

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DELL'INSUBRIA
FACOLTÀ DI SCIENZE MATEMATICHE, FISICHE E NATURALI
– COMO –

DOTTORATO DI RICERCA IN SCIENZE CHIMICHE
CURRICULUM: NANOTECNOLOGIE E MATERIALI
XXIII CICLO (A.A. 2007/2010)

TESI DI DOTTORATO
DI
GIUSEPPE CERNUTO
MATRICOLA: 708050

**MATERIALI FOTOATTIVI NANOSTRUTTURATI:
SINTESI, CARATTERIZZAZIONI E APPLICAZIONI**

TUTOR: PROF. GAETANO ZECCHI

ANNO ACCADEMICO 2009/2010

*“VOLLII,
E VOLLII SEMPRE,
E FORTISSIMAMENTE VOLLII”
V. ALFIERI*

*AI MIEI GENITORI,
MARIA E ROSARIO*

*“LA DOVE LA NATURA FINISCE DI PRODURRE LE SUE SPECIE,
L’UOMO COMINCIA,
UTILIZZANDO GLI OGGETTI DELLA NATURA E IN ARMONIA CON LA NATURA STESSA,
A CREARE UN’INFINITÀ DI SPECIE”*

LEONARDO DA VINCI

INDICE

MOTIVAZIONI	9
ABSTRACT	10
RIASSUNTO	11
1 INTRODUZIONE	19
2 NANOMATERIALI	28
3 BLOSSIDO DI TITANIO	33
4 FOTOCATALISI ETEROGENEA	40
5 METODO SOL-GEL	50
5.1 Introduzione	51
5.2 Stadi del processo sol-gel	52
5.3 Preparazione della soluzione	52
5.4 Gelificazione e fenomenologia chimica	53
5.4.1 Idrolisi	54
5.4.1.1 Catalisi acida	55
5.4.1.2 Catalisi basica	56
5.4.2 Rapporto molare di idrolisi ($r = [H_2O]/[Si]$)	56
5.4.3 Condensazione	57

5.4.3.1	Condensazione acida	58
5.4.3.2	Condensazione basica	59
5.4.4	Effetti del solvente	61
5.5	Invecchiamento	62
5.6	Essiccazione	63
5.7	Densificazione	68
6	PARTE SPERIMENTALE A	69
6.1	[A.1] – Matrice Ibrida Silice/Titania	71
6.1.1	Materiali e metodi	71
6.1.2	Matrice SiO ₂ /TiO ₂ da via sintetica A	72
6.1.3	Matrice SiO ₂ /TiO ₂ da via sintetica B	73
6.1.4	Caratterizzazione strutturale degli xerogel	73
6.1.4.1	Analisi XRPD (X-ray Powder Diffraction)	73
6.1.4.2	Adsorbimento fisico di azoto	77
6.1.4.3	Discussione	91
6.1.5	Caratterizzazione funzionale degli xerogel	92
6.1.5.1	Degradazione fotocatalizzata del blu di metilene	94
6.1.5.2	Fotossidazione dello ioduro con formazione di iodio	101
6.1.5.3	Discussione	107
6.2	[A.2] – Titania Nanostrutturata	109
6.2.1	Ambiente Acido	110
6.2.1.1	Materiali e Metodi	110
6.2.1.2	Caratterizzazione strutturale: indagine diffrattometrica	112
6.2.1.3	Caratterizzazione mediante adsorbimento fisico di azoto	117
6.2.1.4	Caratterizzazione funzionale: test di fotoattività	120
6.2.2	Ambiente Basico	121
6.2.2.1	Materiali e Metodi	121

6.2.2.2	Caratterizzazione: indagine diffrattometrica	122
6.2.3	Discussione	125
6.3	[A.3] – Titania da sintesi idrotermale	127
6.3.1	Materiali e metodi	128
6.3.2	Caratterizzazione: indagine diffrattometrica	128
6.3.3	Discussione	136
6.4	[A.4] – Caratterizzazione della titania mediante funzione di Debye	138
6.4.1	Introduzione	139
6.4.2	Preparazione dei campioni e metodi di caratterizzazione	140
6.4.3	Analisi con la funzione Debye	141
6.4.4	Analisi della dipendenza delle proprietà dalla dimensione e forma dei cristalliti	150
6.4.5	Analisi dell'adsorbimento fisico di azoto	153
7	PARTE SPERIMENTALE B	155
7.1	Le nanotecnologie nel tessile	156
7.1.1	Preparazione e modifica dei coating da nanosol'	157
7.2	Materiali e metodi	160
7.2.1	Tessuti	160
7.2.2	Nanosol impiegate per la modificazione superficiale	160
7.2.3	Modalità del processo di coating	161
7.2.4	Test di fotoattività in sistemi gas-solido	162
7.3	Caratterizzazione morfologica (AFM)	165
7.4	Caratterizzazione funzionale: test di fotoattività	170
7.4.1.1	Retta di calibrazione	170
7.4.1.2	Test di valutazione della tenuta del sistema	171
7.4.1.3	PES1 Prove di attività fotocatalitica	172

7.4.1.4	PES1 modificato con nanosol ottenute da meccanismo B	173
7.4.1.5	PES1 modificato con nanosol ottenute da meccanismo A	175
7.4.1.6	PES1 modificato: prove di efficienza degradativa nel tempo	176
7.4.1.7	PES1 modificato con nanosol di silice e di titania: test di fotoattività	178
7.4.1.8	PES2 Prove di attività fotocatalitica	179
7.4.1.9	PES2 modificato con nanosol composita da meccanismo A e B	180
7.4.1.10	PES2 modificato con nanosol di TTIP	181
7.4.1.11	PES2 modificato: prove di efficienza degradativa nel tempo	182
7.4.1.12	Ripristino della capacità fotodegradativa	183
7.5	Discussione	185
8	CONCLUSIONI	187
9	APPENDICE 1	188
9.1	Diffrazione a Raggi X	189
9.2	Adsorbimento fisico di azoto	195
9.2.1	Preparazione e trattamento dei campioni	200
9.3	Microscopia a forza atomica (AFM)	202
10	APPENDICE 2	207
10.1	Il poliestere (PES)''	208
10.1.1	Processo di sintesi discontinuo	208
10.1.2	Processo di sintesi continuo	209
10.1.3	Proprietà e morfologia	210
10.1.4	Comportamento chimico	211
10.1.5	Decorticazione (o debacatura)	212
11	APPENDICE 3	213
11.1	Articoli:	213

11.2	Poster:	214
12	INDICE DELLE FIGURE	238
13	RINGRAZIAMENTI	247
14	BIBLIOGRAFIA	248

MOTIVAZIONI

Il biossido di titanio si presta a rispondere ad alcune rilevanti esigenze della nostra società, in particolare in campo ambientale, come fotocatalizzatore, e in campo energetico, per la realizzazione di dispositivi per un uso razionale dell'energia solare. Grazie alle nanotecnologie, tale materiale ha ritrovato un rinnovato interesse da parte della comunità scientifica per le proprietà innovative che si manifestano a seguito del suo nanodimensionamento.

I materiali a base di biossido di titanio prodotti in questo lavoro di tesi sono stati ottenuti mediante metodo sol-gel, che costituisce oggi una delle tecniche più studiate per la sintesi di materiali nanostrutturati. L'interesse verso questo metodo è stimolato dalla sua estrema versatilità e dai vantaggi legati alla facilità di controllo dei parametri di processo. Nello specifico, sono stati sintetizzati sia campioni contenenti solo biossido di titanio, sia matrici inorganiche ibride silice/titania.

Le motivazioni che hanno portato alla sperimentazione qui presentata vanno ricercate nella comprensione dell'influenza dei parametri sperimentali (*composizione, temperatura, tempo*) che governano il processo di sintesi sulla natura e sulle caratteristiche strutturali (*cristallinità e microstruttura*) dei materiali isolati; si è cercato altresì di correlare l'effetto che hanno gli aspetti sperimentali e strutturali sulle proprietà funzionali (*attività fotocatalitica*) dei materiali sintetizzati.

Un altro aspetto importante di questo lavoro riguarda l'indagine dell'applicazione dei materiali prodotti per la modificazione superficiale di substrati tessili (*poliestere*) al fine di ottenere sistemi "*smart textiles*" capaci di abbattere efficacemente inquinanti ambientali. In questo ambito sono stati indagati gli effetti della variazione dei parametri di processo sulla *performance* esibita dal materiale tessile funzionalizzato.

A B S T R A C T

Titanium dioxide is suitable to answer some important needs of our society, particularly in the environmental field, as a photo catalyst, and in the energy field, for realization of devices for a rational use of solar energy. Thanks to nanotechnology, this material has found a renewed interest by the scientific community for innovative properties that occur as a result of its nanoscale.

The materials based on titanium dioxide produced in this work were obtained by sol-gel method, which is now one of the most studied techniques for the synthesis of nanostructured materials. The interest stimulated by this method is its extreme versatility and advantages of ease of control of process parameters. Specifically, samples were synthesized containing either only titanium dioxide, or inorganic hybrid silica / titania.

The reasons that led to the trial presented here lie in understanding the influence of experimental parameters (composition, temperature, time) that govern the synthesis process on nature and structural characteristics of the material isolated. Morphology, crystallinity and micro-structure, have been investigated by X-ray Powder Diffraction (XRPD), Nitrogen Physisorption, Atomic Force Microscope (AFM) and Debye Function Analysis (DFA). We also correlated the effect of experimental and structural aspects on the functional properties (photocatalytic activity) of the synthesized materials.

Another important aspect of this work concerns the investigation of the application of the materials produced for the surface modification of textile substrates (polyester) in order to obtain "smart textiles" that can effectively reduce environmental pollutants. In this area we investigated the effects of variation of process parameters on the performance exhibited by functionalized textiles.

RIASSUNTO

La comunità scientifica internazionale, in questi ultimi anni, ha focalizzato parte della propria attenzione verso la sintesi e la caratterizzazione di materiali a struttura nanometrica; ne è testimone il crescente numero di pubblicazioni, attinenti a questa tematica, che ogni anno compaiono nelle pagine delle più importanti riviste scientifiche.

Da questi lavori è emerso che la nanotecnologia e la nanoscienza rappresentano oggi non solo l'ultima frontiera della conoscenza umana, ma anche una grande sfida intellettuale e scientifica per incrementare la competenza e l'abilità umana nel manipolare la materia. Inoltre, costituiranno uno dei principali motori di sviluppo economico e sociale a livello mondiale.

In questo contesto sono giustificabili gli enormi sforzi, umani ed economici, che hanno avuto origine in tutto il mondo, e i cui risultati hanno portato a una profonda rivoluzione di svariati settori scientifici: dalla chimica alla fisica, dalla scienza dei materiali alla medicina, solo per citarne alcuni.

L'interesse, scientifico ed industriale, verso questi nuovi materiali è giustificabile dal fatto che la manipolazione della materia su scala nanometrica porta ad ottenere materiali con proprietà e comportamento non riscontrabili nello stesso materiale allo stato massivo.

Le motivazioni per il lavoro di tesi qui presentato vanno ricercate proprio nell'importanza che i nanomateriali avranno nello sviluppo tecnologico della nostra società.

Individuati i sistemi di interesse, nello specifico il biossido di titanio (detto anche titania) e una matrice nanocomposita silice/titania, si è cercato di porre in relazione l'influenza dei parametri sperimentali, quali *composizione, temperatura e tempo*, sulla natura dei polimorfi di titania isolati e sulle loro caratteristiche strutturali e microstrutturali, come *cristallinità, area superficiale specifica e porosità*; si è cercato altresì di correlare l'effetto che hanno gli aspetti sperimentali e strutturali sulle proprietà funzionali, come *l'attività fotocatalitica*, dei materiali sintetizzati.

Un ulteriore obiettivo della sperimentazione è stato la modificazione superficiale, mediante applicazione di sospensioni colloidali contenenti biossido di titanio, di substrati tessili per la realizzazione di sistemi "*smart textiles*" capaci di abbattere efficacemente inquinanti ambientali.

Entrambe le tipologie di materiali sono state ottenute mediante metodo sol-gel, che costituisce oggi una delle tecniche più studiate per la sintesi di materiali aventi dimensione nanometrica. L'interesse verso questo metodo è stimolato dalla sua estrema versatilità e dai vantaggi legati alla facilità di controllo dei parametri di processo.

La sperimentazione è stata suddivisa in due sezioni, indicate con A e B.

Nella sezione sperimentale A, suddivisa a sua volta in altre quattro parti, vengono presentati i materiali ibridi silice/titania, le nanoparticelle di titania nonché le caratterizzazioni strutturali, micro-strutturali e funzionali che sono state compiute su questi sistemi.

Per la sintesi della matrice nanocomposita silice/titania, parte A.1, sono state considerate due vie di sintesi, indicate rispettivamente con A e B. Per ognuna di queste vie di sintesi sono stati prodotti xerogel caratterizzati da tre rapporti molari dei precursori (TEOS/TTIP = 80:20, 65:35, 50:50); per ognuno dei rapporti molari sono state sperimentate tre temperature di invecchiamento (80, 45, e 25 °C).

La differenza tra i due metodi di sintesi A e B risiede nelle reazioni di idrolisi e condensazione dei precursori. In un caso, strategia A, i due precursori, tetraetilortosilicato per la silice e titanio tetraisopropossido per la titania, subiscono le sopraccitate reazioni separatamente in due reattori. Nella strategia di sintesi B, invece, i due precursori idrolizzano e condensano, o meglio co-condensano, nello stesso reattore.

La sperimentazione ha previsto indagine strutturale, mediante diffrazione a raggi X e mediante adsorbimento fisico di azoto, e indagine

funzionale attraverso specifici test di fotoattività in sistemi solido-liquido considerando due molecole sonda, una organica (colorante blu di metilene) e una inorganica (ioduro di potassio), entrambe in soluzione acquosa.

Dai dati di diffrazione a raggi X sono state ottenute non solo informazioni relative ai polimorfi presenti nel campione ma, attraverso opportuno metodo di calcolo, sono state ricavate le dimensioni medie dei domini di diffrazione presenti nel materiale. Le prove di fisisorbimento di azoto hanno permesso la determinazione dell'area superficiale specifica, nonché la valutazione della distribuzione del diametro dei pori presenti nella matrice inorganica.

La sperimentazione A.1 mette in evidenza come la metodologia usata per la sintesi dei materiali ibridi nanocompositi, nonché la temperatura di invecchiamento, giocano un ruolo decisivo sulle caratteristiche del materiale finale. Tutti i campioni nanocompositi ottenuti da sintesi A hanno aspetti strutturali e micro-strutturali simili, non vi è una apparente dipendenza di queste caratteristiche dalla variazione dei parametri di processo. Al contrario, nei materiali ottenuti da sintesi B si riscontra una relazione tra le caratteristiche micro-strutturali (diametro medio dei cristalliti) e i parametri di processo considerati; per le caratteristiche micro-strutturali si ha dipendenza solo nel caso di materiali ottenuti da precursori presenti in quantità equimolare nelle sospensioni colloidali.

Le caratteristiche funzionali, indagate con opportuni test in sistemi solido-liquido, evidenziano che i materiali ottenuti attraverso la via di sintesi B, nelle diverse condizioni sperimentali, hanno una funzionalità maggiore rispetto ai materiali ottenuti da sintesi A.

La performance funzionale esibita dai materiali sintetizzati è stata confrontata con la capacità fotocatalitica del materiale di riferimento P25 (Degussa). Da questa indagine emerge che, mentre la velocità di fotodegradazione del colorante blu di metilene è sicuramente maggiore nel caso del P25, la fotossidazione dello ioduro è più rapida utilizzando i materiali preparati con le procedure descritte.

In A.2, la parte sperimentale continua con la presentazione dei campioni di titania, prodotti con metodo sol-gel in diversi ambienti: acido per acido solforico, nitrico, acetico e cloridrico, basico per idrossido di sodio e idrossido di ammonio.

Anche per l'ottenimento di questi materiali, l'indagine ha considerato la variazione di diversi parametri (come la concentrazione degli acidi o delle basi, la temperatura e il tempo di invecchiamento) e l'influenza che questi hanno avuto sulla cristallinità del materiale finale. Avendo la sperimentazione un carattere prevalentemente qualitativo, questi materiali sono stati caratterizzati mediante diffrazione a raggi X.

L'indagine condotta ha messo in evidenza come sia la natura dell'acido o della base che le loro concentrazioni hanno una forte influenza sulle caratteristiche strutturali del materiale finale.

In ambiente acido per acido solforico, più che la temperatura e il tempo di invecchiamento, è la sua concentrazione ad avere una forte ripercussione sulla cristallinità finale del materiale. Infatti, solo i campioni ottenuti da sospensioni con concentrazioni dell'acido 1 M - 0.01 M e temperatura di invecchiamento di 80 °C hanno mostrato picchi di diffrazione ben definiti.

I campioni ottenuti con acido nitrico, invece, non risentono dell'effetto della concentrazione dell'acido nella sospensione genitrice. Infatti, i campioni si mostrano cristallini per tutte e tre le concentrazioni considerate. Per questa tipologia di campioni, anche alla temperatura intermedia tra quelle considerate, si è rilevata la formazione di fase cristallina solo per concentrazioni 1 M – 2 M dell'acido.

La titania ottenuta in ambiente acido per acido cloridrico mostra dipendenza strutturale, micro-strutturale e funzionale dai parametri di processo considerati. Il diametro medio dei domini di diffrazione, l'area superficiale specifica e la capacità fotocatalitica diminuiscono al diminuire della temperatura di invecchiamento.

Per i campioni sintetizzati in presenza di acido acetico è stata considerata una sola concentrazione dell'acido (3 M) e diversi rapporti molari di idrolisi ($R = [H_2O]/[Ti]$). Le sospensioni sono state invecchiate a 80 °C per tempi crescenti (24, 48 e 120 h).

I dati raccolti mettono in evidenza che le condizioni operative portano a ottenere campioni cristallini con la presenza del solo polimorfo anatasio. Tutti i materiali descritti prima, invece, sono costituiti da miscele dei due polimorfi anatasio e brookite. L'intensità del picco di diffrazione a $2\theta = 38,0^\circ$, inoltre, suggerisce che i domini di diffrazione hanno una forma allungata (*nanorods*).

Dall'analisi condotta sui campioni ottenuti in ambiente basico è emerso come, per alte concentrazioni di soda e di ammoniaca, non si ottiene materiale cristallino. Considerando invece sospensioni colloidali con concentrazioni di idrossido di sodio basse, si ha comparsa di materiale cristallino (in particolare miscele dei due polimorfi anatasio e brookite) solo per campioni invecchiati a 80 °C.

Una prima analisi suggerisce che i diversi rapporti molari di idrolisi considerati non promuovono differenze significative nei materiali prodotti, così come sembra marginale l'effetto del tempo di invecchiamento.

La dissertazione prosegue con la parte A.3, in cui sono descritti i campioni di titania ottenuti mediante tecnica idrotermale.

Non considerando il tipo di catalizzatore e la sua concentrazione, una sospensione colloidale è costituita essenzialmente da particelle, nanodimensionate, disperse in una matrice costituita da acqua e dal co-solvente necessario per la corretta solubilizzazione dei precursori, generalmente alcol, che possiamo pertanto considerare come l'ambiente di crescita del materiale cristallino.

In questa parte, si è voluto indagare proprio l'effetto dell'ambiente sulla cristallinità.

Al fine della sperimentazione sono stati considerati diversi ambienti: alcol, acqua, soluzioni acquose di acidi e di basi, nonché ambienti contenenti altri elettroliti. I campioni sono stati invecchiati a 80 °C per tempi crescenti (24, 48 e 120 h).

Il materiale *start-up* è costituito da titania amorfa sintetizzata da tecnica sol-gel.

La cristallinità dei materiali ottenuti è stata determinata mediante diffrazione a raggi X. Dopo acquisizione, i dati sono stati trattati per la determinazione della dimensione media dei domini di diffrazione mediante approccio di tipo Rietveld: si è eseguito un *fitting* dell'intero profilo di diffrazione a partire dai modelli strutturali noti in letteratura, avvalendosi del Fundamental Parameters Approach (FPA), implementato nel software TOPAS[®].

Un primo risultato emerso da questo studio è che il campione ottenuto in ambiente alcolico, per etanolo, dopo 120 h di invecchiamento si presenta ancora amorfo, mentre il campione invecchiato in acqua bidistillata si presenta cristallino. La determinazione della dimensione

media di questi cristalliti mette in evidenza che i tempi di invecchiamento crescenti non si manifestano in domini di dimensioni significativamente differenti.

Considerando i campioni cresciuti in ambiente basico per idrossido di sodio, solo per basse concentrazioni di soda si ottiene materiale cristallino.

I campioni ottenuti considerando una soluzione di acido acetico come matrice di crescita si presentano cristallini e principalmente costituiti da anatasio. Anche in questo caso il tempo di invecchiamento non porta a materiali significativamente differenti. La dimensione dei domini di diffrazione presenti in questa famiglia di campioni è significativamente inferiore rispetto ai campioni descritti prima.

I risultati ottenuti dall'analisi dei campioni cresciuti in soluzione di acido cloridrico mostrano una particolarità non riscontrata in tutte le altre serie di campioni qui presentati. Infatti dai diffrattogrammi appare chiaro che i campioni risultano costituiti da una miscela dei tre polimorfi del biossido di titanio (anatasio, brookite e rutilo). La percentuale dei polimorfi presenti è influenzata, anche se minimamente, dal tempo di invecchiamento. Infatti, i campioni si arricchiscono di brookite, che per questi materiali rappresenta il polimorfo presente in maggiore quantità, più del 70 %p.

Ulteriori ambienti di crescita hanno visto la presenza di sali, in particolare cloruro di sodio e acetato di sodio.

Per il sistema che ha visto il cloruro di sodio i diversi parametri sperimentali non hanno portato a significative differenze nei materiali finali. Tutti, infatti, si presentano costituiti da anatasio e brookite. Più evidente è invece l'effetto della concentrazione dell'acetato di sodio sulla cristallinità della titania. Infatti, solo i campioni cresciuti in soluzioni a bassa concentrazione sono cristallini. Inoltre l'effetto della concentrazione si manifesta anche nella quantità delle due fasi presenti nel materiale: al diminuire della concentrazione aumenta la percentuale di anatasio nel materiale.

I campioni descritti nella parte sperimentale A.2 e A.3 necessitano ulteriori caratterizzazioni per poter mettere in evidenza aspetti strutturali e funzionali differenti.

Conclude questa parte sperimentale il capitolo A.4, in cui viene proposto un metodo innovativo per la modellizzazione di dati di

diffrazione, basato sulla funzione di Debye e capace di determinare non solo la dimensione media dei domini di diffrazione ma anche la loro distribuzione relativa.

Questo nuovo approccio è stato impiegato per la caratterizzazione di biossido di titanio nanocristallino con dimensioni medie dei cristalliti inferiori ai 10 nm. L'analisi mediante funzione di Debye (DFA), inclusa nella famiglia di tecniche conosciute come di *Total Scattering*, è stata, inoltre, usata per correlare l'attività fotocatalitica della titania sia con la dimensione media che con la forma dei cristalliti.

L'analisi DFA condotta porta ad alcune osservazioni rilevanti: *i*) è stato confermato che le dimensioni e la forma (nonché le loro distribuzioni) influenzano l'attività fotochimica del TiO₂ nanocristallino; *ii*) opportunamente adattati, i metodi di *Total Scattering* permettono una stima quantitativa rigorosa di una serie di caratteristiche strutturali e microstrutturali del campione, che facilitano la comprensione della relazione tra struttura e proprietà dei materiali nanodimensionati.

Nella sezione sperimentale B, vengono presentati degli esempi di applicazione di materiali nanostrutturati a substrati tessili per l'ottenimento di un sistema "*smart textile*" capace di abbattere efficacemente inquinanti ambientali. Il settore tessile è stato uno dei primi a percepire le potenzialità offerte dalle nanotecnologie e diverse sono le tecniche sviluppate in questo senso per apportare la modificazione sia sul tessuto finito che sul filato.

In questo lavoro è stata presa in considerazione la modificazione superficiale di tessuti mediante finissaggio sol-gel, applicata mediante foulardaggio. Le sospensioni colloidali considerate in questo lavoro sono sia nanosol silice/titania che nanosol di titania. I substrati tessili impiegati in questo lavoro sono di poliestere con diverse caratteristiche tecniche. In un caso si ha un tessuto standard per prove di solidità e nell'altro caso un tessuto commerciale.

I sistemi modificati sono stati sottoposti a indagine morfologica mediante microscopia a forza atomica, mentre la funzionalità è stata indagata mediante specifico test, in sistema gas-solido, di fotodegradazione di un inquinante organico usato come riferimento.

Da questo studio è emerso come sia le caratteristiche tecniche del substrato che la tipologia di nanosol impiegata per la modificazione giocano un ruolo decisivo sulla *performance* finale del sistema. Infatti,

tessuti dotati di un maggiore *pick-up* abbinati ad una opportuna nanosol
portano ad avere sistemi con buona capacità di abbattimento.

1 INTRODUZIONE

L'infinitamente piccolo apre scenari infinitamente grandi.

Il progresso della civilizzazione della società umana è stato inevitabilmente legato all'avanzamento tecnologico e scientifico che ha segnato la storia della nostra specie. La nanotecnologia^a e la nanoscienza rappresentano oggi non solo l'ultima frontiera della conoscenza umana, ma anche una grande sfida intellettuale e scientifica per incrementare la competenza e l'abilità umana nel manipolare la materia. Inoltre, costituiranno uno dei principali motori di sviluppo economico e sociale a livello mondiale. In questo contesto sono giustificabili gli enormi sforzi, umani ed economici, che porteranno una profonda rivoluzione di svariati settori scientifici: dalla chimica alla fisica, dalla scienza dei materiali alla medicina solo per citarne alcuni.

Realizzare un materiale con questa nuova tecnologia significa non solo miniaturizzarlo, ma anche, e soprattutto, poter modulare le sue proprietà e le sue funzioni agendo direttamente sulla struttura atomica, molecolare o nanometrica.

L'aspetto senza dubbio interessante dal punto di vista tecnologico consiste nel fatto che piccole quantità di sostanze nanodimensionate possono conferire ai materiali con cui interagiscono proprietà migliori e innovative, perché nel passare dalle dimensioni macroscopiche a quelle

[a] Nano è un prefisso SI che esprime il fattore 10^{-9} , ossia un miliardesimo. Il suo simbolo è **n**.

nanometriche (lunghezza, larghezza o spessore) le proprietà delle sostanze cambiano inaspettatamente e drasticamente.

Sebbene i termini nanotecnologia e nanoscienza siano usati come sinonimi, vi sono differenze circa il loro significato. Infatti, nel report del 2004 la Royal Society e la Royal Academy of Engineering diedero le seguenti definizioni: la nanoscienza è lo studio dei fenomeni e la manipolazione dei materiali alla scala atomica, molecolare e macromolecolare, dove le proprietà differiscono significativamente da quelle a larga scala; mentre le nanotecnologie sono la progettazione, la caratterizzazione, la produzione di strutture, dispositivi e sistemi controllando forma e dimensione alla scala nanometrica.

Fu il fisico statunitense Richard Feynman ad aprire la strada all'indagine del mondo submicrometrico della materia in una memorabile lezione tenuta il 29 dicembre del 1959 all'American Physical Society, dal titolo "There's plenty of space at the bottom". In tale lezione Feynman illustrò i benefici che si sarebbero venuti a creare manipolando la materia a livello nanometrico affermando, inoltre, che non vi erano ostacoli nelle leggi naturali che impedissero la manipolazione di oggetti su scala atomica.

Il prefisso "nano" deriva dal greco antico "νάνος" e contraddistingue ciò che è molto piccolo. Il termine moderno di "nanotecnologia" fu coniato nel 1974 dallo scienziato giapponese Taniguchi Norio¹ che lo utilizzò per la prima volta in un articolo dedicato ai fondamenti della tecnologia su scala nanometrica; fu ripreso in seguito nel 1986 da Eric Drexler², il quale definisce la nanotecnologia come "[...] una tecnologia a livello molecolare che ci potrà permettere di porre ogni atomo dove vogliamo che esso stia. Chiamiamo questa capacità "nanotecnologia", perché funziona sulla scala del nanometro, che equivale ad 1 miliardesimo di metro: in pratica il rapporto fra 1 nanometro ed 1 metro corrisponde, grossomodo, al rapporto di grandezza che esiste tra il diametro di una pallina da tennis ed il diametro del pianeta terra".

Si devono attendere però i primi anni ottanta affinché i progressi tecnologici, primo fra tutti la messa a punto del microscopio a scansione ad effetto tunnel (*Scanning Tunneling Microscope*)^{3,4}, da parte di G. K. Binnig e H. Rohrer, ricercatori dell'IBM di Zurigo, consentano di iniziare a tradurre in pratica le parole di Norio, e quindi a muovere i primi passi

in questo nuovo universo. Qualche anno più tardi negli stessi laboratori è stato inventato il microscopio a forza atomica (*Atomic Force Microscope*)⁵.

Se i concetti che hanno portato alla definizione di questo nuovo campo del sapere, appunto nanoscienza e nanotecnologia, sono relativamente recenti, i materiali a struttura nanometrica sono già presenti da molto più tempo. Infatti in natura esistono innumerevoli casi di materiali nanodimensionati. Per citare alcuni esempi di oggetti naturali con struttura nanometrica possiamo considerare le ali della farfalla *Morpho menelaus* che mostra una superficie perfettamente nano-ingegnerizzata a diversi livelli, costituendo inoltre un esempio non solo di oggetti naturali nanostrutturati, ma anche di una struttura ad “organizzazione gerarchica”. Il colore, blu brillante, è una diretta conseguenza del particolare design presente sulla parte esterna delle ali ed è dovuto all’interazione tra la radiazione elettromagnetica, nella regione del visibile, con nano e micro strutture presenti sulle ali⁶. Innumerevoli sono gli esempi che possono essere citati in questa categoria.

In particolare, lo studio dei processi che porta la natura a produrre i suoi oggetti ha permesso la definizione di biomimetica^{7,8}, ovvero quella parte della scienze, e possiamo ben dire, della nanoscienza, il cui obiettivo è quello di trovare soluzioni nella progettazione di nuovi materiali o, in generale, a problemi tecnologici, ispirandosi proprio alle strategie e alle logiche che sono alla base del successo evolutivo dei sistemi biologici. In tal senso la natura è vista come un laboratorio particolarmente efficiente con una esperienza di diversi miliardi di anni, le cui scelte sono necessariamente le più efficienti.

Anche in campo artistico i nanomateriali hanno fatto la loro comparsa molti anni prima della comprensione dei fenomeni che portano alla formazione delle nanoparticelle. È noto, infatti, che già i vetrai Romani già fabbricavano dei vetri colorati contenenti nanoparticelle di metallo. Un esempio di tale abilità è la coppa di Licurgo⁹ (IV secolo D. C.), realizzata in vetro di ossido di calcio e idrossido di sodio in cui sono disperse nanoparticelle di oro e di argento. Il colore della coppa, infatti, varia fra il verde e il rosso cupo quando una sorgente luminosa è posta al suo interno.

Un settore destinato a subire un profondo cambiamento dall'avanzamento delle conoscenze del “nanomondo” è la medicina, che in futuro potrà contare su nuovi mezzi per combattere le diverse patologie

che sorgono durante la vita di ogni individuo. In tal senso, innumerevoli sono i lavori di ricerca riportati in letteratura sull'uso di nanoparticelle, e più in generale di nanomateriali, per combattere importanti malattie; si spazia dalla lotta contro il cancro, mediante l'aiuto di nanoparticelle magnetiche^{10,11} o nanoparticelle di biossido di titanio¹² che, opportunamente ingegnerizzate mediante biomolecole, come ad esempio anticorpi, diventano agenti specifici che riconoscono solo le cellule tumorali; alla farmacologia, che vede l'utilizzo di materiali nanodimensionati e strutturati opportunamente, ad esempio nanocapsule¹³, che fungono da serbatoi per il trasporto e poi per il rilascio controllato di sostanze bioattive; all'ingegneria tissutale^{14,15,16,17}, che identifica procedure di rigenerazione di tessuti del corpo umano mediante la semina di cellule su strutture preformate (*scaffolds*^b) di opportuni materiali, come ad esempio quelli biomimetici¹⁸.



Figura 1. Coppa di Licurgo (*British Museum*, Londra).

Non meno importante è il settore delle protesi mediche che può contare sull'uso di molteplici materiali compositi opportunamente nanoingegnerizzati, per la creazione di strutture in grado di minimizzare i problemi legati all'interazione tra il dispositivo e il sistema biologico che dovrà ospitarlo.

[b] Lo *scaffold* è in genere realizzato con materiali biodegradabili o biorisorbibili. I due termini, non equivalenti, definiscono il fenomeno per cui lo *scaffold*, dopo un certo tempo dal suo contatto con l'ambiente biologico, subisce fenomeni e modificazioni che portano alla sua "scomparsa".

Le nanotecnologie trovano un impiego sempre più diffuso anche nel mondo del tessile, consentendo non solo di migliorare le prestazioni dei materiali tradizionali ma, e soprattutto, la possibilità di produrre tessuti "multifunzionali", ovvero tessili caratterizzati da proprietà altamente innovative, come ad esempio tessuti idrorepellenti¹⁹, antistatici^{20,21}, antifiama²², antibatterici^{23,24}, tessuti capaci di esibire particolari proprietà ottiche e cromatiche (con importanti risvolti sulla lotta alla contraffazione). Questi sono solo alcuni esempi delle molteplici possibilità che le nanotecnologie possono offrire al settore, che risulta profondamente rivoluzionato nel modo di concepire i materiali tessili. Per realizzare questi propositi l'attività di ricerca è concentrata su due aspetti tecnici. Il primo è basato sull'inserimento di particelle nanometriche durante la fase di filatura come *fillers*, in questo caso, si combinano le proprietà di matrici tradizionali, appunto i polimeri, con quelle delle nanocariche^c, venendo a formare dei nuovi materiali detti nanocompositi^d, in particolare "fibre nanocomposite"; il secondo particelle nanometriche come rivestimento nella fase di finitura, processo di finissaggio.

I nanocompositi polimerici sono definiti come materiali strutturali e/o funzionali costituiti da nanoparticelle organiche e/o inorganiche disperse in una matrice polimerica. La dispersione uniforme di queste nanoparticelle dà luogo ad una interazione interfacciale estremamente elevata tra matrice e fase dispersa - basti pensare che un cubo di lato 30 mm ha un'area superficiale di circa 0,54 m² ma suddiviso in cubetti da 1 nm ha un'area superficiale di circa 12 km². Questo incremento di area interfacciale tra matrice polimerica e fase dispersa comporta un incremento delle caratteristiche dei materiali compositi ma con una minor quantità di carica e/o con il conferimento di particolari funzionalità non possedute dal polimero di partenza. Cariche nanometriche o nanostrutturate, potenzialmente, consentono così di migliorare le proprietà meccaniche, l'azione di barriera a gas e vapori, la stabilità termica, la resistenza all'abrasione e all'usura, o di conferire proprietà ottiche, magnetiche ed elettriche ai materiali polimerici.

[c] Il termine nanocarica si riferisce a particelle di forma qualsiasi con almeno una dimensione inferiore ai 100 nm.

[d] Materiale multifase che deriva dalla combinazione di due o più materiali che, rimanendo fisicamente distinti, danno luogo ad un materiale con proprietà superiori a quelle dei singoli componenti di partenza.

Nel 1990, nei laboratori Toyota in Giappone, realizzarono un lavoro su nanocompositi con matrice in Nylon-6²⁵, per i quali un contenuto molto basso di nanocarica determinò un grosso incremento delle prestazioni termo-meccaniche. Inoltre, è stato messo in evidenza come le proprietà dei materiali nanocompositi non dipendono solo dalle proprietà delle singole fasi (carica e matrice), ma anche dalla loro morfologia e dalle caratteristiche all'interfaccia²⁶.

Durante i processi di finissaggio, i nanomateriali vengono applicati sul substrato tessile mediante tecniche di *spray-coating* e *dip-coating/pad-roll/dry/cure*. Le modificazioni che avvengono durante tali processi, interessano solo la superficie del materiale tessile che pertanto manterrà inalterate le caratteristiche di *comfort* e *look* tipiche del materiale non trattato.

Tra le nanocariche maggiormente usate per la modificazione di tessuti possiamo ricordare: le nanoparticelle, che possono essere ceramiche, ossidi di metalli, *carbon black*. Vengono inoltre usati anche nanofibre di grafite (GNF) e nanotubi di carbonio (CNT).

Nanoparticelle ceramiche. Esistono vari tipi di *nanoclay* che differiscono nella composizione chimica e nella struttura cristallina. Esse posseggono un'ottima resistenza chimica, termica ed elettrica e un'elevata capacità schermante agli UV. Per questi motivi trovano applicazione nella realizzazione di fibre composite con proprietà anti-fiamma²⁷, anti-corrosione e anti-UV. Le *nanoclay* migliorano notevolmente le proprietà di resistenza a flessione e a trazione di fibre polimeriche a base di nylon e polipropilene e rendono le matrici facilmente tingibili²⁸, grazie alla capacità che hanno di generare siti attivi nei confronti di molti coloranti. Le nanoparticelle ceramiche più largamente diffuse sono quelle a base di alluminosilicati, in particolare la montmorillonite modificata.

Un esempio di impiego innovativo di tale tecnologia tutt'ora in corso di ottimizzazione è nell'ambito della realizzazione di fibre nanocomposite per cosmetotessili *skin care*.

In sostanza, è stato possibile caricare la matrice di poliammide con montmorillonite modificata incorporata con olio di jojoba. È stato verificato che, nonostante le elevate temperature di processo, la nanocarica protegge l'olio naturale dalla degradazione e ne favorisce la compatibilizzazione con la matrice.

Le fibre sono state poi trattate con solvente per verificare la cinetica di rilascio della sostanza cosmetica; i primi risultati sono incoraggianti, ulteriori esperimenti sono in atto.

Nanoparticelle a base di ossidi di metallo²⁹. Per l'ottenimento di fibre composite vengono utilizzati TiO_2 , Al_2O_3 , ZnO e MgO che posseggono elevata conducibilità elettrica, capacità di assorbire gli UV, capacità ossidante nei confronti di molti composti chimici e specie biologiche. Nel settore tessile trovano largo impiego per l'ottenimento di fibre con funzione anti-microbica e anti-batterica, auto-decontaminante e auto-disinfettante.

Nanoparticelle e nanofibre di carbonio. Sono tra i *filler* più comunemente utilizzati. Il loro impiego è particolarmente adatto per la realizzazione di tessuti con migliorata resistenza alla abrasione e alla rottura, elevata conducibilità elettrica e resistenza chimica.

Nanotubi di carbonio. La tecnologia che utilizza nanotubi di carbonio risulta molto promettente. I nanotubi sono cilindri di grafite a parete sottilissima e posseggono una resistenza e una conducibilità elettrica di gran lunga superiore a quella delle nanofibre o delle nanoparticelle in carbonio. Per questo vengono utilizzati per la realizzazione di fibre composite ad elevata resistenza, con capacità di accumulare energia, nei dispositivi di conversione dell'energia, nei sensori e nei *display*. Nel settore tessile, le fibre composite con nanotubi in carbonio vengono utilizzate per la produzione di giubbotti anti-proiettile, scudi elettromagnetici e tele di protezione alle esplosioni. Recentemente, inoltre, ne è stata segnalata la capacità antibatterica^{30,31}.

Esiste un ulteriore metodo che vede l'impiego di tecniche specifiche per la realizzazione di nanostrutture sui materiali tessili, il plasma^{32,33,34}.

Da tempo ormai questa tecnica è considerata a tutti gli effetti come un nuovo metodo di finissaggio tessile. A seconda delle condizioni adottate per la generazione del plasma, si possono innescare diversi meccanismi che schematicamente possiamo così riportare: ablazione superficiale del materiale (*etching*), generazione di radicali sulla superficie (attivazione), inserzione di atomi, gruppi funzionali o molecole (*grafting*) e deposizione di strati polimerici ultrasottili sulla superficie (*film deposition*).

Se da un lato le nanotecnologie possono dare un importante contributo per la costruzione di dispositivi in grado di apportare sensibili miglioramenti alla nostra vita nel prossimo futuro (basti pensare che il

mercato delle nanotecnologie toccherà un giro d'affari superiore ai mille miliardi di dollari entro il 2015) tuttavia, allo stato attuale, non esiste alcuna regolamentazione statale o industriale tesa ad assicurare la sicurezza e la salubrità dei nanomateriali, che in realtà pongono problemi del tutto peculiari. In questo ambito, anche se in numero minore, sono apparsi lavori sperimentali che mettono in risalto la possibile tossicità che questi materiali possono avere sul nostro organismo e in generale sull'ambiente in cui viviamo. Uno studio indipendente³⁵ della “*Royal Society*” e della “*Royal Academy of Engineering*” del Regno Unito, evidenzia le scarse conoscenze che si hanno in merito all'impatto ambientale e agli effetti sulla salute dei nuovi nanomateriali. Questo studio ha posto inoltre l'accento sull'esigenza di colmare questo ritardo il prima possibile. Lo studio, pur sottolineando l'esigenza di un'indagine che monitori l'impatto ambientale durante tutto il tempo di vita medio del prodotto, individua da subito nella produzione di nanomateriali e nanotubi i luoghi ad alto rischio di contagio. Pertanto, la *Royal Academy* sollecita indagini *ad hoc* volte a chiarire la natura del rischio a cui sono soggette le persone che operano in questi settori.

