due componenti.

Durante i test effettuati preliminarmente, sono state riprodotte le stesse operazioni che verranno poi eseguite nelle prove vere e proprie di fotocatalisi, a meno di un elemento che distingue il test dalla prova effettiva.

5.1.5.1 Test bianco senza membrane

Questo test viene condotto con lampada UV spenta, in assenza delle membrane fotocatalitiche. Dopo un periodo di condizionamento, vengono effettuati i prelievi sia in ingresso che in uscita per il tempo di monitoraggio della reazione, ossia 4 ore.

Con questa prova si verifica che il quantitativo di formaldeide, metanolo e anidride carbonica rimanga costante nell'arco di tempo considerato. Si osserva inoltre la variabilità della risposta del GC/MS e si verifica periodicamente la tenuta dei tappi dei punti di prelievo.

5.1.5.2 Test luce senza membrane

Anche questo test viene condotto senza le membrane fotocatalitiche; questa volta però, dopo il periodo di condizionamento del sistema, viene accesa la lampada. Si verifica quindi che la concentrazione di formaldeide e metanolo e quella di CO₂ non varino nel tempo fissato per monitorare la reazione.

Questo test ha lo scopo di verificare che non ci sia reazione per effetto della sola radiazione luminosa. I prelievi sono stati valutati attraverso la gascromatografia – spettrometria di massa. La colonna utilizzata è quella descritta nel capitolo 3.

5.1.5.3 Test bianco con membrane

Il terzo test viene condotto tenendo spenta la lampada UV (come nel primo caso), ma, a differenza delle due prove precedenti, in presenza delle membrane. Al termine del condizionamento, quindi, la lampada rimane spenta e si procede coi prelievi in ingresso e in uscita per il tempo di monitoraggio della reazione.

Questa prova permette di verificare che il catalizzatore da solo non sia in grado di far avvenire la reazione.

5.2 Risultati della degradazione fotocatalitica della formaldeide

In questo paragrafo vengono riportati i risultati ottenuti nei test di degradazione fotocatalitica della formaldeide e del metanolo. Le analisi quantitative vengono fatte sulle aree dei picchi relativi ai due composti, mentre per quanto riguarda l'anidride carbonica e i sottoprodotti è stato possibile effettuare una sola valutazione di carattere qualitativo.

Nelle analisi è stato considerato solo il caso continuo, così da simulare casi che si avvicinano maggiormente, rispetto ad analisi in discontinuo, ad applicazioni reali, variando però la portata a tre valori differenti, per impostare i quali ci si è serviti di un opportuno flussimetro posto a monte del sistema. Prima di entrare nel reattore, l'aria di rete viene fatta fluire in un gorgogliatore nel quale sono presenti circa 55 ml di formalina. In questo modo l'aria viene contaminata con concentrazioni molto basse consentendo così di avere un sistema il più possibile confrontabile con una situazione reale in inquinamento *indoor*. L'uscita, infine, è inviata in un becher pieno d'acqua: essendo la formaldeide un composto particolarmente tossico per inalazione e dato che in continuo non è possibile abbatterla completamente, si fa gorgogliare l'aria nell'acqua così da discioglierla evitando che diffonda nell'ambiente in cui si sta lavorando.

Sono stati testati complessivamente 3 set di membrane, ognuno costituito da 5 unità. La scelta del numero di membrane è dettata dall'uso del castelletto e dal numero di ghiera disponibili che permettono di sperimentare un numero limitato di unità.

Per ogni valore di portata verranno presentati i risultati relativi ad ogni giorno di analisi, confrontando la conversione di formaldeide e quella di metanolo; come si vedrà per l'ultimo caso è stata considerata anche la formazione di anidride carbonica.

La procedura utilizzata per i calcoli è quella descritta nel precedente paragrafo (§ 5.1.4). Tutti i risultati ottenuti verranno successivamente normalizzati sulla base dei grammi di catalizzatore contenuto nelle membrane, in modo da renderli tra loro confrontabili e avere una base comune per il confronto tra le diverse membrane.

5.2.1 Primo set di membrane

Questo primo set di membrane è stato testato con una portata d'aria pari a $23 \text{ cm}^3/\text{min}$, che corrisponde ad un valore nel flussimetro di 50 cm. Avendo una portata volumetrica ridotta, il tempo di permanenza, θ , risulterà consistente: circa 1 ora e 21 minuti; inoltre anche il tempo di condizionamento, necessario per assicurarsi che ingresso e uscita siano statisticamente equivalenti, risulta essere relativamente elevato: circa 5 ore. Dopo questa prima fase, le membrane sono state testate per un tempo pari a 4 ore. In definitiva le condizioni a cui si è lavorato con questo set di membrane sono:

- 5 membrane fissate al castelletto ed equidistanti;
- $= 23 \text{ cm}^3/\text{min}$;

- $\theta = 81$ min;
- isoterma di 6 minuti a 30 °C per le analisi al GC/MS.

In queste analisi e nelle prossime, le uniche sostanze considerate al GC/MS sono la formaldeide, il metanolo e il dimetossimetano; quest'ultimo infatti è l'unico composto, fra tutti i prodotti delle reazioni (1.1) - (1.4), che viene rilevato dal gas-massa in fase vapore.

Le membrane sono state testate per 3 giorni consecutivi e i risultati riguardanti ogni singolo giorno sono riportati nelle Figure 5.8, 5.9 e 5.10, in cui viene visualizzato l'andamento della conversione X (calcolata secondo l'equazione 5.9) al variare del tempo.

(5.9)

Il pedice i si riferisce al composto i -esimo.

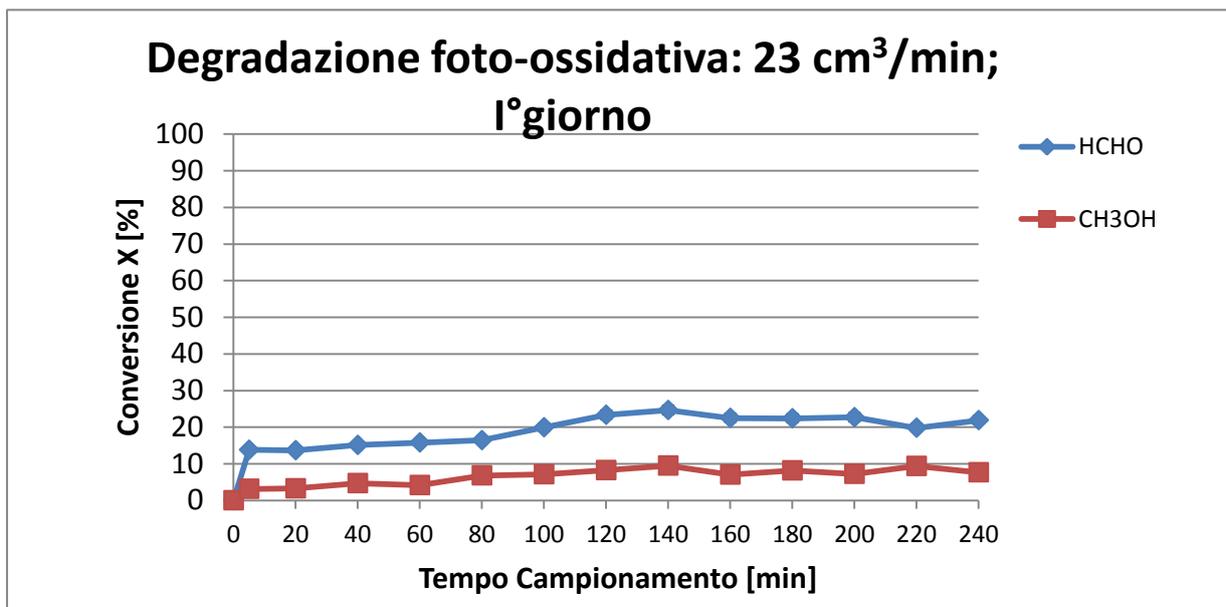


Figura 5.8. Conversione di formaldeide e metanolo, in funzione del tempo di reazione, del primo giorno di analisi alla portata di 23 cm³/min

Come riportato in Figura 5.8, la formaldeide viene convertita in quantità superiore rispetto al metanolo: la conversione della prima oscilla, dopo aver raggiunto un certo stato stazionario, attorno al 22.14%, mentre l'abbattimento del metanolo raggiunge un valore medio dell'8.03%.

Nei test fotocatalitici del secondo giorno, Figura 5.9, le conversioni della formaldeide e del metanolo risulta leggermente superiore, difatti raggiungono valori rispettivamente del 23.28% e del 12.17%: si ha quindi un miglioramento più consistente nell'andamento del metanolo.

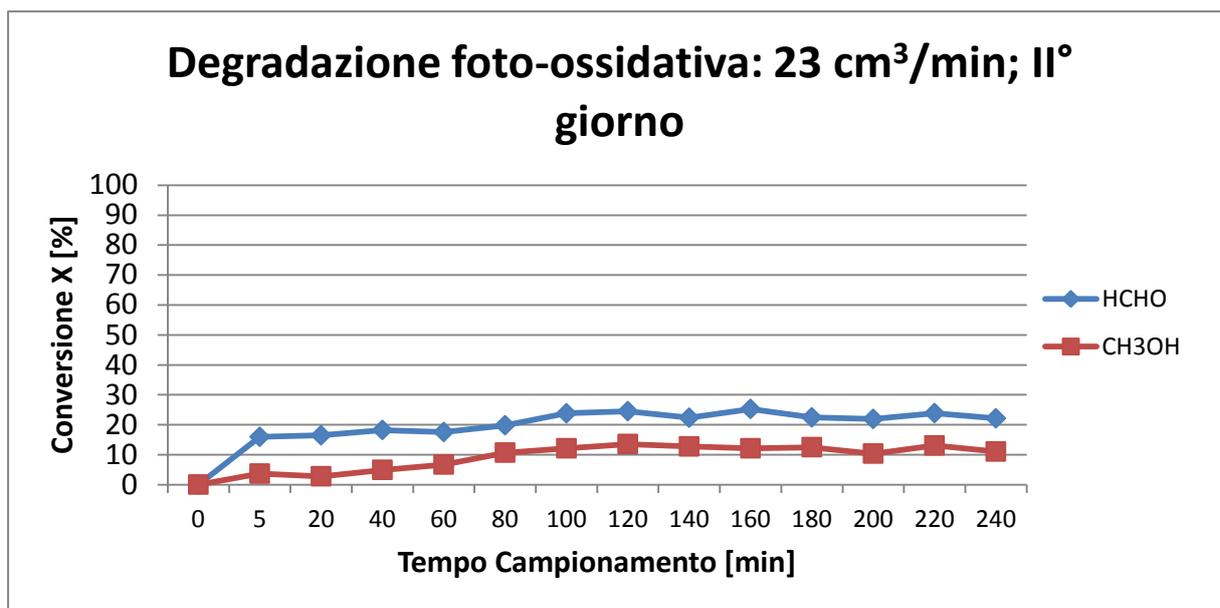


Figura 5.9. Conversione di formaldeide e metanolo, in funzione del tempo di reazione, del secondo giorno di analisi alla portata di 23 cm³/min

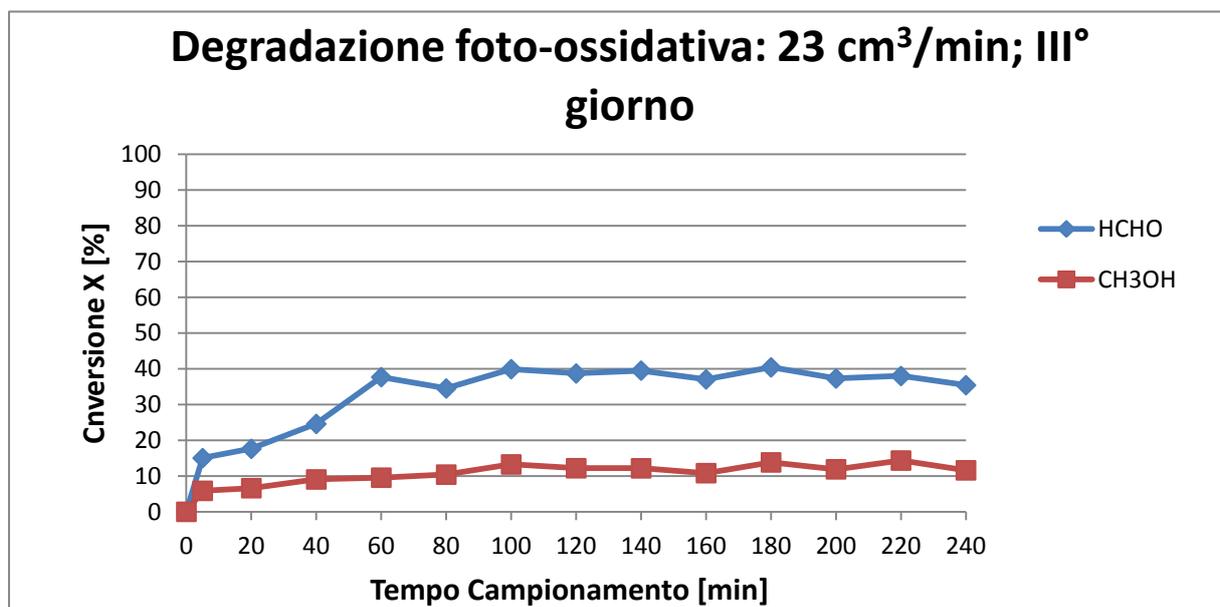


Figura 5.10. Conversione di formaldeide e metanolo, in funzione del tempo di reazione, del terzo giorno di analisi alla portata di 23 cm³/min

Nell'ultimo giorno di analisi, Figura 5.10, si verifica un ulteriore incremento dell'attività fotocatalitica: la conversione della formaldeide si stabilizza, dopo circa 100 minuti, attorno al 38.26%; l'abbattimento del metanolo invece oscilla attorno ad un valore del 12.51%, quindi rimane pressoché uguale alla conversione del giorno precedente.

In tutti e tre i grafici si può osservare che ad un certo tempo compreso, tra 80 e 100 minuti, l'andamento della conversione sia di formaldeide che di metanolo si stabilizza attorno ad un valore medio, questo tempo è proprio il tempo necessario perché la miscela gassosa attraversi l'intero volume del reattore.

La situazione riassuntiva delle tre giornate di analisi è illustrata in Figura 5.11, in cui si riporta l'andamento della conversione media (calcolata facendo la media dei valori di conversione ottenuti una volta che viene raggiunto lo stato stazionario) in funzione dei giorni in cui sono state effettuate le analisi.

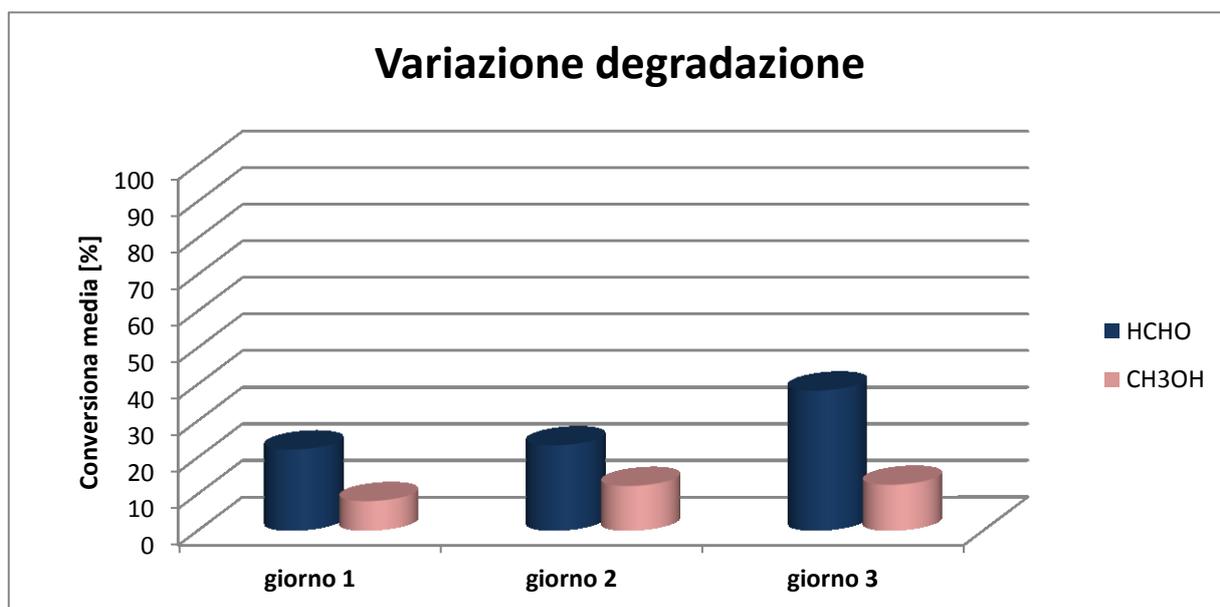


Figura 5.11. *Variazione della conversione media di formaldeide e metanolo durante i 3 giorni di analisi per il primo set di membrane*

L'attività fotocatalitica sembra mantenersi costante nei primi due giorni di prove, in cui sia l'abbattimento del metanolo che quella della formaldeide variano di qualche punto percentuale; il terzo giorno invece la conversione della formaldeide subisce un forte incremento passando dal 22/23% al 38%. Per il metanolo questo incremento invece non si verifica: dopo l'aumento della conversione che si ottiene dal primo al secondo giorno, questa resta pressoché costante a circa il 12%.

In generale la fotocatalisi eterogenea è contraddistinta da alcune fasi rilevanti:

- generazione delle coppie elettrone-lacuna (a cui può seguire la rapida ricombinazione delle stesse, con sviluppo di calore, se l'energia della radiazione non è sufficiente);
- adsorbimento - desorbimento di un composto riducente (qualsiasi substrato organico);
- foto-ossidazione del riducente adsorbito;
- adsorbimento - desorbimento di un intermedio organico.

Perciò l'ossidazione fotocatalitica avviene sulla superficie del catalizzatore e la formaldeide e il metanolo competono per l'adsorbimento su questa. In base ai risultati delle analisi a 23 cm³/min, ma anche a quelli relativi agli altri due valori di portata studiati e riportati di seguito, risulta evidente che la formaldeide viene adsorbita in quantità superiore rispetto al metanolo, e presenta dunque una maggiore affinità col catalizzatore. Questo fenomeno può essere dovuto al diverso stato di ossidazione: la formaldeide infatti si trova ad un livello di ossidazione più avanzato rispetto al metanolo (Figura 5.12), di conseguenza la sua ossidazione è favorita.



Figura 5.12. Andamento del numero di ossidazione dell'atomo di carbonio dei diversi tipi di molecole. Partendo da sinistra si ha: alcol, carbonile (aldeide o chetone) e carbossile; la freccia indica il verso in cui si ha l'aumento del numero di ossidazione

Durante il decorso della reazione, alcuni prelievi sono stati analizzati al GC-MS utilizzando la modalità *full scan* per verificare se nella corrente gassosa in uscita al reattore fossero presenti o meno gli intermedi dell'ossidazione della formaldeide o del metanolo. Nei cromatogrammi, però, i picchi che è stato possibile visualizzare in modo distinto sono stati quelli dell'aria, della formaldeide, del metanolo e del dimetossimetano

Infine già al termine del secondo giorno di analisi è stato possibile osservare un leggero ingiallimento delle membrane. Questo fenomeno è legato al mancato desorbimento degli intermedi di reazione, che sono fondamentalmente l'acido formico e il formiato di metile. Il primo è un composto molto reattivo, è un forte riducente, e può facilmente venire ossidato ad anidride carbonica e acqua oppure reagire col metanolo. Per quanto riguarda il secondo, invece, da studi precedenti riguardanti la sola fotocatalisi del metanolo è emerso che questo composto continua a formarsi fino al completo abbattimento del metanolo, solo una volta raggiunta questa condizione il formiato di metile viene a sua volta degradato. È probabile quindi che l'ingiallimento sia prevalentemente dovuto al mancato desorbimento del formiato di metile piuttosto che dell'acido formico.

Come riportato sopra, nei cromatogrammi non è stata verificata la presenza né di acido formico né di formiato di metile, quindi la quasi totalità di formiato che si forma (che, dato i ridotti valori di abbattimento del metanolo, è contenuta) rimane adsorbita sulle membrane provocandone appunto l'ingiallimento.

5.2.2 Secondo set di membrane

In questo secondo caso, in cui sono state testa sempre 5 membrane, si è voluto raddoppiare la portata d'aria portando il flussimetro al valore di 80 mm. L'aumento della portata volumetrica comporta, ovviamente, una riduzione del tempo di permanenza all'interno del reattore e una riduzione del tempo di condizionamento: dopo 4 ore infatti è stato possibile iniziare le analisi.

In questo caso, quindi, si è lavorato nelle seguenti condizioni:

- 5 membrane fissate al castelletto ed equidistanziate;
- $Q = 49 \text{ cm}^3/\text{min}$;
- $\theta = 57 \text{ min}$;
- isoterma di 6 minuti a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ per le analisi al GC/MS.

Anche per questo secondo set di membrane dall'osservazione dei cromatogrammi non si rileva una variazione significativa del dimetossimetano, nei risultati che seguono verranno, perciò, presi in considerazione solamente la formaldeide e il metanolo.