Come osserva Andre Nel³⁶, docente di medicina all'UCLA e membro del California NanoSystems Institute (CNSI), alla scala del miliardesimo di metro moltissimi materiali esibiscono proprietà chimiche e fisiche differenti da quelle usuali. Allo stato attuale delle conoscenze, la potenziale tossicità delle nanoparticelle è limitata, tuttavia i ricercatori segnalano che alcuni di questi prodotti, una volta entrati nell'organismo umano, potrebbero esibire una azione tossica a livello cellulare, di fluidi corporei, tessuti od organi.

Per evitare questi rischi Nel e il suo gruppo di ricerca hanno elaborato una nuova metodica atta a testare la potenziale tossicità delle nanoparticelle. Il modello di Nel, punta sulla possibilità di rilevare la capacità delle nanoparticelle di generare all'interno di un organismo specie reattive all'ossigeno, che possono scatenare fenomeni infiammatori e, a catena, altri effetti negativi per la salute.

I materiali strutturati con disposizione nanometrica delle proprie parti, possono essere creati attraverso un'ampia varietà di tecniche, ciascuna caratterizzata da diverso grado di qualità, velocità e costo. Queste tecniche possono essere classificate entro due macroaree: l'approccio “bottom-up” e quello “top-down”. Il primo, approccio di tipo chimico, si

riferisce alla capacità di assemblare il materiale nanostrutturato a partire da precursori costituiti da specie atomiche o molecolari che, mediante specifiche reazioni, portano alla formazione di nanoparticelle.

Il secondo metodo, di tipo fisico, consiste invece nella costruzione di micro e nanostrutture a partire dal blocco massiccio di materiale (bulk) con tecniche di tipo litografico oppure riducendo con metodi fisici le dimensioni delle strutture iniziali portandole a livello nanometrico.

Questi metodi vengono impiegati a seconda di quelle che sono le applicazioni del dispositivo da realizzare, ed entrambi gli approcci possono essere attuati in ambiente gassoso, liquido, con fluidi supercritici, allo stato solido o in vuoto.

2 NANOMATERIALI

La disponibilità di nuovi materiali, dotati di specifiche funzionalità, è un punto indispensabile per lo sviluppo industriale e tecnologico in tutti i settori antropici. Ottimo esempio di ciò e della sinergia che esiste tra ricerca scientifica e progresso tecnologico è l'industria elettronica, che deve il suo sviluppo alle scoperte e ingegnerizzazioni dei materiali semiconduttori, i quali hanno portato alla diffusione di diodi, transistor e microchip, permettendo la realizzazione di dispositivi che hanno profondamente rivoluzionato il nostro modo di vivere.

Altra categoria di materiali che hanno segnato in maniera decisiva lo sviluppo industriale del XX secolo sono, in generale, gli ossidi metallici che, nell'industria chimica e petrolchimica, hanno un enorme interesse, anche economico, poiché entrano a far parte di un numero considerevole di processi di sintesi sia come catalizzatori, che come supporti di catalizzatori.

Gli elementi metallici sono in grado di formare una moltitudine di composti contenenti ossigeno, gli ossidi appunto, i quali sono caratterizzati da un vasto numero di possibili geometrie, sia strutturali che elettroniche, permettendo a questi composti di esibire un comportamento metallico, semiconduttore o isolante.

Nell'emergente settore delle nanotecnologie un obiettivo importante è la produzione di *nanoarrays* e nanoparticelle dotati di funzionalità del tutto diverse dal materiale in massa.

Per raggiungere questo traguardo, nel tempo sono stati sviluppati diversi metodi di sintesi per la realizzazione di sistemi costituiti da ossidi

nanostrutturati. Tali metodi, in genere, vengono suddivisi in metodi fisici e metodi chimici e portano alla formazione di materiali in polvere con un ragionevole controllo dimensionale, sia per quanto riguarda la dimensione delle particelle primarie, cioè un singolo cristallo, che quelle secondarie, cioè particelle dovute all'agglomerazione di più cristalliti.

In generale, tra i metodi di produzione di materiali nanodimensionati sono preferibili i metodi chimici poiché permettono di ottenere materiali migliori sia in termini di omogeneità chimica, in particolare per gli ossidi misti, che in termini di morfologia (dimensioni delle particelle primarie e secondarie).

Le differenze del metodo di sintesi delle nanoparticelle sono invece maggiormente evidenti nelle proprietà superficiali delle stesse; ad esempio, l'idrofobicità e l'idrofilicità sono proprietà strettamente correlate alla concentrazione del gruppo ossidrilico superficiale.

Tra i metodi chimici, la tecnica sol-gel sta diventando una delle procedure standard per la sintesi degli ossidi nanostrutturati. Attraverso reazioni di idrolisi e condensazione, opportuni precursori, generalmente alcossidi di metalli, portano alla formazione di una sospensione colloidale di particelle, appunto la *sol*, che successivamente, mediante reazioni di reticolazione, porta alla formazione di un *gel*, ovvero un sistema strutturato tridimensionalmente. Ulteriori trattamenti termici, essiccamento e calcinazione, portano alla formazione del prodotto finale. I vantaggi di questo metodo di sintesi risiedono nella possibilità di preparare materiali con una elevata omogeneità chimica.

L'importanza del controllo dimensionale delle nanoparticelle risiede nell'influenza che questa caratteristica ha sulle proprietà del materiale. In generale ci sono tre importanti gruppi di proprietà dipendenti dalle dimensioni.

Nel primo gruppo rientrano le caratteristiche strutturali, che si esprimono nella simmetria del reticolo e nei parametri di cella. Infatti, nel passare dagli ossidi cristallini massivi, che sono strutture cristallograficamente molto stabili, agli ossidi nanocristallini, cresce l'importanza dell'energia libera superficiale sulle proprietà tecnologiche. Questo fattore può portare alla modificazione dei parametri di cella ed eventualmente a variazioni strutturali e, in casi estremi, alla possibile dissoluzione della stessa nanoparticella, se caratterizzata da elevati valori di energia libera superficiale. Variazioni strutturali di cristalli dovute a

variazione dei parametri di cella sono state osservate in nanoparticelle di Al_2O_3 , NiO , Fe_2O_3 , ZrO_2 , e molti altri ancora.

L'accumulo di energia libera superficiale, fenomeno intrinseco molto interessante per le possibili applicazioni, è dovuto al fatto che il numero di atomi superficiali diviene una frazione sempre più grande del numero di atomi totali che costituiscono le nanoparticelle man mano che le loro dimensioni diminuiscono. Gli atomi superficiali, che presentano un numero di coordinazione inferiore a quello degli atomi interni, sono coordinativamente ed elettronicamente insaturi e, quindi, possiedono un'energia superiore rispetto a quelli interni. La condizione di insaturazione coordinativa ed elettronica rende gli atomi superficiali particolarmente reattivi. Tale insaturazione giustifica la tendenza a completare la loro sfera di coordinazione, ad esempio, con molecole di solvente se in fase liquida o, se esposti all'aria, con una parziale o totale ossidazione della superficie.

Per avere nanoparticelle stabili occorre pertanto avere valori di energia libera superficiale bassi. Uno studio condotto su nanoparticelle di Mo e MoO_3 depositati su superficie di $\text{Au}(111)$ ³⁷ mostra chiaramente quanto prima detto. Come è possibile osservare dalle immagini STM riportate, le nanoparticelle metalliche di molibdeno tendono a dare strutture aggregate tridimensionali, mentre le nanoparticelle di ossido di molibdeno, avendo una più bassa energia libera superficiale, portano alla formazione di uno strato sulla superficie dell'oro.

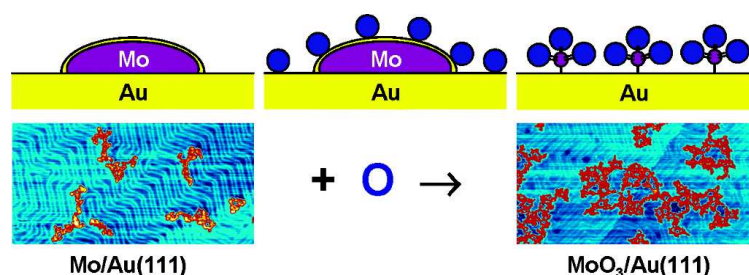


Figura 2. Immagini STM registrati prima e dopo l'ossidazione di nanoparticelle di Mo depositate su Au(111).

Un ulteriore effetto della riduzione delle dimensioni può portare ad una maggiore stabilità di una fase che nel materiale esteso non lo è. Infatti, nel caso dell'allumina in *bulk*, la fase stabile è quella alfa mentre, per nanoparticelle di allumina, la fase stabile diventa quella gamma.

Anche l'interazione con il substrato può portare alla perturbazione del sistema, con possibile cambiamento di fase o di struttura non osservabile nel materiale massivo.

Nel secondo gruppo rientrano gli effetti che il nanodimensionamento ha sulle proprietà elettroniche del materiale. Infatti, quando si passa a dimensioni nanometriche, molte proprietà come ad esempio quelle ottiche, magnetiche, spettroscopiche, fotochimiche^e di un materiale cambiano radicalmente. Riducendo le dimensioni, fino a raggiungere quelle tipiche nanometriche dei cosiddetti “*clusters*”, a causa del basso numero di atomi presenti nel *cluster* medesimo e del suo volume ridotto, nella struttura elettronica si manifesta una discretizzazione dei livelli energetici (quantizzazione), che dipenderà dalle dimensioni del *cluster*. Tale fenomeno, denominato “*quantum size effect*”, è responsabile della generazione di caratteristiche del tutto nuove e discordanti con quelle tipiche del materiale a dimensioni ordinarie.

Come illustrato precedentemente, i solidi nanodimensionati possono essere ottenuti attraverso diverse vie sintetiche, che coinvolgono sia metodi chimici che fisici. Tutti questi processi hanno raggiunto oggi ottimi livelli di riproducibilità in termini di omogeneità strutturale, distribuzione dimensionale e proprietà elettroniche, ma ancora molto deve essere fatto per comprendere, e controllare, la relazione tra le proprietà del nanomateriale e i parametri sperimentali adottati. Infatti, ad esempio, problemi relativi alla presenza della fase amorfa in coesistenza con la fase cristallina sono comunemente incontrati.

Obiettivo primario per la scienza pertanto è effettuare una caratterizzazione completa e dettagliata dei materiali prodotti con i diversi metodi di sintesi. Per raggiungere questo livello di comprensione e avere una visione di insieme corretta occorre analizzare il campione con diverse tecniche di indagine, sia sperimentali che teoriche, ognuna specifica per determinati aspetti dei materiali.

A tal proposito, quindi, i dati ottenuti mediante tecniche sperimentali quali diffrazione ai raggi X, microscopia elettronica e a scansione di sonda, metodi spettroscopici e altri ancora vengono interfacciati con metodi di indagine teorica mediante meccanica quantistica, simulazioni

[e] Per molti semiconduttori si è registrato un allargamento della banda di assorbimento.

Monte Carlo, dinamica molecolare. Una visione dettagliata di tutti questi strumenti di indagine esula da questa dissertazione.

3 B I O S S I D O D I T I T A N I O

Il biossido di titanio, noto anche come titania, è un materiale molto versatile che trova varie applicazioni in diversi settori tecnologici. Infatti, viene comunemente usato come pigmento bianco³⁸, in creme solari^{39,40}, in unguenti, in vernici⁴¹, nel dentifricio⁴² e in moltissimi altri prodotti merceologici.

Il 1972 segna la svolta nell'uso di questo minerale. Infatti, dopo la scoperta della scissione dell'acqua^{43,44} su un elettrodo di ossido di titanio sotto l'effetto dei raggi ultravioletti, sono stati compiuti numerosi studi al riguardo che hanno portato ad ottenere un materiale con promettenti applicazioni in settori che spaziano dai sistemi fotovoltaici ai sensori^{45,46}. Tutte queste nuove applicazioni sono dovute sia a proprietà già note della titania che, e soprattutto, alla modificazione della stessa mediante l'uso di opportune sostanze, organiche e inorganiche, capaci di apportare un cambiamento del comportamento tecnologico dell'ossido. Tutto ciò rende il biossido di titanio un candidato promettente per risolvere alcune importanti necessità della nostra società. Infatti la titania può giocare un ruolo decisivo in campo ambientale come fotocatalizzatore^{47,48,49,50} per l'abbattimento di inquinanti, organici ed inorganici; può altresì contribuire a risolvere la sempre presente crisi energetica, sfruttando in questo caso la funzione che il materiale ha nella fotolisi dell'acqua in presenza di radiazioni UV per un uso razionale dell'energia solare nel fotovoltaico^{51,52,53,54}.

Per la sua bio-compatibilità trova ottime applicazioni in campo medicale come biomateriale per la costruzione di protesi^{55,56} per la sostituzione, parziale o totale, di apparati scheletrici danneggiati.

I processi catalitici sono sicuramente un settore storico in cui il TiO_2 ha trovato un ottimo impiego. Infatti è noto il suo effetto sulla riduzione selettiva degli NO_x a N_2 ⁵⁷; sulla decomposizione dei VOCs (*volatil organic compounds*), compresi le diossine⁵⁸ e i composti clorurati⁵⁹; nella sintesi di Fischer–Tropsch⁶⁰, e molte altre ancora.

Il TiO_2 , nel polimorfo rutilo, trova applicazione come materiale dielettrico⁶¹ in dispositivi MOSFET per il suo alto valore di costante dielettrica ($\epsilon > 100$). Films di anatasio drogati con Co potrebbero trovare applicazione come materiale ferromagnetico in spintronica⁶², oppure nelle batterie come materiale anodico in cui il litio può essere intercalato in modo reversibile⁶³.

Il biossido di titanio può cristallizzare in diversi polimorfi: rutilo (sistema cristallino tetragonale, gruppo spaziale $P4_2/mnm$), anatasio (sistema tetragonale, gruppo spaziale $I4_1/amd$), brookite (sistema ortorombico, gruppo spaziale $Pbca$) e $\text{TiO}_2(\text{B})$ (sistema monoclinico, gruppo spaziale $C2/m$)⁶⁴. Oltre a queste, sono possibili altre forme cristallografiche del biossido di titanio sintetizzate a partire dal rutilo ad alta pressione: il $\text{TiO}_2(\text{II})$ ⁶⁵, che ha la struttura del PbO_2 , il $\text{TiO}_2(\text{H})$ ⁶⁶, con struttura dell'hollandite.

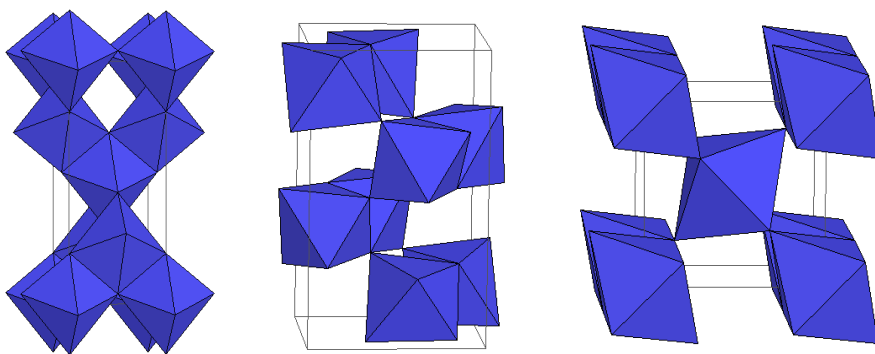


Figura 3. Struttura cristallina dell'anatasio (sinistra), del rutilo (centro), e della brookite (destra).

I principali polimorfi, rutilo, anatasio e brookite, possono essere descritti facendo riferimento ad una struttura ottaedrica (TiO_6^{8-}) dove le

tre forme cristalline differiscono tra di loro per la distorsione e l'assemblamento delle varie catene di ottaedri.

Nell'anatasio le unità ottaedriche condividono i vertici, nel rutilo gli spigoli, mentre entrambi sono condivisi nella brookite.

Calcoli termodinamici suggeriscono che tra tutti i principali polimorfi, il rutilo è la fase che mostra la maggiore stabilità a tutte le temperature e pressioni sino ad 60 Kbar, al disopra della quale la fase $\text{TiO}_2(\text{II})$ diventa quella maggiormente stabile⁶⁷. La piccola differenza di energia libera (4-20 KJ/mole) tra le tre fasi, suggerisce che in condizioni normali le fasi metastabili sono altrettanto stabili come il rutilo, ma, se sottoposte ad opportuno ciclo termico, si trasformano irreversibilmente in rutilo. È ampiamente accertato che la trasformazione di fase brookite *vs* rutilo abbia luogo nell'intervallo termico⁶⁸ 500-600 °C, mentre l'anatasio si trasforma in rutilo⁶⁹ da 600 a 1100 °C.

La stabilità delle forme cristalline, comunque, è funzione delle dimensioni delle particelle⁷⁰. Infatti, nel passare a dimensioni nanoscopiche, diventano sempre più importanti i fenomeni di superficie per cui è possibile osservare variazioni significative di energia libera superficiale nonché variazioni di tensione superficiale. Infatti, per dimensioni paragonabili, l'anatasio è la fase più stabile termodinamicamente, fino a 11 nm, la brookite nell'intervallo di 11-35 nm, mentre il rutilo diventa la fase termodinamicamente stabile per dimensioni superiori a 35 nm⁷¹.

Diversi sono i metodi di sintesi che portano ad ottenere biossido di titanio nanostrutturato considerando come precursori varie tipologie di molecole. Ad esempio, è possibile ottenere nanoparticelle di TiO_2 : per idrolisi in condizioni idrotermali da tetraetossido di titanio⁷² a temperature superiori a 250 °C; da TiOSO_4 ⁷³, soluzione acquosa di TiCl_4 ⁷⁴ e solfato di titanio⁷⁵; mediante idrolisi di vapore⁷⁶ di tetraisoprossido di titanio a 260 °C; per idrolisi da sol-gel e precipitazione da isoprossido di titanio, seguita da trattamento idrotermale.

Generalmente, i metodi che prevedono l'uso di sali, solfati o cloruri, sono sconsigliabili per la presenza di impurezze nei prodotti finali.

In particolare, l'impiego di TiCl_4 come precursore, non permette di controllare facilmente, durante il trattamento termico, la forma, le dimensioni e la distribuzione delle particelle di ossido. Inoltre, il rilascio

di HCl o Cl₂ rappresenta un aspetto negativo ed i costi di produzione sono elevati.

Per contro, il metodo sol-gel e la sintesi idrotermale consentono di controllare meglio le caratteristiche morfologiche della polvere. Nel processo sol-gel, l'utilizzo di alcossidi necessita, comunque, di un attento controllo della reazione ed inoltre, essendo molto costosi, il loro potenziale di commercializzazione è limitato. La sintesi idrotermale produce polveri di elevata qualità, anche se un processo continuo è di difficile realizzazione. Il metodo della precipitazione omogenea sembra offrire un buon compromesso fra polveri di buona qualità e costi relativamente contenuti⁷⁷.

Le fasi cristalline di interesse della titania nella fotocatalisi sono l'anatasio ed il rutilo, anche se, per diversi autori, l'anatasio è il fotocatalizzatore più efficace⁷⁸, a causa, fra l'altro, della sua migliore attitudine a catturare le lacune fotogenerate⁷⁹.

Dal punto di vista del comportamento elettronico, il biossido di titanio è un semiconduttore di tipo "n". Il valore di *energy band gap* è di 3,2 eV per il polimorfo anatasio e di 3,0 eV per il polimorfo rutilo⁸⁰. Da questi valori, applicando l'equazione sotto riportata, è possibile calcolare la lunghezza d'onda della radiazione elettromagnetica per la fotoattivazione.

$$E_g = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda}$$

dove h è la costante di Planck, ν è la frequenza della radiazione incidente, λ è la lunghezza d'onda (nm) e c è la velocità della luce nel vuoto. Il termine hc (costante) è espresso in eV·nm.

Nel caso dell'anatasio è pari o inferiore a 388 nm, mentre per il rutilo è pari o inferiore a 412 nm.

Da ciò appare chiaro che le radiazioni assorbite dalla titania cadono nella regione UVA dello spettro elettromagnetico, che corrisponde al 3-5 % dello spettro solare⁸¹.

Una tendenza recente della ricerca in fotocatalisi punta all'ottenimento di materiali con elevate *performance* funzionali mediante l'uso di opportune sostanze che fungono da droganti. La presenza di queste sostanze, generalmente metalli di transizione, terre rare e anioni, porta

ad ottenere sistemi in cui è modificata la capacità del materiale di assorbire la radiazione elettromagnetica.

Per inserire uno ione nel reticolo cristallino del TiO_2 , è necessario sottostare a criteri cristallografici, fondati su considerazioni relative al raggio ionico ed alla valenza. In altri termini, cationi con raggio ionico e/o valenza molto diversi da quella del Ti^{4+} non possono entrare nel reticolo cristallino del biossido di titanio.

Il drogaggio con metalli di transizione come cromo⁸² e ferro⁸³ favorisce un aumento dell'assorbimento nella regione del visibile. Il cromo migliora inoltre la separazione di carica della coppia ($e^- - h^+$) fotogenerata e dà luogo a reazioni di fotoriduzione, ma non di fotossidazione. I campioni drogati con Fe^{3+} presentano un'elevata attività fotocatalitica, dal momento che l'introduzione di Fe^{3+} dà luogo alla formazione di molte vacanze di ossigeno nel reticolo cristallino e sulla superficie del TiO_2 . Le vacanze di ossigeno, favorendo l'adsorbimento di acqua e la formazione di gruppi ossidrilici di superficie, aumentano la fotoattività.

Le terre rare, REE, avendo un raggio ionico superiore a quello del Ti^{4+} , non sono in grado di entrare nel reticolo cristallino dell'anatase e, di conseguenza, di sostituire il Ti^{4+} . Per questi sistemi si deve quindi parlare di miscela, più che di drogaggio, in quanto non si formano soluzioni solide fra TiO_2 ed ossidi delle terre rare.

Durante il trattamento termico, la fase anatase è stabilizzata dagli ossidi delle REE grazie alla formazione di legami Ti-O-REE. All'interfaccia, gli atomi di titanio si sostituiscono a quelli delle terre rare e si formano siti con Ti coordinato tetraedricamente (TiO_4). Inoltre, quando il Ti^{4+} sostituisce un catione trivalente delle REE, si crea uno squilibrio di carica che va necessariamente saturato. Ciò favorisce un maggior adsorbimento di ioni idrossido in grado di accettare le lacune fotogenerate formando radicali ossidrilici che, a loro volta, ossidano le molecole organiche adsorbite⁸⁴. Gli ioni idrossido adsorbiti in superficie si comportano poi da trappole per le lacune, il che previene la ricombinazione della coppia fotogenerata. Fra le REE, il Gd⁸⁵ miscelato con TiO_2 presenta la migliore attività fotocatalitica.

Recentemente, sono apparsi in letteratura lavori riportanti TiO_2 drogato con ioni di non metalli quali boro⁸⁶, carbonio^{87,88}, azoto⁸⁹, iodio^{90,91}, zolfo^{92,93} e fluoro⁹⁴. L'azoto, che porta ad ottenere titania avente stechiometria $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$, è, fra gli ioni non metallici, quello maggiormente

esaminato, , a causa della relativa semplicità del processo di drogaggio⁹⁵ e per il contributo che danno gli stati quantici p dell'azoto al restringimento del band-gap del TiO₂ combinandosi con gli stati quantici 2p dell'ossigeno⁹⁶.

Il drogaggio con azoto causa un restringimento della banda energetica proibita fino a $\sim 2,55$ eV, il che significa avere assorbimento di radiazioni di lunghezza d'onda minore o uguale a 486 nm.

La titania sembra essere il fotocatalizzatore ideale per diversi motivi: è poco costoso, disponibile in natura, non nocivo per l'uomo, stabile chimicamente e termicamente. Nonostante ciò, molteplici fattori contribuiscono all'efficacia fotocatalitica del biossido di titanio, quali la tipologia e la quantità relativa di fase cristallina presente, la dimensione delle particelle e quindi la loro superficie specifica, la tipologia dei materiali da degradare, il grado di cristallinità, le impurezze, la densità dei gruppi ossidrilici di superficie ed il metodo di preparazione. In ogni caso, è preferibile disporre di fotocatalizzatori di dimensione nanometrica perché solo nel campo dimensionale inferiore a 10 nm il controllo dimensionale permette variazioni programmate delle caratteristiche del materiale senza alterarne la composizione chimica. Modificando, infatti, la dimensione dei cristalli, è possibile variare il potenziale redox della coppia fotogenerata, anche se la presenza di difetti nel reticolo cristallino può dare origine a fenomeni di ricombinazione di carica che limitano l'attività fotocatalitica.

Dal momento che l'attività fotocatalitica si esplica sulla superficie del fotocatalizzatore, l'elevato rapporto superficie-volume che caratterizza un nanomateriale e la conseguente maggiore disponibilità di siti superficiali contribuiscono ad incrementare la velocità delle reazioni di fotodecomposizione. Altro fattore che può modificare l'attività del fotocatalizzatore è la superficie specifica, a sua volta funzione della morfologia delle particelle: ad una maggiore superficie specifica corrisponde, infatti, una più efficace attività fotocatalitica. In tal senso, la superficie specifica aumenta sia al diminuire delle dimensioni delle particelle, sia sviluppando particelle di idonee geometrie, principalmente nanotubi e *nanorods*.

Un aspetto peculiare del TiO₂, oltre al fenomeno fotocatalitico, è rappresentato dall'idrofilia fotoindotta (PIH)⁹⁷. In pratica, dopo illuminazione UV, parte degli elettroni e delle lacune fotogenerati

reagiscono in maniera differente: gli elettroni tendono a ridurre i cationi Ti^{4+} a Ti^{3+} e le lacune ossidano gli anioni O^{2-} . Attraverso questo processo, gli atomi di ossigeno sono eliminati e le vacanze così formate vengono ad essere occupate da molecole d'acqua. I gruppi ossidrilici superficiali, legandosi alle molecole di acqua con legami a idrogeno, rendono idrofila la superficie della titania. L'aumento del tempo di esposizione alla luce riduce l'angolo di contatto con l'acqua: cioè anziché raccogliersi in gocce, tende a formare sulla superficie un film continuo. Ovviamente, in funzione della composizione e del trattamento, una superficie può presentare un'attività più spiccatamente fotocatalitica e meno idrofila, o viceversa⁹⁸.

4 FOTOCATALISI ETEROGENEA

Da intensi studi condotti nelle ultime decadi è emerso come la fotocatalisi^f eterogenea, impiegando semiconduttori come materiali fotoattivi⁹⁹, sia una delle tecnologie più promettenti per la degradazione di inquinanti, organici e inorganici, presenti in basse concentrazioni sia in effluenti acquosi che in atmosfera. Diversi sono i catalizzatori usati a questo scopo ma, per il suo basso costo e la sua buona stabilità, sicuramente il biossido di titanio è quello che ha trovato maggiore applicazione e maggiore attività di ricerca.

Se da un lato la fotocatalisi ha una potenziale applicabilità dal punto di vista economico solo in determinate condizioni, dal punto di vista ambientale è molto vantaggiosa perché permette la completa mineralizzazione, non selettiva, di svariati inquinanti organici.

Per comprendere i principi che stanno alla base del processo fotocatalitico, è bene conoscere le proprietà elettroniche dei solidi semiconduttori. Un semiconduttore è un materiale caratterizzato da conducibilità elettronica compresa tra quella di un conduttore e quella di un isolante e, come tale, il suo comportamento può essere razionalizzato in termini di modello a bande, che permette la descrizione della distribuzione degli elettroni in un solido.

L'assemblaggio di n atomi in un reticolo cristallino porta alla sovrapposizione degli orbitali atomici, occupati e vuoti, con formazione

[f] La fotocatalisi è il fenomeno per il quale una sostanza, il fotocatalizzatore, modifica la velocità di una reazione attraverso l'azione della luce.

di orbitali molecolari, anch'essi vuoti e occupati. I livelli energetici sono talmente ravvicinati da dar luogo a bande di energia continue^g, occupate da elettroni in ordine di energia crescente. La banda più esterna, completamente o parzialmente occupata da elettroni, viene chiamata banda di valenza (VB) ed è caratterizzata da un'ampiezza che solitamente si attesta su alcuni elettronvolt; la banda successiva, solitamente non occupata da nessun elettrone, è chiamata banda di conduzione (CB) e risulta generalmente più ampia della VB a causa di una maggiore sovrapposizione delle funzioni d'onda orbitaliche. Queste due bande sono separate da una regione conosciuta come “*energy band gap*”, la cui energia viene espressa in elettronvolt (eV).

Sta nel valore energetico di questa regione la differenza esistente tra un conduttore, un isolante e un semiconduttore¹⁰⁰.

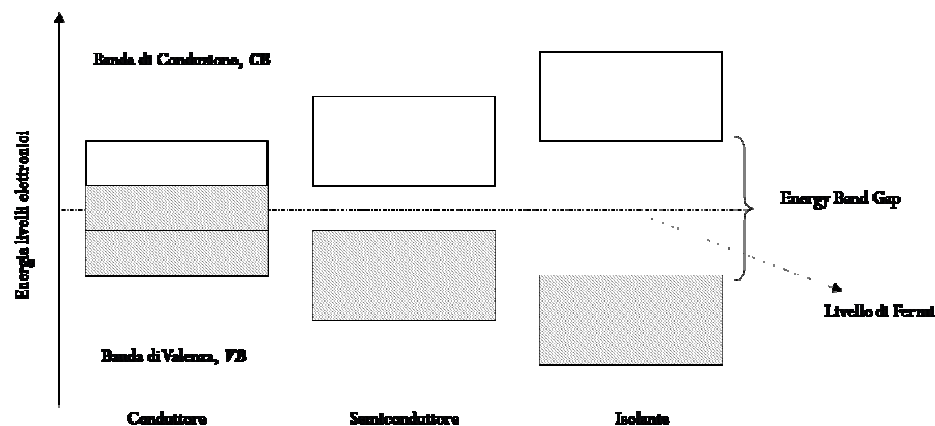


Figura 4. Schema dell'occupazione delle bande di energia per un conduttore, per un semiconduttore e per un isolante.

Infatti, nei buoni conduttori, generalmente i metalli, la banda di valenza è parzialmente vuota o sovrapposta alla banda di conduzione, per cui anche un debole campo elettrico può far avvenire uno spostamento degli elettroni da un livello all'altro. Negli isolanti invece, le due bande sono separate da un valore di “*energy band gap*” tale da permettere il passaggio degli elettroni tra le due bande solo con un notevole apporto di

[g] Per comprendere meglio il perché all'interno di una banda risulti pressoché impossibile considerare il singolo livello energetico è sufficiente fare un semplice calcolo. Per una banda con un'ampiezza di 10 eV occupata da 10^{22} livelli, ciascun livello sarà separato dal livello ad esso adiacente da un'energia di soli 10^{-21} eV. Da qui è facile intuire che è impossibile una descrizione per livelli, ma si ha la necessità di una descrizione a bande.

energia. In un semiconduttore, invece, si ha una struttura a bande intermedia. Infatti, questi materiali hanno una banda proibita caratterizzata da un'energia di uno o pochi elettronvolt. In questa situazione l'agitazione termica è in grado di provocare, a temperatura ambiente, la promozione di alcuni elettroni dalla banda di valenza alla banda di conduzione. La transizione elettronica lascia un "buco" (+ o h^+) nella banda di valenza e un elettrone (- o e^-) nella banda di conduzione. In questo caso il solido è detto semiconduttore perché presenta una piccola conducibilità elettrica dovuta sia al movimento delle buche, che degli elettroni. In particolare, le sostanze che hanno questa capacità vengono definite semiconduttori intrinseci.

La probabilità che un livello energetico di un solido sia occupato è ricavabile tramite la funzione di distribuzione di Fermi-Dirac. È possibile definire un livello energetico, detto livello di Fermi^h (E_f), per il quale si ha il 50% di probabilità di trovarvi un elettrone;

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{E - E_f}{kT}\right]}$$

dove E è l'energia dello stato considerato, E_f è l'energia del livello di Fermi, k è la costante di Boltzmann, T è la temperatura assoluta.

Nel caso di un semiconduttore intrinseco, questo livello è localizzato all'incirca a metà dell'*energy band gap*. Nel caso in cui il livello di Fermi sia vicino alla banda di valenza il semiconduttore è detto di tipo "p"; appartengono a questa classe di semiconduttori il Cu_2O , il NiO ed il Cr_2O_3 . Viceversa, se il livello di Fermi è posto vicino alla banda di conduzione, il materiale si dice essere un semiconduttore di tipo "n". Quest'ultimo è il caso del biossido di titanio, ma anche di ZnO , MoO_3 , U_2O_5 .

Il concetto dei livelli energetici degli elettroni nei solidi può essere esteso al caso di una soluzione elettrolitica contenente un sistema di ossido-riduzione¹⁰¹. I livelli elettronici occupati corrispondono agli stati

[h] Il valore di E_f equivale al potenziale elettrochimico dell'elettrone, cioè al lavoro necessario per trasportare un elettrone dall'infinito all'interno del semiconduttore.

energetici della specie ridotta mentre i livelli elettronici non occupati corrispondono a quelli della specie ossidata. Il livello di Fermi della coppia redox, $E_{F,Redox}$, corrisponde al potenziale elettrochimico degli elettroni nel sistema redox ed è equivalente al potenziale di riduzione V_0 .

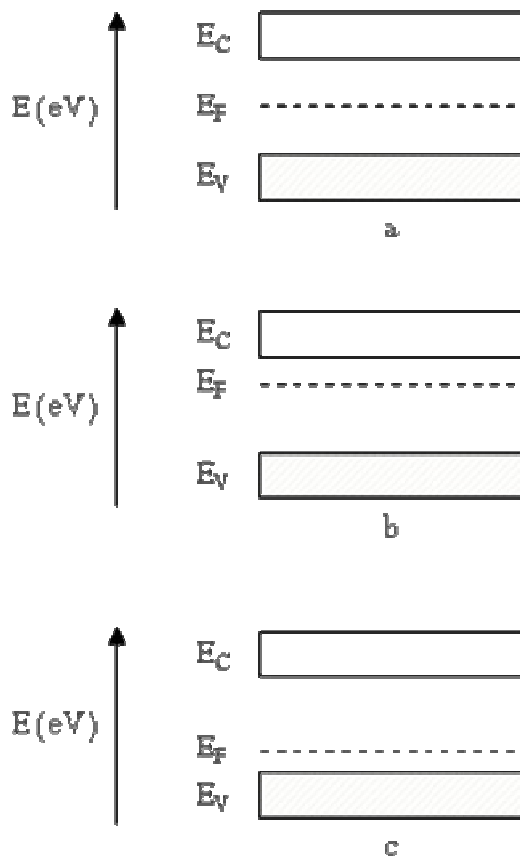


Figura 5. Schematizzazione dei livelli energetici in un semiconduttore: (a) intrinseco, (b) di tipo "n", (c) di tipo "p".

Per poter correlare i livelli energetici di un semiconduttore con quelli di una coppia redox in un elettrolita si possono usare due scale: una espressa in eV e l'altra in V. La differenza tra le due scale è dovuta al fatto che nella fisica dello stato solido lo zero è il livello dell'elettrone nel vuoto, mentre in elettrochimica il riferimento è il potenziale dell'elettrodo normale ad idrogeno (NHE). La correlazione tra le due scale è ricavabile dal valore del potenziale dell'NHE, che è pari a 4,5 eV quando viene riferito a quello dell'elettrone nel vuoto.

Se si pone a contatto un semiconduttore con una soluzione elettrolitica contenente una coppia redox, si raggiunge un equilibrio quando i livelli di

Fermi delle due fasi risultano uguali. Ciò si verifica per trasferimento di elettroni tra l'elettrolita ed il solido ed ha come risultato la creazione di una carica all'interno del semiconduttore. Tale carica è distribuita in una regione spaziale vicina alla superficie; in tale zona i valori delle concentrazioni di buche ed elettroni differiscono anche considerevolmente dai valori presenti all'interno del semiconduttore.

In figura 6 sono rappresentati i livelli energetici di un semiconduttore di tipo "n" e un elettrolita redox prima del contatto. In particolare, essendo l'energia del livello di Fermi del semiconduttore più alta di quella dell'elettrolita, la situazione di equilibrio viene raggiunta per trasferimento di elettroni dal semiconduttore alla soluzione. Il campo elettrico prodotto dal trasferimento di elettroni è rappresentato dalla piegatura delle bande verso l'alto. La direzione di tale campo è tale che qualunque eccesso di buche create nella regione di carica spaziale si muove verso la superficie del semiconduttore, mentre gli elettroni in eccesso si allontanano dalla superficie migrando verso l'interno del solido (*bulk*).

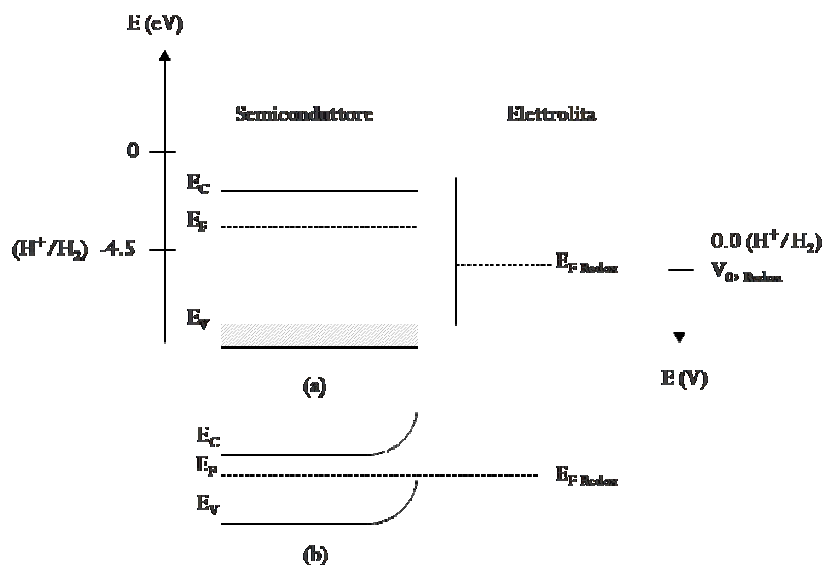


Figura 6. Schema della formazione di una giunzione tra un semiconduttore di tipo "n" e una soluzione di elettrolita: (a) prima del contatto, (b) all'equilibrio.

Nel caso in cui il sistema sia costituito da un semiconduttore di tipo “p” (figura 7), il comportamento delle cariche fotogenerate è opposto a quello precedentemente descritto.

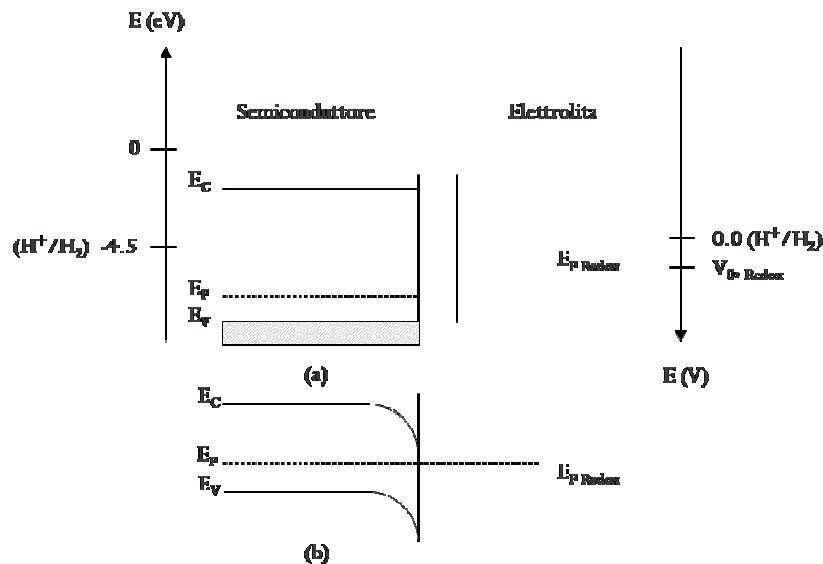


Figura 7. Schema della formazione di una giunzione tra un semiconduttore di tipo “p” e una soluzione di elettrolita: (a) prima del contatto, (b) all’equilibrio.

Quando un semiconduttore è illuminato da una radiazione elettromagnetica di energia uguale o superioreⁱ all’*energy band gap*, si ha la promozione di elettroni dalla banda di valenza alla banda di conduzione^{102,103}; a seguito di questa transizione, si ha la formazione di una coppia buca-elettrone. Nel caso di semiconduttori di tipo “n”, gli elettroni migrano verso il *bulk* del materiale, mentre le buche verso la sua superficie. Viceversa, nei materiali semiconduttori di tipo “p”, la coppia di particelle fotogenerate migra in senso opposto: la h^+ migra verso il bulk del materiale, l’ e^- verso la superficie.

[i] L’energia minima che la radiazione deve possedere per rendere il materiale elettricamente conduttivo.

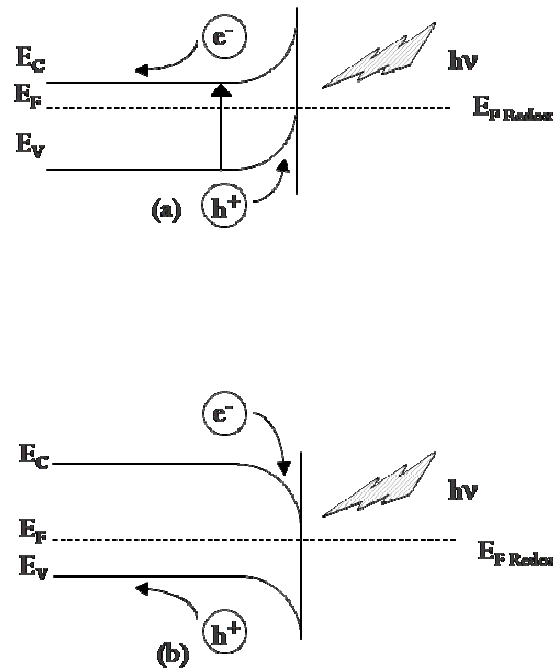


Figura 8. Schema del processo di formazione della coppia buca-elettrone (eccitone) promosso da radiazione elettromagnetica di opportuna energia in un semiconduttore di tipo “n” (a) e di tipo “p” (b).

Durante il processo di migrazione, sia le buche che gli elettroni fotoprodotti possono ricombinarsi¹⁰⁴ dissipando, in questo modo, parte della loro energia sotto forma di radiazione elettromagnetica (emissione di fotoni) o, più semplicemente, sotto forma di calore; alternativamente possono reagire con delle specie elettrone-accettrici o elettrone-donatrici presenti all’interfaccia del semiconduttore, causando reazioni di ossidazione e, quindi, rispettivamente, riducendole o ossidandole.

Diversi fattori concorrono alle proprietà fotocatalitiche di un materiale semiconduttore. Infatti, oltre alla posizione dei livelli energetici, alla mobilità delle particelle fotogenerate, nonché al loro tempo di vita medio, anche il coefficiente di assorbimento della luce, la natura dell’interfaccia, la tipologia del materiale da degradare¹⁰⁵, il metodo di produzione del materiale¹⁰⁶, la fase cristallina¹⁰⁷ (per solidi polimorfi), l’area superficiale, le dimensioni e la distribuzione delle particelle sono parametri chimico-fisici determinanti ai fini della loro *performance*.

In un sistema fotocatalitico, ogni singola particella di semiconduttore è paragonabile a quella di una cella fotoelettrochimica costituita da un elettrodo di semiconduttore in contatto con un contro elettrodo costituito da un metallo inerte. Mentre in una cella fotoelettrochimica sull’elettrodo

semiconduttore può avvenire una sola reazione, o di ossidazione o di riduzione, su ogni particella di semiconduttore, immersa in una soluzione di elettrolita, avvengono simultaneamente entrambe le reazioni, per trasferimento di buche dalla banda di valenza e di elettroni dalla banda di conduzione: ogni singola particella funziona come fotocella. Sta proprio in questo uno dei vantaggi dell'uso di sospensioni di polveri di semiconduttori nei processi fotocatalitici. Infatti, in circa 100 mg di polvere costituita da particelle con diametro di 0,1 mm sono presenti circa 10^{11} particelle mobili e indipendenti l'una dall'altra. Questa condizione, combinata con l'alta area superficiale delle particelle, porta ad avere un sistema particolarmente efficiente per il trasferimento di cariche, che avviene all'interfaccia tra la superficie del materiale fotoattivo e l'elettrolita, innescando le reazioni di ossido-riduzione che porteranno alla mineralizzazione dell'inquinante.

La conducibilità di un semiconduttore può essere notevolmente influenzata dalla presenza di difetti. Essi sono sempre presenti nei cristalli reali tanto da chiedersi se non rappresentino una parte fondamentale della struttura piuttosto che una imperfezione del cristallo, vista la stretta relazione che esiste tra la loro presenza e le proprietà, anche tecnologiche, del materiale.

L'origine del difetto deve essere ricercata nella tendenza di tutti i sistemi ad aumentare la propria entropia. Infatti, la creazione di un difetto origina un sistema ad entropia più elevata. A questa tendenza si oppone la necessità di fornire energia per la formazione dei difetti. Pertanto, ad ogni temperatura si avrà un bilancio tra queste due opposte tendenze e, all'equilibrio, il numero di difetti sarà tale da minimizzare l'energia libera del cristallo. Ciò significa, in pratica, che l'aumento del numero di difetti in un cristallo è limitato dall'energia necessaria per formarli.

Sono state proposte diverse classificazioni per i difetti, ma nessuna di queste completamente soddisfacente. Infatti, i difetti possono essere divisi in due gruppi: difetti stechiometrici, in presenza dei quali la composizione del cristallo resta invariata, e difetti non-stechiometrici, che sono conseguenza di una variazione di composizione, come avviene nel caso di TiO_2 e ZnO , nei quali la reale composizione è rispettivamente TiO_{2-x} e ZnO_{1-x} . In questo caso l'eccesso di ioni metallici, rispettivamente

Ti^{IV} e Zn^{II}, è bilanciato da un eccesso di elettroni che sono responsabili del comportamento di questi ossidi come semiconduttori di tipo “n”.

Si può, in alternativa, usare una classificazione basata sulle dimensioni e sulla forma dei difetti: i difetti di punto riguardano un solo atomo o sito (tipo “vacanze” o “interstiziali”), benché anche gli atomi dell'immediato intorno del difetto subiscano qualche perturbazione; i difetti di linea, ovvero le dislocazioni, corrispondono a file di atomi che non presentano la corretta coordinazione; i difetti di piano comportano la presenza di interi piani cristallini difettivi e comprendono diversi tipi di imperfezioni (*grain boundaries*, cioè *boundaries* tra piccoli cristalliti, *stacking faults*, *crystallographic shear planes*, *twin boundaries* e *antiphase boundaries*). La segregazione di difetti puntuali può dare luogo a difetti di volume (tridimensionali). Si usa talora la definizione di difetti estesi per indicare tutti quelli che non sono difetti puntuali. La descrizione dettagliata di questi esula dagli scopi di questo lavoro.

4.1 CINETICA DEL PROCESSO PRIMARIO DI DEGRADAZIONE

La formulazione di un modello cinetico per le reazioni di fotocatalisi eterogenea è alquanto complessa. Tale processo è caratterizzato da un numero elevato di possibili reazioni e, quindi, è descritto da un numero eccessivo di parametri. Oltre alle reazioni di degradazione, si deve considerare anche il fenomeno dell'adsorbimento e si deve tener conto del fatto che, per gran parte dei substrati, i meccanismi fotodegradativi sono ancora sconosciuti.

Considerata la complessità del problema, in genere lo studio cinetico viene limitato alla velocità iniziale di degradazione, ottenuta dal prodotto tra la costante cinetica (k) e la concentrazione iniziale di substrato (C_0).

Diversi studi sono orientati alla ricerca di equazioni con significato fisico ma con ridotta complessità. In molti casi i risultati ottenuti possono essere descritti dal modello cinetico Langmuir–Hinshelwood:

$$r = - \frac{dC}{dt} = \frac{k K_{ads} C}{1 + K_{ads} C}$$

dove r è la velocità iniziale di foto-ossidazione, C è la concentrazione del substrato, t è il tempo di irradiazione, k è la costante di velocità e K_{ads} è la costante di equilibrio di adsorbimento.

Tale modello è comunque una semplificazione della situazione reale e in diversi casi può fallire. Ad esempio, le costanti k e K_{ads} non sono parametri indipendenti ma variano al variare dell'intensità della luce.

Un'ulteriore semplificazione può essere fatta per concentrazioni di reagente molto basse, dell'ordine mM, ($C \ll 1$). Questa è una buona approssimazione, dal momento che la concentrazione dei composti organici volatili (VOCs) negli ambienti urbani è solitamente limitata al range delle ppm/ppb¹⁰⁸.

In questo caso l'equazione può essere ridotta ad una cinetica di primo ordine:

$$r = - \frac{dC}{dt} = k_{app} C$$

$$\ln \frac{C}{C_0} = - k_{app} t$$

$$C = C_0 e^{-k_{app} t}$$

La costante cinetica (k_{app}) si ottiene dalla pendenza della retta ottenuta riportando in grafico il logaritmo del rapporto C/C_0 rispetto al tempo.

La formulazione di modelli cinetici adeguati è ancora oggetto di dibattito in letteratura¹⁰⁹. Una discussione dettagliata del tema è al di fuori degli obiettivi del presente lavoro.

5 METODO SOL - GEL

In questo capitolo viene presentata la tecnica adoperata per la sintesi degli ossidi nanodimensionati di interesse, considerando il tetraetilortosilicato (TEOS) quale archetipo per la descrizione del processo reattivo.

Il processo sol-gel costituisce oggi una delle tecniche più studiate per la sintesi di materiali aventi dimensione nanometrica. L'interesse verso questo metodo è stimolato dalla sua estrema versatilità e dai vantaggi legati alla facilità di controllo dei parametri di processo.

5.1 INTRODUZIONE

La tecnica sol-gel¹¹⁰ permette di realizzare materiali le cui proprietà chimiche, fisiche e meccaniche possono essere modulate a livello molecolare per ottenere prodotti con caratteristiche di composizione, microstruttura e reattività chimica mirate. È possibile sintetizzare una vasta gamma di composti che comprende ossidi, sia singoli che multicomponente, materiali ceramici, nonché materiali compositi. Inoltre, poiché le reazioni avvengono esattamente nelle stesse condizioni in cui avvengono numerosissime reazioni organiche, la tecnica ha reso possibile lo sviluppo di un intero nuovo ambito di ricerca come quello dei materiali compositi ibridi organico-inorganici.

La presenza della componente organica permette di allargare lo spettro di materiali sintetizzabili, di modificare le proprietà meccaniche, morfologiche, e di contribuire a proprietà chimiche o fisiche particolari, come ad esempio modulare il bilancio idrofilico/idrofobico del materiale, nonché modificarne la reattività chimica o biochimica.

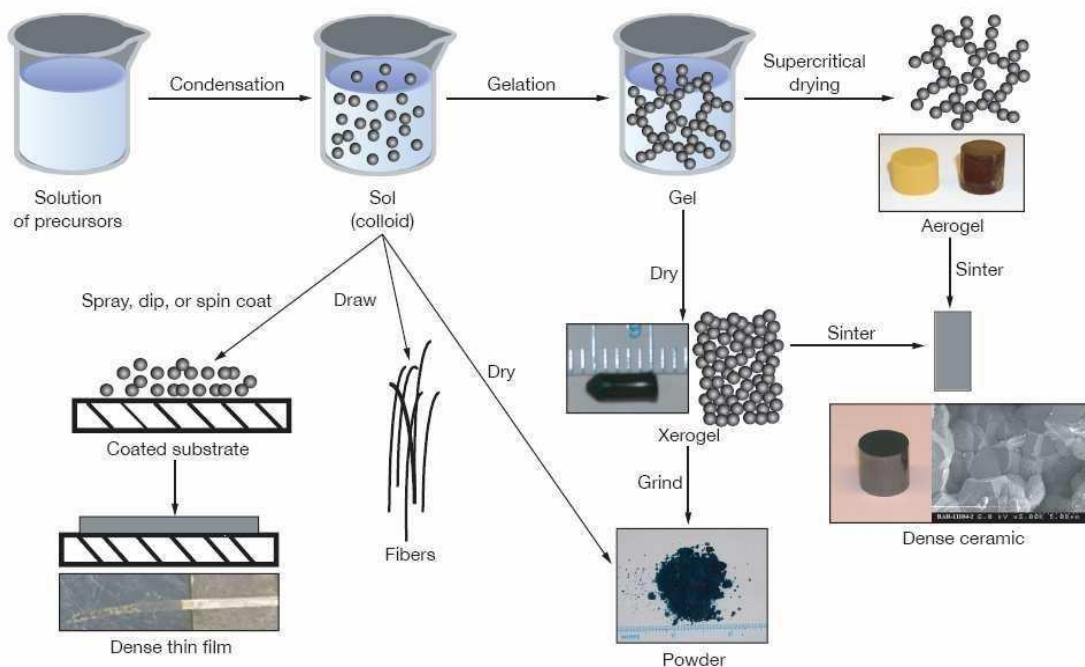


Figura 9. Schema degli stadi relativi al processo sol-gel e dei possibili materiali che possono essere ottenuti da esso.

5.2 STADI DEL PROCESSO SOL-GEL

Il processo sol-gel può essere descritto in maniera schematica con una serie di stadi generici che comprendono:

1. Preparazione della soluzione (sospensione);
2. Gelificazione;
3. Invecchiamento;
4. Essiccazione;
5. Densificazione.

Il metodo prevede, pertanto, la simultanea presenza di fenomeni chimici (preparazione della soluzione, gelificazione) e operazioni fisiche (invecchiamento, essiccazione e densificazione). Il controllo del processo può essere piuttosto complesso in quanto i vari parametri in gioco si influenzano vicendevolmente.

5.3 PREPARAZIONE DELLA SOLUZIONE

Il primo passo nella procedura di sintesi consiste nella preparazione di una soluzione a più componenti: uno o più precursori, un solvente, acqua ed, eventualmente, un catalizzatore. Il catalizzatore può essere necessario per innescare una serie di reazioni di idrolisi e policondensazione. I precursori più comunemente usati sono alcossidi, molecole in cui un metallo o metalloide è legato a gruppi organici mediante molecole di ossigeno. Queste molecole non sono completamente solubili in acqua per cui l'alcol costituisce un co-solvente necessario a ottenere una solubilizzazione adeguata. Oltre agli alcossidi sono anche comunemente utilizzati sali di natura sia organica che inorganica. Le reazioni di idrolisi e condensazione avvengono simultaneamente e portano alla formazione di oligomeri e polimeri di ossido metallico che possiedono gruppi idrossilici e/o alcossidici residui.

La soluzione in cui sono disperse le strutture polimerizzate che vanno formandosi costituisce un sol, vale a dire una sospensione colloidale di particelle solide in un liquido.

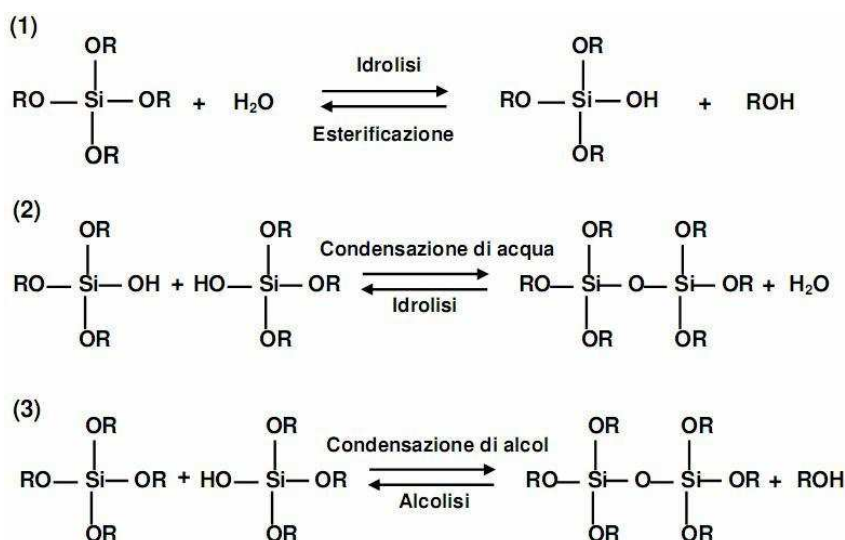
5.4 GELIFICAZIONE E FENOMENOLOGIA CHIMICA

Il processo di gelificazione inizia con la formazione di aggregati frattali che crescono singolarmente in soluzione fino a diventare un gel quando si collegano tra loro a formare un unico aggregato, chiamato “*spanning cluster*”, che occupa l'intero volume secondo un reticolo tridimensionale. Con il procedere delle reazioni, gli aggregati residui si connettono progressivamente al reticolo principale aumentando la rigidità del gel. Hench e West hanno ulteriormente perfezionato tale concetto dicendo che un sol diventa gel quando la sua risposta ad uno stress applicato si trasforma da viscosa ad elastica¹¹¹.

Un gel è costituito da due fasi continue, una solida, di dimensioni colloidali, e una liquida. Pertanto, è possibile compiere un percorso all'interno del gel passando da un qualsiasi punto solido del campione ad un altro restando sempre nel solido, ossia senza il bisogno di attraversare la fase liquida; analogamente, è possibile fare la stessa cosa nel caso del liquido.

Esaminiamo più in dettaglio la fenomenologia chimica delle reazioni di idrolisi e condensazione di alcossidi metallici, facendo principalmente riferimento al caso del tetraetilortosilicato (TEOS, $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$).

Gli alcossidi sono composti del tipo $\text{M}(\text{OR})_z$ dove M è un metallo o metalloide ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Al}, \text{Sn}, \text{Ce}, \dots$), R è un gruppo alchilico ($\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$) e z è lo stato di ossidazione del metallo. Le reazioni di idrolisi e condensazione di tetra-alcossidi di silicio si possono schematizzare come segue:



Poiché i precursori e l'acqua sono immiscibili, normalmente le reazioni avvengono in soluzione in presenza di un opportuno solvente comune a tutti i componenti al fine di evitare separazioni di fase. È comunque possibile preparare soluzioni senza l'aggiunta di alcol¹¹², in quanto l'omogeneizzazione del sistema è resa possibile dal fatto che questo è uno dei prodotti che inizia a formarsi non appena viene aggiunta l'acqua. Inoltre, alla formazione di alcol corrisponde una parziale idrolisi dell'alcolossido.

In assenza di fenomeni di separazione di fase, la struttura dei silicati sol-gel è il prodotto di successive reazioni di idrolisi e condensazione. Quindi le differenti strutture osservabili sono funzione della sequenza con cui queste reazioni avvengono; sequenza che, a sua volta, è determinata dai parametri chimico-fisici nelle varie condizioni di processo.

5.4.1 IDROLISI

Nel caso di precursori silicatici, l'idrolisi avviene per attacco dell'atomo di silicio da parte dell'ossigeno dell'acqua o dello ione ossidrilico, in funzione del pH della soluzione. Velocità di reazione apprezzabili si possono ottenere aggiungendo alla soluzione una base o un acido che fungono da catalizzatori, aumentando la velocità dell'idrolisi e mandandola a maggiore completamento.

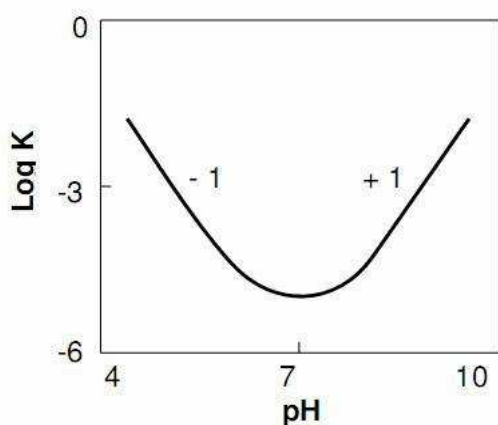


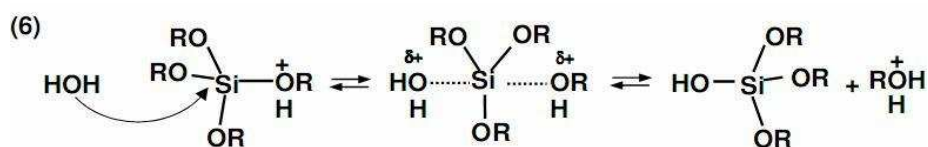
Figura. 10. Profilo della velocità di reazione di idrolisi $\text{RSi(OR)}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RSi(OR)}_2\text{OH} + \text{ROH}$ in funzione del pH per il γ -glicidossipropiltrimetossisilano in soluzioni a base acquosa.

Catalisi acida e catalisi basica avvengono entrambe per sostituzione nucleofila, ma con due meccanismi diversi.

5.4.1.1 CATALISI ACIDA

La catalisi acida prevede che il gruppo alcossido venga protonato in un primo passaggio veloce; in questo modo, diminuisce la densità elettronica sul silicio che diventa più elettrofilico e suscettibile di attacco da parte dell'acqua.

Il meccanismo proposto prevede una reazione di sostituzione con carattere molto simile ad una sostituzione nucleofila SN2; la molecola di acqua attacca il silicio dalla parte opposta rispetto al gruppo uscente e si forma un intermedio carico positivamente che evolve dando luogo a un silanolo e a una molecola con funzionalità alcolica.



Dal meccanismo secondo cui avviene la reazione in condizioni di catalisi acida si può ricavare che la velocità di idrolisi aumenta nel caso di:

- presenza di sostituenti che riducono l'ingombro sterico attorno al silicio;
- presenza di sostituenti elettrondonatori che stabilizzano la formazione di intermedi carichi positivamente durante lo stato di transizione (è, ad esempio, il caso di gruppi alchile).

La sostituzione di OH al posto di OR decresce la densità elettronica sul Si rallentando il procedere dell'idrolisi; viceversa la sostituzione di gruppi OR con gruppi R la aumenta, perché aumenta la densità elettronica. Il criterio risulta invertito nel caso di catalisi basica, in cui gli stati di transizione sono carichi negativamente.

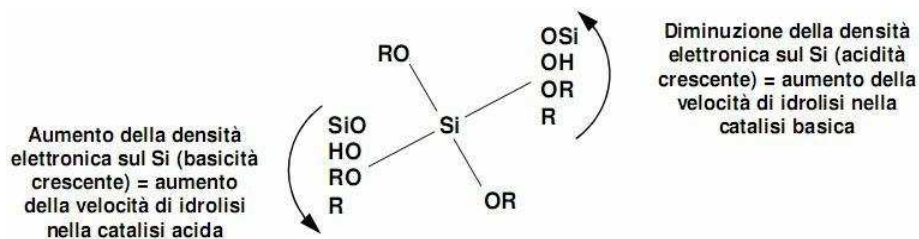


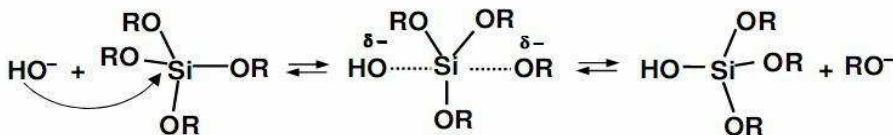
Figura 11. Effetti induttivi dei sostituenti.

Quindi, nel caso di catalisi acida, la velocità di reazione diminuisce con l'avanzare della reazione stessa; al contrario, nel caso di catalisi basica, la velocità aumenta al progredire della reazione. In ogni caso, l'effetto di stabilizzazione della carica risulta meno rilevante rispetto a fattori sterici, in quanto il Si è in grado di acquistare soltanto una piccola carica durante lo stato di transizione.

5.4.1.2 CATALISI BASICA

Nel caso di catalisi basica, il meccanismo prevede l'attacco dell'atomo di Si da parte dell'anione ossidrile con formazione di un intermedio carico negativamente che, quindi, evolve portando alla formazione di un silanolo e di un gruppo OR.

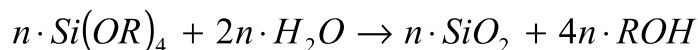
Per questo caso si può anche notare che la velocità di idrolisi è influenzata da fattori sterici ed induttivi: sostituenti meno ingombranti favoriscono l'attacco dello ione ossidrile e/o sostituenti che diminuiscono la densità elettronica sul silicio accelerano l'idrolisi basica.



5.4.2 RAPPORTO MOLARE DI IDROLISI ($R = [H_2O]/[Si]$)

La quantità d'acqua è comunemente espressa attraverso il rapporto molare $r = [H_2O]/[Si]$, che può essere fatto variare all'interno di un ampio intervallo. Il valore stechiometrico di r necessario per ottenere una

completa idrolisi del TEOS e la sua successiva trasformazione in ossido è pari a 2; infatti, durante la fase di condensazione, per ogni mole di precursore si consumano due moli di acqua. La reazione complessiva si può scrivere:



Tuttavia, anche nel caso in cui si impieghi un eccesso di acqua, la reazione non va a completamento e viene generata una serie di specie intermedie: $[SiO_x(OH)_y(OR)_z]_n$, dove $2x + y + z = 4$.

Le reazioni di idrolisi e condensazione avvengono simultaneamente e la loro velocità è fortemente influenzata non solo da r , ma anche da numerosi altri fattori, tra cui i principali sono: il tipo di alcossido precursore, la temperatura, la natura e la concentrazione dell'elettrolita (acido o base, che determina il valore del pH della soluzione), la natura e il contenuto di solvente.

Nel caso di catalisi basica il valore di r non influenza la cinetica di reazione, mentre in condizioni di catalisi acida, in generale, un elevato valore di r accelera la reazione di idrolisi. Il rapporto r è importante anche per la reazione successiva di condensazione giacché, se r assume un valore sottostechiometrico ($r < 2$), è favorita la condensazione di alcol, mentre valori maggiori di 2 favoriscono la condensazione di acqua. Aumentando ulteriormente r si va infine a favorire l'idrolisi dei legami silossanici. Oltre un certo valore, l'aumento di r porta ad una diluizione del sistema che può determinare una diminuzione della velocità dell'intero processo di idrolisi - condensazione.

5.4.3 CONDENSAZIONE

I meccanismi di condensazione sono descritti dalle reazioni (2) e (3) riportate all'inizio del presente paragrafo. Le reazioni inverse di depolimerizzazione sono trascurabili quando avvengono in soluzioni alcoliche, mentre possono diventare rilevanti se si è in soluzioni acquose¹¹³ o molto basiche. Analogamente a quanto detto nel caso delle reazioni di idrolisi, le reazioni sono fatte avvenire in presenza di catalizzatori acidi o basici. La velocità media di condensazione è minima

per valori di $\text{pH} \approx 1.5 \div 2$, aumenta per valori maggiori o minori ed è massima a valori intermedi ($\text{pH} \approx 7$).

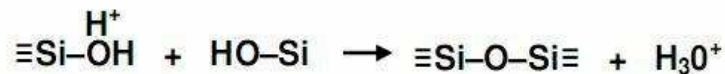
Il fatto che il valore minimo di velocità non si trovi in corrispondenza al valore $\text{pH} = 7$ è dovuto al fatto che le soluzioni impiegate non sono acquose bensì alcoliche, pertanto si dovrà valutare il pH come il punto isoelettrico e di carica nulla delle particelle di silice. Per soluzioni alcoliche contenenti TEOS come precursore il punto isoelettrico è situato nell'intervallo di pH compreso tra 1 e 3; in questa zona, la mobilità elettrica delle particelle di silice è nulla, così come la loro carica superficiale. Il punto isoelettrico risulta spostato, rispetto ai valori appena indicati, in presenza di sostituenti organici che modificano l'acidità dei silanoli.

Come già sottolineato, la sostituzione di gruppi alcossido con gruppi elettrondonatori (ad esempio gruppi alchile) diminuisce l'acidità del silanolo ed il punto isoelettrico si sposta verso valori di pH maggiori. Pertanto, nel caso di precursori silanici organicamente sostituiti ($\text{R}_x\text{Si}(\text{OR})_{4-x}$), il meccanismo di condensazione dipende non solo dal grado di idrolisi e condensazione ma anche dal valore di x , vale a dire dal grado di sostituzione.

In generale, quindi, si considera condensazione basica quella che avviene a $\text{pH} = 2 \div 7$ e condensazione acida quella che ha luogo a $\text{pH} < 2$. Questa distinzione è giustificata dal fatto che, a seconda del pH della soluzione, cambia anche il meccanismo di reazione. A valori di pH maggiori di 7 la velocità di condensazione torna ad aumentare, dal momento che le dimensioni delle particelle raggiungono una grandezza critica e le reazioni di gelificazione sono ostacolate dall'instaurarsi di fenomeni di repulsione elettrostatica.

5.4.3.1 CONDENSAZIONE ACIDA

Nel caso di condensazione acida il meccanismo di reazione prevede la protonazione dei silanoli. Come per l'idrolisi, la reazione avviene per attacco nucleofilo favorito dall'aumento dell'elettrofilicità del Si dovuto alla protonazione dei silanoli. Le reazioni si possono schematizzare come segue:



Le specie basiche vengono protonate con più facilità, giacché permettono una maggiore stabilità degli stati di transizione positivi, ossia silanoli contenuti in monomeri o in oligomeri debolmente ramificati. Pertanto, la reazione avviene preferenzialmente tra specie neutre e silanoli protonati appartenenti a monomeri, gruppi terminali di catene e così via. Analogamente a quanto osservato per l'idrolisi, nel caso di catalisi acida la sostituzione dei gruppi OR con gruppi progressivamente più elettronegativi OH e OSi diminuisce la velocità di condensazione. Infatti, come sottolineato in precedenza, la diminuzione della densità elettronica del Si va contro la stabilità degli stati di transizione positivi la cui formazione costituisce lo stadio critico del processo.

5.4.3.2 CONDENSAZIONE BASICA

A partire dal punto isoelettrico, la velocità di condensazione aumenta all'aumentare del pH. Il meccanismo ipotizzato nel caso della condensazione basica prevede l'attacco nucleofilo di una specie silicatica neutra da parte di un silanolo deprotonato nucleofilo:



I silanoli che vengono deprotonati con maggiore facilità sono quelli più acidi, ossia quelli contenuti nelle specie più condensate. Gli stati di transizione più stabili saranno quindi quelli che presentano un impoverimento elettronico sull'atomo di silicio. Contrariamente alla condensazione acida, le specie più condensate vengono deprotonate più velocemente; la sostituzione di OR con OH e OSi stabilizza l'anione deprotonato e, quindi, la velocità della reazione aumenta col suo procedere. La velocità di condensazione raggiunge il suo massimo a pH =

7, valore per cui si ha una concentrazione apprezzabile sia di specie protonate, sia di specie neutre.

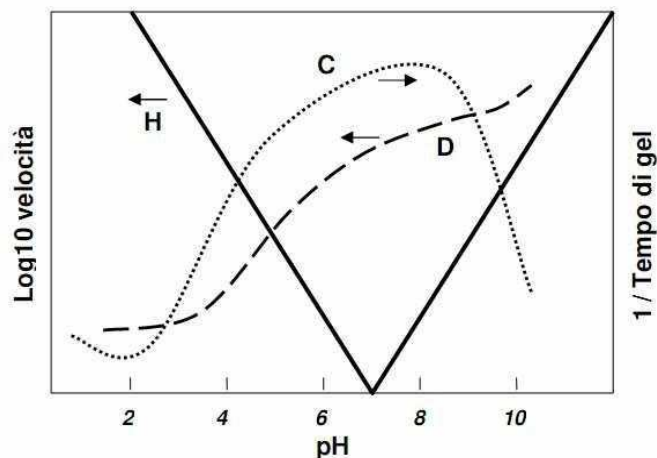


Figura 12. Rappresentazione schematica della dipendenza dal valore di pH delle velocità di reazione di idrolisi (H), condensazione (C) e dissoluzione (D) per un arbitrario valore di r .

Riassumendo quanto detto finora, è possibile schematizzare alcuni andamenti di carattere generale che portano all'ottenimento di gel con microstrutture molto diverse, malgrado le reazioni di idrolisi e condensazione dipendano da tutta questa serie di parametri che si influenzano reciprocamente e di cui è difficile isolare il singolo effetto.

In genere una idrolisi acida con bassi valori di r produce catene debolmente ramificate; al contrario una idrolisi in condizioni di catalisi basica e con maggiori valori di r porta alla formazione di sol colloidali. Condizioni di sintesi intermedie producono strutture intermedie rispetto a questi due estremi.

Infatti, in condizioni di catalisi basica la velocità di reazione di idrolisi, inizialmente piuttosto lenta, aumenta con la sostituzione dei gruppi silanolo con gruppi OH^- , la reazione tende ad andare a completamento ed è pressoché irreversibile. Invece la condensazione in condizioni di catalisi basica è più veloce e procede per addizione di monomero del precursore ai gruppi SiO^- del cluster in crescita, portando alla formazione di particelle. In condizioni di catalisi acida, al contrario, la reazione di idrolisi procede più velocemente, ma è favorita anche la reazione inversa di riesterificazione. La velocità di condensazione rallenta con l'avanzare del grado di sostituzione e procede principalmente per

reazione di specie neutre con gruppi SiOH protonati, portando così alla formazione di lunghe catene poco ramificate.

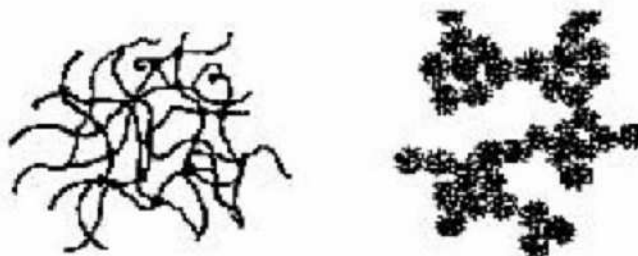


Figura 13. A sinistra: schematizzazione di una struttura ottenuta in condizioni di reazione acide; a destra: in condizioni basiche.

Accenniamo brevemente anche al fatto che la struttura può essere fortemente influenzata da fenomeni di separazione di fase, competitivi con le reazioni sol-gel, che si possono generare quando una soluzione entra in condizioni termodinamiche di immiscibilità fra i suoi componenti. Condizioni di questo tipo si possono, ad esempio, generare a causa di una veloce evaporazione del solvente nel caso in cui in soluzione si abbia la contemporanea presenza di specie polari e specie apolari.

5.4.4 EFFETTI DEL SOLVENTE

Abbiamo già evidenziato come le funzioni a cui assolve il solvente sono essenzialmente di due tipi:

- evitare la separazione di fase tra l'acqua e i precursori liquidi;
- variare la concentrazione di questi ultimi con conseguenze sulla cinetica delle reazioni.

In un sistema in cui avvengono una serie di reazioni così complesse, però, le caratteristiche dei vari solventi possono anche influenzare la chimica del processo. Una caratteristica importante dei solventi è la loro polarità. Se in soluzione sono presenti sia specie polari sia specie non polari, è opportuno ricorrere a solventi che presentano caratteristiche intermedie (metossietanolo, etossietanolo).

Un'altra caratteristica importante dei solventi è la loro capacità o meno di fornire protoni labili influenzando l'aggressività dell'ambiente di reazione.

Nel caso di idrolisi catalizzata da ioni ossidrile (quindi a $\text{pH} > 7$), un solvente protico agirà riducendo la velocità di reazione, in quanto i protoni liberi vanno ad unirsi agli ossidrili; al contrario un solvente aprotico velocizza l'idrolisi rendendo lo ione ossidrile più nucleofilo. Nel caso di idrolisi catalizzata da ioni idronio ($\text{pH} < 7$) e solventi di tipo aprotico si ha l'analogo fenomeno di rallentamento della reazione, mentre un solvente protico la accelera ulteriormente poiché fornisce altri protoni.

Dal punto di vista della condensazione, i solventi protici possono formare un ponte idrogeno con eventuali silanoli deprotonati nucleofili e quelli aprotici con i silanoli protonati elettrofili. I primi, quindi, ritardano la condensazione basica e favoriscono quella acida, mentre i secondi producono l'effetto opposto. Questi effetti possono venire poi esaltati o meno dalla polarità che può, ad esempio, stabilizzare specie cariche rispetto ai complessi attivati, con un conseguente effetto ritardante nella condensazione¹¹⁴.

Infine, il solvente potrebbe essere reattivo nei confronti di qualche componente o influenzare positivamente l'essiccazione, contribuendo ad evitare l'insorgere di tensioni troppo elevate o a permettere una rapida estrazione del liquido.

5.5 INVECCHIAMENTO

Tale processo segue lo stadio di gelificazione e consiste nel far procedere le reazioni di idrolisi e condensazione (polimerizzazione) ad una temperatura e per un tempo prefissati. In questa fase possono essere coinvolte reazioni di dissoluzione e riprecipitazione di oligomeri, che portano alla formazione di particelle più grandi ("*coarsening*" o "*ripening*") o trasformazioni di fase all'interno del liquido o del solido.

La prosecuzione delle reazioni di polimerizzazione crea nuovi legami pontanti, che irrigidiscono e rinforzano il gel causando il fenomeno della sineresi, ossia una spontanea contrazione del reticolo con conseguente espulsione di liquido dai pori. I processi di dissoluzione e riprecipitazione

sono guidati dalla differenza di solubilità, S , esistente tra superfici con differente raggio di curvatura, r :

$$S = S_0 \cdot \exp\left[\frac{(2 \cdot \gamma_{SL} \cdot V_m)}{R \cdot T \cdot r}\right]$$

dove S_0 è la solubilità di una superficie piana della fase solida, γ_{SL} è l'energia interfacciale solido liquido, V_m è il volume molare del solido, R è la costante dei gas ideali e T la temperatura assoluta. Le particelle che hanno raggio di curvatura $r > 0$ sono più solubili di una porzione piana dello stesso materiale; pertanto più piccola è la particella maggiore è la sua solubilità.

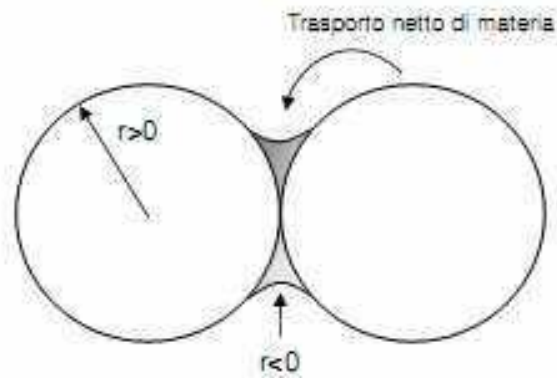


Figura 14. Schematizzazione del processo di trasporto di materia nel corso dell'invecchiamento. Il risultato tende a ridurre il raggio di curvatura netto della fase solida: le particelle di piccole dimensioni tendono a scomparire e i piccoli pori ad essere riempiti, con riduzione dell'area interfacciale ed aumento della dimensione media della porosità.

Quindi, le particelle più piccole tendono a dissolversi per riprecipitare sotto forma di particelle più grandi. Interstizi e menischi tra particelle hanno raggio di curvatura negativo ($r < 0$) e, quindi, hanno solubilità molto bassa; perciò il materiale tende ad accumularsi in queste zone.

5.6 ESSICCAZIONE

Durante lo stadio di essiccamento si ha la rimozione del liquido residuo (solvente, acqua e prodotti della condensazione) ancora presente

all'interno del reticolo del gel ed una parziale densificazione. Generalmente l'essiccazione viene effettuata a pressione atmosferica ed a una temperatura inferiore ai 100°C. Al termine di questa fase si ottiene un materiale compatto detto "xerogel" (o gel denso), con un'area superficiale solitamente compresa tra 400 e 800 m²/g.

L'essiccazione del gel avviene in diversi stadi al procedere del processo di evaporazione. Nello stato iniziale il liquido ricopre interamente la fase solida. Poiché il liquido inizia ad evaporare, il reticolo tende a diventare esposto, con formazione di un'interfaccia solido-vapore dove prima c'era un'interfaccia solido-liquido. Questo fa aumentare l'energia del sistema poiché $\gamma_{SV} > \gamma_{SL}$, cosicché il liquido tende a fluire dall'interno del gel per ricoprire le parti esposte all'aria. Essendo richiamato verso l'esterno il liquido va in tensione e, in accordo con la legge di Darcy^j, tende a fluire dall'interno verso l'esterno lungo il gradiente di pressione generato.

Minore è la permeabilità del gel, più difficoltoso è il flusso del liquido dall'interno verso l'esterno e, perciò, più grande è il gradiente di pressione che si sviluppa. La continua riduzione del volume di liquido determina la formazione di menischi alla superficie e quindi si generano sforzi di trazione direttamente proporzionali alla tensione superficiale liquido-vapore ed inversamente proporzionali al raggio di curvatura del menisco:

$$P = -2 \frac{\gamma_{LV}}{r}$$

dove γ_{LV} è la tensione superficiale liquido-vapore.

[j] La legge di Darcy descrive il flusso di liquido che si genera in presenza di un gradiente di pressione:

$$J = -\frac{D}{\eta_L} \nabla P$$

dove J è il flusso di liquido, D è la permeabilità, η_L è la viscosità del liquido e ∇P è il gradiente di pressione nel liquido.

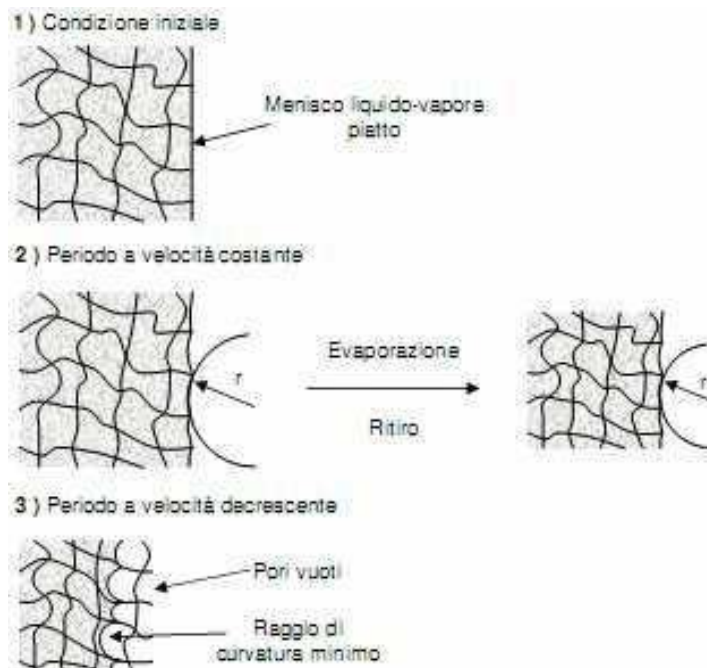


Figura 15. Illustrazione schematica del processo di essiccamento. La tensione capillare sviluppa un flusso della fase liquida, per prevenire l'esposizione della fase solida, a causa dell'evaporazione ed il reticolo messo in compressione si ritrae all'interno del liquido. Inizialmente sono sufficienti piccoli sforzi per deformare il reticolo e mantenerlo sommerso, così la tensione nel liquido è bassa e il raggio del menisco r è grande (2). All'aumentare della rigidità del reticolo la tensione cresce e r decresce. Al punto critico il raggio del menisco diventa uguale al raggio del poro, pertanto, termina la fase a velocità costante e il fronte liquido recede all'interno del gel (3).