In Figura 5.13 sono riportati i risultati relativi al primo giorno di analisi.

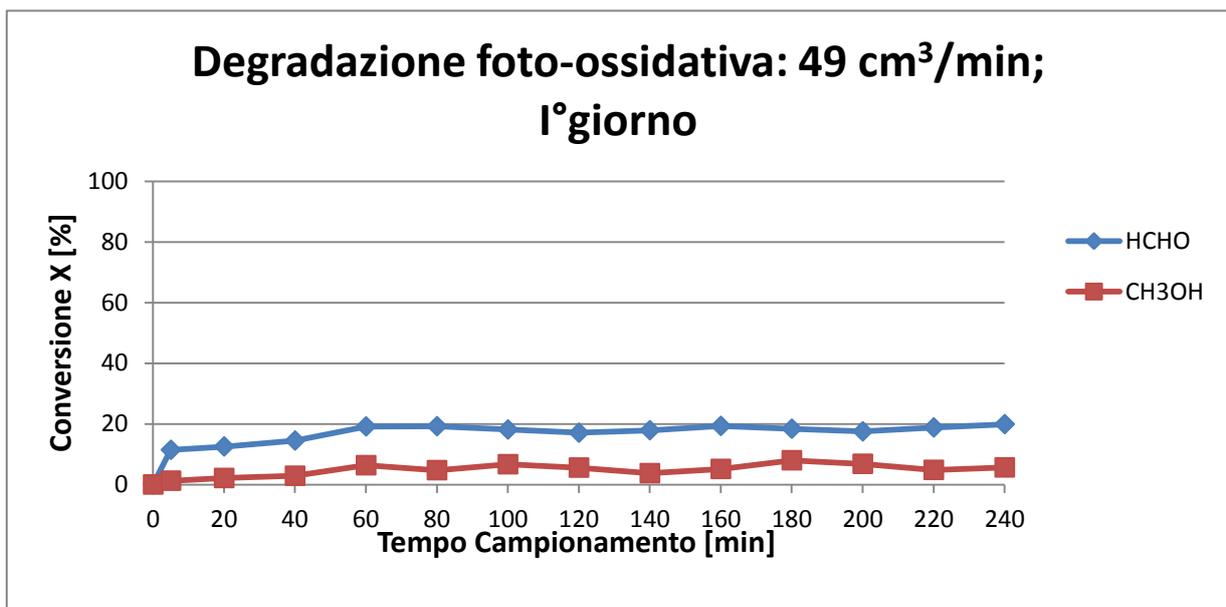


Figura 5.13. Conversione di formaldeide e metanolo, in funzione del tempo di reazione, del primo giorno di analisi alla portata di $49 \text{ cm}^3/\text{min}$

Osservando l'andamento sia della formaldeide che del metanolo è possibile notare che dopo un tempo compreso fra i 40 e i 50 minuti la portata in uscita raggiunge lo stato stazionario, questo risulta in linea con il tempo di permanenza che è pari a 57 minuti. La conversione della formaldeide, dopo questo tempo, oscilla attorno al 18.54%, mentre quella del metanolo attorno al 5.74%.

Testando ulteriormente le membrane, la conversione della formaldeide rimane pressoché costante, mentre quella del metanolo raggiunge l'11.71%; i risultati sono riportati in Figura 5.14.

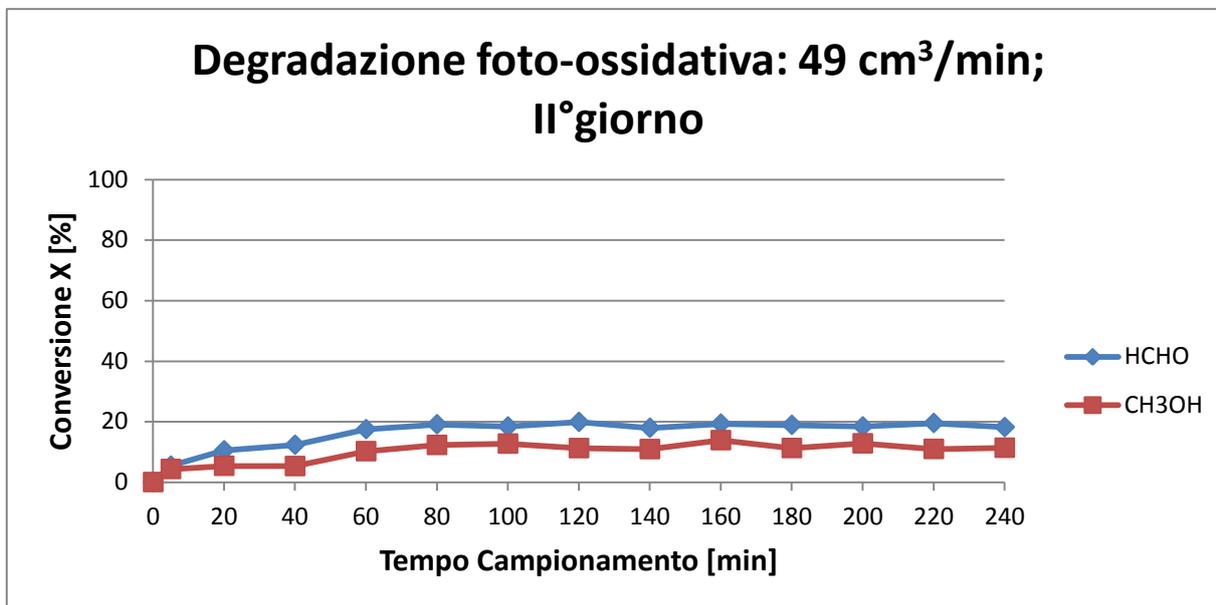


Figura 5.14. Conversione di formaldeide e metanolo, in funzione del tempo di reazione, del secondo giorno di analisi alla portata di 49 cm³/min

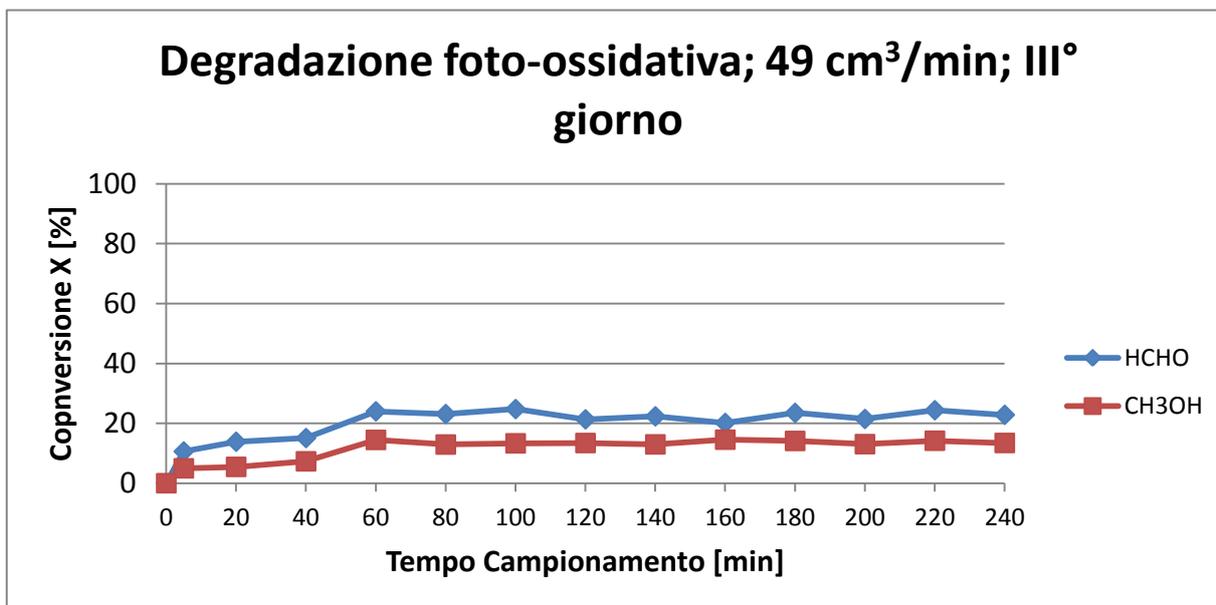


Figura 5.15. Conversione di formaldeide e metanolo, in funzione del tempo di reazione, del terzo giorno di analisi alla portata di 49 cm³/min

Come nei due test precedenti, anche il terzo giorno, Figura 5.15, viene raggiunto lo stato stazionario dopo 40 minuti e la conversione della formaldeide è pari al 22.79%, mentre quella del metanolo è del 13.65%.

Quindi anche per questo secondo set di membrane, dopo un certo tempo transitorio la conversione di entrambi gli inquinanti si stabilizza attorno ad un valore medio; il tempo necessario perché ciò avvenga è circa il tempo di permanenza.

Nemmeno durante questi test è stato possibile osservare al GC/MS la presenza degli intermedi di reazione. Però, come nel primo set, si è verificato un ingiallimento delle membrane: anche in questo caso si ha formazione di formiato di metile che rimane adsorbito sul catalizzatore.

In Figura 5.16 si riporta il grafico riassuntivo della situazione nei tre diversi giorni. Gli abbattimenti di formaldeide e metanolo presentano andamenti simili a quelli ottenuti a portata inferiore: la quantità di formaldeide abbattuta rimane costante nei primi due giorni e aumenta l'ultimo giorno, mentre la conversione del metanolo presenta un maggiore incremento tra il primo e il secondo giorno di analisi e poi rimane circa costante.

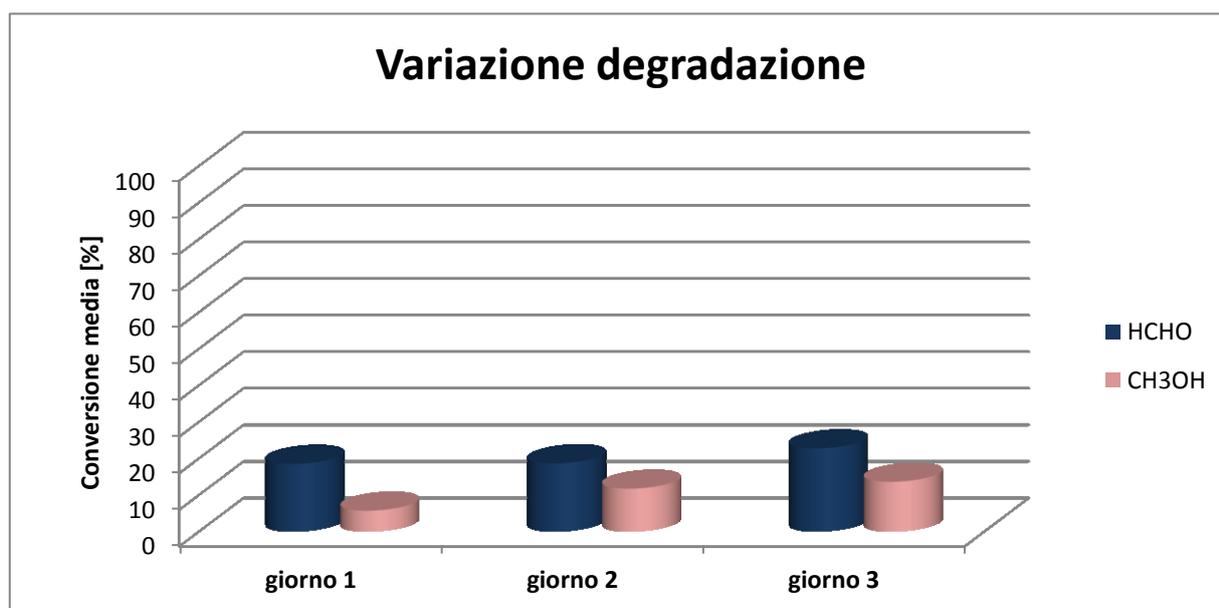


Figura 5.16. *Variazione della conversione media di formaldeide e metanolo durante i 3 giorni di analisi per il secondo set di membrane*

Confrontando però la conversione di formaldeide ottenuta a $23 \text{ cm}^3/\text{min}$ con quella ottenuta a $49 \text{ cm}^3/\text{min}$ (non viene preso in considerazione il metanolo dato che il suo abbattimento è circa uguale nei due casi) risulta che a portata più bassa si riesce ad abbattere di più. Nel primo caso, il flusso d'aria inquinata attraversa più lentamente le membrane, permettendo, vista la velocità con cui avvengono le reazioni di foto-ossidazione, l'adsorbimento di una maggior quantità di formaldeide, con conseguente ossidazione della stessa, sulle membrane.

Conseguentemente ad una portata maggiore ci si aspetta di avere un calo nel rendimento della reazione e questo è proprio il risultato ottenuto con la portata intermedia.

5.2.3 Terzo set di membrane

Per il terzo set di membrane la portata è stata ulteriormente raddoppiata, portando il flussimetro a 120 mm. Come in precedenza, sia il tempo di permanenza che il tempo di condizionamento necessario per raggiungere lo stato stazionario si sono ridotti; quest'ultimo è infatti passato a 3 ore.

Le condizioni operative sono dunque:

- 5 membrane fissate al castelletto ed equidistanziate;
- $= 97 \text{ cm}^3/\text{min}$;
- $\theta = 29 \text{ min}$;
- isoterma di 6 minuti a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ per le analisi al GC/MS.

In quest'ultima serie di membrane, per le analisi al gascromatografo, riguardanti il primo giorno di test, tra i frammenti di massa considerati è stato tolto il 32 (comune a metanolo e aria) per ridurre il picco dell'aria e così vedere in modo più distinto la formaldeide. Inoltre, non osservando né variazioni significative del dimetossimetano né formazione di acido formico, negli ultimi due giorni, come frammenti m/z , sono stati selezionati:

- 29 per la formaldeide;
- 31 per il metanolo;
- 44 per l'anidride carbonica,

valutando in questo modo anche l'andamento della CO_2 .

Come nelle analisi a portate inferiori, effettuando alcune analisi in modalità *full scan*, è stato visto che il dimetossimetano rimane pressoché invariato nel tempo; ci si è quindi focalizzato anche per la portata più alta, sullo studio della conversione di metanolo e formaldeide.

Osservando l'andamento della conversione di formaldeide nel grafico di Figura 5.17, si nota che, in linea con il tempo di permanenza, in un range compreso fra 20 e 40 minuti viene raggiunto lo stato stazionario.

L'abbattimento di metanolo è quasi inesistente, mentre quello della formaldeide è pari al 12.65%.

Durante il secondo giorno di analisi, Figura 5.18, la quantità di metanolo è la stessa del caso precedente: si mantiene attorno all'1%; mentre l'attività catalitica nei confronti della formaldeide subisce un forte incremento passando al 45.70%.

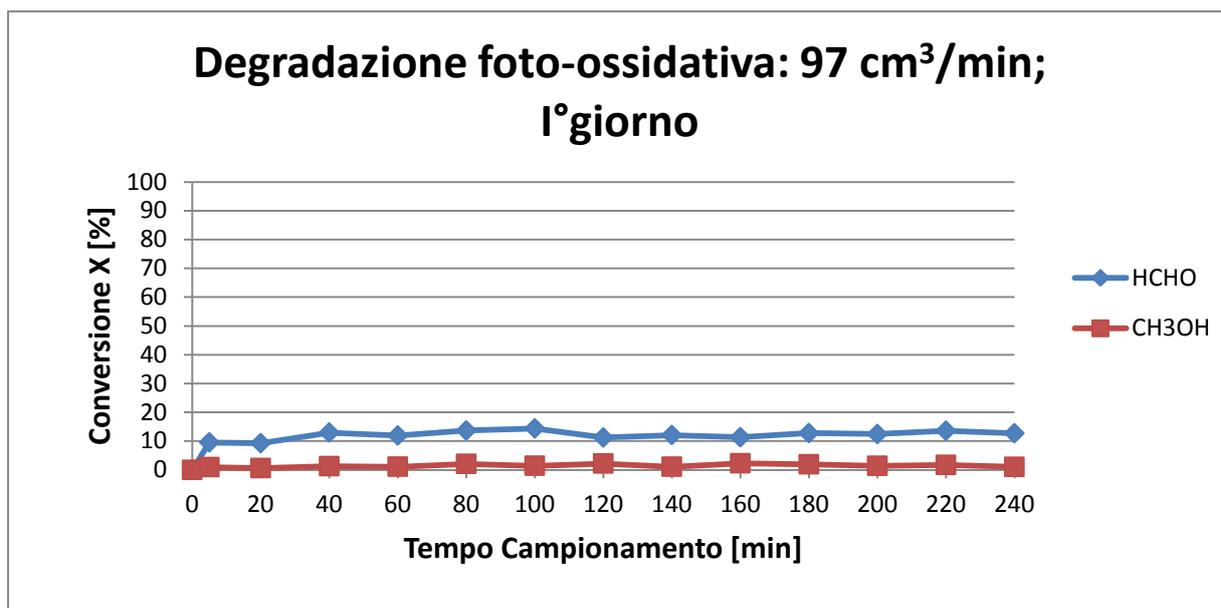


Figura 5.17. Conversione di formaldeide e metanolo, in funzione del tempo di reazione, del primo giorno di analisi alla portata di 97 cm³/min

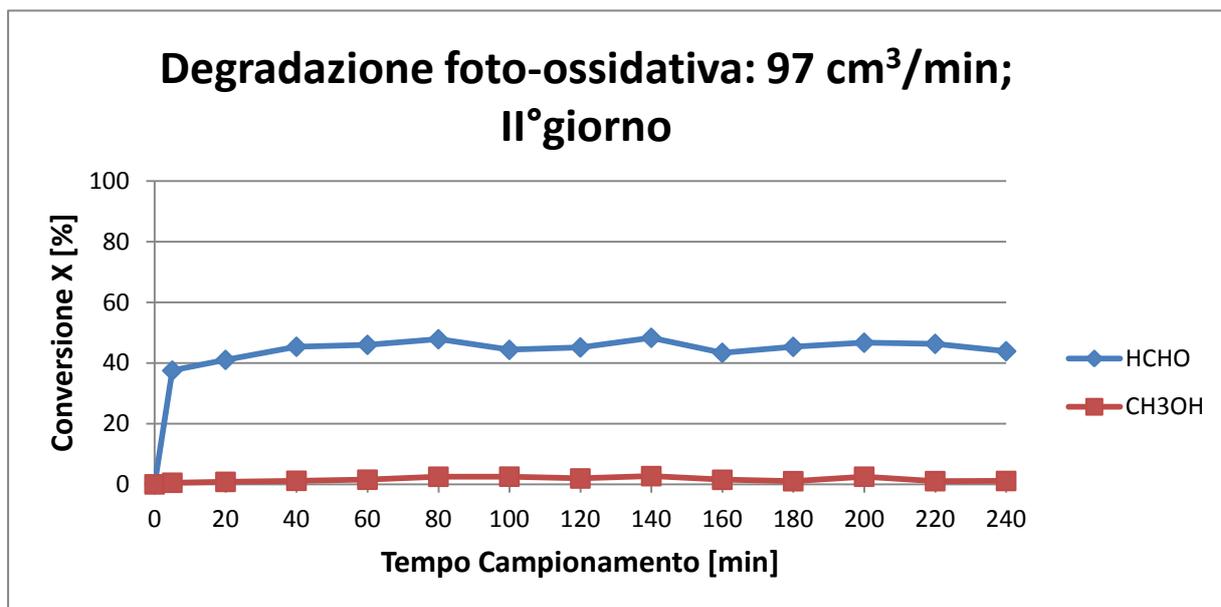


Figura 5.18. Conversione di formaldeide e metanolo, in funzione del tempo di reazione, del secondo giorno di analisi alla portata di 97 cm³/min

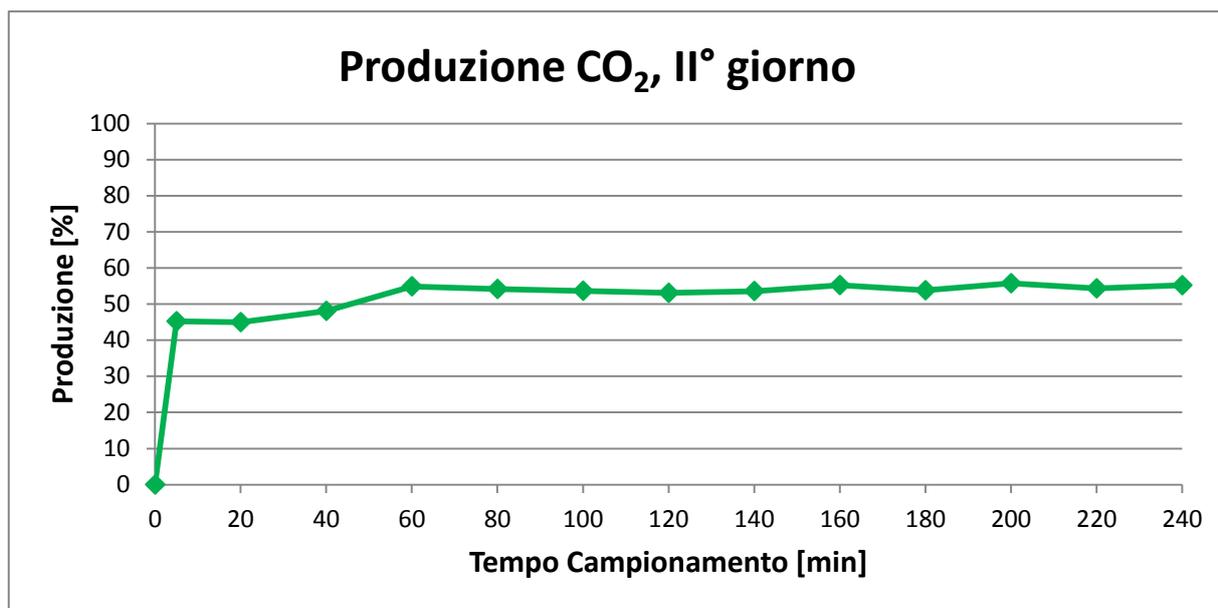


Figura 5.19. Produzione di anidride carbonica, in funzione del tempo di reazione, del secondo giorno di analisi alla portata di 97 cm³/min

Infine in Figura 5.20 sono rappresentati i risultati in riferimento all'ultimo giorno di test. Quello che si verifica è un leggero incremento nella conversione del metanolo, che passa da un 5.20%, mentre rimane invariato l'abbattimento della formaldeide.