La tensione nel liquido è supportata dalla fase solida che, pertanto, va in compressione e, quindi, si contrae espellendo verso l'esterno il liquido in eccesso che continua a ricoprire la superficie esterna del gel. All'aumentare del gradiente di pressione la superficie tende a contrarsi più velocemente dell'interno. Finché il reticolo si può contrarre liberamente, sono sufficienti piccoli sforzi per mantenere sommersa la fase solida, così la forza capillare è bassa ed il raggio del menisco della fase liquido-vapore è più largo del poro. Quando, invece, la contrazione del reticolo ne provoca un irrigidimento, grazie al fatto che si formano nuovi legami, la tensione nel liquido cresce in corrispondenza.

Al proseguire dell'evaporazione il menisco dell'interfaccia aria - liquido si spinge all'interno dei pori con conseguente diminuzione del raggio di curvatura, finché la contrazione si blocca e r diventa pari al raggio dei pori. Il punto in cui si blocca la contrazione è detto "punto

critico” e, con il suo raggiungimento, termina la prima fase, detta fase a velocità costante, poiché il ritiro del gel è uguale al volume di liquido evaporato e r decresce continuamente.

Oltre il punto critico, la tensione nel liquido supera la rigidità del reticolo, cosicché il menisco recede all’interno dei pori lasciando penetrare dell’aria e si succedono due ulteriori fasi, dette a velocità decrescente, in cui la velocità di evaporazione decresce progressivamente. Il gel è definito secco quando l’acqua fisicamente assorbita è completamente evacuata; questo avviene a una temperatura compresa tra 100 e 180°C.

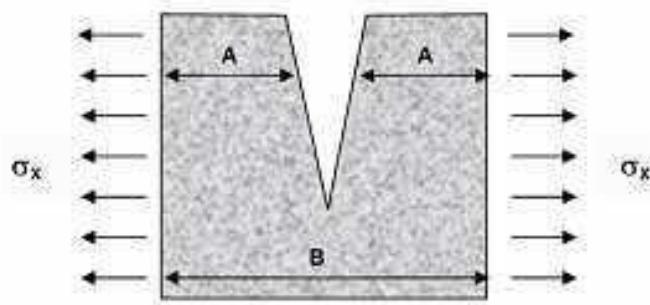


Figura 16. Il reticolo nella zona A è libero di rilassarsi liberamente (contrazione) in risposta alla compressione applicata dal liquido, ma il reticolo davanti alla cricca nella regione B è vincolato. Lo stress σ_x risultante dal gradiente in P è relativamente uniforme lontano dalla cricca.

A causa del gradiente di pressione capillare attraverso il gel, si instaurano delle tensioni differenziali e gli strati più esterni tendono a contrarsi più velocemente e in misura maggiore rispetto a quelli interni. Questo fa sì che si instaurino degli sforzi di trazione negli strati più esterni che possono portare alla formazione di cricche nel gel.

Il materiale da entrambi i lati della cricca può contrarsi più liberamente, pertanto da un punto di vista energetico la sua crescita, al procedere dell’evaporazione, risulta conveniente in direzione dell’interno della fase che si va essiccando.

La frattura è causata dalla compressione del reticolo da parte del liquido. Infatti, se la pressione nel liquido fosse uniforme, il reticolo dovrebbe essere compresso isotropicamente ed il gel si dovrebbe ritirare senza rischio di rottura. Tuttavia, si osserva una maggiore contrazione del reticolo nella parte esterna del gel a causa della maggior tensione che si

produce nel liquido in questa regione. La contrazione esterna è contrastata da una minore contrazione delle parti interne (dove la tensione del liquido è inferiore), quindi il reticolo esterno si ritrova posto in trazione e ciò promuove la formazione di cricche. La frattura avviene quando lo sforzo di trazione a cui è sottoposto il reticolo eccede la sua resistenza meccanica.

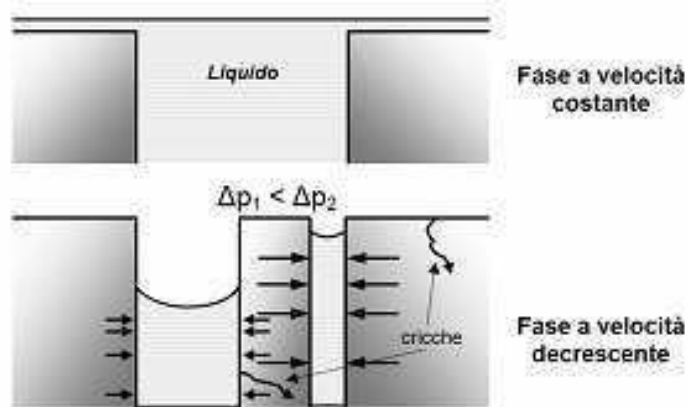


Figura 17. Schema che illustra la formazione di cricche determinata dall'instaurarsi di tensioni diverse tra le pareti di pori di differente dimensione adiacenti.

Alla formazione di cricche concorre anche il fatto che i pori non sono mai tutti della stessa dimensione ma vi è sempre una loro distribuzione di grandezza. Infatti, il più rapido svuotamento dei pori di maggiore dimensione determina l'instaurarsi di tensioni di entità differente tra pori adiacenti, che possono portare a frattura. È stato osservato che è possibile prevenire la formazione di cricche con un'evaporazione lenta, anche se basse velocità di evaporazione rendono più irregolare il fronte di essiccazione sulla scala di dimensione dei pori. Poiché una porosità di grandi dimensioni diminuisce la pressione capillare, il modo più semplice per evitare le fratture potrebbe essere quello di produrre materiali con grandi pori. Un'altra possibilità potrebbe essere quella di far precedere una fase di invecchiamento prima dell'essiccazione in quanto l'invecchiamento contribuisce al rafforzamento del reticolo e riduce la probabilità di formazione di cricche di dimensioni critiche. I gel possono essere essiccati anche in condizioni supercritiche, in un'autoclave, per ottenere un materiale particolarmente poroso detto "aerogel".

Aggiungendo alla soluzione dei surfattanti, che abbassano la tensione superficiale, si possono ridurre gli stress interfacciali. In tal modo si riduce il ritiro al punto critico, quindi i pori hanno dimensione maggiore, ossia aumenta la permeabilità e quindi si riducono le tensioni. L'utilizzo di surfattanti, quindi, fornisce anche la possibilità di controllare la dimensione della porosità in uno xerogel. Un altro gruppo di additivi chimici è costituito dai DCCA (*drying control chemical additives*)¹¹⁵, che permettono un'essiccazione più veloce dei gel.

5.7 DENSIFICAZIONE

All'essiccazione possono essere fatti seguire trattamenti di stabilizzazione chimica e/o trattamenti termici ad elevate temperature, che comportano modifiche chimiche e strutturali del gel. Mediante trattamento termico è possibile ottenere un materiale ad alta densità a struttura controllata, che può essere amorfa, policristallina o nanostrutturata secondo le condizioni adottate. Durante la fase di densificazione si verificano una serie di trasformazioni chimiche e strutturali irreversibili, come la contrazione capillare, il rilassamento strutturale, la sinterizzazione viscosa e il completamento della reazione di polimerizzazione per condensazione. Queste trasformazioni portano al desorbimento dei liquidi residui, a contrazione di volume, a diminuzione dell'area superficiale e della porosità, all'eventuale ossidazione o riduzione dei residui organici e al loro conseguente allontanamento. Le differenze chimiche e microstrutturali tra gel ottenuti per mezzo di catalisi acida e gel ottenuti per catalisi basica si riflette anche nel loro comportamento durante la densificazione, che avviene seguendo cinetiche differenti. Infatti, i gel ottenuti per catalisi acida sinterizzano a temperature minori.

6 PARTE SPERIMENTALE A

In questa parte verranno presentati i materiali nanostrutturati sintetizzati in questo lavoro di tesi. L'attenzione è ricaduta sia nella sintesi di materiali ibridi inorganici silice/titania che nella sintesi di nanoparticelle di titania. Tutti i materiali sono stati sintetizzati mediante tecnica sol-gel.

Per la sintesi dei materiali nanocompositi silice/titania sono state considerate due vie di sintesi, indicate rispettivamente con A e B, che si differenziano principalmente nelle reazioni di idrolisi e di condensazione che subiscono i precursori. Per ogni via di sintesi sono stati prodotti xerogel caratterizzati da tre rapporti molari dei precursori e per ognuno di questi tre temperature di invecchiamento.

Accanto a questi materiali sono state sintetizzate anche nanoparticelle di TiO_2 in diverse condizioni sperimentali. Principalmente sono stati considerati *i)* diversi ambienti, sia acidi che basici e *ii)* diversi tempi e temperature di invecchiamenti.

Conclude questa parte la sintesi della titania nanostrutturata mediante tecnica nota come idrotermale. Anche in questo caso sono stati considerati diversi ambienti di crescita e diversi parametri di processo.

Tutti i materiali sintetizzati sono stati caratterizzati mediante analisi diffrattometrica a raggi X per individuare la

presenza di materiale cristallino e, in caso affermativo, la determinazione del polimorfo presente.

Sono state eseguite anche analisi microstrutturali, mediante adsorbimento fisico di azoto, e caratterizzazioni funzionali, mediante decolorazione fotoindotta di soluzione acquosa di blu di metilene e fotossidazione di soluzione acquosa di ioduro di potassio con formazione di iodio.

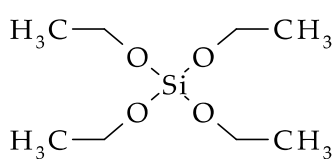
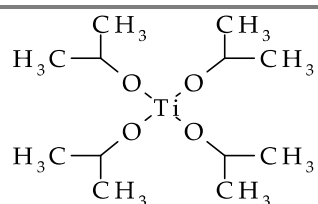
6.1 [A.1] – MATRICE IBRIDA SILICE/TITANIA

6.1.1 MATERIALI E METODI

Individuati gli opportuni precursori, tetraetilortosilicato per la silice e titanio tetraisopropossido per la titania, la matrice ibrida inorganica silice/titania (S/T) viene preparata attraverso due vie di sintesi, indicate rispettivamente con *A* e *B*.

La differenza principale tra questi due metodi risiede nelle reazioni di idrolisi e di condensazione che subiscono i precursori. In un caso, via di sintesi A^{116,117}, preparate le due sospensioni colloidali, i due precursori subiscono le reazioni sopraccitate in due reattori differenti e in seguito vengono miscelate.

Nel caso della via di sintesi B¹¹⁸, vengono preparate sospensioni colloidali nelle quali i precursori subiscono contemporaneamente, cioè nello stesso reattore, le reazioni di idrolisi e condensazione: quest'ultimo processo è indicato di seguito come co-condensazione.

TEOS (98%, Aldrich)	TTIP (puro, Aldrich)
	
Massa Molare: 208,33 g/mol Densità: 0.934 g/ml a 20°C Punto di ebollizione: 168°C	Massa Molare: 284,26 g/mol Densità: 0.96 g/ml a 20°C Punto di ebollizione: 232°C

6.1.2 MATRICE $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ DA VIA SINTETICA A

Il tetraetilortosilicato (TEOS, 98%, Aldrich) viene aggiunto gocciolando in acqua acida (HCl 1,4 M) contenente etanolo sotto vigorosa agitazione magnetica. Il rapporto molare finale dei costituenti la sospensione colloidale è: $\text{TEOS}/\text{H}_2\text{O}_{\text{HCl } 1.4 \text{ M}}/\text{EtOH}$ è 1:25:15.

Separatamente, il titanio tetraisopropossido (TTIP, puro, Aldrich) viene aggiunto gocciolando in acqua acida (HCl 1,4 M) contenente etanolo, sotto vigorosa agitazione magnetica; il rapporto molare finale della nanosol è: $\text{TTIP}/\text{H}_2\text{O}_{\text{HCl } 1.4 \text{ M}}/\text{EtOH}$ è 1:25:15.

Le due nanosol così ottenute sono mantenute in agitazione magnetica a temperatura ambiente per 24 ore. Alla fine di questo periodo, in cui avvengono le reazioni di idrolisi e condensazione, le sospensioni colloidali ottenute vengono mescolate rispettando tre diversi rapporti volumetrici, tali da garantire tre precisi rapporti molari:

A.1	A.2	A.3
S/T = 80:20	S/T = 65:35	S/T = 50:50

Dopo miscelazione, le tre sospensioni ottenute iniziano un periodo noto come invecchiamento. In questo lavoro sono stati considerati due diversi processi di invecchiamento. Uno di tipo dinamico, indicato come *Hot Water Treatment* (HWT) che consiste nel porre la nanosol all'ebollizione per due ore. L'altro di tipo statico, che consiste nel porre la nanosol in stufa a diverse temperature (80, 45 e 25°C) per 24 ore.

Finito l'invecchiamento, per il recupero dei materiali solidi si procede con l'essiccamento, avvenuto alla stessa temperatura del processo di invecchiamento per le nanosol trattate in stufa, e alla temperatura di 80 °C per le nanosol trattate con HWT.

I materiali solidi, xerogel, sono stati raccolti, macinati e etichettati come segue:

	A.1	A.2	A.3
HWT (2h)	A.1.1	A.2.1	A.3.1
80 °C 24h	A.1.2	A.2.2	A.3.2
45 °C 24h	A.1.3	A.2.3	A.3.3
25 °C 24h	A.1.4	A.2.4	A.3.4

6.1.3 MATRICE $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ DA VIA SINTETICA B

Vengono preparate tre sospensioni colloidali gocciolando lentamente un'opportuna miscela dei precursori, in acqua acida (HCl 1,4M) contenente etanolo, sotto vigorosa agitazione magnetica; il rapporto molare dei costituenti della sospensioni è: $(\text{TEOS}+\text{TTIP})/\text{H}_2\text{O}_{\text{HCl } 1,4\text{M}}/\text{EtOH}$ è 1:25:15.

Il rapporto dei due precursori è tale da ottenere materiali con tre precisi rapporti molari:

B.1	B.2	B.3
S/T = 80:20	S/T = 65:35	S/T = 50:50

Le tre nanosol sono tenute in agitazione magnetica a temperatura ambiente per 24 ore. Successivamente le sospensioni così ottenute vengono invecchiate, nelle due modalità (HWT e stufa a diverse temperature). I gel ottenuti sono stati essiccati con modalità analoga ai materiali ottenuti da strategia di sintesi A. Gli xerogel prodotti, macinati, vengono così etichettati:

	B.1	B.2	B.3
HWT (2h)	B.1.1	B.2.1	B.3.1
80 °C 24h	B.1.2	B.2.2	B.3.2
45 °C 24h	B.1.3	B.2.3	B.3.3
25 °C 24h	B.1.4	B.2.4	B.3.4

6.1.4 CARATTERIZZAZIONE STRUTTURALE DEGLI XEROGEL

6.1.4.1 ANALISI XRPD (X-RAY POWDER DIFFRACTION)

Le caratteristiche strutturali, di cristallinità e i polimorfi presenti, sono state determinate mediante analisi diffrattometrica a raggi X condotta sui xerogel ridotti in polvere.

I diffrattogrammi presentati in questo lavoro sono stati collezionati a temperatura ambiente, con diffrattometro Bruker AXS D8 Advance. Lo strumento utilizzato presenta le seguenti caratteristiche tecniche:

- opera a 40 kV e 40 mA
- utilizza radiazione Cu-K α (1,54 Å)
- fenditure DS 0.6 mm, AS 8.0 mm

L'intervallo di scansione indagato cade nel range angolare 15°-70°.

Dopo acquisizione, i dati sono stati trattati per la determinazione della dimensione media del dominio di diffrazione. A questa si è giunti tramite tecnica, di tipo Rietveld, di fitting dell'intero profilo di diffrazione, applicando due strumenti: 1) i modelli strutturali standard da letteratura, 2) il *Fundamental Parameter Approach*¹¹⁹ (FPA) implementato nel software TOPAS[®]. I relativi valori sono riportati di seguito.

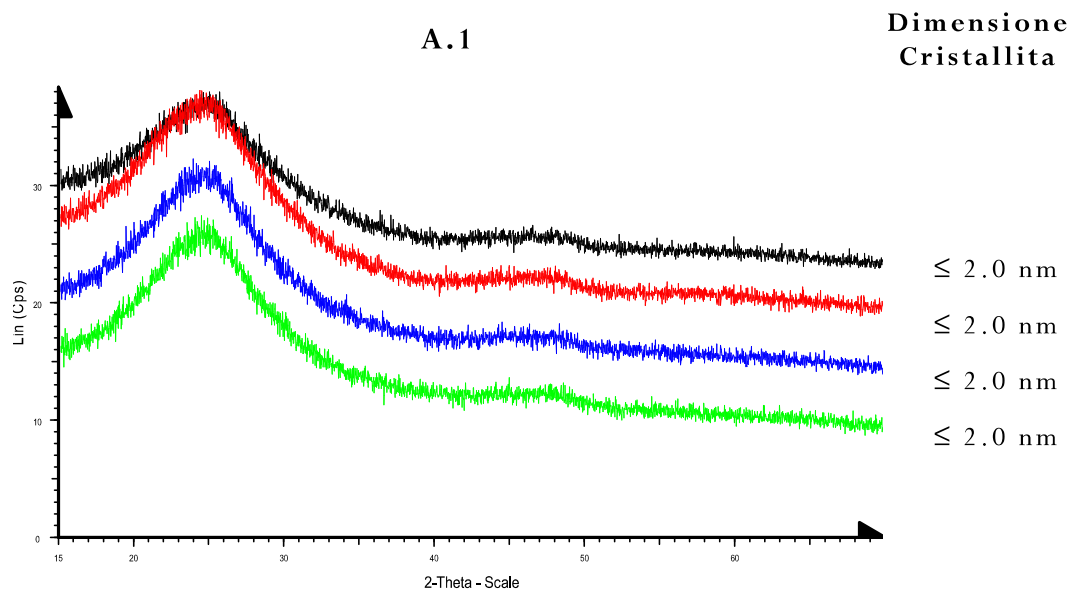


Figura 18. Diffrattogrammi relativi ai materiali nanocompositi derivanti da procedura di sintesi A.1 ottenuti dai diversi trattamenti termici.

● A.1.1 - ● A.1.2 - ● A.1.3 - ● A.1.4

A.2

**Dimensione
Cristallita**

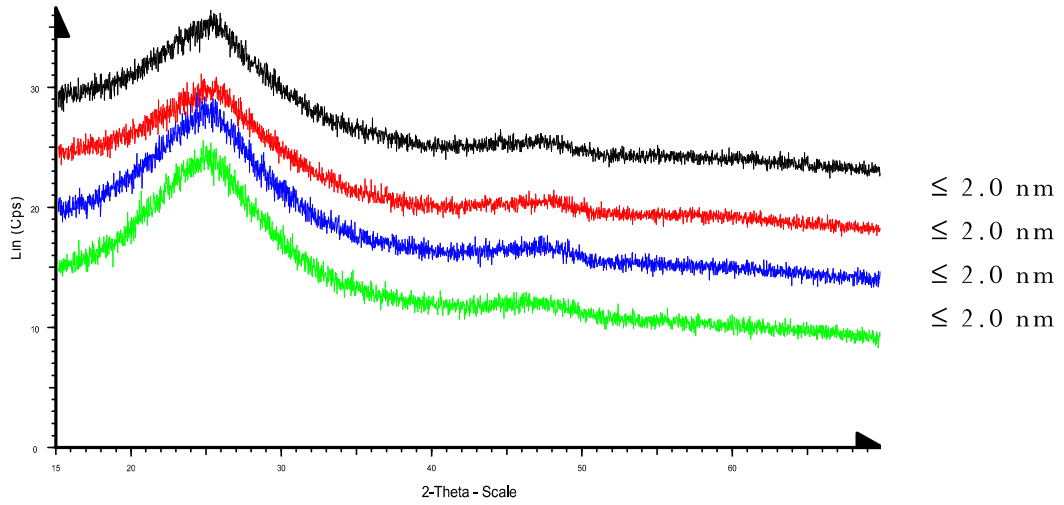


Figura 19. Diffratogrammi relativi ai materiali nano composti derivanti da procedura di sintesi A.2 ottenuti dai diversi trattamenti termici.

● A.2.1 - ● A.2.2 - ● A.2.3 - ● A.2.4

A.3

**Dimensione
Cristallita**

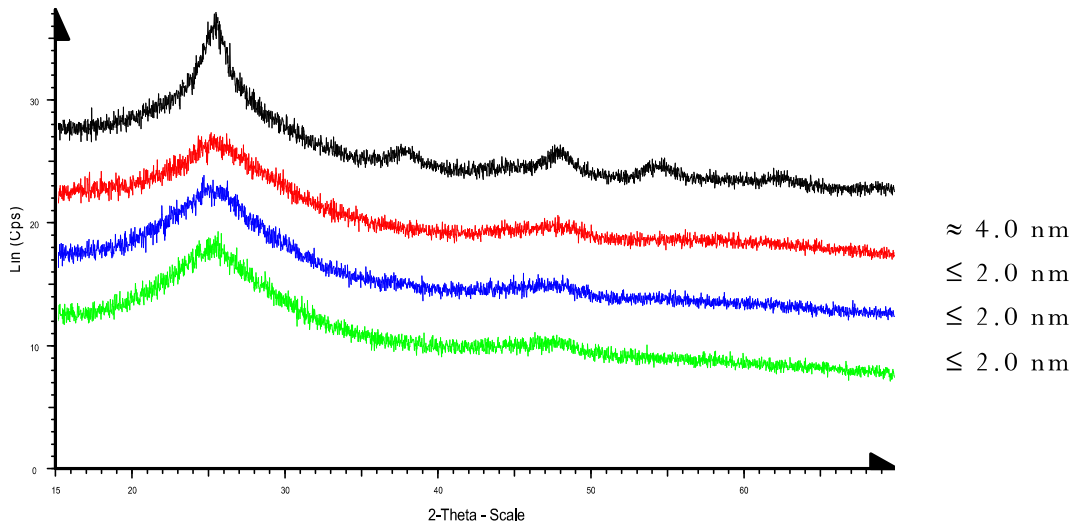


Figura 20. Diffratogrammi relativi ai materiali nanocompositi derivanti da procedura di sintesi A.3 ottenuti dai diversi trattamenti termici.

● A.3.1 - ● A.3.2 - ● A.3.3 - ● A.3.4

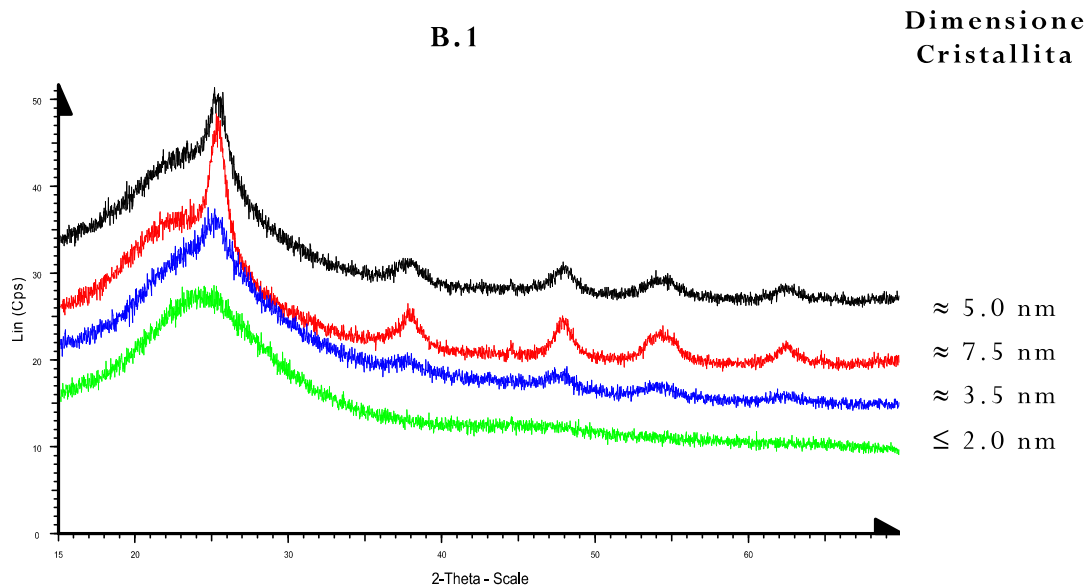


Figura 21. Diffattogrammi relativi ai materiali nanocompositi derivanti da procedura di sintesi B.1 ottenuti dai diversi trattamenti termici.

● B.1.1 - ● B.1.2 - ● B.1.3 - ● B.1.4

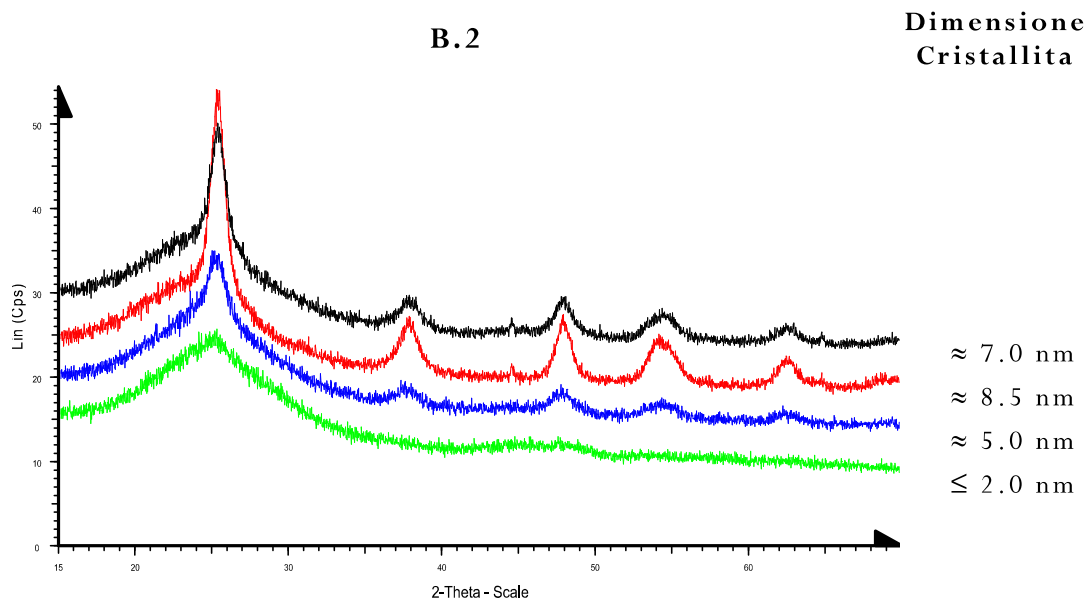


Figura 22. Diffattogrammi relativi ai materiali nanocompositi derivanti da procedura di sintesi B.2 ottenuti dai diversi trattamenti termici.

● B.2.1 - ● B.2.2 - ● B.2.3 - ● B.2.4

B.3

Dimensione
Cristallita

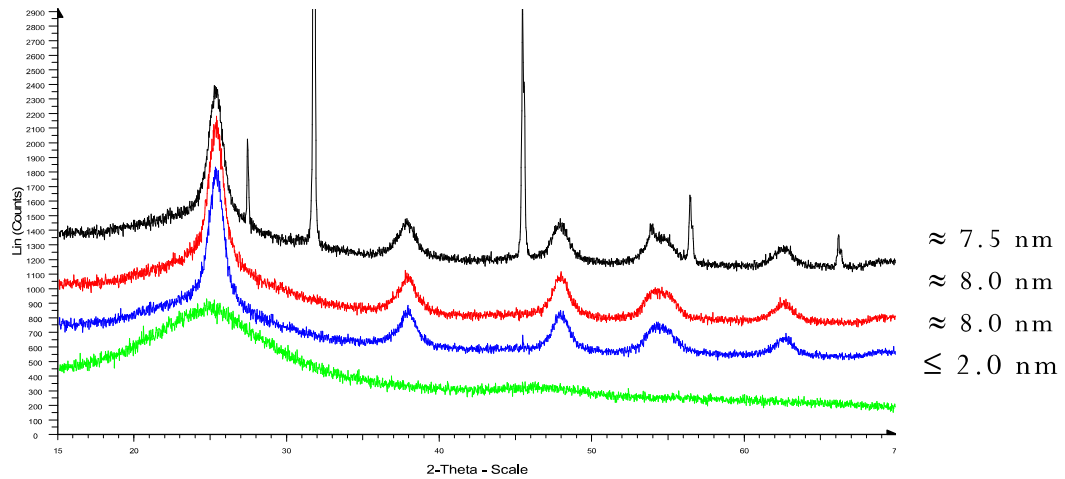


Figura 23. Diffratogrammi relativi ai materiali nanocompositi derivanti da procedura di sintesi B.3 ottenuti dai diversi trattamenti termici.

● B.3.1 - ● B.3.2 - ● B.3.3 - ● B.3.4

6.1.4.2 ADSORBIMENTO FISICO DI AZOTO

Proprietà microstrutturali quali area superficiale specifica (B.E.T.), volume, dimensione dei pori e loro distribuzione sono state indagate mediante adsorbimento fisico di azoto.

Tutti i campioni sono stati sottoposti a degasamento per 16 ore a 150 °C. I risultati di queste analisi sono di seguito riportati.

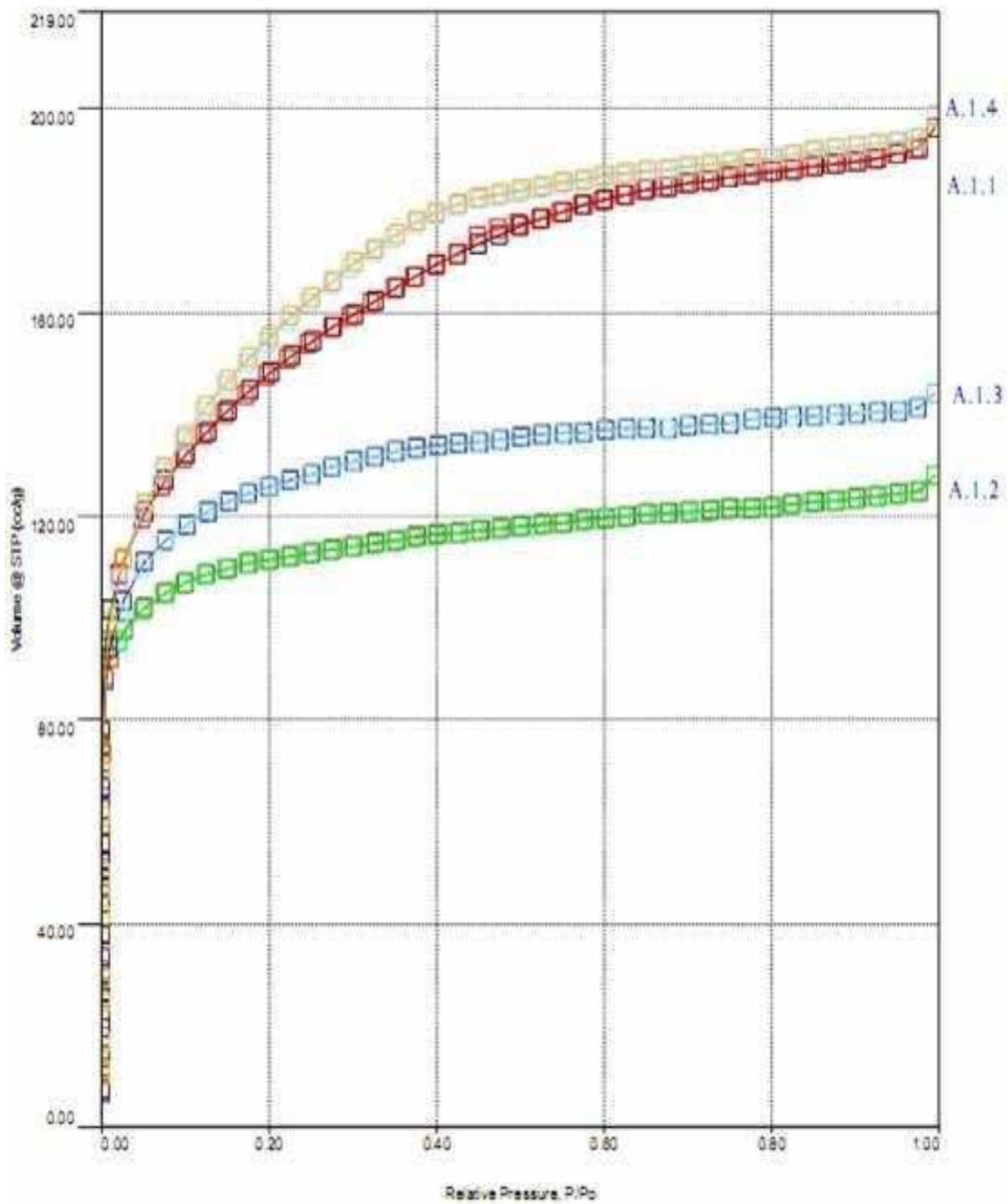


Figura 24. Isotherme di adsorbimento presentate dai campioni A.1.

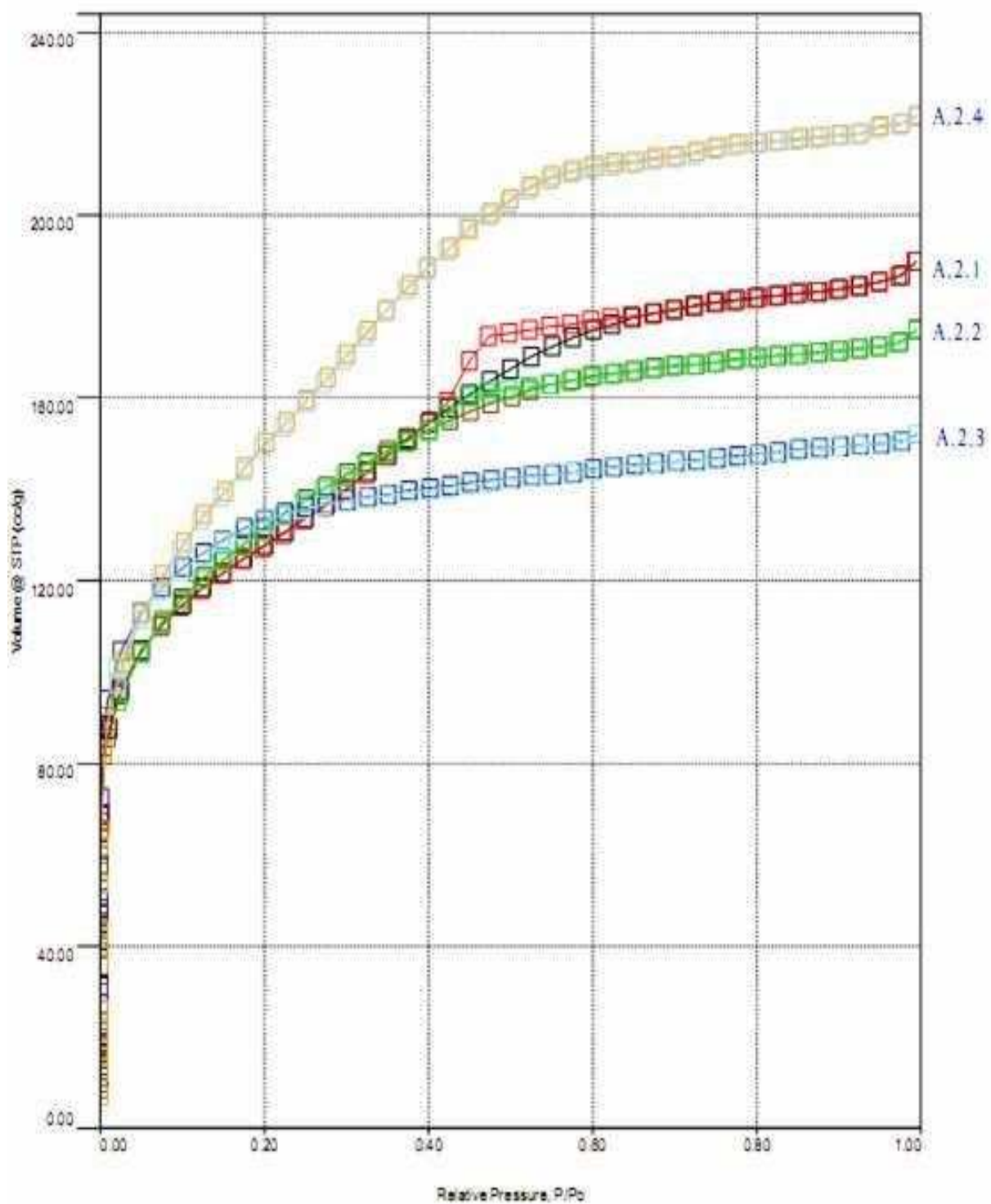


Figura 25. Isotherme di adsorbimento presentate dai campioni A.2.

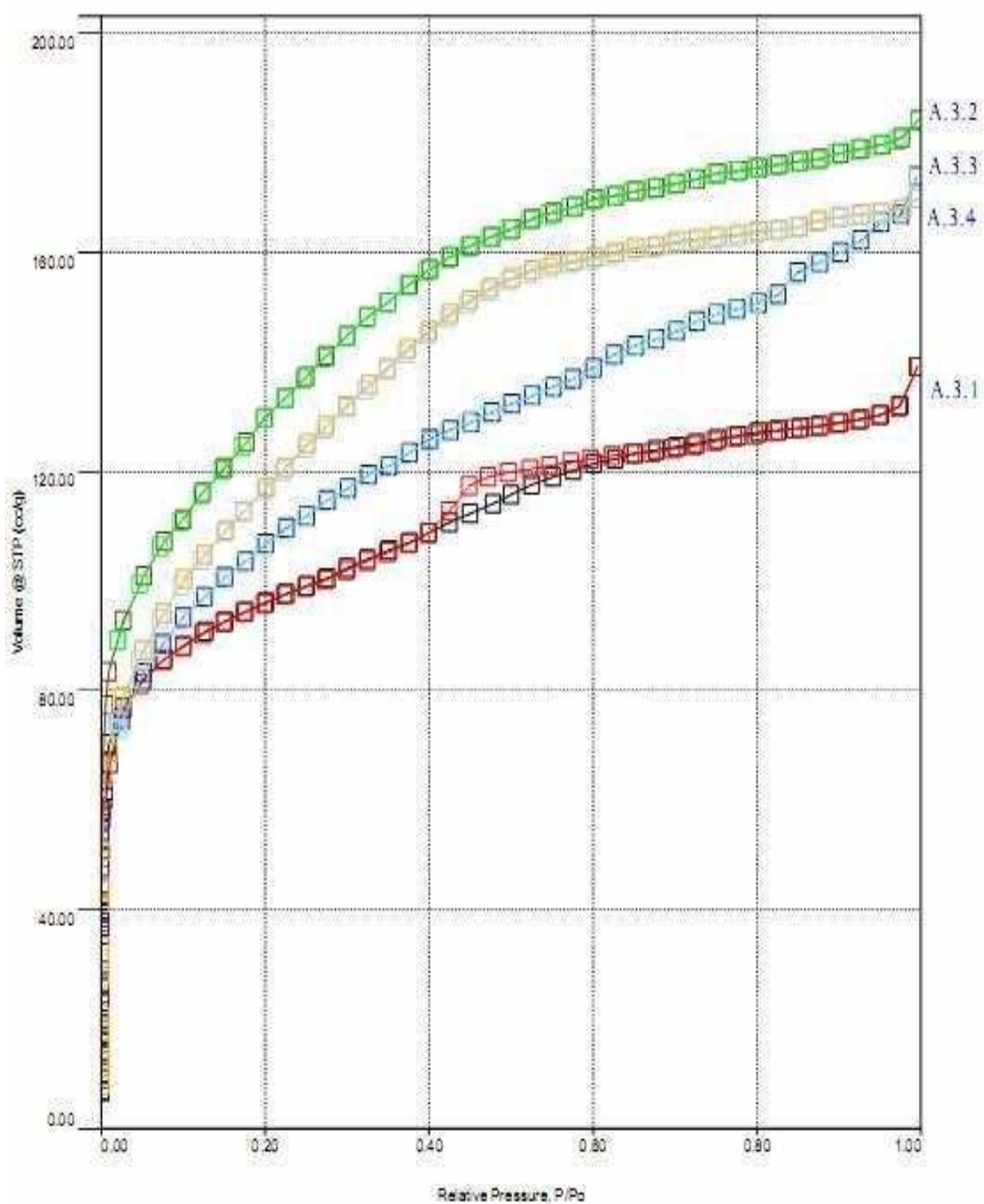


Figura 26. Isotherme di adsorbimento presentate dai campioni A.3.