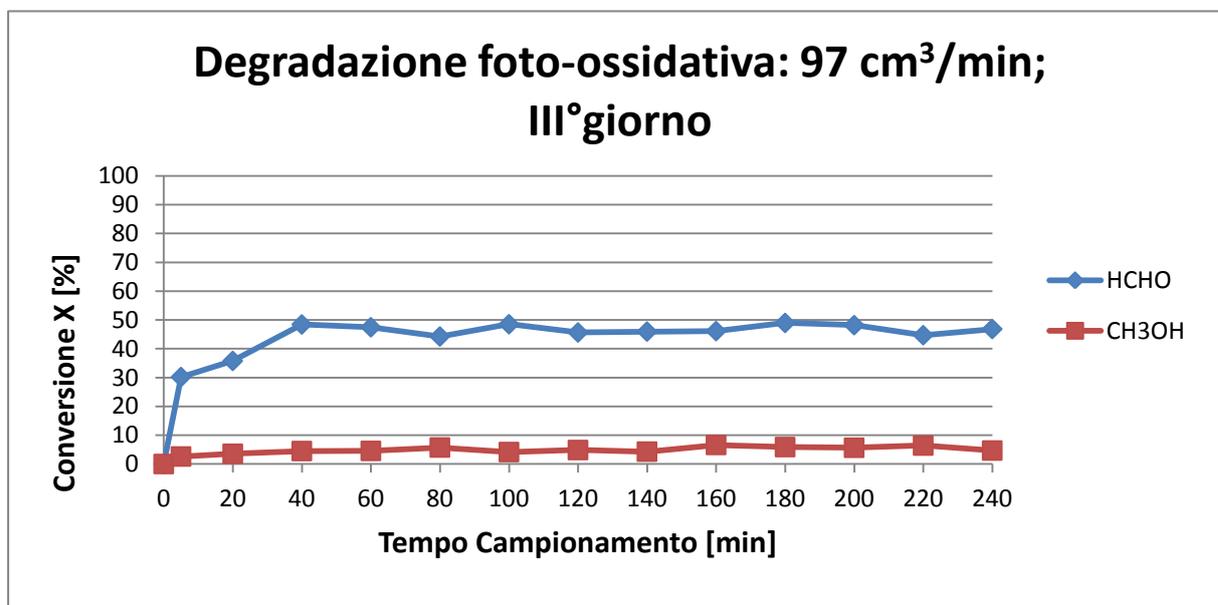


Figura 5.20. Conversione di formaldeide e metanolo, in funzione del tempo di reazione, del terzo giorno di analisi alla portata di 97 cm³/min

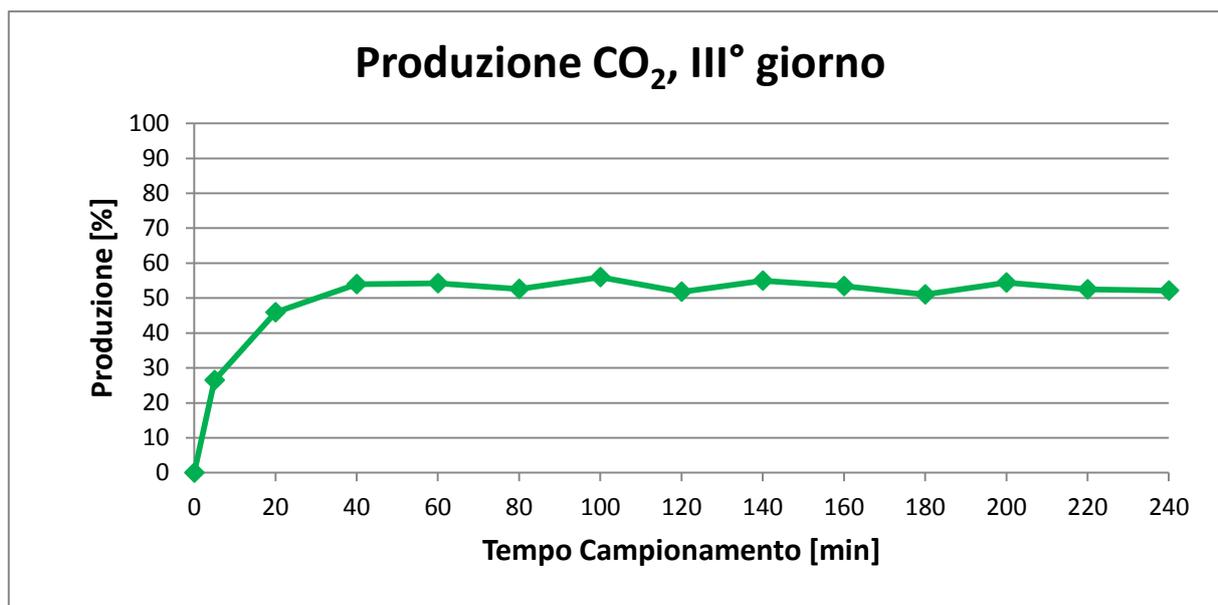


Figura 5.21. Produzione di anidride carbonica, in funzione del tempo di reazione, del terzo giorno di analisi alla portata di $97 \text{ cm}^3/\text{min}$

Come detto all'inizio del paragrafo, negli ultimi due giorni è stato considerato anche l'andamento della CO_2 , Figure 5.19 e 5.21. Dai grafici si può osservare che in entrambi i casi la conversione di questo composto segue l'andamento della curva relativa alla formaldeide, questo è imputabile al fatto che la produzione di anidride carbonica è prevalentemente legata all'ossidazione della formaldeide e non del metanolo. Ricordando la reazione di esterificazione precedentemente esposta (1.41), l'acido formico, ottenuto come intermedio dell'ossidazione sia della formaldeide che del metanolo, è un composto particolarmente reattivo che può reagire col metanolo portando alla formazione del formiato di metile: dati i bassi valori di conversione che vengono raggiunti per il metanolo, è pensabile che la maggior parte della quantità che viene abbattuta sia dovuta proprio a questa reazione di esterificazione più che all'ossidazione fotocatalitica.

I valori di produzione dell'anidride carbonica si mantengono costanti entrambi i giorni, però risultano superiori all'abbattimento della formaldeide: oscillano attorno al 53%.

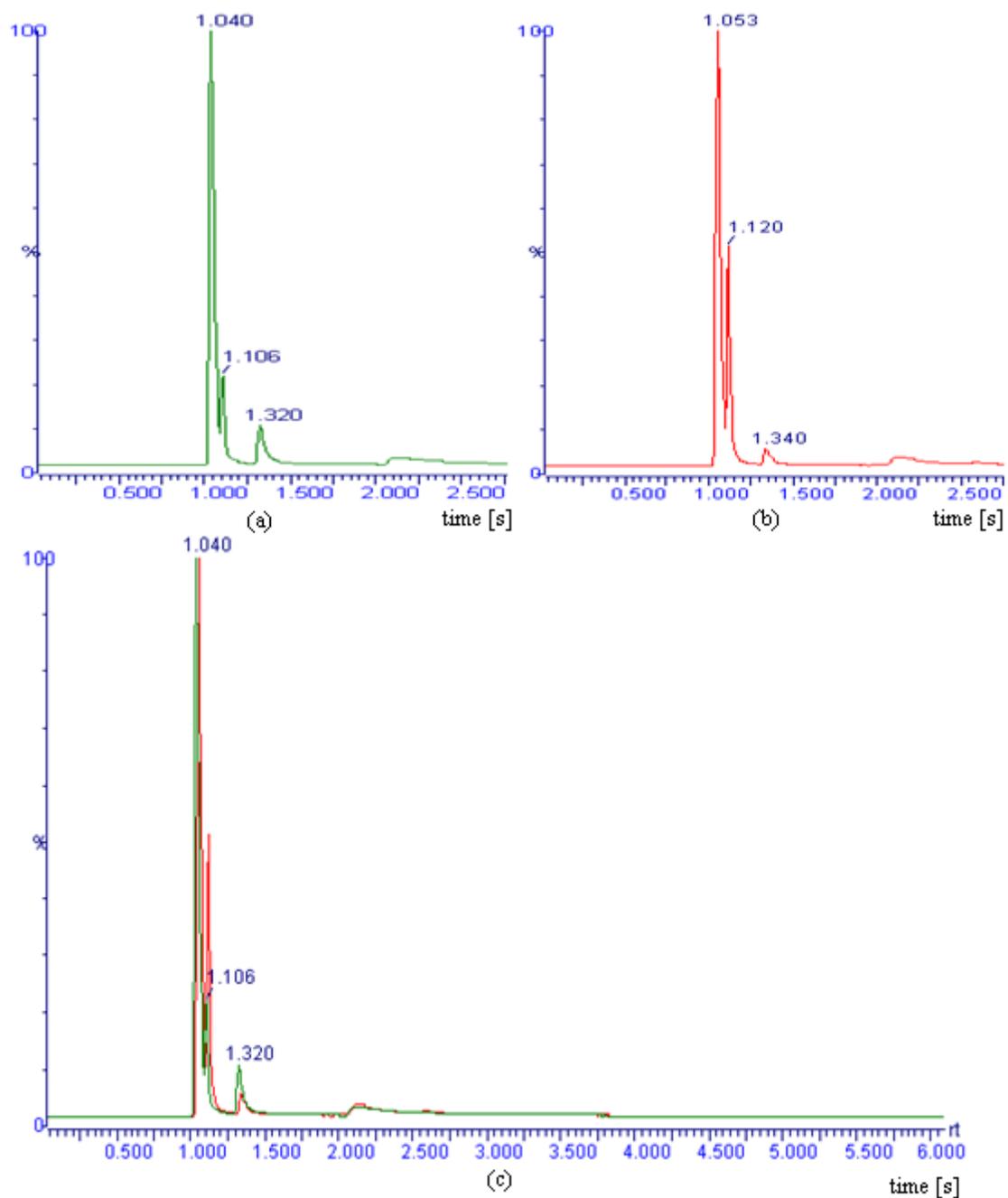


Figura 5.22. Cromatogrammi dei prelievi, dopo 140 minuti, in ingresso al reattore (a), in uscita al reattore (b) e sovrapposizione degli stessi (c)

Nella Figura 5.22 sono riportati i cromatogrammi relativi ai prelievi di ingresso e uscita dopo 140 minuti trascorsi dall'accensione della lampada UV. In particolare il cromatogramma verde fa riferimento al prelievo dell'ingresso, mentre quello rosso è relativo al prelievo, effettuato dopo 2 minuti, dell'uscita. Confrontando i picchi della formaldeide (1.106 s per l'ingresso e 1.120 per l'uscita) si può verificare un netto aumento di questo prodotto; mentre nel caso della formaldeide, che esce a circa 1.3 s, sia ha una riduzione dell'area del picco.

La situazione complessiva di quest'ultimo set di membrane analizzate è riportata in Figura 5.23.

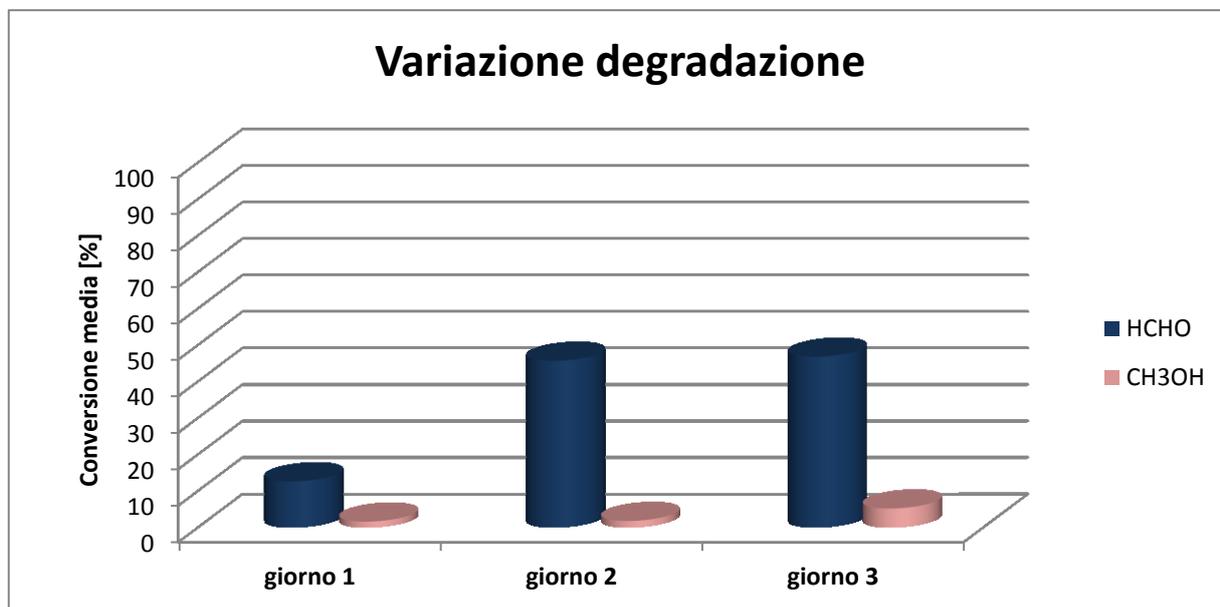


Figura 5.23. Variazione della conversione media di formaldeide e metanolo durante i 3 giorni di analisi per il terzo set di membrane

L'andamento della degradazione fotocatalitica rispecchia anche quello delle moli di formaldeide reagite per grammo di catalizzatore nei diversi giorni di sperimentazione come mostrato in Figura 5.24.

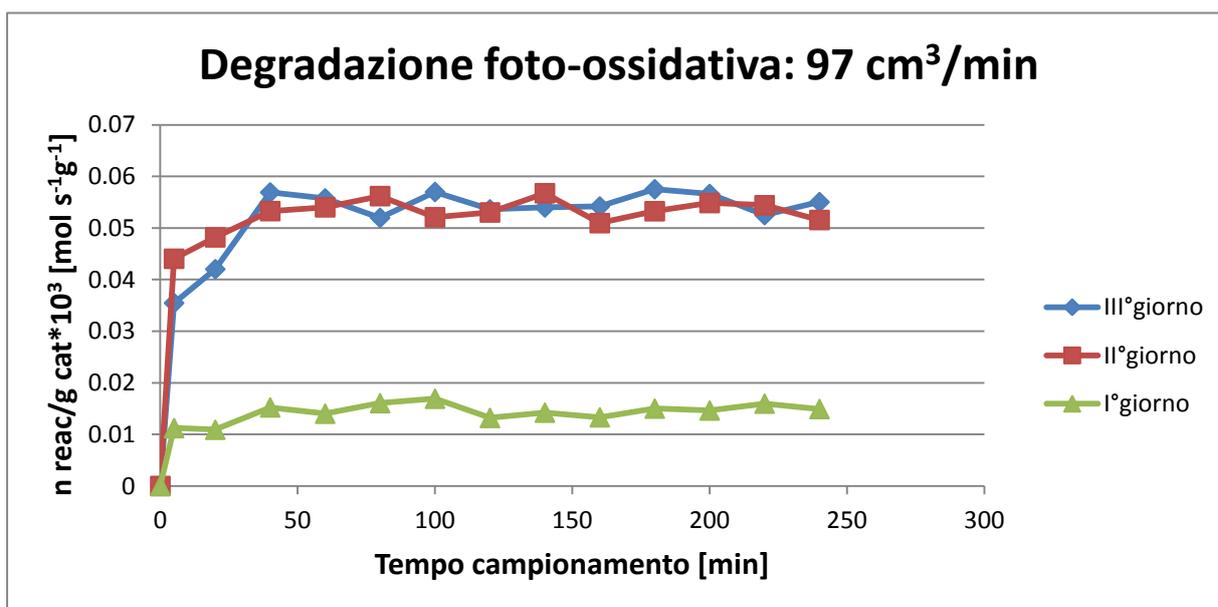


Figura 5.24. Moli di formaldeide reagite per grammo di catalizzatore nei tre giorni di analisi

Dall'analisi complessiva degli andamenti medi delle conversioni in funzione della portata, risulta che l'efficienza catalitica è maggiore per il flusso più alto considerato, ovvero 97 cm³/min registrando un abbattimento di metanolo che si mantiene pressoché costante nei primi due giorni e aumenta nell'ultimo mentre formaldeide presenta una forte variazione tra il primo e secondo giorno e poi si mantiene costante. Per il primo e il secondo set di membrane erano stati ottenuti risultati opposti.

Osservando la formaldeide, a parte un abbattimento iniziale relativamente contenuto, a portata maggiore si ottiene una conversione molto superiore ai primi due casi, raggiungendo un abbattimento del 46.83%.

Dalla analisi fatte in *full scan*, sempre per il monitoraggio dell'acido formico e soprattutto del formiato di metile, non sono stati osservati picchi riguardanti questi intermedi di reazione. Visti i ridotti abbattimenti di metanolo ottenuti con questa portata, la quantità di formiato di metile prodotta attraverso la reazione di esterificazione è minore di quella formatasi a portate inferiori; si è comunque verificato un leggero ingiallimento delle membrane.

Lavorando con una portata pari a 97 cm³/min, si è ottenuto un risultato differente da quello che ci si aspettava viste le considerazioni di cui sopra: la quantità di formaldeide che si riesce ad abbattere risulta superiore. In questo caso la quantità di formaldeide che entra nel reattore risulta inferiore alla quantità entrata nei test precedenti: l'aria non viene fatta gorgogliare all'interno della formalina, infatti la configurazione con cui si lavora prevede che la portata gassosa lambisca l'interfaccia liquido-vapore. Così operando la quantità di inquinanti che passa dalla fase vapore alla corrente gassosa è inversamente proporzionale alla portata volumetrica: minore è , maggiore è il tempo di contatto tra corrente d'aria e interfaccia liquido-vapore e quindi maggiore sarà la quantità di inquinante trascinata all'interno del reattore. È quindi evidente che se si aumenta la portata volumetrica, l'effetto sarà opposto. Si conclude che a 97 cm³/min viene trascinata via una quantità di inquinante inferiore ai casi precedenti e, dato che la quantità di catalizzatore presente nel reattore è più o meno la stessa, se ne riesce ad abbattere di più.

Un aumento della portata volumetrica porta anche ad un secondo effetto: i prodotti e i sottoprodotti di reazione vengono desorbiti più rapidamente, liberando quindi la superficie delle membrane in tempi minori ai casi precedenti; questo permette di adsorbire una quantità superiore di formaldeide sul catalizzatore. Questi due aspetti (minore inquinante in ingresso e fase di desorbimento favorita rispetto ai casi precedenti) permettono perciò di ottenere una conversione maggiore rispetto a quella conseguita con portate inferiori. Dato che è favorito l'adsorbimento della formaldeide a svantaggio del metanolo, come mostrano i primi test effettuati, il tutto si traduce in un'elevata conversione di formaldeide.

Anche in queste analisi è stato osservato un leggero ingiallimento delle membrane, è perciò possibile che la gran parte dall'abbattimento del metanolo sia ottenuto mediante la reazione di esterificazione di questo con l'acido formico non ossidato a CO₂ e H₂O.

Infine l'ingiallimento osservato sulle membrane testate con una portata pari a $49 \text{ cm}^3/\text{min}$ sembra leggermente più intenso, questo può significare che il desorbimento dei prodotti e dei sottoprodotti avviene con più difficoltà e quindi un minor abbattimento della formaldeide.