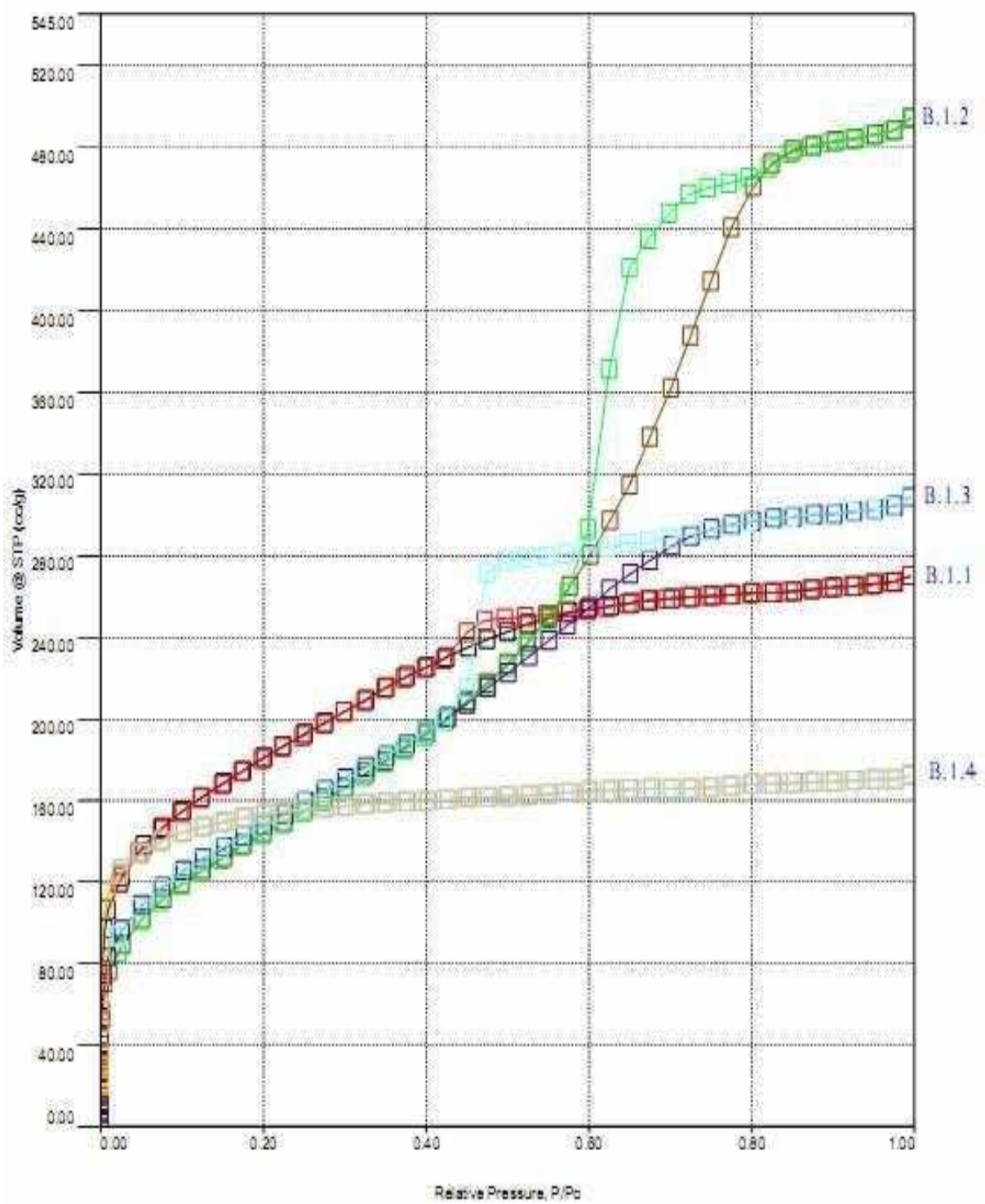


Figura 27. Isotherme di adsorbimento presentate dai campioni B.1.

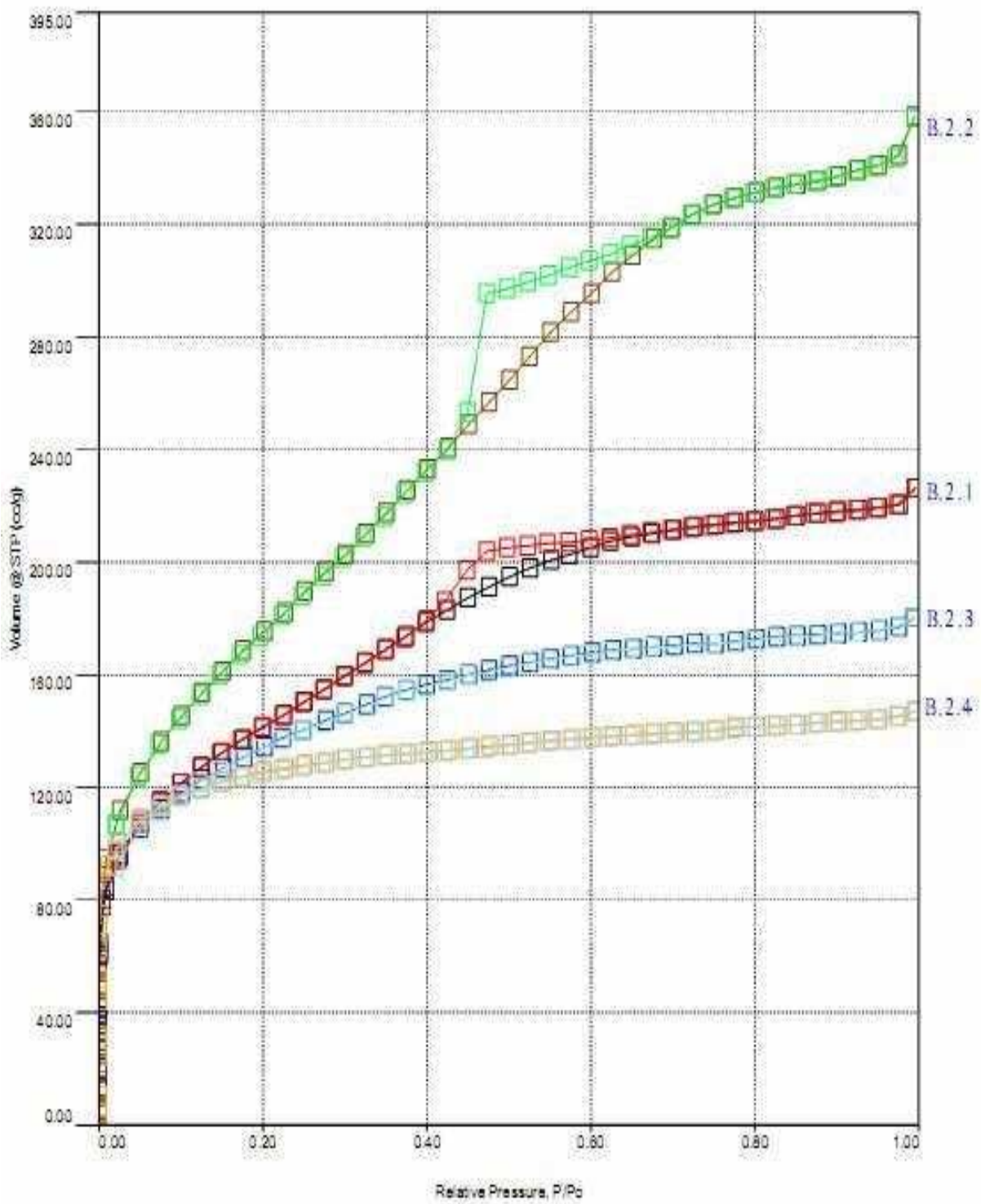


Figura 28. Isotherme di adsorbimento presentate dai campioni B.2.

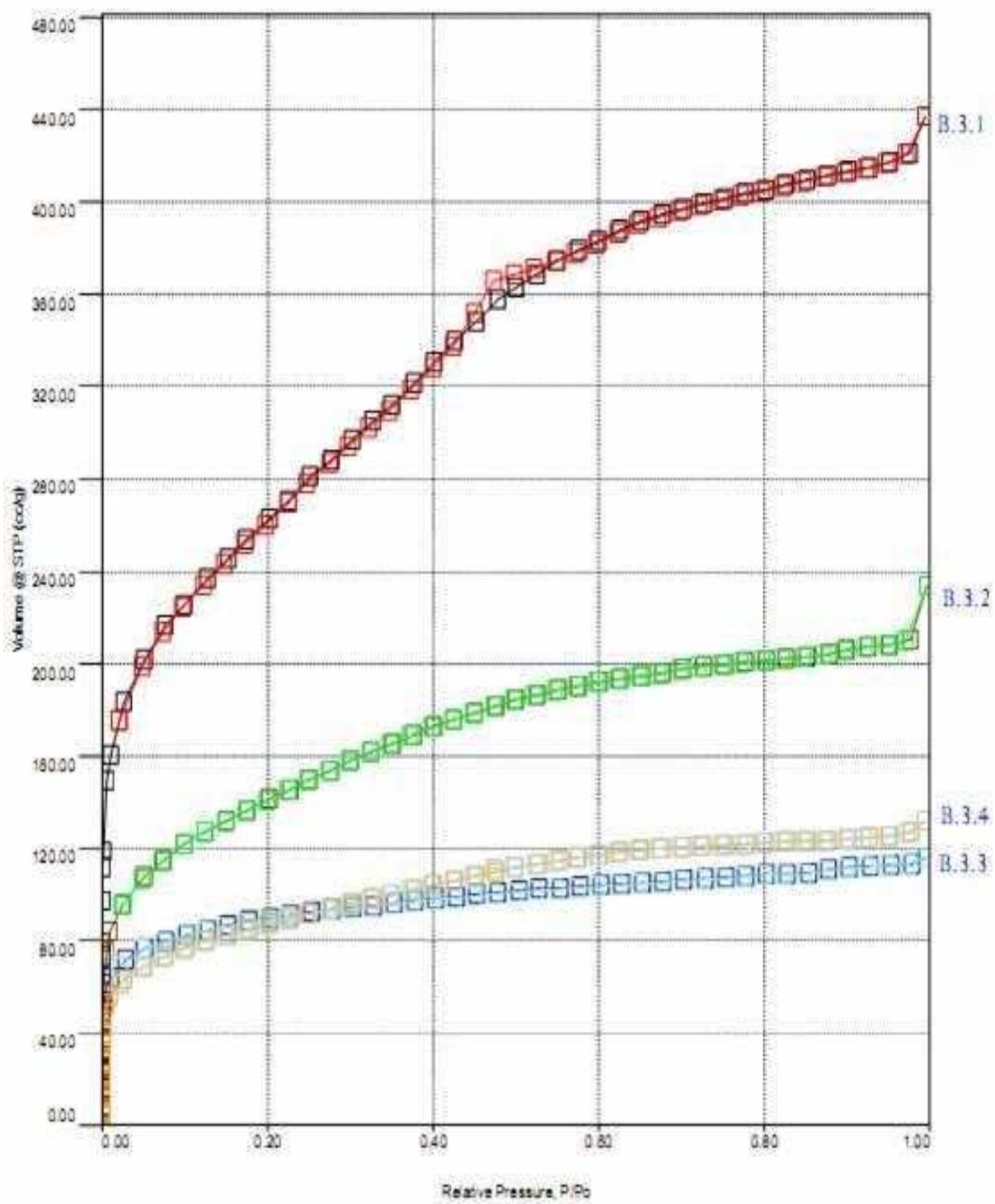


Figura 29. Isotherme di adsorbimento presentate dai campioni B.3.

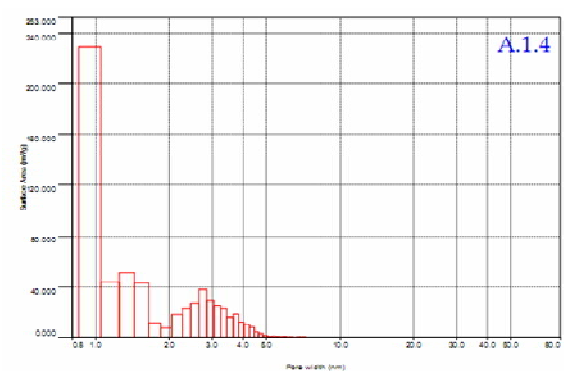
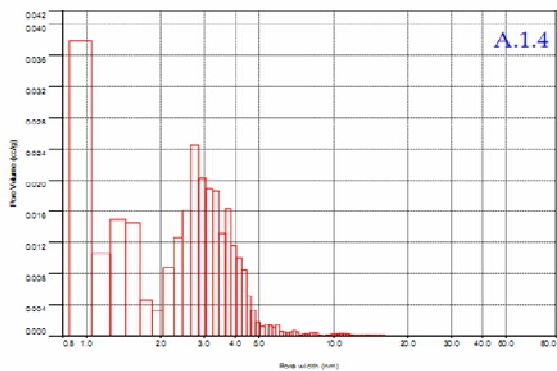
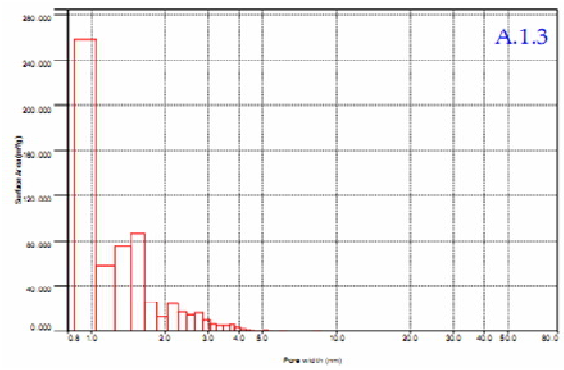
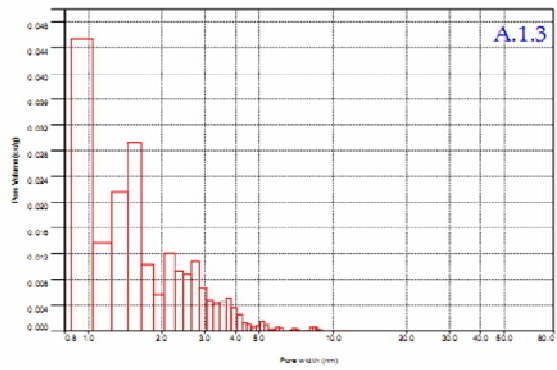
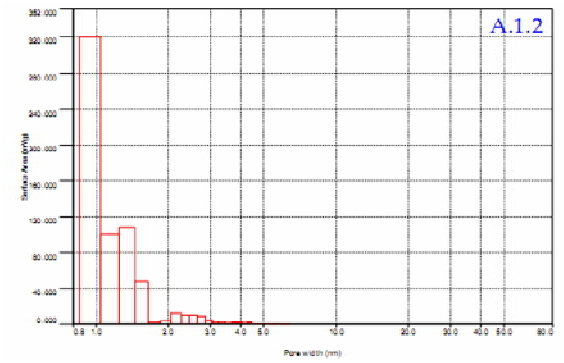
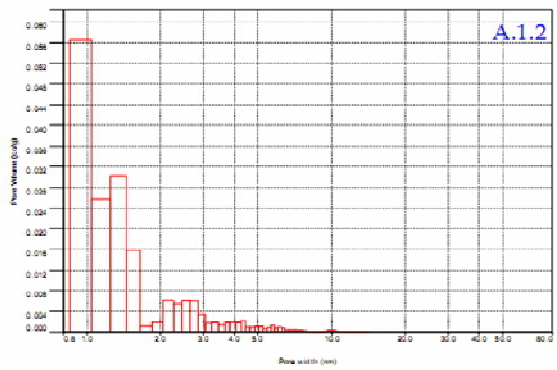
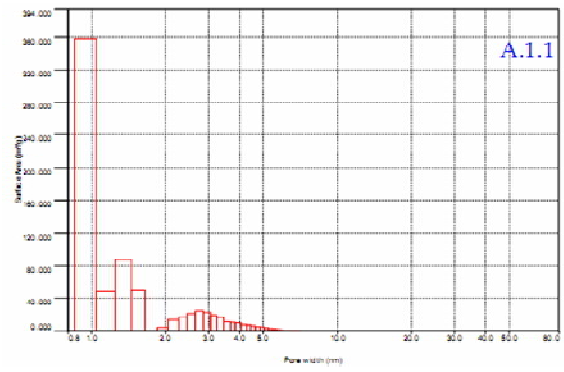
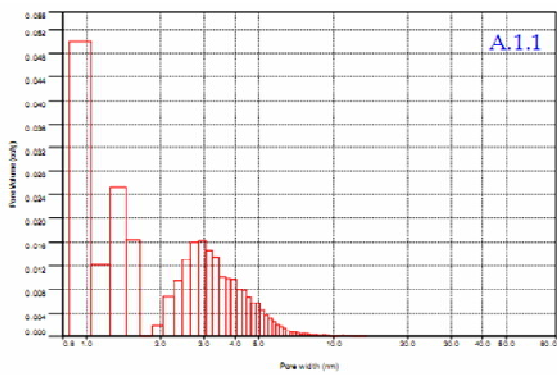


Figura 30. Diagramma della distribuzione della dimensione dei pori presenti nei campioni A.1 in relazione con il volume (a sinistra) e con l'area superficiale specifica (a destra).

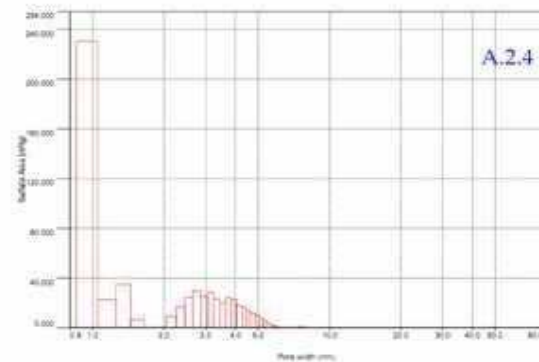
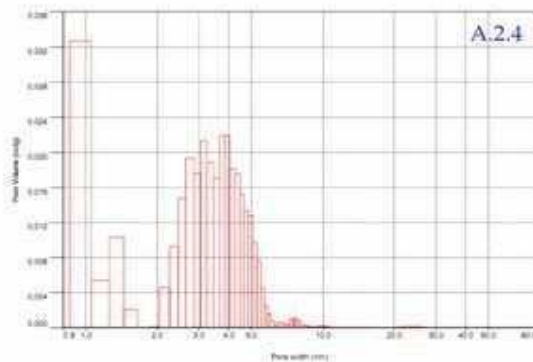
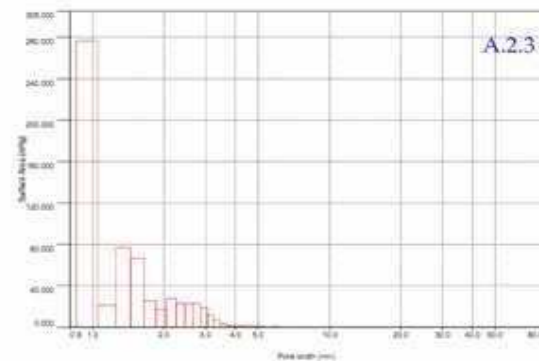
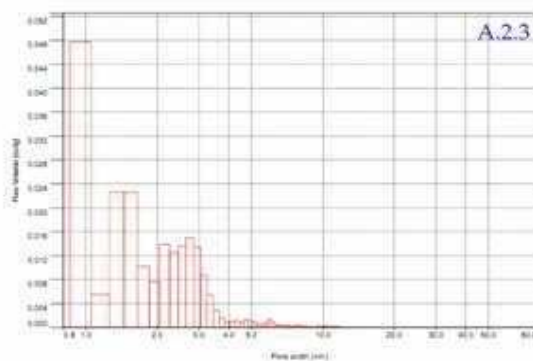
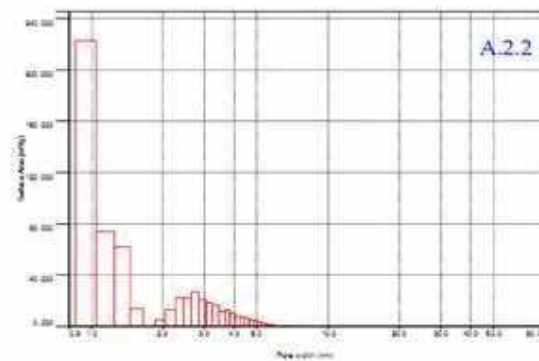
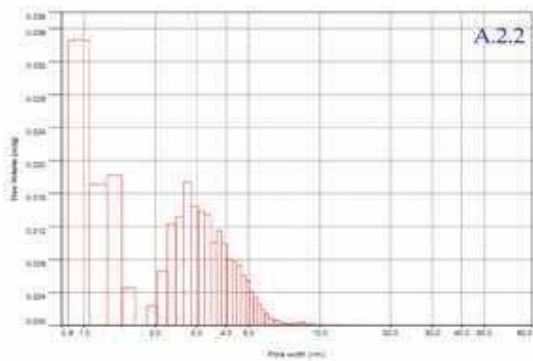
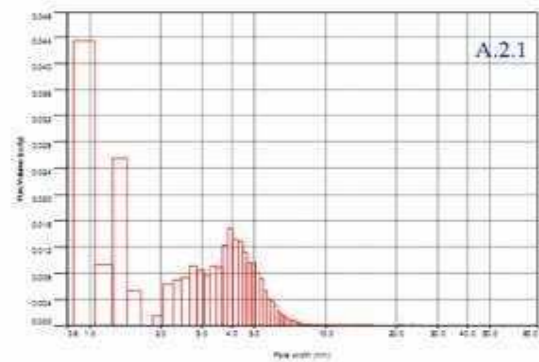
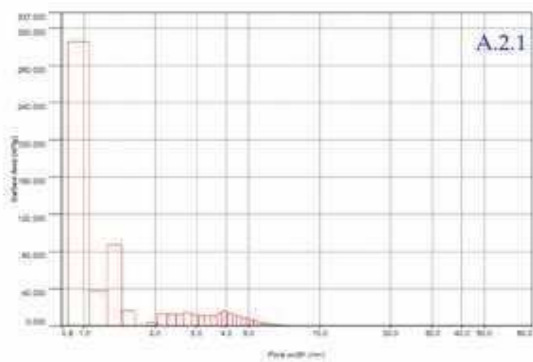


Figura 31. Diagramma della distribuzione della dimensione dei pori presenti nei campioni A.2 in relazione con il volume (a sinistra) e con l'area superficiale specifica (a destra)

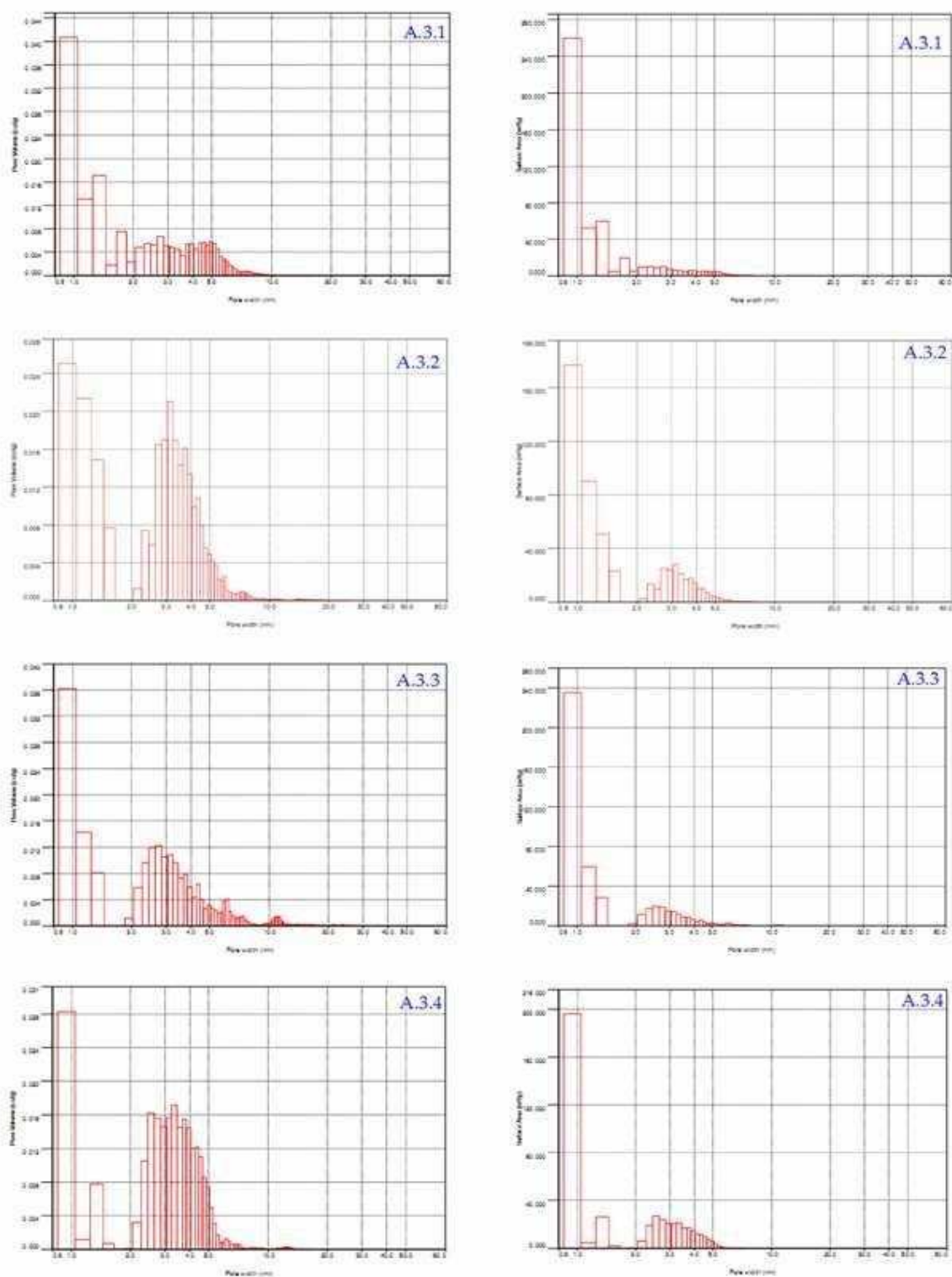


Figura 32. Diagramma della distribuzione della dimensione dei pori presenti nei campioni A.3 in relazione con il volume (a sinistra) e con l'area superficiale specifica (a destra).

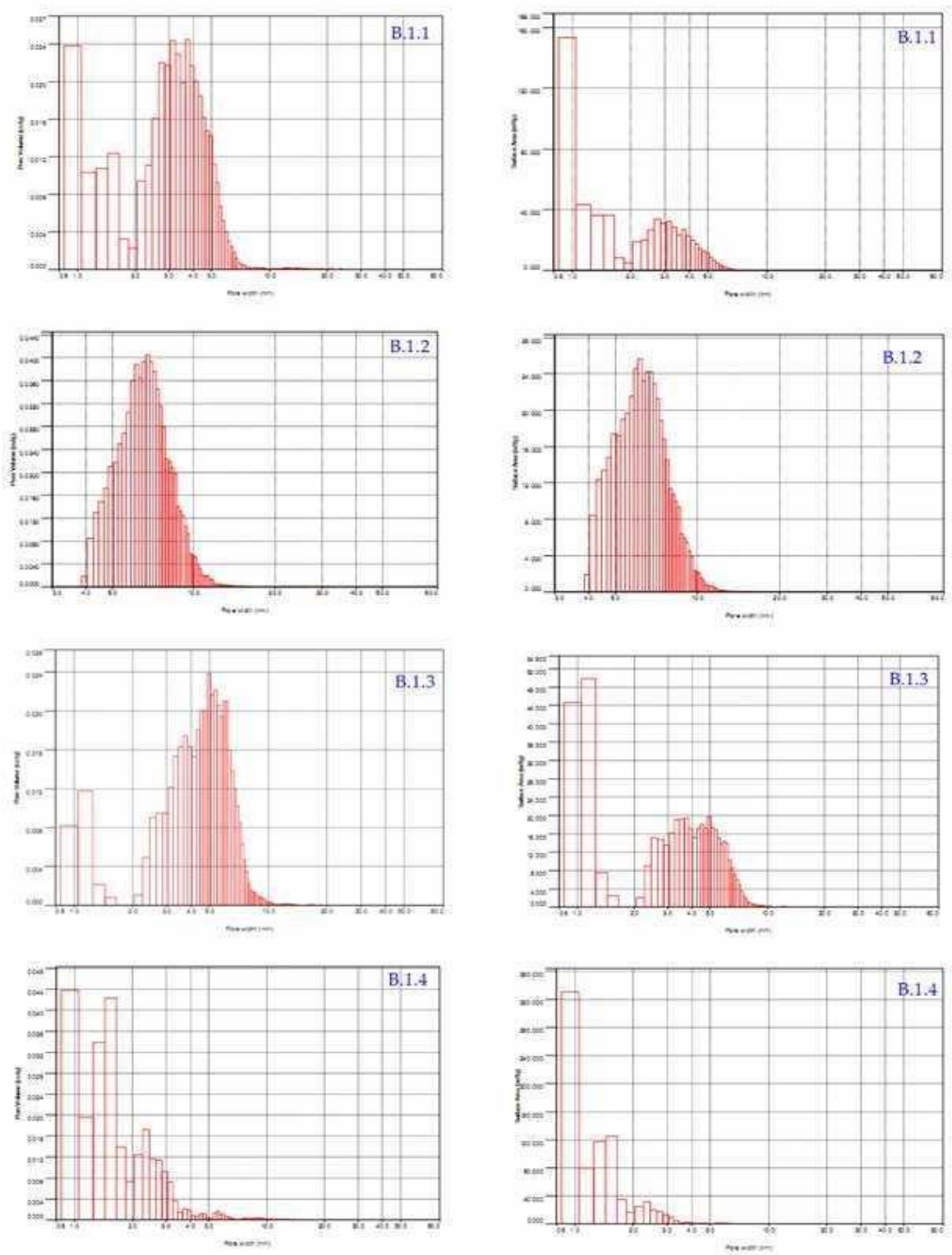


Figura 33. Diagramma della distribuzione della dimensione dei pori presenti nei campioni B.1 in relazione con il volume (a sinistra) e con l'area superficiale specifica (a destra).

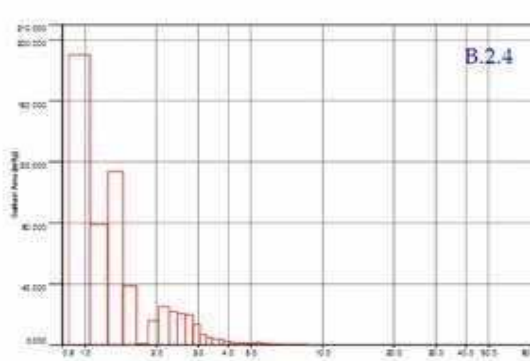
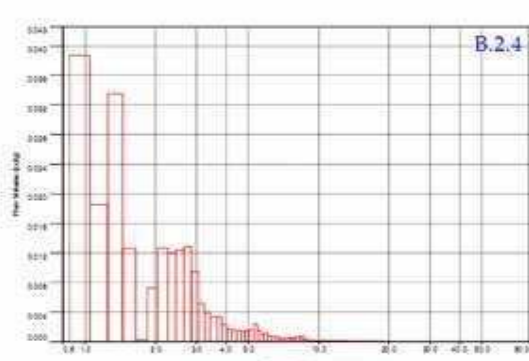
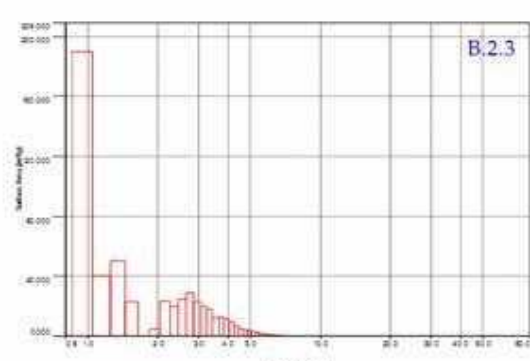
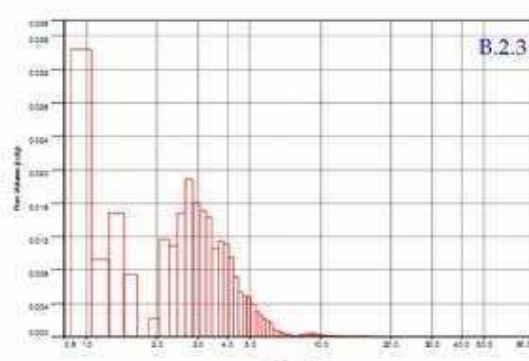
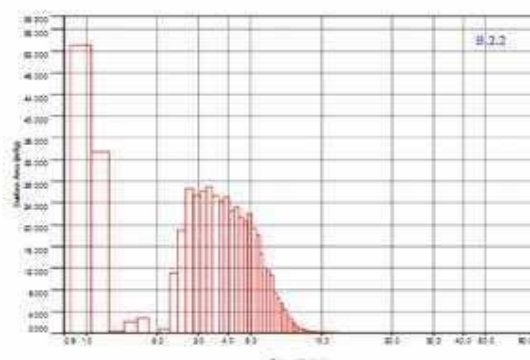
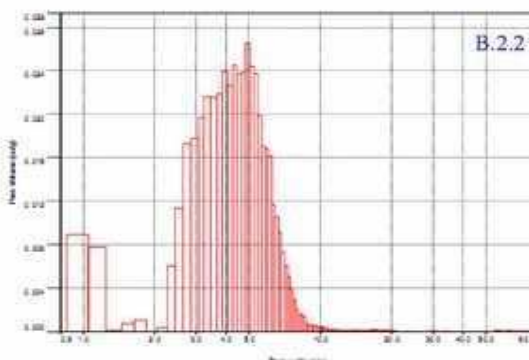
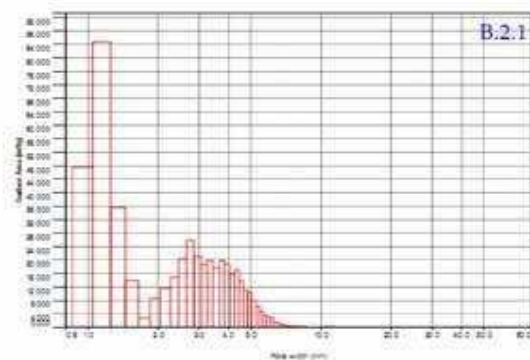
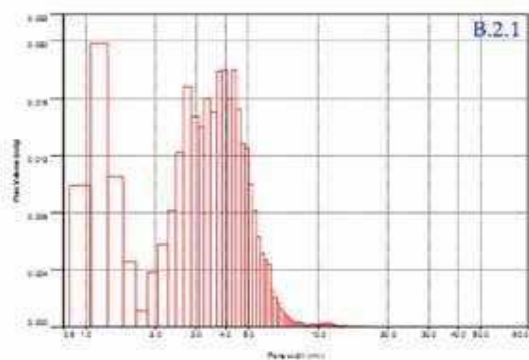


Figura 34. Diagramma della distribuzione della dimensione dei pori presenti nei campioni B.2 in relazione con il volume (a sinistra) e con l'area superficiale specifica (a destra).

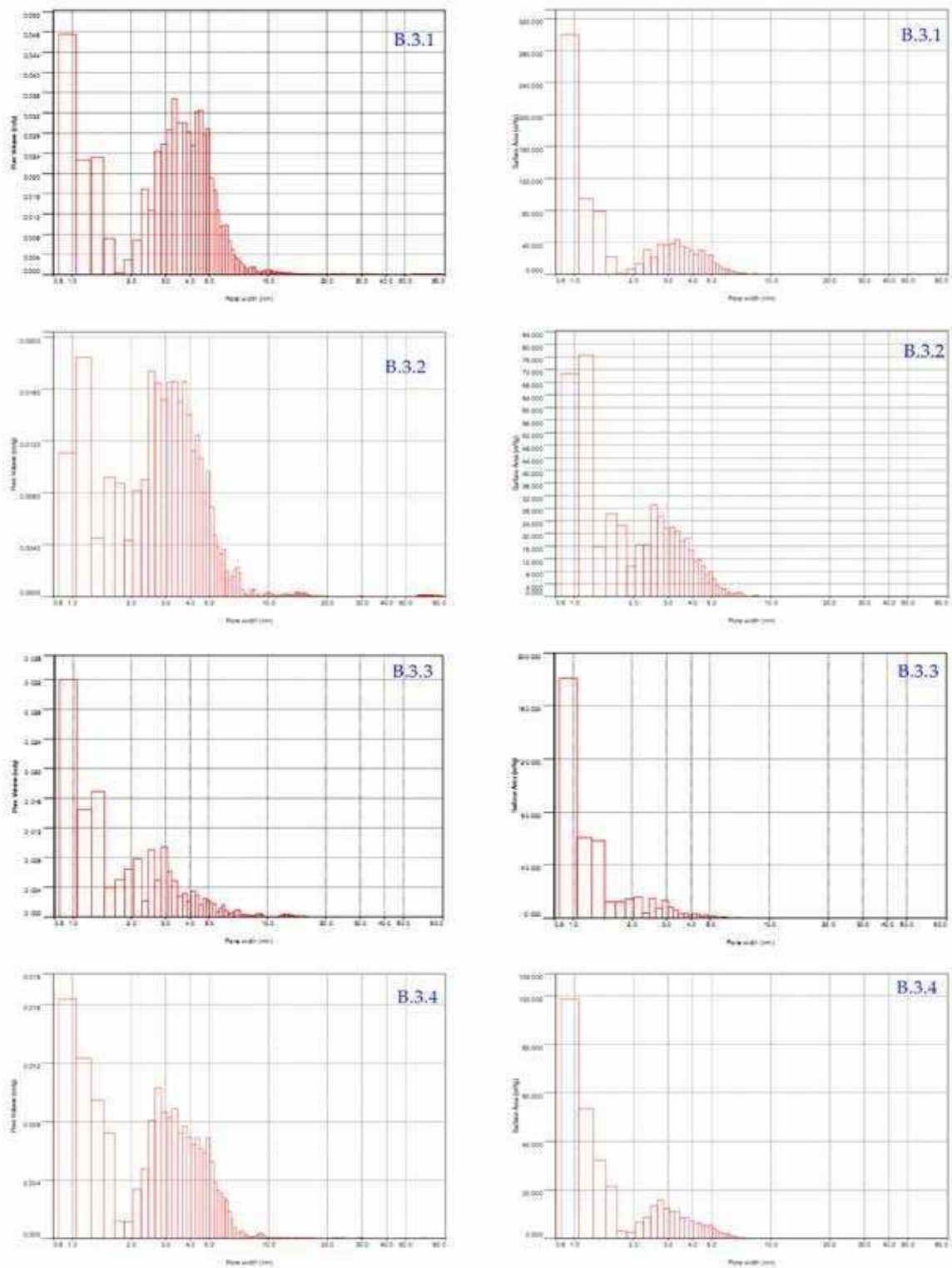


Figura 35. Diagramma della distribuzione della dimensione dei pori presenti nei campioni B.3 in relazione con il volume (a sinistra) e con l'area superficiale specifica (a destra).

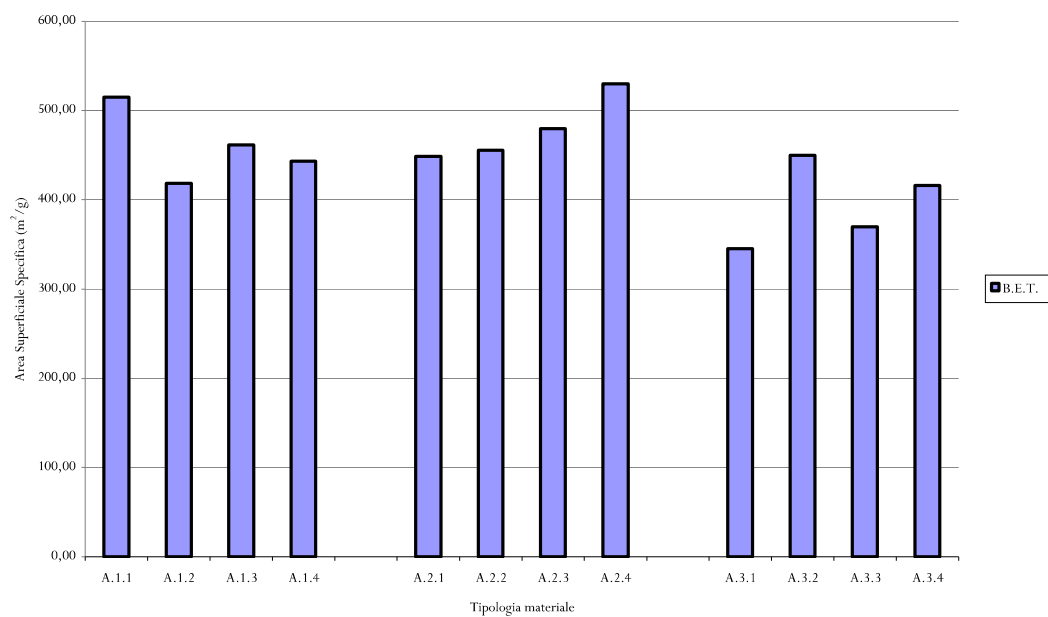


Figura 36. Diagramma riportante l'area superficiale specifica presentata dai campioni nanocompositi SiO₂/TiO₂ ottenuti, nelle varie condizioni, da strategia di sintesi A.