In definitiva a portata più bassa si riesce a raggiungere un abbattimento del 38%, aumentando a $49 \text{ cm}^3/\text{min}$ si perdono i vantaggi avuti precedentemente e quindi la conversione cala ad un valore massimo del 22.79%; con la portata massima si manifestano nuovi meccanismi che favoriscono la foto-ossidazione di formaldeide portando quindi ad un'inversione di tendenza, ottenendo una conversione circa del 50%. Questo andamento apparentemente atipico, trova ulteriore riscontro anche dai dati di letteratura (Huili Yu et al., 2007) ed è legato al fatto che la portata va ad influire sia sul coefficiente di trasferimento di massa convettivo che su quello diffusivo tra le molecole di formaldeide e le nanoparticelle di TiO_2 . In Figura 5.25 è riportato l'andamento della degradazione media in funzione della portata. All'aumentare del flusso da $23 \text{ cm}^3/\text{min}$ a $49 \text{ cm}^3/\text{min}$ si ha una diminuzione della degradazione: questo andamento è legato alla diminuzione della velocità spaziale e di conseguenza al numero di molecole adsorbite sulla superficie di catalizzatore. L'ulteriore passaggio a $97 \text{ cm}^3/\text{min}$ si traduce invece in un aumento dell'attività fotocatalitica, poiché il sistema risente dell'aumento del coefficiente di trasferimento di massa convettivo che, in accordo alla teoria del trasporto di massa all'interno di mezzi porosi, è calcolato secondo il numero di Sherwood.

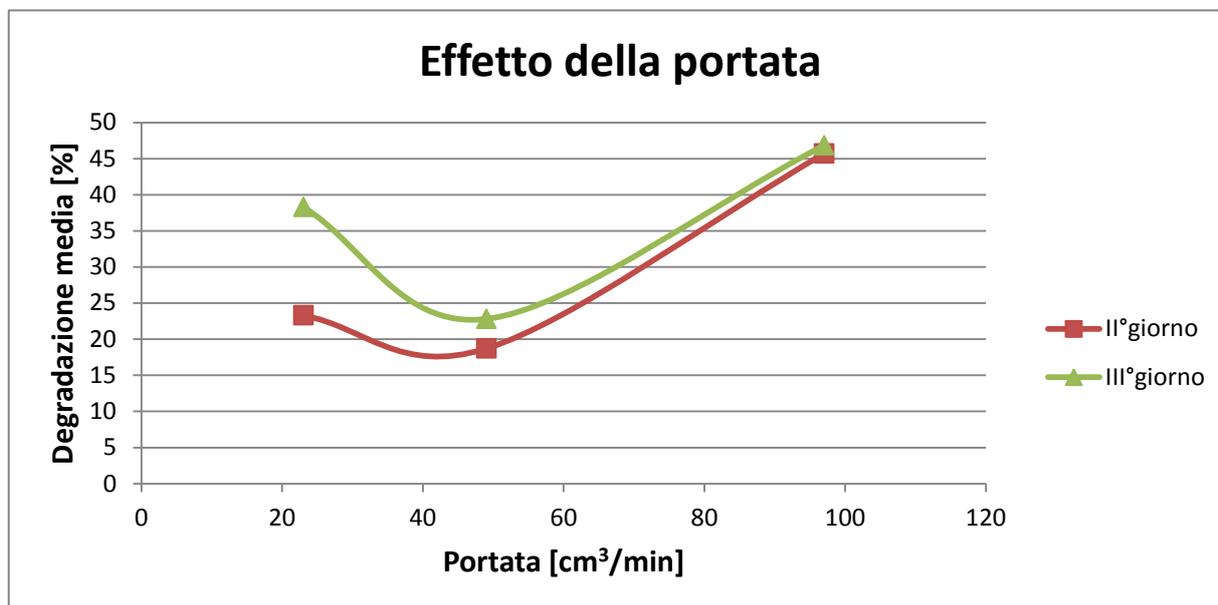


Figura 5.25. Degradazione media di formaldeide relativa al secondo e terzo giorno di ogni analisi

Per quanto riguarda il metanolo, in Figura 5.26 è riportato l'andamento medio della degradazione in funzione della portata. Si osserva come all'aumentare della portata, la

conversione media tende a diminuire in modo significativo per portate di $97\text{cm}^3/\text{min}$, a fronte del prevalente adsorbimento della formaldeide sulla superficie di catalizzatore.

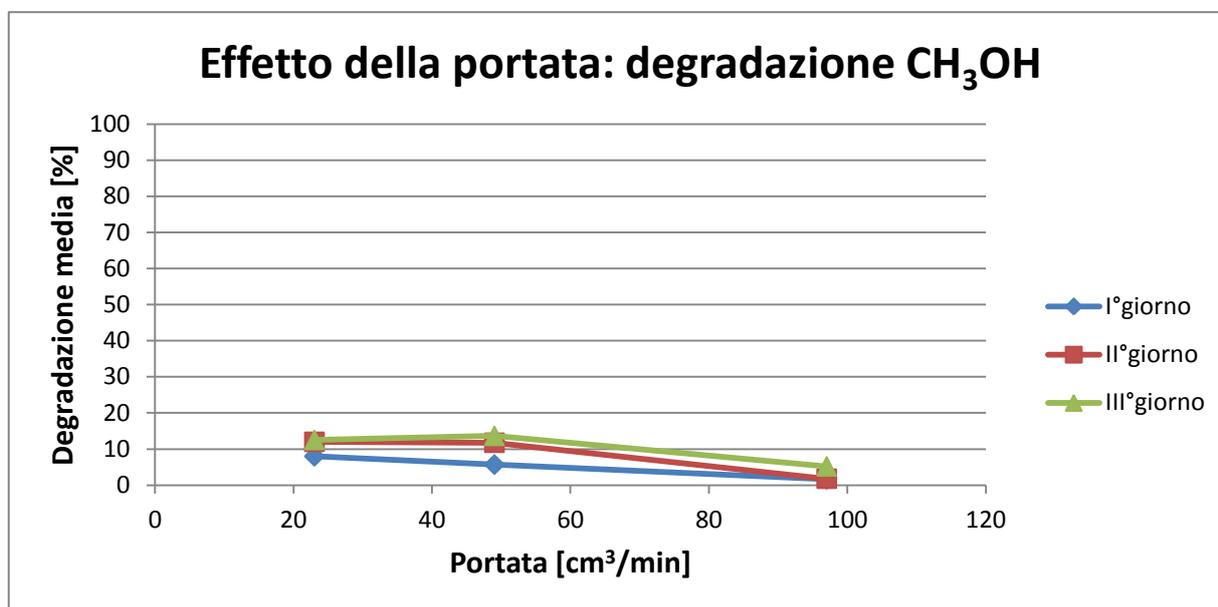


Figura 5.25. Degradazione media di metanolo relativa al primo, secondo e terzo giorno di ogni analisi

In generale comunque l'abbattimento massimo di formaldeide che si riesce ad ottenere non è totale; tuttavia il sistema in oggetto di studio è più complesso rispetto ai precedenti poiché prevede la simultanea presenza di due specie inquinanti che competono per i siti del catalizzatore. Si ritiene che la contemporanea presenza del metanolo, nell'aria in ingresso al reattore, e il mancato desorbimento del formiato di metile interferisca con l'ossidazione della formaldeide portando ad un calo del rendimento del processo.

Conclusioni

Le membrane nanostrutturate prodotte nel corso di questo lavoro di tesi, sono state testate nella degradazione fotocatalitica di formaldeide: il risultato complessivo, ovvero una conversione media del 45 % è da considerarsi molto buono, dal momento che la sorgente di inquinante riforniva il sistema non solo di formaldeide, ma anche di metanolo. Tali composti erano dunque in competizione tra loro per i siti del catalizzatore.

Per la realizzazione delle membrane si è proceduto attraverso due step: nel primo è avvenuta la realizzazione di un substrato di nanofibre in PAN mediante *electrospinning*, ottenendo così fibre di polimero caratterizzate da diametri ridotti e elevata area superficiale per unità di massa; mentre nel secondo step si è provveduto a depositare il fotocatalizzatore impiegato nei test (TiO₂) sottoforma di nanoparticelle, tramite il processo di *electrospraying*. Combinando insieme queste due tecniche è stato possibile rendere facilmente accessibili, sia da parte della radiazione ultravioletta che dall'inquinante, le zone della membrana ricoperte dal catalizzatore.

Le condizioni con cui sono stati condotti entrambi i processi sono state dettate dai risultati ottenuti attraverso precedenti studi di ottimizzazione. In particolare per quanto riguarda l'elettrofilatura, è stata preparata una soluzione caratterizzata da una concentrazione ponderale pari al 5% di PAN in DMF; questa è stata poi elettrofilata per circa un'ora a 2 ml/h, applicando una differenza di potenziale pari a 15 kV, su di un collettore a rete disposto ad una distanza di 25 cm dalla dall'elettrodo positivo. Per la produzione e deposizione delle nanoparticelle è stata preparata una soluzione di TiO₂ al 5% in peso su volume di etanolo, questa è stata successivamente sottoposta a sonicazione e stabilizzata attraverso l'aggiunta di un disperdente limitando così la formazione di *cluster*. In questo caso la differenza di potenziale utilizzata è sempre di 15 kV, mentre portata, distanza fra ago e collettore (costituito dalla rete ricoperta da un substrato in PAN) e tempo di deposizione sono stati modificati rispettivamente a 8 ml/h, 12 cm e 7.5 minuti. Con questi valori è stato possibile ottenere membrane nanostrutturate costituite da una matrice di nanofibre su cui le nanoparticelle di catalizzatore risultano distribuite omogeneamente.

La fase successiva di caratterizzazione è stata utile per confermare le proprietà delle membrane stesse in termini di morfologia e contenuto di catalizzatore. È stata fatta un'analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM) assicurandosi di aver depositato il catalizzatore lungo le nanofibre di PAN senza che si formassero agglomerati o che il substrato venisse completamente ricoperto di biossido di titanio. Successivamente è stata eseguita una microscopia Raman che ha consentito di verificare l'omogeneità della deposizione di catalizzatore. Infine alcune membrane sono state testate mediante analisi termogravimetrica,

in modo da quantificare il catalizzatore che si è riusciti a depositare e poter poi fare un confronto fra le diverse portate utilizzando le moli reagite per grammo di catalizzatore. Questa misura permette anche di fare un confronto con studi precedenti e futuri, in modo da capire verso che direzione procedere per lo sviluppo di questo tipo di membrane.

A seguito della realizzazione e della caratterizzazione delle membrane, ne è stata valutata l'efficienza fotocatalitica. Per farlo sono stati condotti alcuni test in continuo, variando la portata e quindi il tempo di permanenza, mediante l'impiego di un reattore appositamente progettato per reazioni di fotocatalisi con membrane: l'inserimento della lampada UV, infatti, avviene direttamente all'interno del reattore in modo da minimizzare la distanza fra la sorgente della radiazione e le membrane fotocatalitiche. Complessivamente sono stati testati tre set di membrane, ognuno costituito da cinque membrane, lavorando a portate differenti.

Dai risultati ottenuti si evince che con questo tipo di sistema la portata alla quale si riesce ad avere una conversione maggiore di formaldeide è quella a $97 \text{ cm}^3/\text{min}$, a cui corrisponde un tempo di permanenza di circa 80 minuti. In questo caso infatti è stato ottenuto un abbattimento massimo del 46.83%, invece con una portata pari a $23 \text{ cm}^3/\text{min}$ è stato possibile raggiungere una conversione massima del 38.26%.

La formaldeide utilizzata per le analisi è in soluzione acquosa al 37% in peso, stabilizzata con circa il 10% di metano; questa condizione ha portato alla contemporanea presenza di entrambi gli inquinanti nella corrente gassosa in ingresso al reattore. È stato valutato perciò anche l'abbattimento del metanolo che andando da portata inferiore a portata superiore, è risultato essere pari al: 12.51% e 5.20%.

Complessivamente quindi la conversione della formaldeide risulta superiore a quella del metanolo, questo mostra una miglior affinità della formaldeide col catalizzatore e il motivo può essere ricercato nel diverso livello di ossidazione.

Passando dalla portata inferiore a quella massima di esercizio la conversione tende ad aumentare; tuttavia è da considerare il fatto che la concentrazione in ingresso al reattore diminuisce all'aumentare del flusso, per cui osservando l'andamento delle moli reagite per grammo di catalizzatore si vede come in realtà il minor tempo di permanenza nel reattore (all'aumentare della portata) comporta un minor adsorbimento di inquinante sul catalizzatore e quindi un minor numero di moli reagite.

La complessità del sistema e la simultanea presenza di due composti inquinanti, in competizione per l'adsorbimento sui siti del catalizzatori, fa sì che il risultato complessivo di questo studio si consideri molto positivo poiché pone le basi per studi più approfonditi in grado di verificare più nel dettaglio i fenomeni che intervengono.

Riferimenti bibliografici

- Anpo, M., Takeuchi, M. (2003). The Design and Development of Highly Reactive Titanium Oxide Photocatalysts Operating Under Visible Light Irradiation. *Journal of Catalysis*, **216**, 505–516.
- Ao, C. H., Lee, S.C., Yu, J. Z., Xu, J. H. (2004). Photodegradation of formaldehyde by photocatalyst TiO₂: effects on the presences of NO, SO₂ and VOCs. *Applied Catalysis B: Environmental*, **54**, 41-50.
- Baumgarten, P. K. (1971). Electrostatic Spinning of Acrylic Microfibers. *Journal of Colloid Interface Science*, **36**, 71-79.
- Bosco A. (2009). Preparazione di Membrane Nanostrutturate per la Degradazione dei VOC. *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica per lo Sviluppo Sostenibile*. DPCI, Università di Padova.
- Boulamanti, A.K., Philippopoulos, C.J., (2008). Photocatalytic Degradation of Methyl Tert-butyl Ether in the Gas-phase: a Kinetic Study. *Journal of Hazardous Materials*, **160**, 83-87
- Buer, A., Ugbolue, S. C., Warner, S. B. (2001). Electrospinning and Properties of Some Nanofibers. *Textile Research Journal*, **71**, 323-328.
- Carp, O., Huisman, C.L., Reller, A (2004). Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, **32**, 33-177.
- Cheng, M., Brown, S. K. (2003). VOCs Identified in Australian Indoor Air and Product Emission Environments. *Proceedings of National Clean Air Conference*, 23-27.
- Deitzel, J. M., Kleinmeyer, J. D., Harris, D., Beck Tan, N. C. (2001a). The Effect of Processing Variables on the Morphology of Electrospun Nanofibers and Textiles. *Polymer*, **42**, 261-272.
- Doshi, J., Reneker, D. H. (1995). Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers. *Journal of Electrostatics*, **35**, 151-160.
- Feng, J. J. (2002). The Stretching of an Electrified Non-Newtonian Jet: A Model for Electrospinning. *Physics of Fluids*, **14**, 3912-3926.
- Gupta, P., Wilkes, G. L. (2004). Some Investigations on the Fiber Formation by Utilizing a Side – by – Side Bicomponent Electrospinning Approach. *Polymer*, **44**, 6353-6359.
- Formhals, A. (1934). Process and Apparatus for Preparing Artificial Threads. *United States Patent 1975504*.
- Litter, M.I. (1999). Review. Heterogeneous Photocatalysis. Transition Metal Ions in Photocatalytic Systems. *Applied Catalysis B: Environmental*, **23**, 89-114.

- Hashimoto, K., Irie, H., Fujishima, A. (2005). TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese Journal of Applied Physics*, **44** (12), 8269-8285.
- Hayati, I., Bailey, A., Tadros, Th. F. (1987). Investigations into the Mechanism of Electrohydrodynamic Spraying of Liquids: I. Effect of the Electric Field and the Environment on Pendant Drops and Factors Affecting the Formation of Stable Jets and Atomization. *Journal of Colloid and Interface Science*, **117**, 205-221.
- Hayati, I., Bailey, A., Tadros, Th. F. (1987). Investigations into the Mechanism of Electrohydrodynamic Spraying of Liquids: II. Mechanism of Stable Jet Formation and Electrical Forces Acting on a Liquid Cone. *Journal of Colloid and Interface Science*, **117**, 222-230.
- Hohman, M. M., Shin, M., Rutledge, G. and Brenner, M.P. (2001a). Electrospinning and Electrically Forced Jets. I. Stability Theory. *Physics of Fluids*, **13(8)**, 2201-2220.
- Hohman, M. M., Shin, M., Rutledge, G. and Brenner, M.P. (2001b). Electrospinning and Electrically Forced Jets. II. Applications. *Physics of Fluids*, **13(8)**, 2221-2236.
- Jaeger, R., Bergshoeff, M. M., Martin I battle, C., Schoenherr, H., Vansco, G. J. (1998). Electrospinning of Ultra Thin Polymer Fibers. *Macromolecular Symposia*, **127**, 141-150.
- Kalayci, V. E., Patra, P. K., Ugbolue, S., Kim, Y. K., Warner, S. B. (2005). Charge Consequence in Electrospun Polymer Nanofibers. *Polymer*, **46**, 7191-7200.
- Kessick, R., Tepper, G. (2004). Microscale Polymeric Helical Structures Produced by Electrospinning. *Applied Physics Letters*, **23**, 4807-4809.
- Koombhongse, S., Liu, W., Reneker, D. H. (2001). Flat Polymer Ribbons and Other Shapes by Electrospinning. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **39**, 2598-2606.
- Li, D., McCann, J. T., Xia, Y (2005). Use of Electrospinning to Directly Fabricate Hollow Nanofibers with Functionalized Inner and Outer Surfaces. *Small*, **1**, 83-86.
- Marugàn, J., Hufschmidt, D., Lòpez-Munoz, Selzer, V., Bahnemann (2006). Photonic Efficiency for Methanol Photooxidation and Hydroxyl Radical Generation on Silica – Supported TiO₂ Photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, **62**, 201-207.
- Pinto M. (2010). Studio dell'Attività Fotocatalitica di Membrane Ottenute Mediante Tecnologie Elettroidrodinamiche (EHD). *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica per lo Sviluppo Sostenibile*. DPCI, Università di Padova.
- Preis, S., Falconer, J.L., Del Prado Asensio, R., Capdet Santiago, N., Kachina, A., Kallas, J., (2006). Photocatalytic Oxidation of Gas-phase Methyl Tert-butyl Ether and Tert-butyl Alcohol. *Applied Catalysis B: Environmental*, **64**, 79-87.
- Ramakrishna, S., Fujihara, K., Teo, W., Lim, T., Ma, Z. (2005). *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, p. 382.

- Rayleigh, Lord (1882). On the Equilibrium of Liquid Conducting Masses Charged with Electricity. *Philosophical Magazine*, **14**, 184-188.
- Reneker, D. H., Fong, H. (2001). *Structure Formation in Polymeric Fibers*. Eds: D. R. Salem, M. V. Sussman, Carl Hanser, München, Germany, pp. 225-246.
- Reneker, D. H., Yarin, A. L., Fong, H., Koombhongse, S. (2000). Bending Instability of Electrically Charged Liquid Jets of Polymer Solutions in Electrospinning. *Journal of Applied Physics*, **87**, 4531-4547.
- Scomparin S. (2007). Analisi di Significatività dei Parametri di Processo Mediante Responce Surface Methodology nella Produzione di Nanofibre Polimeriche. *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica per lo Sviluppo Sostenibile*, DPCI, Università di Padova.
- Shale-Demessie, E., Almquist, C.B., Sehker, S.C. (2008). The Role of Catalyst Properties of Methanol Oxidation over V₂O₅-TiO₂ Using Ozone. *Water Air Soil Pollution: Focus*, **8**, 297-309.
- Shin, Y. M., Hohman, M. M., Brenner, M. P., Rutledge, G.C. (2001). Experimental Characterization of Electrospinning: The Electrically Forced Jet and Instabilities. *Polymer*, **42(25)**, 9955-9967.
- Spivak, A. F., Dzenis, Y. A. (1998). Asymptotic Decay of Radius of a Weakly Conductive Viscous Jet in an External Electric Field. *Applied Physics Letters*, **73**, 3067-3069.
- Spivak, A. F., Dzenis, Y. A., Reneker, D.H. (2000). A Model for Steady State Jet in the Electrospinning Process. *Mechanics Research Communications*, **27**, 37-42.
- Sun, Z., Zussman, E., Yarin, A. L., Wendorff, J. H., Greiner, A. (2003). Compound Core – Shell Polymer Nanofibers by Co – Electrospinning. *Advanced Materials*, **15**, 1929-1932.
- Taylor, G. (1964). Disintegration of Water Drops in an Electric Field. *Proceedings of the Royal Society*, **280**, 383-397.
- Vinu, R., Giridhar, M. (2010). Environmental remediation by photocatalysis. *Journal of the Indian Institute of Science*. **90:2**, 189-230.
- Wang, S., Ang, H. M., Tade, M. O. (2007). Volatile Organic Compounds in Indoor Environment and Photocatalytic Oxidation: State of the Art. *Environmental International*, **33**, 694-705.
- 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.
- Yarin, A. L., Koombhongse, S., Reneker, D. H. (2001a). Bending Instability in Electrospinning of Nanofibers. *Journal of Applied Physics*, **89**, 3018-3026.
- Yarin, A. L., Koombhongse, S., Reneker, D. H. (2001b). Taylor Cone and Jetting From Liquid Droplets in Electrospinning of Nanofibers. *Journal of Applied Physics*, **90**, 4836-4847.

Yu, H., Zhang, K., Rossi, C. (2007). Theoretical study on photocatalytic oxidation of VOCs using nano-TiO₂ photocatalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **188**, 65-73.

Zeleny J. (1914). The Electrical Discharge from Liquid Points, and a Hydrostatic Method of Measuring the Electric Intensity at Their Surfaces. *Physical Review*, **3**, 69-91

Siti web

<http://www.gelest.com>

(ultimo accesso: 28/01/2013)