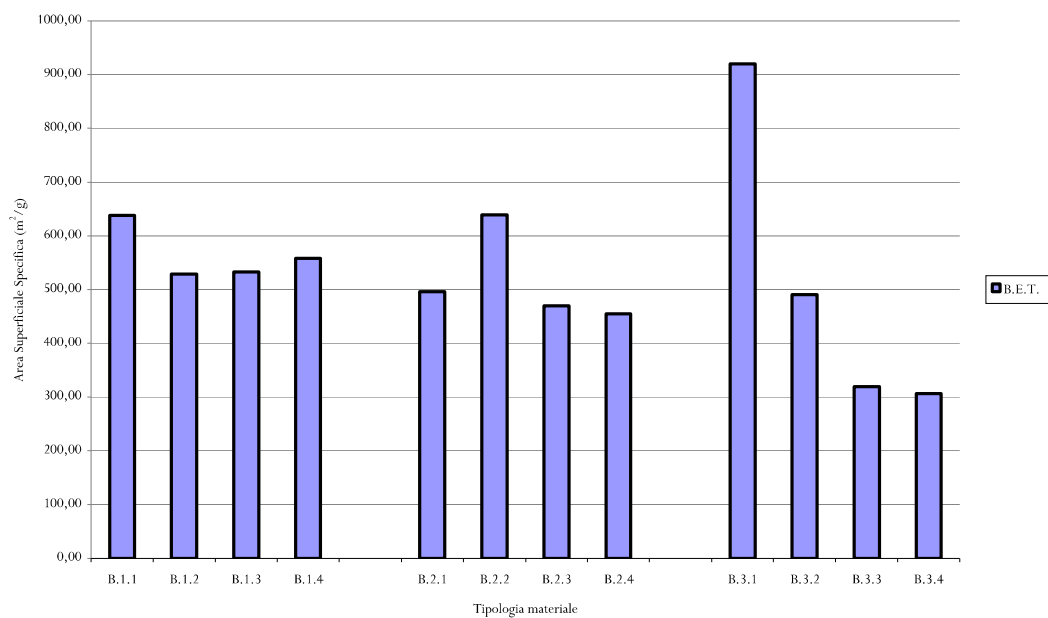


Figura 37. Diagramma riportante l'area superficiale specifica presentata dai campioni nanocompositi SiO₂/TiO₂ ottenuti, nelle varie condizioni, da strategia di sintesi B.

6.1.4.3 DISCUSSIONE

- Diffrazione. L'analisi diffrattometrica riportata per i materiali nanocompositi prodotti con strategia di sintesi B mostra la presenza dei picchi di diffrazione appartenenti alla fase cristallina anatasio del biossido di titanio ($2\theta = 25,4^\circ/38,0^\circ/48,0^\circ/54,0^\circ$). L'analisi per la determinazione delle dimensioni medie dei domini di diffrazione evidenzia come la tipologia di trattamento termico, HWT e stufa, si traduce in cristalliti di diverso diametro medio. Infatti, in tutti i casi presentati, i campioni invecchiati in stufa a 80°C sono caratterizzati da dimensioni medie maggiori.

Considerando i campioni appartenenti alle famiglie di materiali B.1 e B.2, le diverse temperature di invecchiamento portano a materiali nanocompositi i cui domini di diffrazione hanno dimensioni man mano minori al diminuire della temperatura. Lo stesso andamento non è stato riscontrato per i materiali della serie B.3. In questo caso, per temperature superiori a quella ambiente, la presenza dei precursori in quantità equimolare vanifica l'effetto della temperatura di invecchiamento.

Nel caso di materiali derivanti da strategia di sintesi A, non sono così evidenti i segnali di diffrazione. In questo caso il contributo della fase cristallina anatasio nel materiale ibrido è molto allargato sopra un background continuo dovuto alla silice amorfa. Per questa tipologia di materiali è pertanto supposto un dominio di diffrazione inferiore a 2 nm. Solo per il campione A.3.1, derivante da HWT, la maggiore concentrazione del precursore della titania nella nanosol porta a ottenere nanoparticelle di circa 4 nm.

- Adsorbimento fisico di azoto. Relativamente alla strategia di sintesi A, l'indagine condotta mediante adsorbimento fisico di azoto indica che il trattamento termico e la temperatura di invecchiamento non si traducono in caratteristiche microstrutturali differenti. Infatti, dai dati riportati si evince che la principale caratteristica, cioè l'area superficiale specifica, ricade in un intervallo analogo per tutti i campioni ($350\text{-}500\text{ m}^2/\text{g}$).

Considerando la distribuzione dei pori presenti nella matrice inorganica, è possibile affermare che tutti gli xerogel presentano una distribuzione bimodale della porosità. Una frazione di questi, quella

maggioritaria, ha un diametro che cade al di sotto dei 2 nm, mentre nell'altra frazione il diametro si attesta tra i 3 e i 5 nm. Questo sembra ancora più evidente considerando la distribuzione dell'area superficiale specifica in funzione della dimensioni dei pori. Infatti, è visibile che il contributo maggiore, in base a questo parametro, è dovuto alla frazione micro (≤ 2 nm).

Considerando invece i materiali nanocompositi da strategia di sintesi B, le isoterme di adsorbimento evidenziano un incremento della frazione meso nella matrice inorganica. L'area superficiale specifica presentata da questi materiali è, infatti, mediamente maggiore rispetto ai materiali da strategia di sintesi A. Il valore si aggira nell'intervallo 450-600 m²/g. Anche per questi materiali è stata riscontrata una distribuzione bimodale della porosità, con un incremento del contributo della frazione meso all'area superficiale specifica presentata dai campioni.

Per tutti i materiali appartenenti alle famiglie B.1 e B.2 né la composizione molare dei precursori, né la tipologia di riscaldamento e neppure la temperatura di invecchiamento si manifestano in differenze microstrutturali significative. Invece, per i materiali della famiglia B.3, si evince una dipendenza sia dal trattamento termico che dalla temperatura di invecchiamento, così come evidenziato dall'analisi condotta sui campioni di titania. Un tale comportamento è possibile razionalizzarlo considerando la composizione molare della sospensione che porta a questi materiali. Infatti, per i campioni B.3, gli alcossidi precursori sono miscelati in quantità equimolare.

6.1.5 CARATTERIZZAZIONE FUNZIONALE DEGLI XEROGEL

La caratterizzazione funzionale dei materiali ibridi inorganici S/T è stata indagata mediante la messa a punto di due specifici test. In un primo test è stato considerato l'effetto che il materiale ha sulla fotodegradazione di soluzione acquosa di blu di metilene (conc. 15 mg/l).

Nel secondo test si è considerata invece la quantità di iodio sviluppato per fotoossidazione di soluzione acquosa di ioduro di potassio (0,1 M) in presenza del materiale composito.

In entrambe le tipologie di analisi, la radiazione elettromagnetica necessaria per l'attivazione dei materiali è stata fornita da lampada solare ULTRAVITALUX della OSRAM.

Gli esperimenti sono stati così condotti. In un opportuno quantitativo di soluzione (35 ml di blu di metilene; 50 ml di ioduro di potassio), è stato disperso un quantitativo variabile di materiale nanocomposito, tale da garantire la presenza di 25 mg di materiale fotoattivo.

La lampada è stata posizionata verticalmente al reattore (capsula di Petri), ad una distanza di 50 cm. È stato considerato un periodo di riscaldamento (5 minuti) della lampada prima dell'inizio della sperimentazione.

L'andamento delle reazioni è stato seguito per via spettrofotometrica mediante il prelievo di aliquote a tempi noti e fissi.

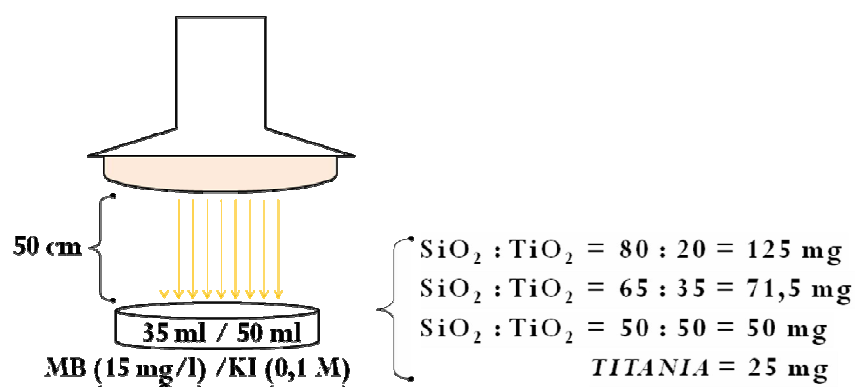


Figura 38. Cartoon del sistema impiegato per la valutazione delle proprietà fotocatalitiche dei materiali.

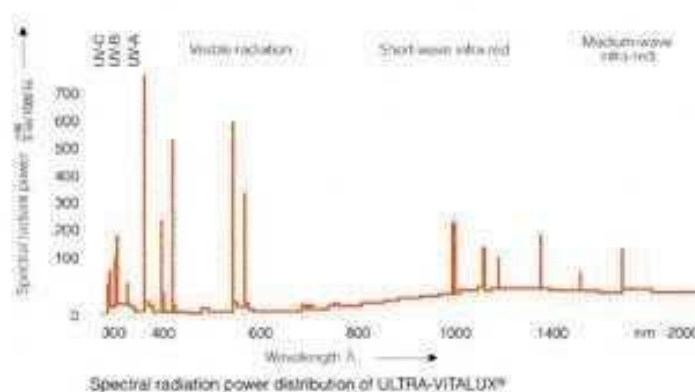


Figura 39. Spettro di emissione della lampada OSRAM ULTRAVITALUX usata come sorgente di radiazione elettromagnetica per tutte le prove di fotocatalisi.

6.1.5.1 DEGRADAZIONE FOTOCATALIZZATA DEL BLU DI METILENE

Per l'analisi funzionale dei materiali nanocompositi S/T, come primo test è stato considerato il processo degradativo che avviene in soluzione acquosa di un colorante organico. Nello specifico è stato usato il Blu di Metilene, promosso dai materiali semiconduttori nanocristallini quando questi sono illuminati con radiazione elettromagnetica opportuna.

Operazione preliminare è stata il calcolo della retta di taratura relativa al sistema blu di metilene/acqua. L'equazione corrispondente alla retta risulta essere: $y = 0,136x$ ($R^2 = 0,996$).

Al fine della corretta determinazione, la performance dei materiali sintetizzati è stata confrontata con la performance di un materiale usato come standard (P25 Degussa). Inoltre, è stata condotta una prova in bianco per evidenziare il contributo della sola lampada al fenomeno degradativo.

I dati relativi alle prove sono di seguito riportati.

Tempo (min)	B.1.1	B.1.2	B.1.3	B.1.4	A.1.1	A.1.2	A.1.3	A.1.4
0	15,000	15,000	15,000	15,000	15,000	15,000	15,000	15,000
15	14,310	14,079	14,249	14,461	14,419	14,261	14,552	14,901
30	13,404	13,302	13,683	13,899	13,746	13,624	13,899	14,431
45	12,102	11,876	12,861	13,252	12,966	12,447	13,321	13,827
90	9,393	9,728	11,250	12,157	10,647	10,911	11,721	12,794
120	7,854	7,541	10,093	11,272	8,699	8,443	10,688	12,031
150	7,030	6,233	8,961	10,600	7,690	6,694	9,747	11,438
180	6,243	4,928	8,305	10,026	6,802	5,813	9,173	11,164

Tabella 2								
Tempo (min)	B.2.1	B.2.2	B.2.3	B.2.4	A.2.1	A.2.2	A.2.3	A.2.4
0	15,000	15,000	15,000	15,000	15,000	15,000	15,000	15,000
15	13,706	13,884	14,163	14,277	14,213	14,297	14,574	14,510
30	12,765	12,725	13,509	13,550	13,326	13,446	13,857	13,969
45	11,366	11,311	12,733	13,094	12,453	12,168	13,027	13,485
90	8,949	8,844	10,861	11,832	10,185	10,304	11,497	12,412
120	7,488	6,857	9,795	10,984	8,143	8,098	10,461	11,632
150	6,613	5,900	8,652	10,239	7,108	6,543	9,469	10,966
180	6,004	4,653	8,038	9,555	6,457	5,449	8,755	10,724

Tabella 3								
Tempo (min)	B.3.1	B.3.2	B.3.3	B.3.4	A.3.1	A.3.2	A.3.3	A.3.4
0	15,000	15,000	15,000	15,000	15,000	15,000	15,000	15,000
15	12,859	12,669	13,105	13,385	13,401	13,108	14,001	14,198
30	10,153	9,862	10,820	12,002	12,209	12,001	13,256	13,123
45	8,293	7,539	9,423	10,856	10,541	10,250	12,403	12,854
90	5,856	4,918	7,504	8,994	7,907	7,703	10,102	11,590
120	3,788	3,402	6,256	7,621	6,521	6,251	8,998	10,421
150	2,807	2,475	4,558	6,898	5,896	5,596	7,522	9,886
180	2,041	1,509	3,703	5,985	4,899	4,412	6,233	8,999

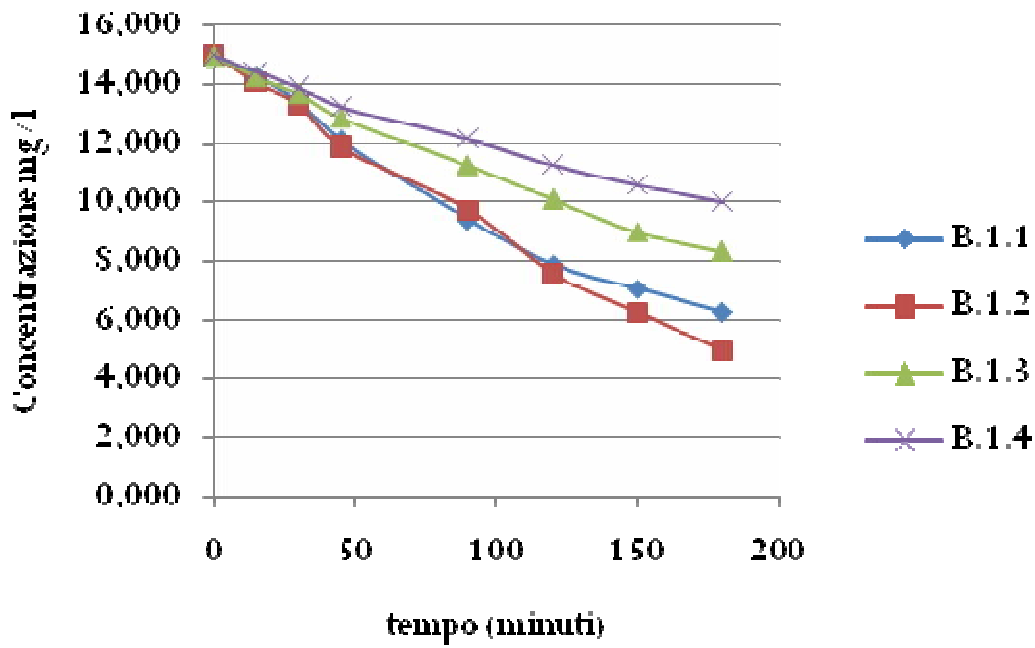


Figura 40. Decolorazione della soluzione di blu di metilene nel tempo promossa da materiali ibridi S/T del tipo B.1.

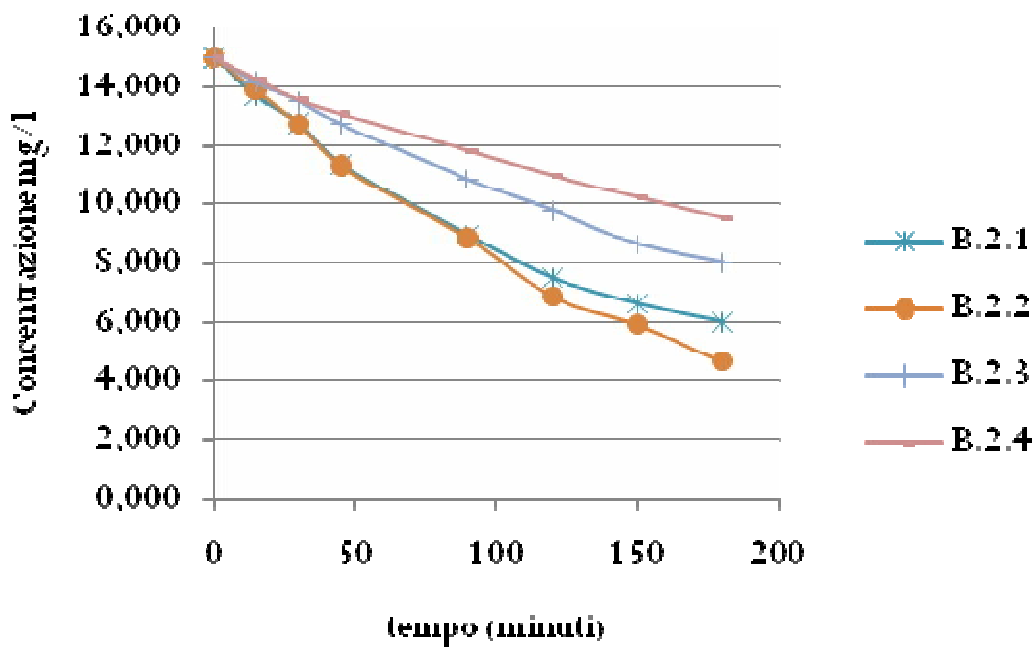


Figura 41. Decolorazione della soluzione di blu di metilene nel tempo promossa da materiali ibridi S/T del tipo B.2.

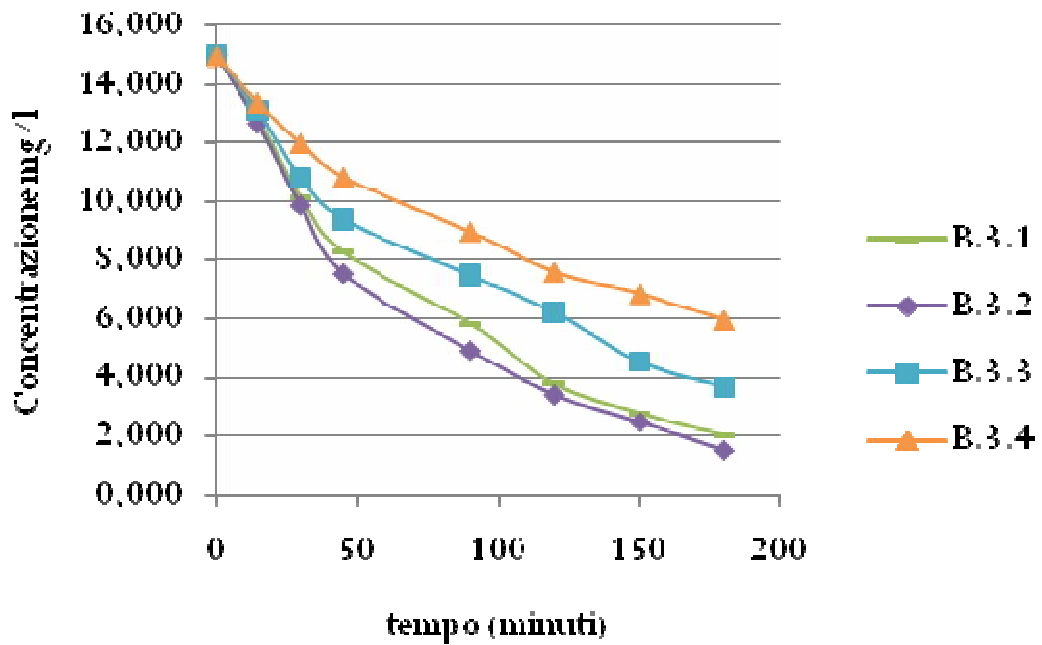


Figura 42. Decolorazione della soluzione di blu di metilene nel tempo promossa da materiali ibridi S/T del tipo B.3.

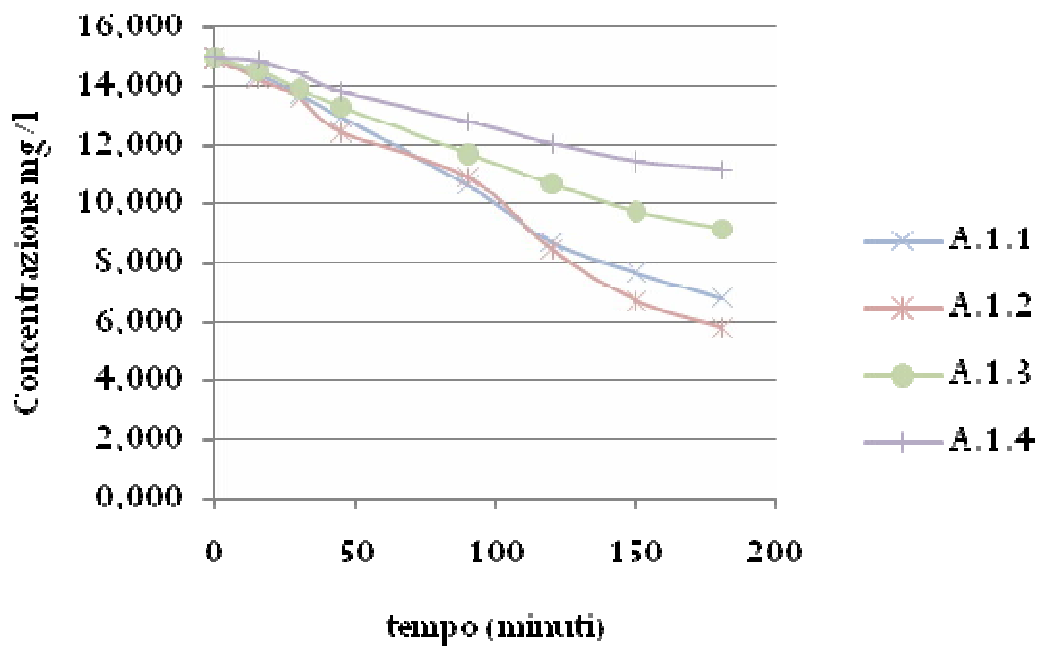


Figura 43. Decolorazione della soluzione di blu di metilene nel tempo promossa da materiali ibridi S/T del tipo A.1.

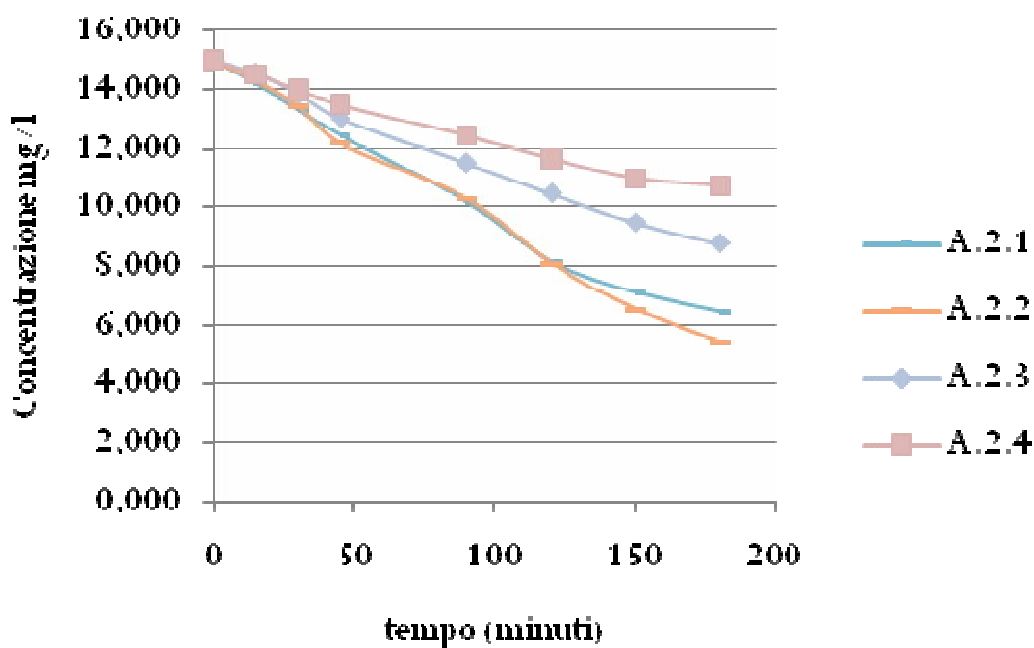


Figura 44. Decolorazione della soluzione di blu di metilene nel tempo promossa da materiali ibridi S/T del tipo A.2.

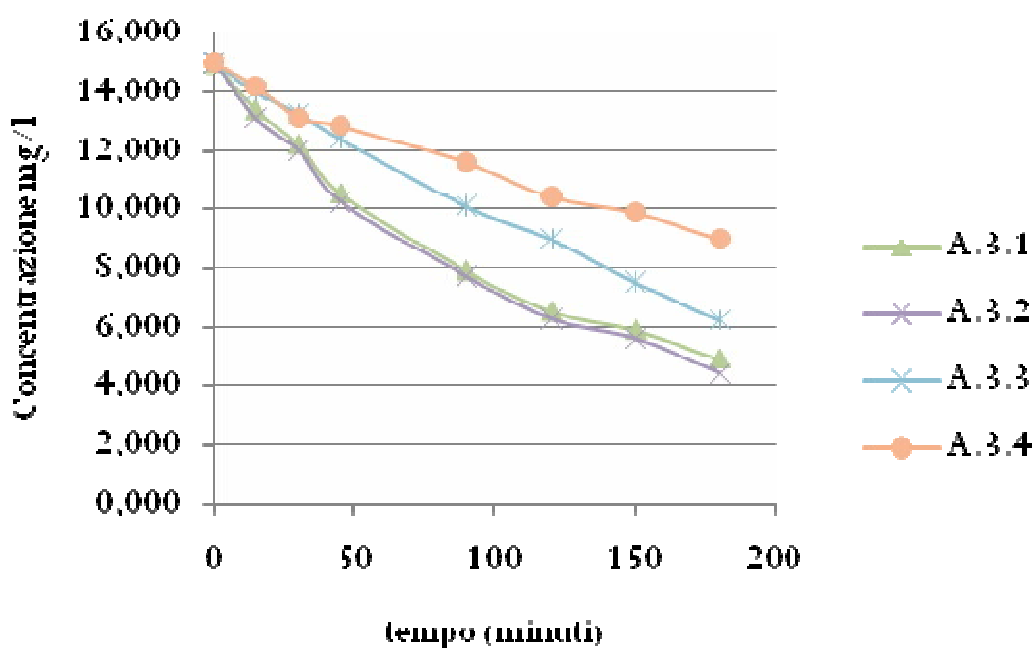


Figura 45. Decolorazione della soluzione di blu di metilene nel tempo promossa da materiali ibridi S/T del tipo A.3.

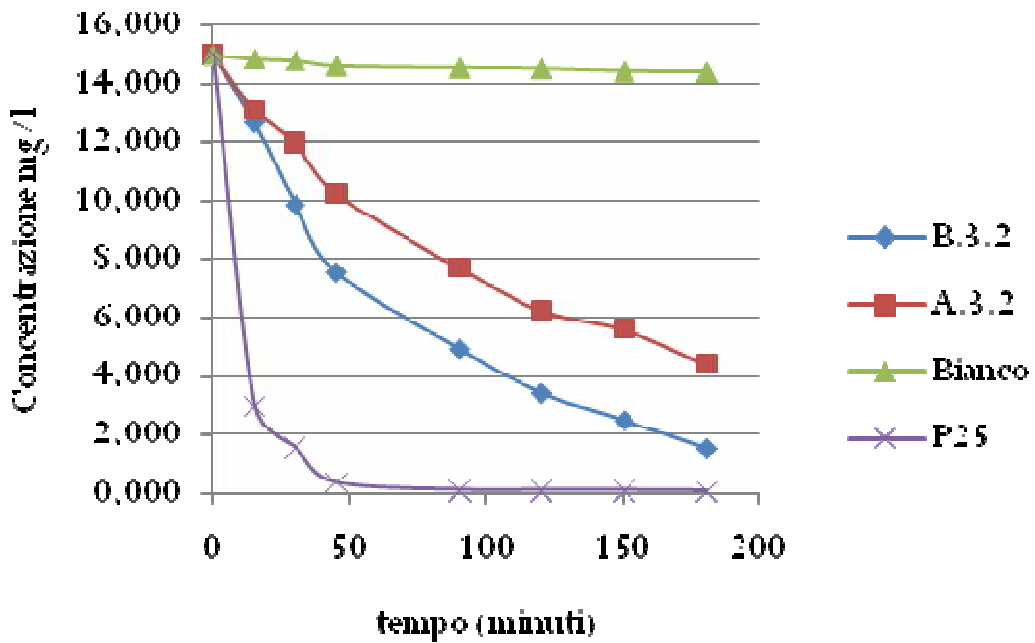


Figura 46. Andamento della decolorazione della soluzione di blu di metilene nel tempo promossa da materiali ibridi S/T del tipo B.3.2, A.3.2 e dal materiale di riferimento P25. È presente anche curva relativa alla prova in bianco.

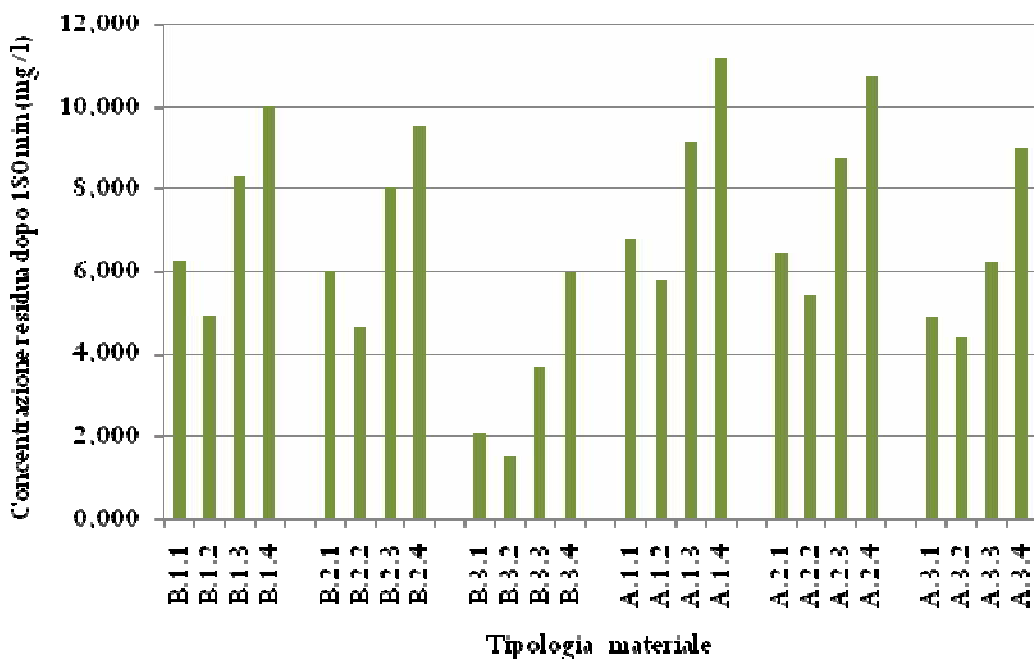


Figura 47. Diagramma riportante la concentrazione residua dopo 180 minuti di esposizione promossa dai materiali ibridi S/T sia della serie A che delle serie B.

Tabella 4 Campione nanocompositi con relativa costante cinetica (min^{-1})

B.1.1	B.1.2	B.1.3	B.1.4	A.1.1	A.1.2	A.1.3	A.1.4
0,00503	0,00582	0,00332	0,00231	0,00433	0,00498	0,00278	0,00173
B.2.1	B.2.2	B.2.3	B.2.4	A.2.1	A.2.2	A.2.3	A.2.4
0,00542	0,00634	0,00356	0,00257	0,00477	0,00531	0,00301	0,00202
B.3.1	B.3.2	B.3.3	B.3.4	A.3.1	A.3.2	A.3.3	A.3.4
0,01118	0,01252	0,00783	0,00536	0,00649	0,00694	0,00462	0,0029

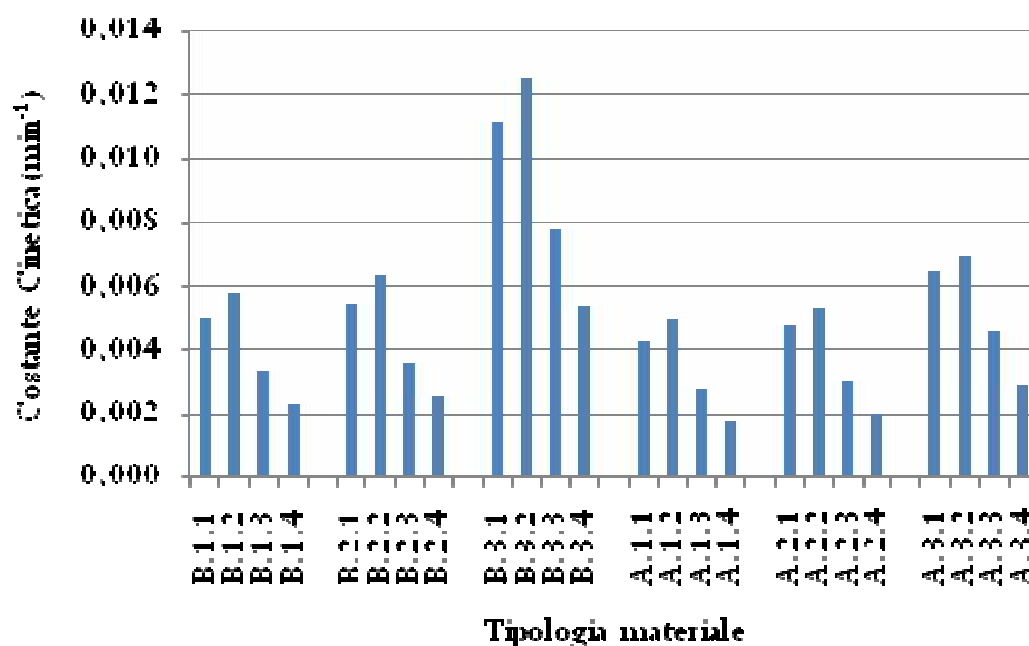


Figura 48. Diagramma riportante le costanti cinetiche del processo fotodegradativo promossa dai materiali nanocompositi ibridi S/T sia della serie A che delle serie B.

Tabella 5			
	T.1	T.2	T.3
0	15,000	15,000	15,000
10	9,638	9,193	10,245
20	8,044	7,466	9,053
30	7,145	6,118	7,566
45	5,805	4,902	6,407
90	4,353	2,761	5,067
120	2,687	1,915	4,047
150	2,162	1,167	3,510
180	1,607	0,678	2,993

6.1.5.2 FOTOSSIDAZIONE DELLO IODURO CON FORMAZIONE DI IODIO

Accanto alle reazioni di fotodegradazione del colorante organico blu di metilene, al fine della caratterizzazione funzionale del materiale, è stata considerata anche la reazione di fotossidazione dello ioduro a iodio in soluzione acquosa.

Operazione preliminare alla sperimentazione è stata la determinazione della retta di taratura del sistema iodio/ioduro, da usare per la quantificazione dello iodio che si forma durante la reazione. Le soluzioni sono state preparate per diluizione successiva di iodio (soluzione standard) con soluzione di ioduro di potassio 0,1 M.

L'attività fotocatalitica dei materiali sintetizzati è stata confrontata, inoltre, con la performance funzionale di un materiale di riferimento, P25 della Degussa (miscela di anatasio e rutilo nel rapporto nominale 80:20). È stata effettuata anche una prova in bianco per evidenziare il contributo della sola lampada al fenomeno fotossidativo.

I dati della caratterizzazione sono di seguito riportati.

Tabella
6

Tempo (min)	B.1.1	B.1.2	B.1.3	B.1.4	A.1.1	A.1.2	A.1.3	A.1.4
10	0,121	0,226	0,122	0,105	0,049	0,164	0,05	0,033
20	0,211	0,294	0,216	0,221	0,089	0,216	0,089	0,074
30	0,274	0,351	0,285	0,291	0,125	0,264	0,114	0,109
45	0,351	0,411	0,347	0,362	0,171	0,315	0,152	0,162
60	0,379	0,449	0,384	0,385	0,204	0,354	0,191	0,189
90	0,423	0,485	0,421	0,391	0,254	0,402	0,241	0,231
120	0,443	0,509	0,431	0,401	0,294	0,425	0,272	0,261
150	0,455	0,514	0,441	0,418	0,322	0,448	0,294	0,269

Tabella
7

Tempo (min)	B.2.1	B.2.2	B.2.3	B.2.4	A.2.1	A.2.2	A.2.3	A.2.4
10	0,133	0,251	0,141	0,112	0,074	0,174	0,073	0,064
20	0,205	0,357	0,238	0,184	0,143	0,253	0,123	0,109
30	0,306	0,413	0,301	0,257	0,189	0,311	0,161	0,155
45	0,381	0,454	0,377	0,331	0,247	0,362	0,201	0,20
60	0,398	0,487	0,418	0,376	0,282	0,397	0,241	0,236
90	0,454	0,528	0,449	0,402	0,336	0,443	0,293	0,273
120	0,457	0,532	0,451	0,406	0,369	0,469	0,320	0,301
150	0,458	0,538	0,455	0,413	0,396	0,478	0,332	0,310

Tabella
8

Tempo (min)	B.3.1	B.3.2	B.3.3	B.3.4	A.3.1	A.3.2	A.3.3	A.3.4
10	0,231	0,311	0,212	0,163	0,171	0,344	0,163	0,142
20	0,363	0,444	0,326	0,267	0,243	0,405	0,251	0,251
30	0,458	0,542	0,401	0,366	0,321	0,463	0,337	0,334
45	0,541	0,613	0,454	0,433	0,385	0,503	0,406	0,404
60	0,571	0,643	0,483	0,462	0,423	0,535	0,451	0,431
90	0,583	0,666	0,504	0,469	0,471	0,567	0,475	0,456
120	0,598	0,673	0,512	0,473	0,480	0,579	0,479	0,464
150	0,601	0,681	0,517	0,481	0,491	0,583	0,481	0,471

Tabella 9		
Tempo (min)	Bianco	P25
10	1,22E-02	1,76E-01
20	1,90E-02	2,13E-01
30	2,35E-02	2,66E-01
45	3,02E-02	3,25E-01
60	3,83E-02	3,53E-01
90	5,09E-02	4,10E-01
120	5,90E-02	4,60E-01
150	6,62E-02	4,76E-01

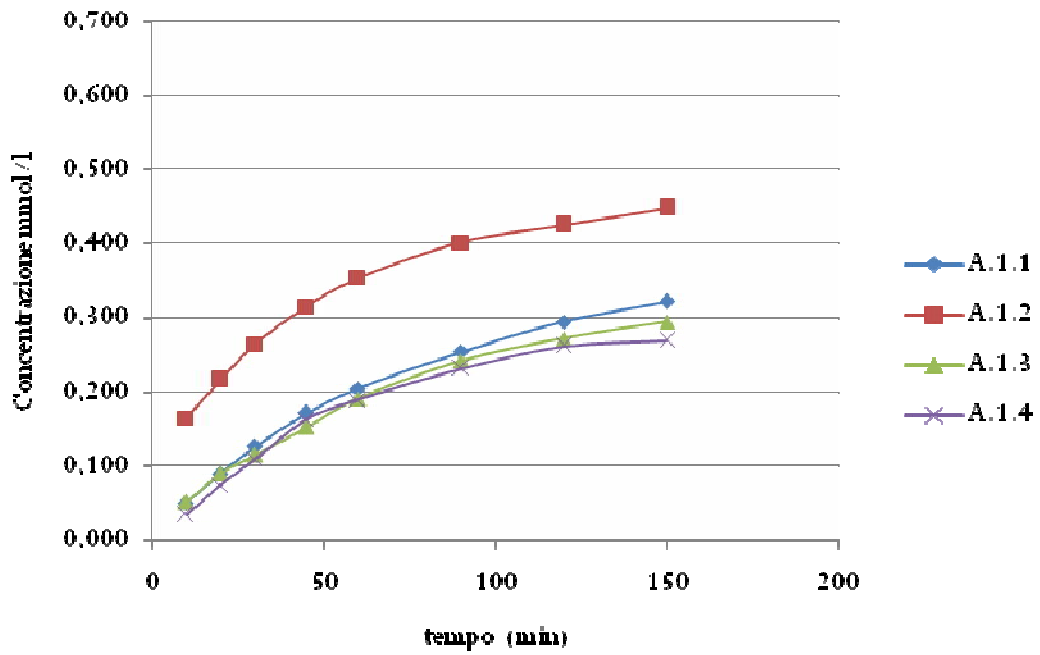


Figura 49. Andamento della variazione di concentrazione di iodio promossa da materiali ibridi silice/titania da sintesi A.1.

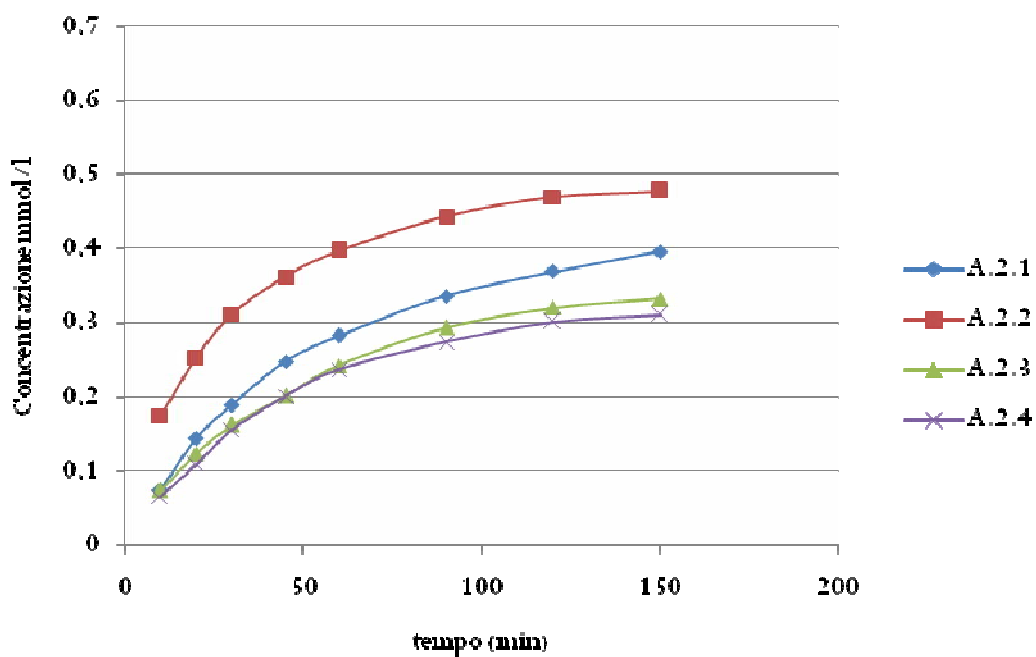


Figura 50. Andamento della variazione di concentrazione di iodio promossa da materiali ibridi silice/titania da sintesi A.2.

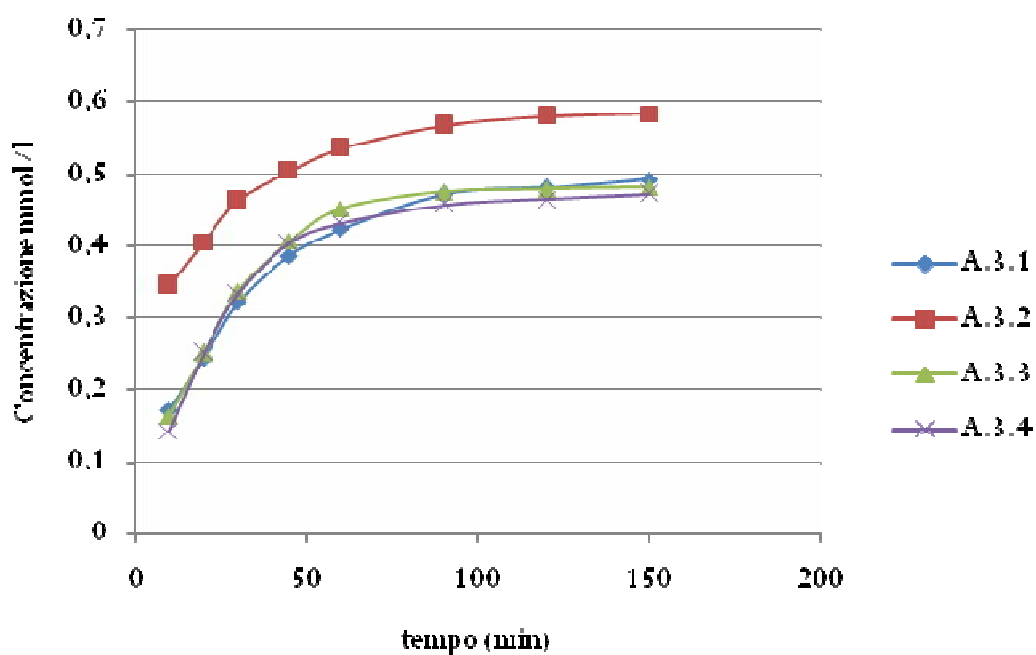


Figura 51. Andamento della variazione di concentrazione di iodio promossa da materiali ibridi silice/titania da sintesi A.3.

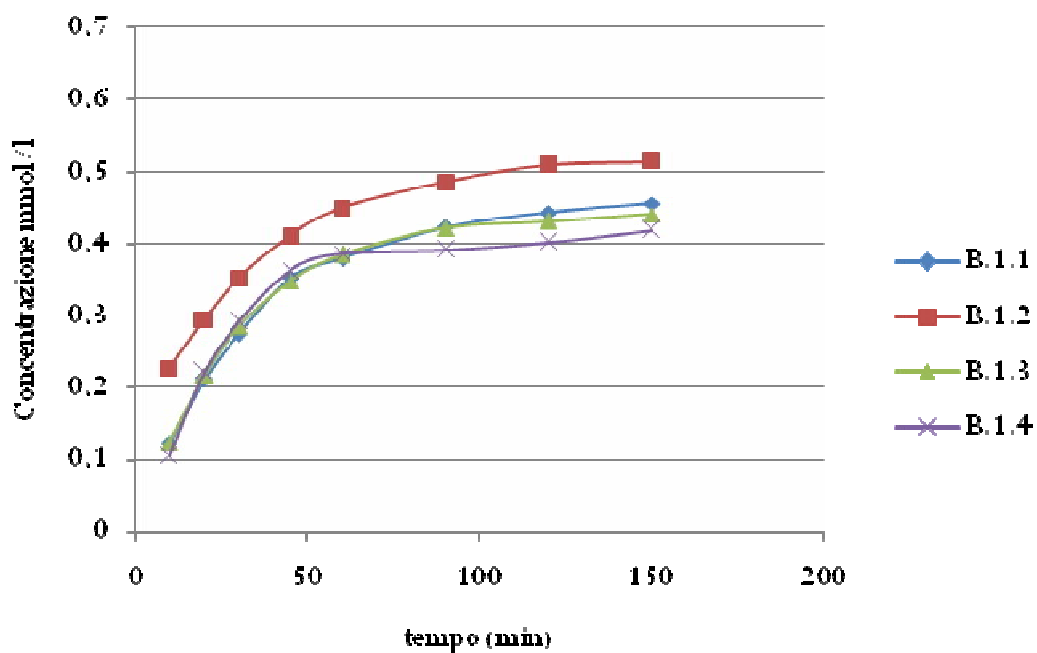


Figura 52. Andamento della variazione di concentrazione di iodio promossa da materiali ibridi silice/titania da sintesi B.1.

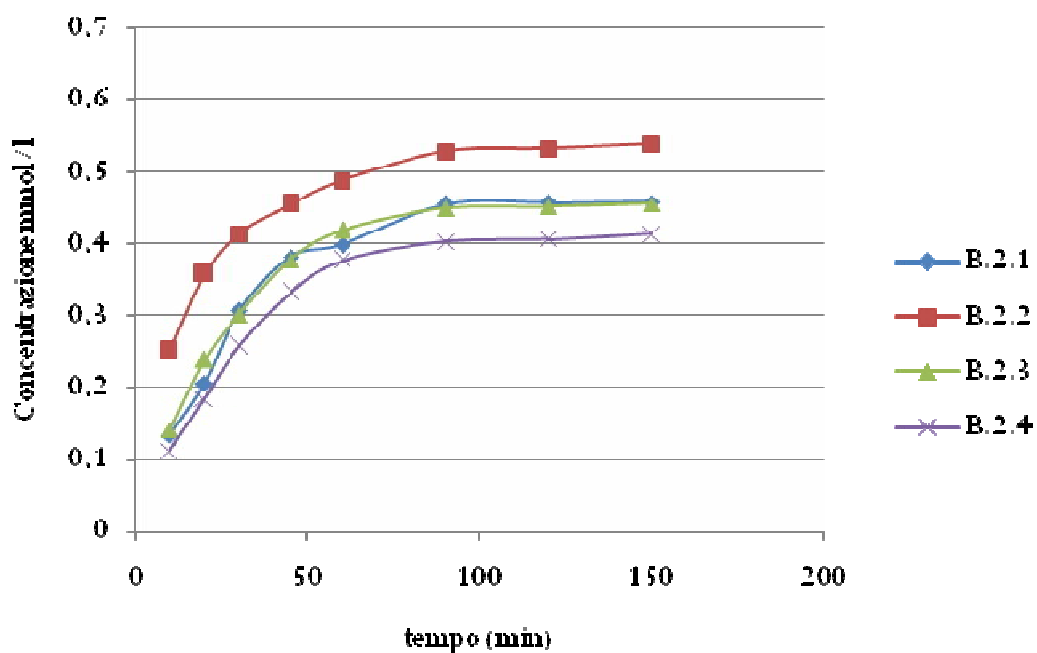


Figura 53. Andamento della variazione di concentrazione di iodio promossa da materiali ibridi silice/titania da sintesi B.2.

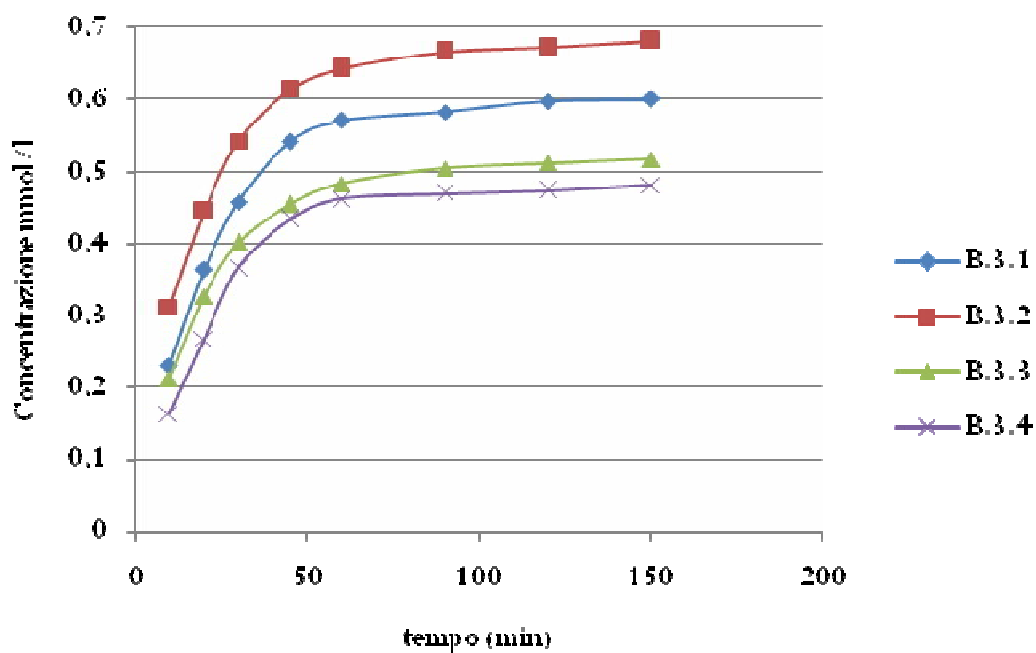


Figura 54. Andamento della variazione di concentrazione di iodio promossa da materiali ibridi silice/titania da sintesi B.3.

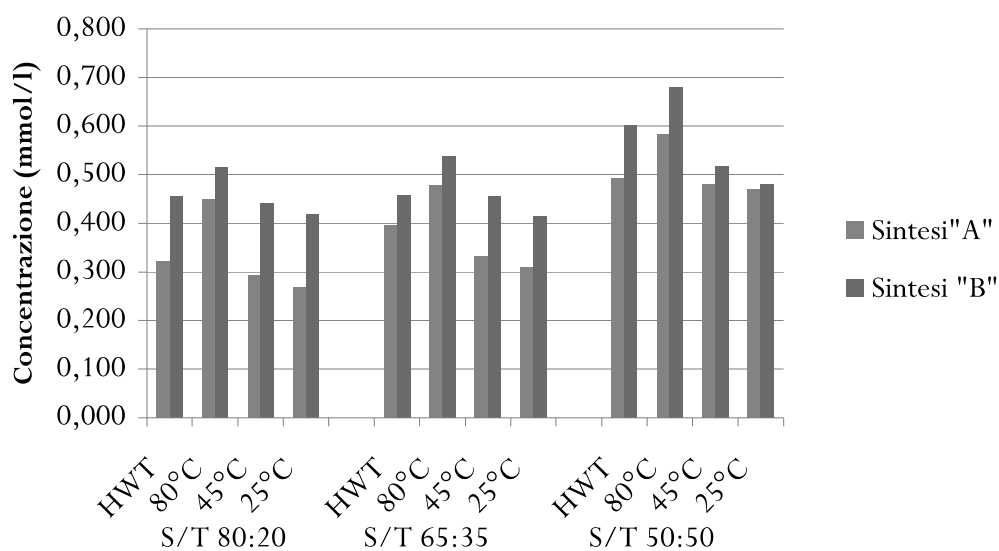


Figura 55. Diagramma riportante la concentrazione finale (mmol/l) di iodio dopo 150 minuti di esposizione promossa dai materiali ibridi S/T sia della serie A che della serie B.

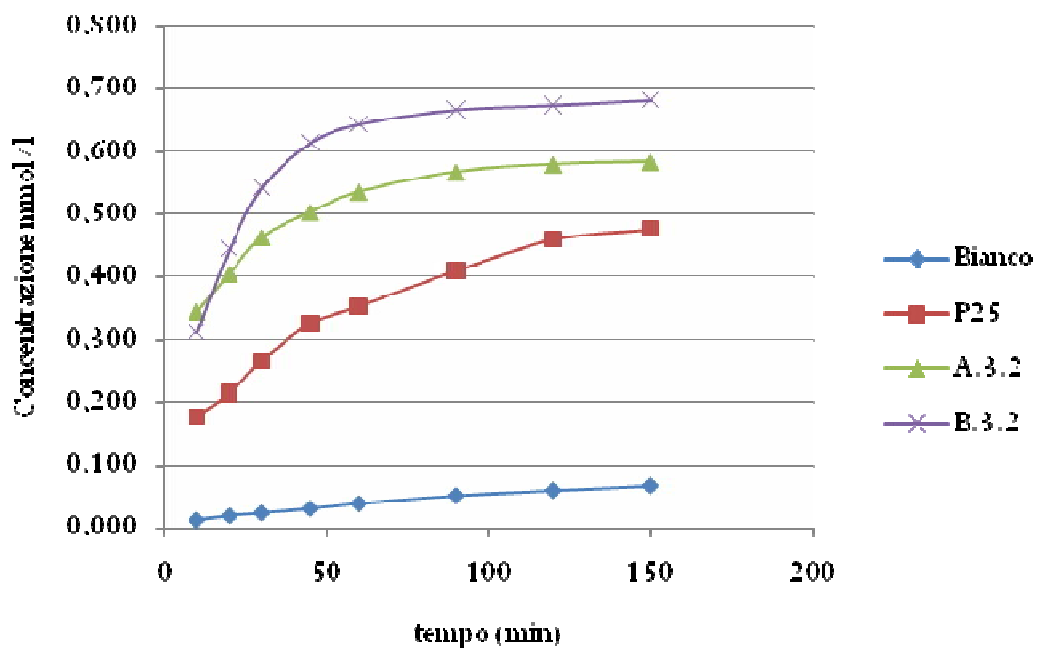


Figura 56. Andamento della formazione di iodio promossa da materiali ibridi S/T del tipo B.3.2, A.3.2 e dal materiale di riferimento P25. È presente anche la curva relativa alla prova in bianco.

6.1.5.3 DISCUSSIONE

I diagrammi riportati relativi alle prove di fotodegradazione del colorante organico blu di metilene evidenziano che la capacità fotocatalitica dei materiali prodotti è funzione della tipologia di sintesi seguita. Infatti, i campioni nanocompositi ottenuti da strategia di sintesi B mostrano sempre una capacità maggiore rispetto agli analoghi campioni ottenuti da strategia di sintesi A.

A parità di composizione molare della sospensione colloidale di origine, sia per i campioni da sintesi A che da sintesi B, l'efficienza catalitica dei materiali è funzione della tipologia di riscaldamento. Infatti, quelli riscaldati in stufa a 80°C mostrano sempre una maggiore capacità reattiva rispetto a quelli ottenuti da HWT. Considerando solo l'invecchiamento in stufa, appare chiaro che al diminuire della temperatura a cui è sottoposto il campione diminuisce anche la capacità dello stesso a degradare la molecola organica.

Nonostante la presenza della titania sia costante, 25 mg, la composizione molare della nanosol si ripercuote nella funzionalità della matrice inorganica prodotta. Infatti, i campioni ottenuti da sospensioni

colloidal con composizione equimolare degli alcossidi precursori sono quelli che manifestano, in assoluto, una maggiore fotoattività.

Paragonando la performance presentata dai campioni A.3.2 e B.3.2 con il materiale di riferimento P25 della Degussa, emerge che la loro attività è nettamente inferiore.

Analoghe considerazioni possono essere tratte anche dalla valutazione della capacità ossidante dei materiali prodotti per ossidazione dello ioduro a iodio.

In questo caso, il confronto della performance esibita dal materiale di riferimento P25 ed i materiali oggetto della sperimentazione, B.3.2 e A.3.2, è nettamente a favore di questi ultimi.

6.2 [A.2] – TITANIA NANOSTRUTTURATA

È noto come i processi di idrolisi e condensazione che subiscono gli alcossidi nella sintesi sol-gel giocano un ruolo importante sulle caratteristiche strutturali e micro-strutturali finali del materiale. Infatti, le velocità delle citate reazioni portano a materiali che morfologicamente si presentano in maniera differente. A titolo di esempio vengono riportati due campioni di silice ottenuti in ambiente acido e basico.

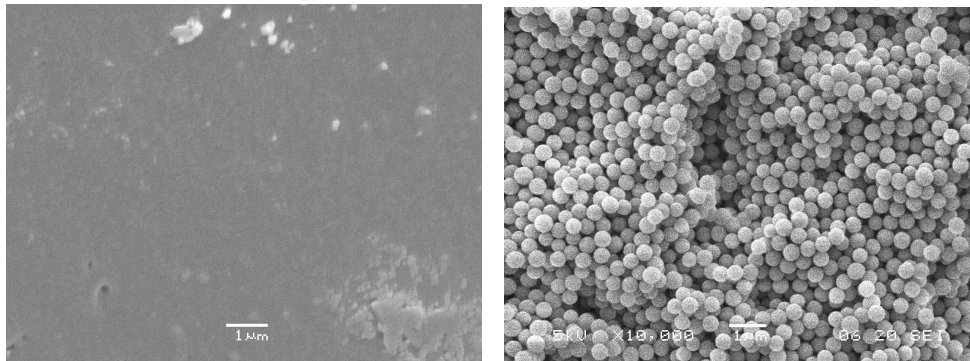


Figura 57. Immagini SEM di xerogel ottenuti da nanosol di silice in ambiente acido (sinistra) e in ambiente basico (destra).

Nella sessione seguente verranno mostrati i risultati dell'influenza del tipo di catalizzatore e sua concentrazione, del tempo e della temperatura di invecchiamento sulla cristallinità della titania.

I materiali ottenuti sono stati analizzati mediante diffrazione a raggi X.

6.2.1 AMBIENTE ACIDO

Inizia la sessione con la presentazione dei dati relativi alla sintesi della nanosol di titania in ambiente acido, per acido solforico, nitrico, cloridrico e acetico. Sono stati considerati sospensioni a diverse concentrazioni molar dei costituenti, a diversi tempi e temperatura di invecchiamento.

6.2.1.1 MATERIALI E METODI

Nanosol: acido solforico; acido nitrico. Le sospensioni colloidali sono state così preparate: l'alcoossido, TTIP, viene fatto gocciolare lentamente in una miscela costituita da acqua^k ed etanolo, mantenuta in vigorosa agitazione magnetica per 24 ore a temperatura ambiente. La quantità dei costituenti miscelati per preparare la sospensione è tale da garantire il rapporto molare:

Rapporti molar dei
costituenti la nanosol



La nanosol ottenuta viene suddivisa in diverse aliquote: tre di queste vengono poste in stufa a 25, 45 e 80°C per 24 ore mentre altre due vengono poste in stufa a 80° C per 48 e 120 ore. Finito il processo di invecchiamento, il materiale viene essiccato alla stessa temperatura del processo di invecchiamento. Gli xerogel così ottenuti vengono macinati ed etichettati come segue:

[k] Soluzione del diverso acido considerato e relativa concentrazione molare.

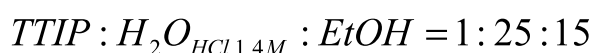
Tabella 10	Conc. (M)	Invecchiamento 24 h			Invecchiamento 80 °C	
		25 °C	45 °C	80 °C	48 h	120 h
Acido Solforico	2.0 M	TAS11	TAS12	TAS13	TAS14	TAS15
	1.0 M	TAS21	TAS22	TAS23	TAS24	TAS25
	0.01 M	TAS31	TAS32	TAS33	TAS34	TAS35
Acido Nitrico	2.0 M	TAN11	TAN12	TAN13	TAN14	TAN15
	1.0 M	TAN21	TAN22	TAN23	TAN24	TAN25
	0.01 M	TAN31	TAN32	TAN33	TAN34	TAN35

Nanosol: acido acetico. Per il sistema colloidale contenente acido acetico come sorgente dell'ambiente acido, è stata considerata solo una concentrazione molare (3 M), una temperatura di invecchiamento (80 °C), tre diversi tempi di invecchiamento (24, 48, 120 ore) e tre diversi rapporti molari di idrolisi ($[H_2O]/[TTIP]$). Viene mantenuto invariato il rapporto molare tra l'etanolo e il TTIP ($[EtOH]/[TTIP]=15$).

Tabella 11	Rapporti molari	Invecchiamento 80°C		
		24 h	48 h	120 h
Acido Acetico	25	TAA11	TAA12	TAA13
	100	TAA21	TAA22	TAA23
	325	TAA31	-	TAA33

Nanosol: acido cloridrico. In una miscela di acqua acidificata (1,4 M di acido cloridrico) ed etanolo, mantenuta in agitazione magnetica, è stato gocciolato lentamente il titanio tetraisopropossido. La sospensione formatasi è stata mantenuta in agitazione magnetica per 24 h a temperatura ambiente.

La composizione finale della sospensione è tale da garantire i seguenti rapporti molari:



La nanosol così ottenuta è stata suddivisa in quattro aliquote per il trattamento termico. Una è stata sottoposta a HWT, le altre sono state poste in stufa per 24 ore a diverse temperature (25, 45 e 80°C).

Successivamente, i campioni, essiccati alla stessa temperatura del processo di invecchiamento, sono stati macinati e etichettati come segue:

Tabella 12	T.1
HWT (2h)	T.1
80 °C 24h	T.2
45 °C 24h	T.3
25 °C 24h	T.4

6.2.1.2 CARATTERIZZAZIONE STRUTTURALE: INDAGINE DIFFRATTOMETRICA

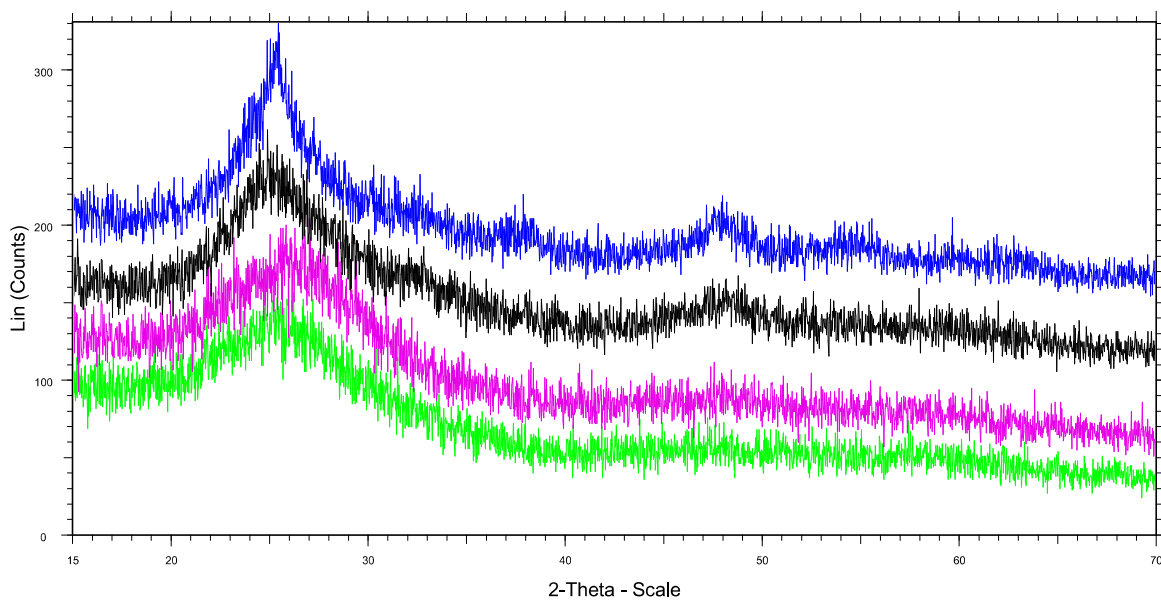


Figura 58. Diffrattogrammi della titania ottenuta in ambiente acido (per acido solforico 2 M) per diversi tempi e temperature di invecchiamento:
● TAS11 - ● TAS12 - ● TAS13 - ● TAS15.

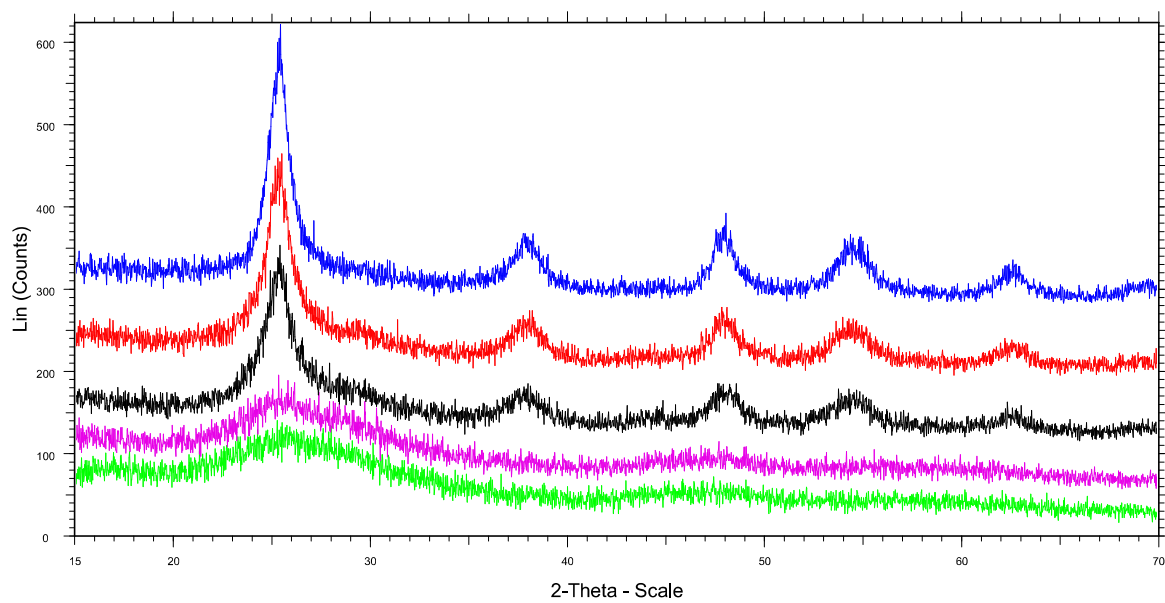


Figura 59. Diffrattogrammi della titania ottenuta in ambiente acido (per acido solforico 1 M) per diversi tempi e temperature di invecchiamento:
 ● *TAS21* - ● *TAS22* - ● *TAS23* - ● *TAS24* - ● *TAS25*.

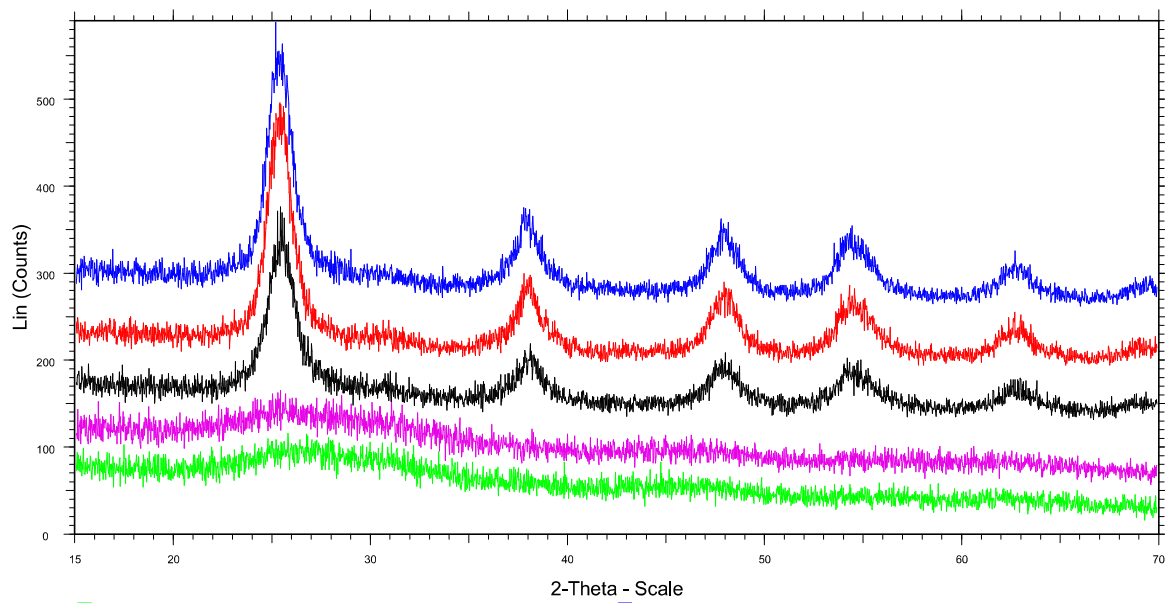


Figura 60. Diffrattogrammi della titania ottenuta in ambiente acido (per acido solforico 0.01 M) per diversi tempi e temperature di invecchiamento:
 ● *TAS31* - ● *TAS32* - ● *TAS33* - ● *TAS34* - ● *TAS35*.

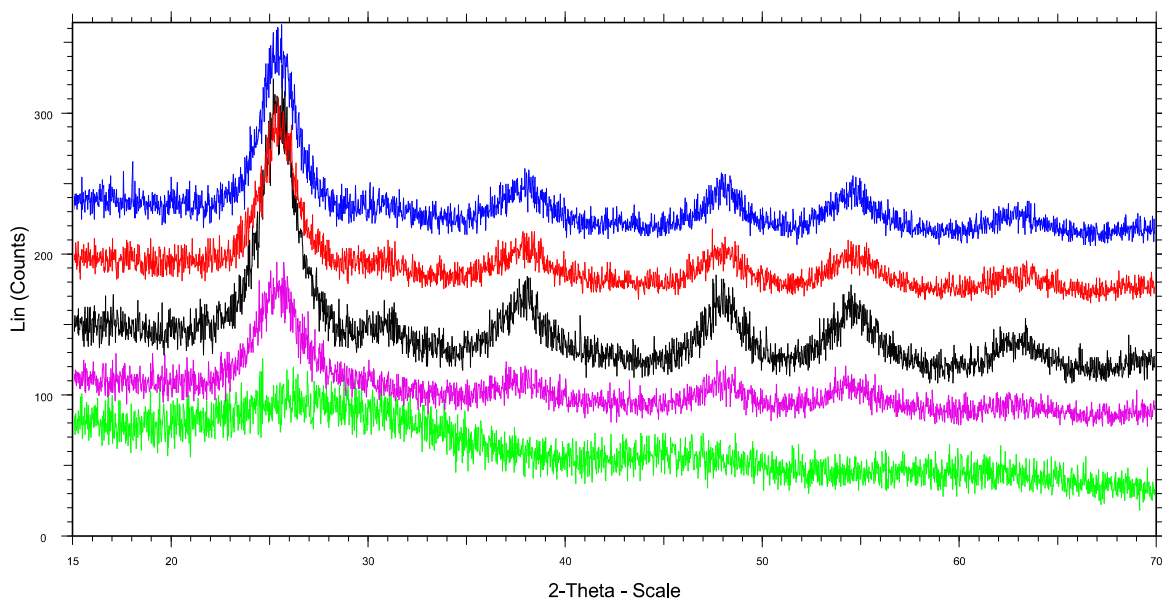


Figura 61. Diffrattogrammi della titania ottenuta in ambiente acido (per acido nitrico 2 M) per diversi tempi e temperature di invecchiamento:

● TAN11 - ● TAN12 - ● TAN13 - ● TAN14 - ● TAN15.

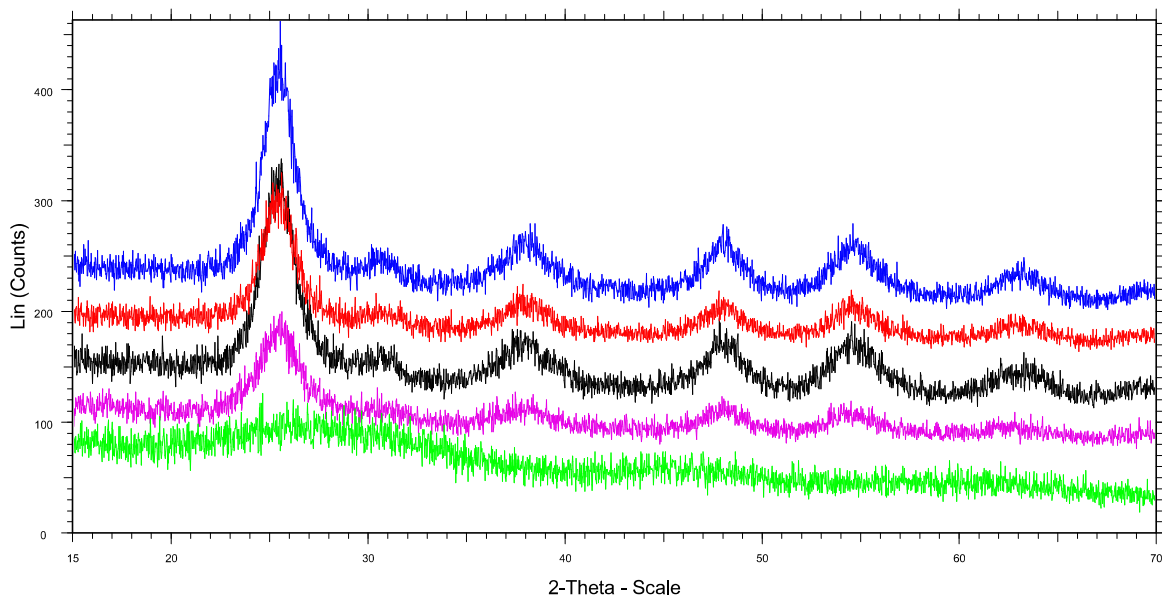


Figura 62. Diffrattogrammi della titania ottenuta in ambiente acido (per acido nitrico 1 M) per diversi tempi e temperature di invecchiamento:

● TAN21 - ● TAN22 - ● TAN23 - ● TAN24 - ● TAN25.

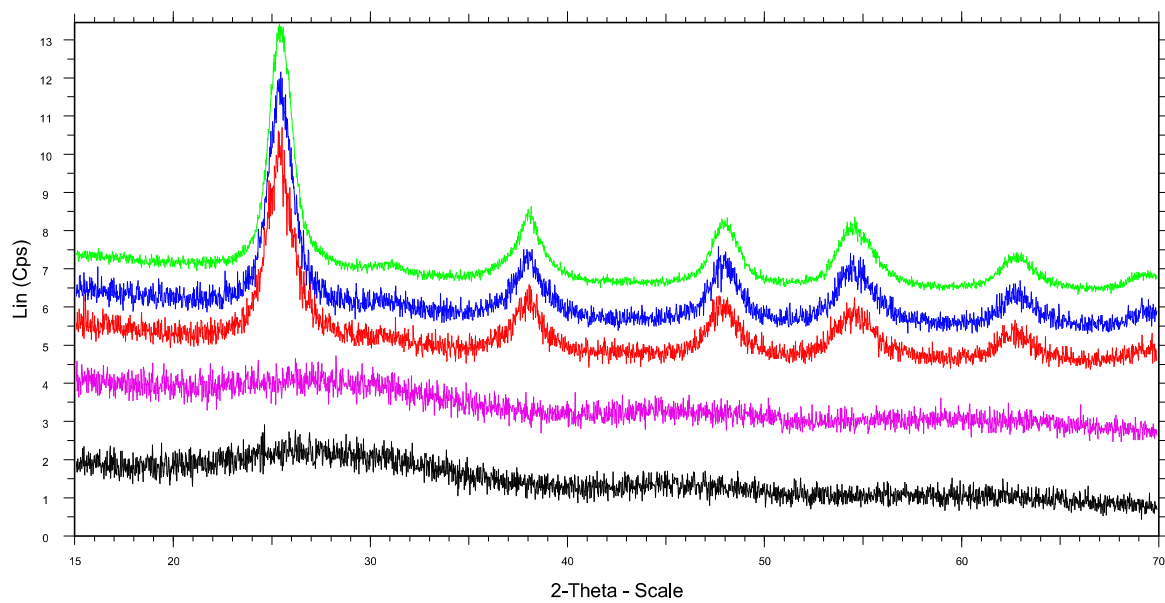


Figura 63. Diffrattogrammi della titania ottenuta in ambiente acido (per acido nitrico 0.01 M) per diversi tempi e temperature di invecchiamento: ● TAN31 - ● TAN32 - ● TAN33 - ● TAN34 - ● TAN35.

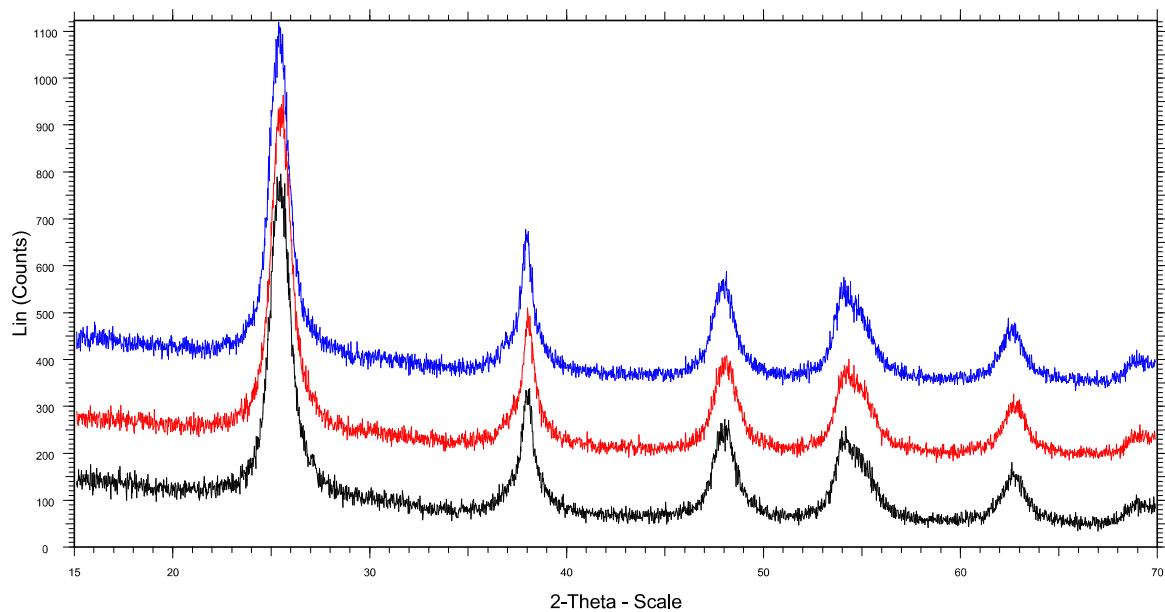


Figura 64. Diffrattogrammi della titania ottenuta in ambiente acido (per acido acetico 3 M) con rapporto molare di idrolisi 25 e per diversi tempi di invecchiamento: ● 24h - ● 48h - ● 120h.

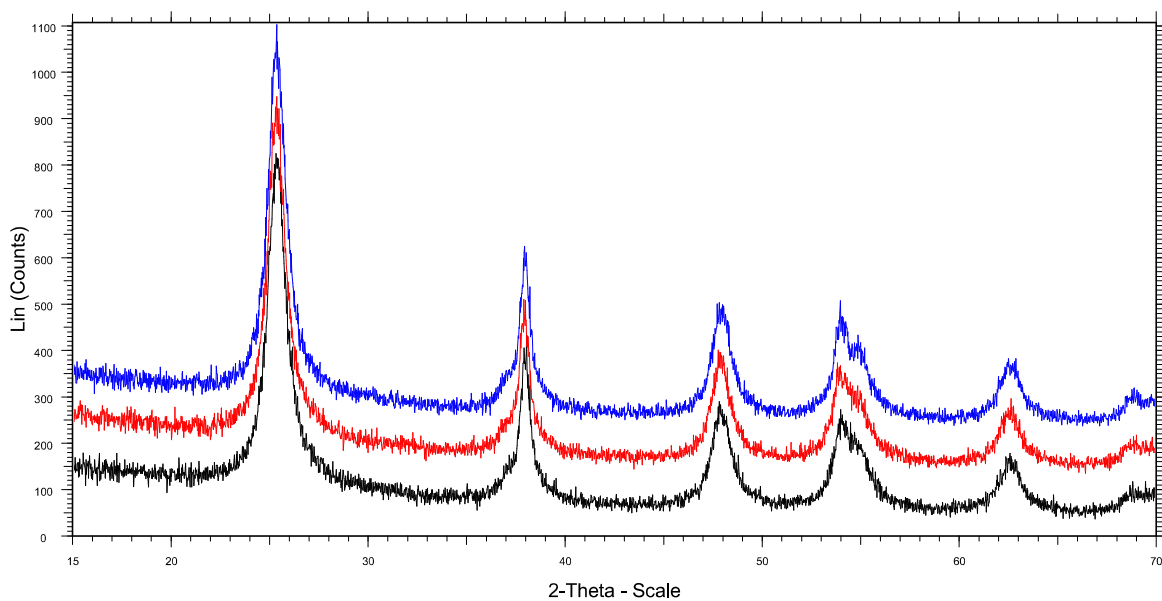


Figura 65. Diffrattogrammi della titania ottenuta in ambiente acido (per acido acetico 3 M) con rapporto molare di idrolisi 100 e per diversi tempi di invecchiamento: ● 24h - ● 48h - ● 120h.

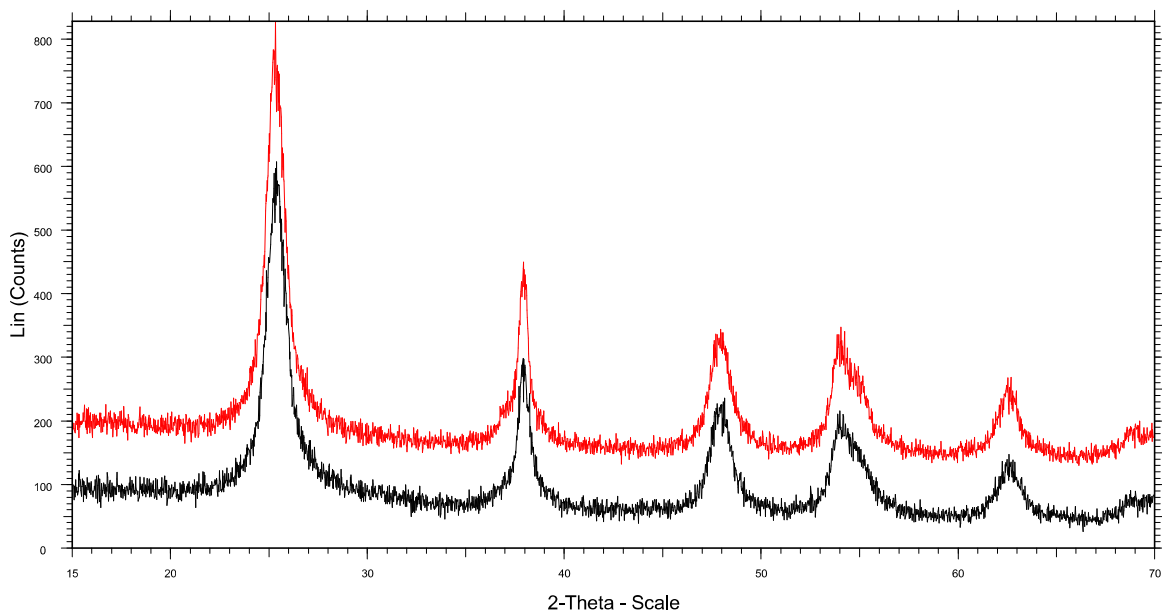


Figura 66. Diffrattogrammi della titania ottenuta in ambiente acido (per acido acetico 3 M) con rapporto molare di idrolisi 325 e per diversi tempi di invecchiamento: ● 24h - ● 120h.

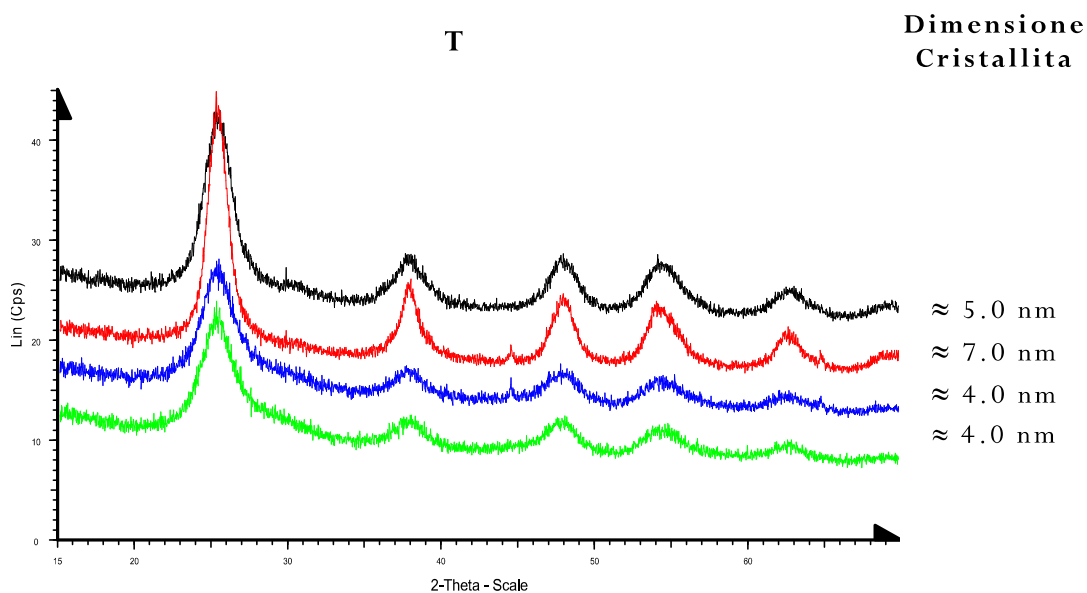


Figura 67. Diffratogrammi relativi alla titania ottenuta dai diversi trattamenti termici. ● T.1 - ● T.2 - ● T.3 - ● T.4.

6.2.1.3 CARATTERIZZAZIONE MEDIANTE ADSORBIMENTO FISICO DI AZOTO

Di seguito è riportata la caratterizzazione mediante adsorbimento fisico di azoto a cui sono stati sottoposti i campioni di titania appartenenti alla famiglia T, ottenuta in ambiente acido per acido cloridrico.

Sono riportate le isoterme di adsorbimento e la distribuzione del volume e dell'area superficiale specifica in funzione del diametro dei pori presenti nella matrice inorganica. I campioni, prima di eseguire l'analisi, sono stati sottoposti a degasaggio per 16 ore a 150 °C.

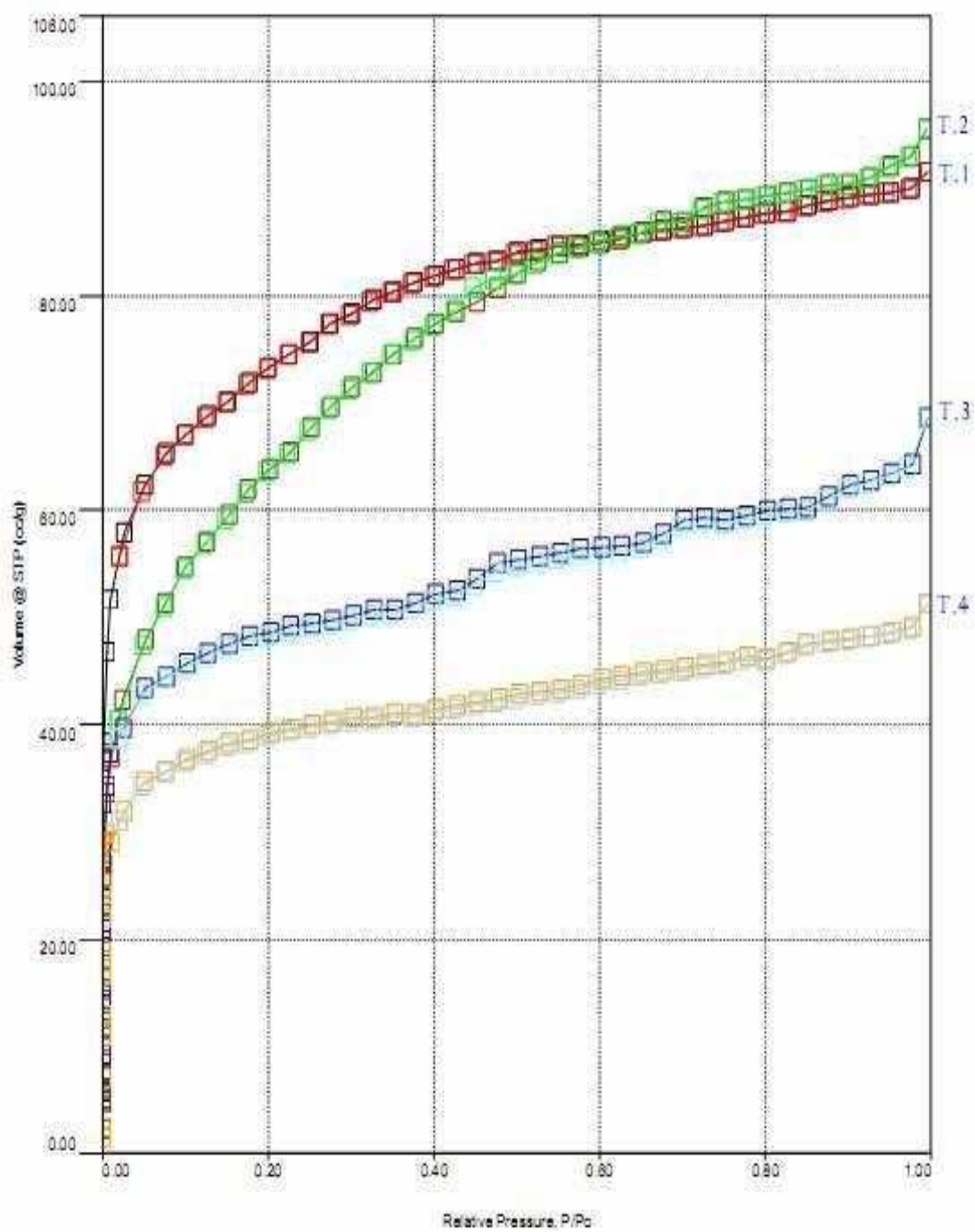


Figura 68. Isotherme di adsorbimento presentate dai campioni T.

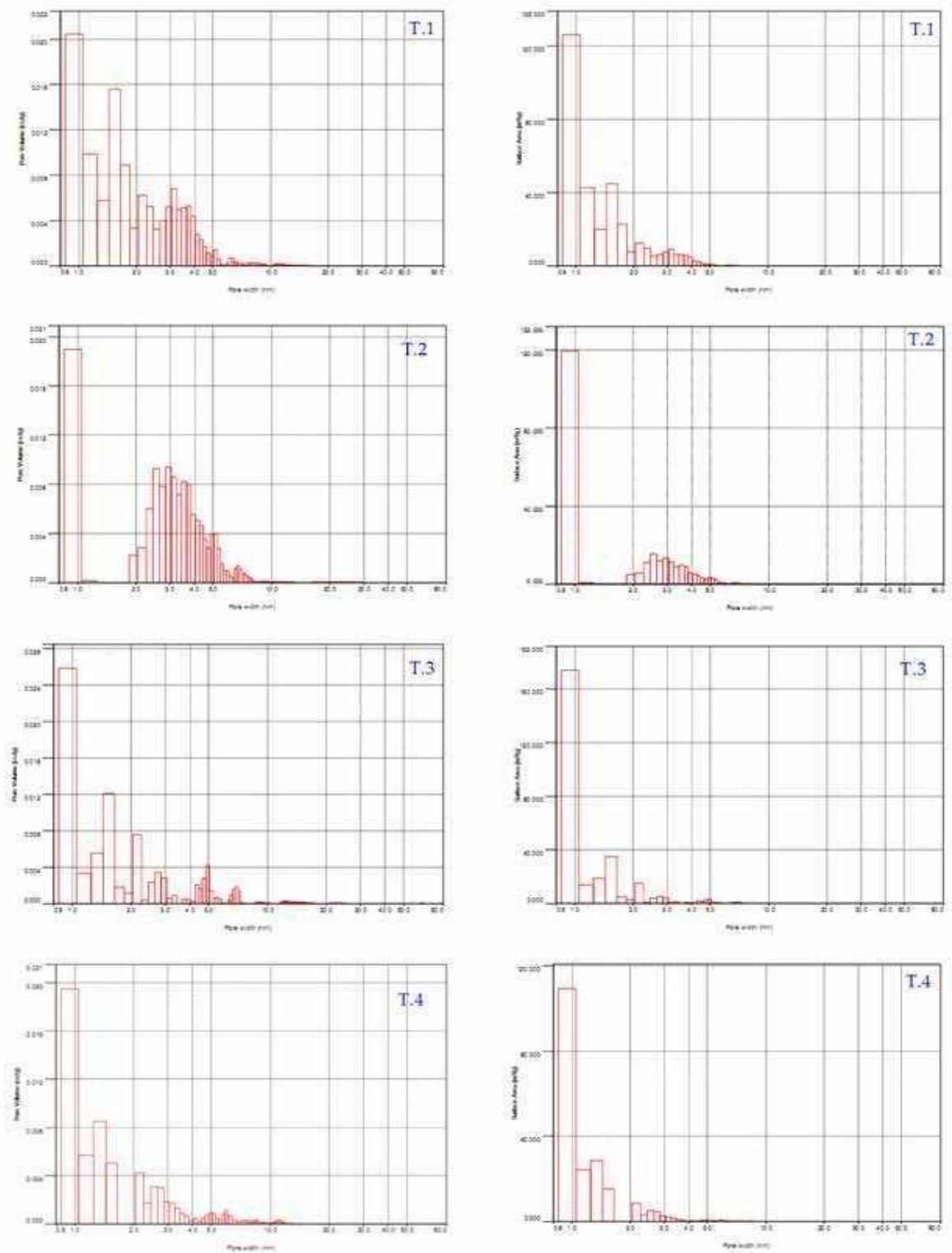


Figura 69. Diagramma della distribuzione della dimensione dei pori presenti nei campioni T in relazione con il volume (a sinistra) e con l'area superficiale specifica (a destra).

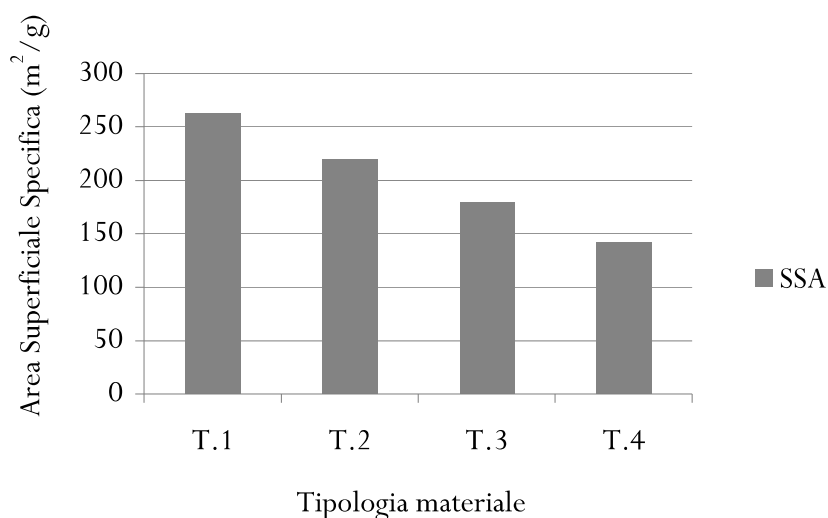


Figura 70. Diagramma riportante l'area superficiale specifica presentata dai campioni di biossido di titanio (T).

6.2.1.4 CARATTERIZZAZIONE FUNZIONALE: TEST DI FOTOATTIVITÀ

I campioni di titania T sono stati sottoposti anche a indagine funzionale mediante fotodegradazione del colorante organico blu di metilene in soluzione acquosa. Di seguito sono riportati i relativi risultati.

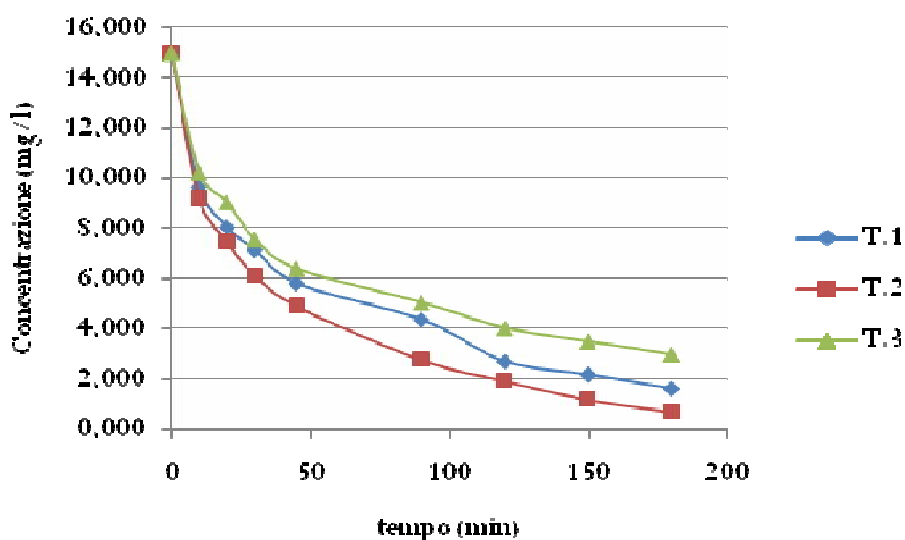


Figura 71. Andamento della decolorazione della soluzione di blu di metilene nel tempo promossa dai campioni di titania.

6.2.2 AMBIENTE BASICO

Vengono di seguito presentati i dati relativi alla sintesi di titania in ambiente basico, per idrossido di sodio e ammoniaca.

Sono stati considerati, anche in questo caso, sospensioni colloidali a diverse concentrazioni molari dei costituenti e a diversi tempi e temperatura di invecchiamento.

6.2.2.1 MATERIALI E METODI

Anche in questo caso il TTIP costituisce il precursore per la sintesi del biossido di titanio, che viene gocciolato lentamente ad una miscela costituita da acqua¹ e etanolo. La sospensione colloidale è mantenuta in vigorosa agitazione magnetica per 24 ore a temperatura ambiente. La concentrazione molare dei costituenti la sospensione è tale da garantire diversi rapporti di idrolisi..

Tabella 13		Rapporti molari dei costituenti la nanosol	
Idrossido di ammonio	2 M	$TTIP : H_2O_{NH_3\ 2M} : EtOH = 1:25:15$	TIA1
Idrossido di sodio	2 M	$TTIP : H_2O_{NaOH\ 2M} : EtOH = 1:25:15$	TIS1
	pH 12	$TTIP : H_2O_{NaOH\ pH12} : EtOH = 1:25:15$	TIS2
		$TTIP : H_2O_{NaOH\ pH12} : EtOH = 1:125:15$	TIS3
		$TTIP : H_2O_{NaOH\ pH12} : EtOH = 1:250:15$	TIS4
pH 9	$TTIP : H_2O_{NaOH\ pH9} : EtOH = 1:25:15$	TIS5	

Ogni nanosol viene suddivisa in aliquote che vengono poste in stufa a 25, 45 e 80 °C per diversi periodi di invecchiamento.

[1] Soluzione della diversa base considerata e relative concentrazioni molari.

Il materiale in polvere, recuperato mediante centrifugazione, viene etichettato come segue:

Tabella 14	Invecchiamento 24 h			Invecchiamento 80 °C	
	25 °C	45 °C	80°C	48 h	120 h
TIA1	<i>TIA11</i>	<i>TIA12</i>	<i>TIA13</i>	<i>TIA14</i>	<i>TIA15</i>
TIS1	<i>TIS11</i>	<i>TIS12</i>	<i>TAS13</i>	<i>TAS14</i>	<i>TAS15</i>
TIS2	<i>TIS21</i>	<i>TIS22</i>	<i>TAS23</i>	<i>TAS24</i>	<i>TAS25</i>
TIS3	<i>TIS31</i>	<i>TIS32</i>	<i>TAS33</i>	-	-
TIS4	<i>TIS41</i>	<i>TIS42</i>	<i>TAS43</i>	<i>TAS44</i>	<i>TAS45</i>
TIS5	<i>TIS51</i>	<i>TIS52</i>	<i>TAS53</i>	<i>TAS54</i>	<i>TAS55</i>

6.2.2.2 CARATTERIZZAZIONE: INDAGINE DIFFRATTOMETRICA

Viene qui presenta l'indagine diffrattometrica condotta sui materiali.

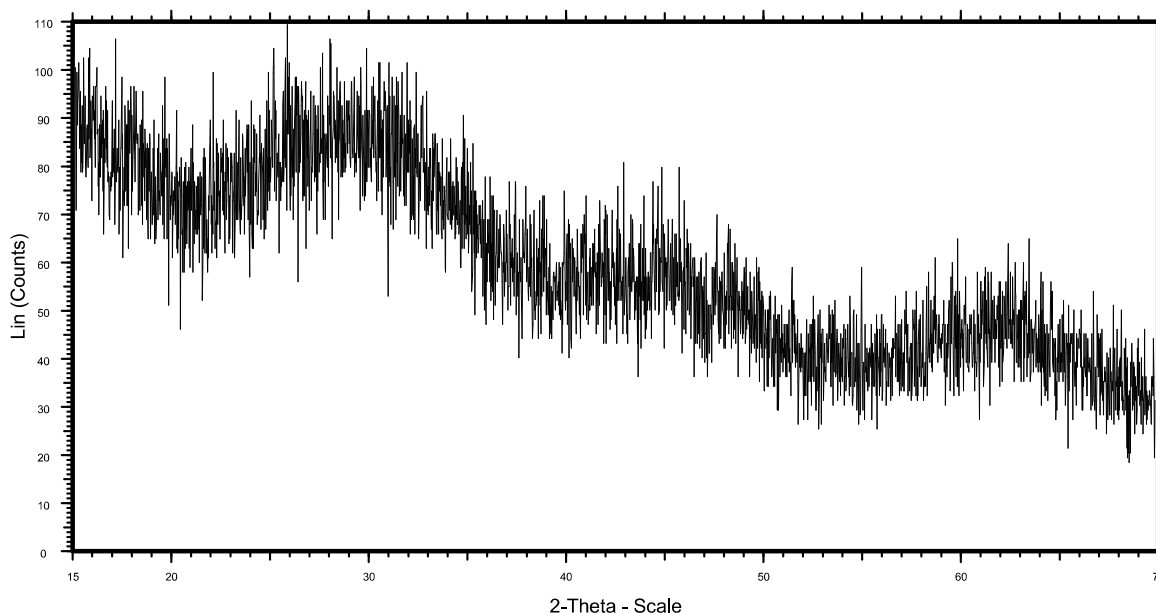


Figura 72. Diffrattogrammi della titania ottenuta in ambiente basico per ammoniaca (2 M) dopo 120 ore a 80 °C. ● *TIA15*.

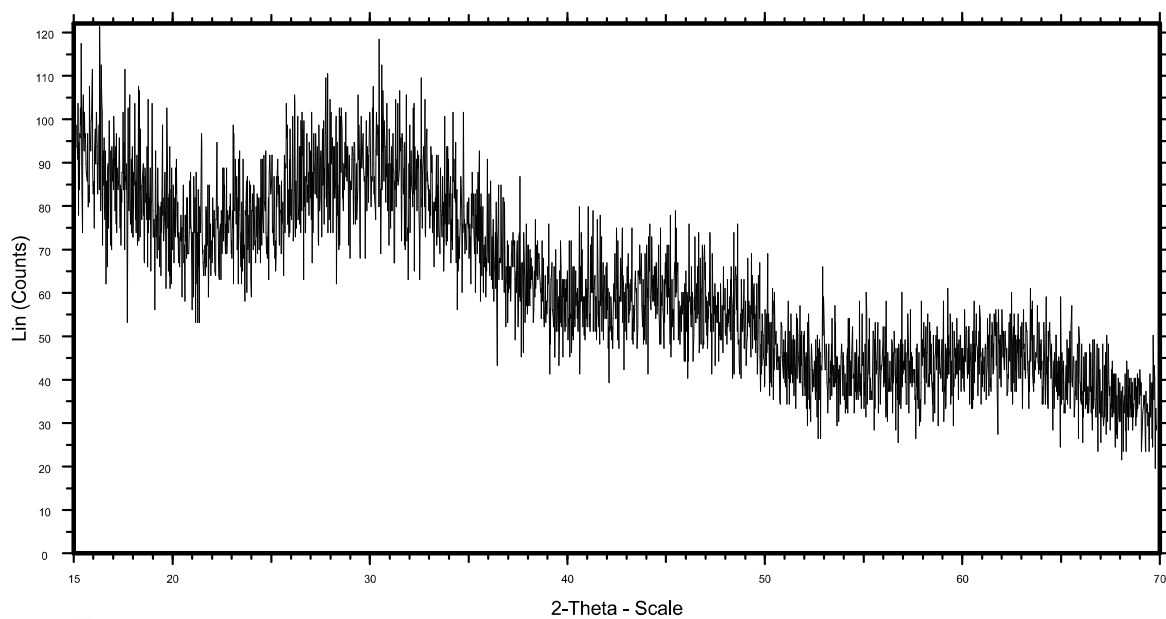


Figura 73. Diffrattogrammi della titania ottenuta in ambiente basico per idrossido di sodio (2 M) dopo 120 ore a 80 °C. ● TIS15.

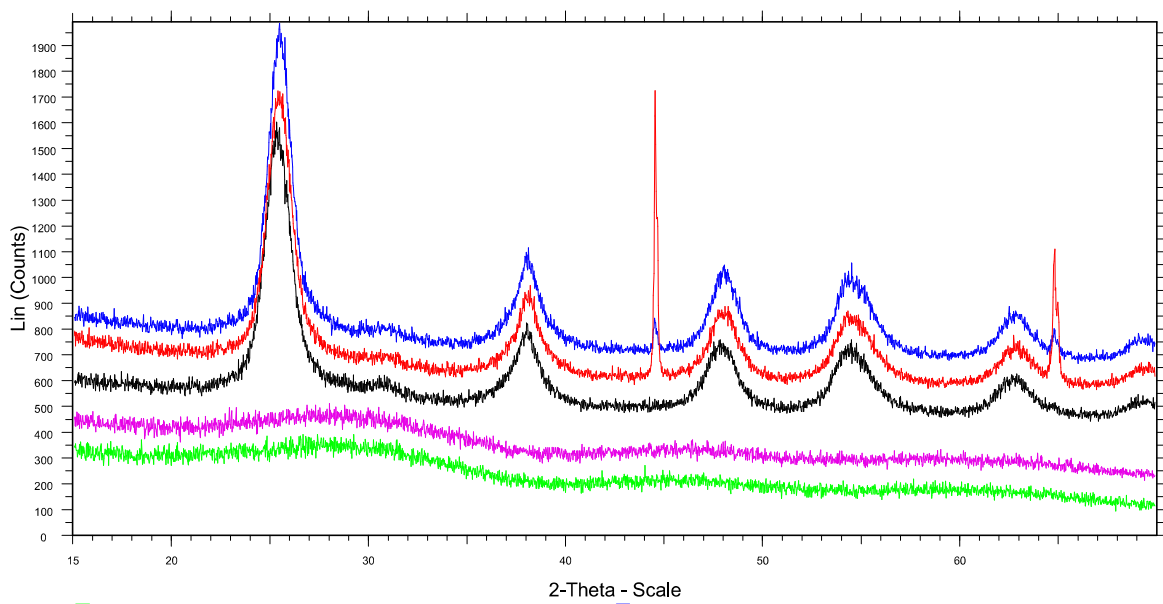


Figura 74. Diffrattogrammi della titania ottenuta in ambiente basico per idrossido di sodio (pH 12) con rapporto molare di idrolisi 25 a diverse temperatura e tempi di invecchiamento. ● TIS21 - ● TIS22 - ● TIS23 - ● TIS24 - ● TIS25.

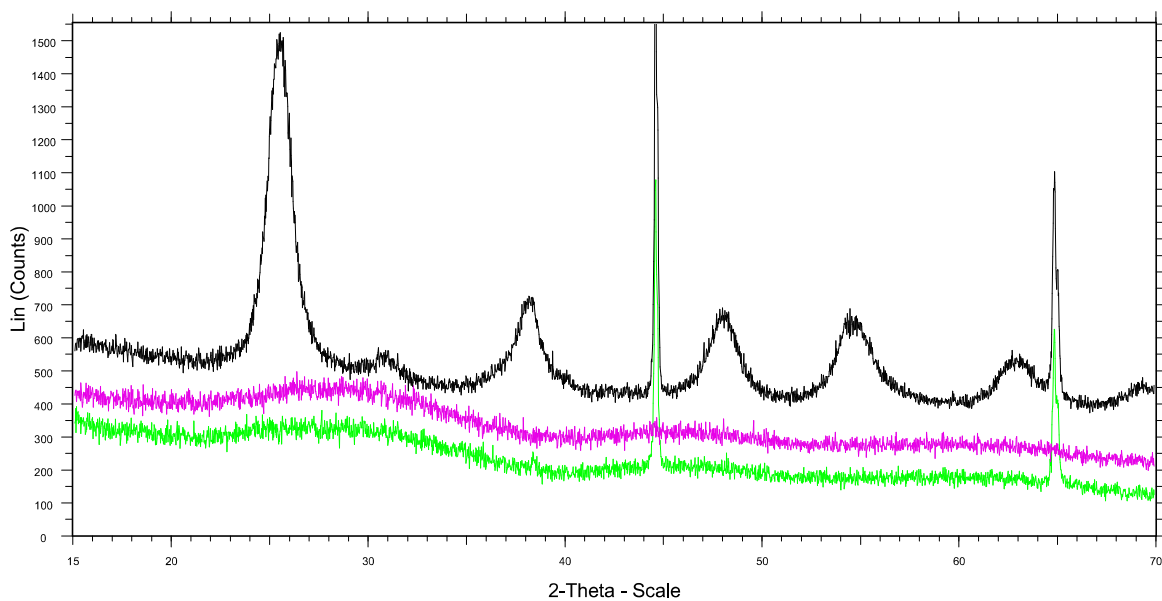


Figura 75. Diffrattogrammi della titania ottenuta in ambiente basico per idrossido di sodio (pH 12) con rapporto molare di idrolisi 125 a diverse temperature di invecchiamento per 24 h. ● TIS31 - ● TIS32 - ● TIS33.

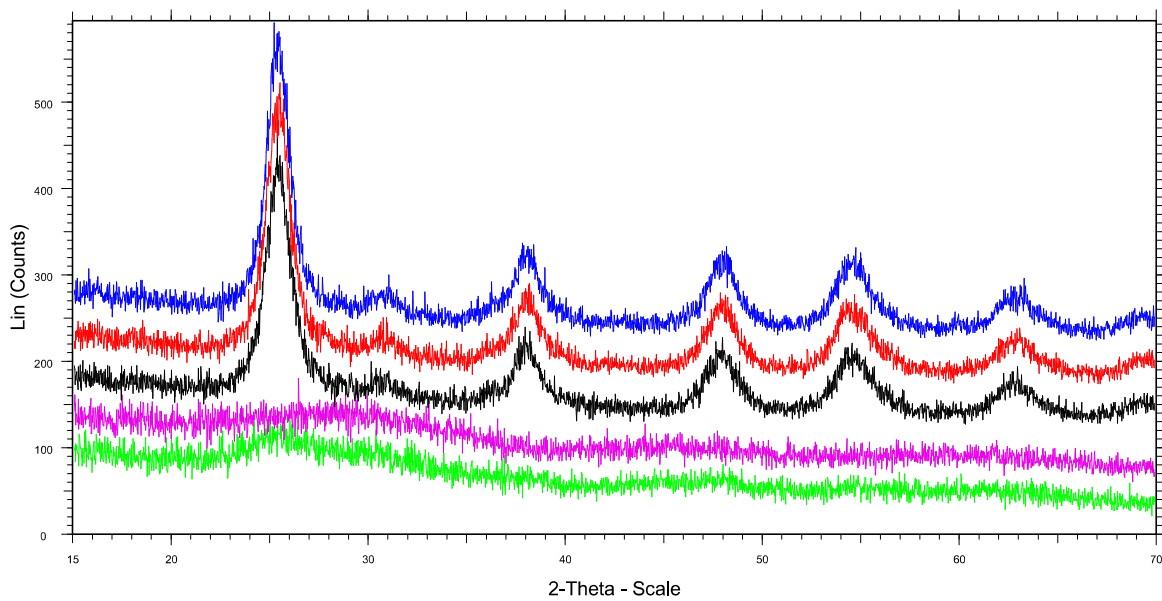


Figura 76. Diffrattogrammi della titania ottenuta in ambiente basico per idrossido di sodio (pH 12) con rapporto molare di idrolisi 250 a diverse temperatura e tempi di invecchiamento. ● TIS41 - ● TIS42 - ● TIS43 - ● TIS44 - ● TIS45.

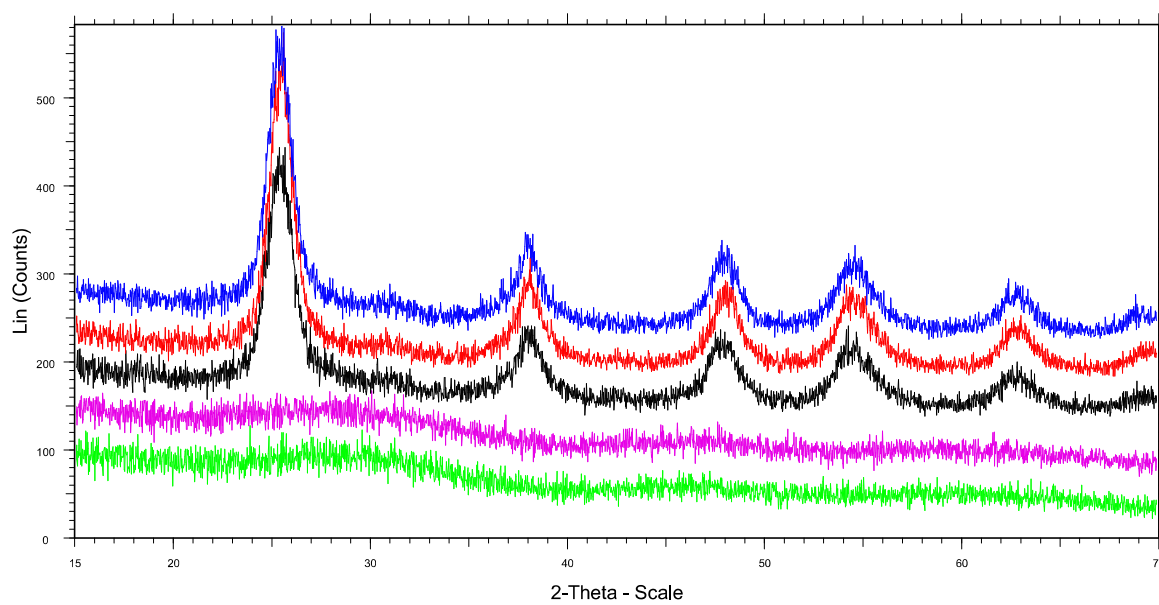


Figura 77. Diffrattogrammi della titania ottenuta in ambiente basico per idrossido di sodio (pH 9) a diverse temperatura e tempi di invecchiamento.
 ● TIS51 - ● TIS52 - ● TIS53 - ● TIS54 - ● TIS55.

6.2.3 DISCUSSIONE

Dall'indagine diffrattometrica riporta risulta evidente che la tipologia di catalizzatore e la sua concentrazione giocano un ruolo di primo piano sulle caratteristiche strutturali finali del materiale sintetizzato.

Considerando la sintesi di titania in acido solforico, quale sorgente dell'ambiente acido, appare chiaro come, più che la temperatura, sicuramente importante, è la concentrazione dell'acido che ha un effetto preminente. Infatti, al diminuire della sua concentrazione, a parità di temperatura e di tempo di invecchiamento, si ha nel materiale la comparsa di fase nanocristallina.

La titania da acido nitrico, invece, sembra non subire l'effetto della concentrazione dell'acido. Infatti, per tutte e tre le concentrazioni indagate si ha materiale nanocristallino costituito da due polimorfi, precisamente anatasio e brookite. Rispetto al caso precedente, in questo sistema anche a temperature intermedie si ha, anche se debole, un segnale di diffrazione imputabile all'anatasio.

Tutti i campioni di biossido di titanio ottenuto in presenza di acido acetico si presentano costituiti da materiale nanocristallino. Il diverso

rapporto molare di idrolisi e il tempo di invecchiamento crescente, a cui sono stati sottoposti i campioni, non portano, in prima analisi, a materiali con caratteristiche strutturali differenti e i campioni appaiono simili.

Confrontando i diffrattogrammi di questi materiali con quelli dei campioni ottenuti negli altri ambienti acidi considerati, appare evidente che, per questi campioni si ha la presenza di un solo polimorfo: anatasio. Inoltre, l'intensità del picco di diffrazione a $2\theta = 38,0^\circ$, suggerisce la presenza di nanorods nel campione.

Ultimo sistema indagato per idrolisi in ambiente acido è quello che ha considerato acido cloridrico. Esaminando i campioni di titania ottenuti in acido cloridrico (mediante due processi di riscaldamento, HWT e stufa, e, per i campioni in stufa, a tre diverse temperatura di invecchiamento) si conferma come sia la modalità del trattamento termico che la temperatura di invecchiamento hanno una ripercussione sulla dimensione dei domini di diffrazione che diventano più piccoli al diminuire della temperatura. Tutti i campioni esaminati sono costituiti prevalentemente da anatasio. Non si esclude la presenza di brookite come fase minoritaria.

L'indagine su questo sistema continua con la caratterizzazione microstrutturale, attraverso adsorbimento fisico di azoto, e funzionale, mediante fotodegradazione di blu di metilene in soluzione acquosa.

I campioni analizzati mostrano una dipendenza dell'area superficiale specifica (compresa tra 150 e 250 m^2/g) con la tipologia del trattamento termico e con la temperatura di invecchiamento. Considerando le distribuzioni dell'area superficiale specifica e del volume della matrice inorganica con il diametro dei pori è possibile dire che i campioni si presentano prevalentemente microporosi (diametro dei pori inferiore a 2 nm).

I dati relativi all'analisi funzionale confermano i risultati estrapolati dalla caratterizzazione dei sistemi silice/titania in termini di relazione tra i parametri di processo e la funzione. In valore assoluto, però, la concentrazione residua del colorante (5%) dopo 180 minuti di esposizione è inferiore rispetto alla quantità presentata nello stesso intervallo di tempo dal migliore dei materiali ibridi indagati (10%). I campioni ottenuti in acido cloridrico risultano quindi più attivi.

6.3 [A.3] – TITANIA DA SINTESI IDROTERMALE

Non considerando il tipo di catalizzatore e la sua concentrazione, una sospensione colloidale è costituita essenzialmente da particelle, nanodimensionate, disperse in una matrice composta da acqua e dal co-solvente, generalmente alcol, necessario per la corretta solubilizzazione dei precursori. Questa miscela può pertanto essere considerata come l'ambiente di crescita del materiale.

In questa parte si è voluto indagare proprio l'effetto dell'ambiente sulla crescita cristallina della titania.

Al fine della sperimentazione sono stati considerati diversi ambienti, sia acidi che basici, nonché ambienti contenenti elettroliti.

La cristallinità dei materiali ottenuti è stata determinata mediante diffrattometria a raggi X. Dopo acquisizione i dati sono stati trattati per la determinazione della dimensione media del dominio di diffrazione mediante approccio, di tipo Rietveld, di fitting dell'intero profilo di diffrazione applicando due strumenti: 1) i modelli strutturali standard da letteratura, 2) il *Fundamental Parameter Approach* (implementato nel software TOPAS®).

6.3.1 MATERIALI E METODI

Il materiale di partenza considerato per questa tipologia di sintesi è costituito da titania amorfa ottenuta da sintesi sol-gel.

Gli esperimenti sono stati così condotti: un opportuno quantitativo di polvere di TiO_2 amorfa viene dispersa in un opportuno quantitativo di matrice di crescita tale da garantire un rapporto in peso Matrice/Titania pari a 150.

Il reattore, costituito da una provetta con tappo a tenuta, contenente il sistema eterogeneo matrice/polvere viene posto in stufa a $80\text{ }^\circ\text{C}$ per diversi tempi di invecchiamento, 24, 48 e 120 ore.

La composizione della matrice considerata per la crescita del materiale cristallino è di varia natura: 1) acqua bidistillata; 2) etanolo; 3) ambienti acidi, per acido acetico e per acido cloridrico; 4) ambienti basici, per idrossido di sodio; 5) soluzioni di elettroliti, acetato di sodio e cloruro di sodio.

Recuperati i materiali, mediante centrifugazione e lavaggio con acqua, sono stati sottoposti a caratterizzazione XRPD. Di seguito sono riportati i diffrattogrammi relativi e le tabelle riassuntive, in cui vengono espressi sia la tipologia e le percentuali dei polimorfi presenti nei campioni, che la dimensione media dei domini di diffrazione.

6.3.2 CARATTERIZZAZIONE: INDAGINE DIFFRATTOMETRICA

Vengono qui presentati i diffrattogrammi collezionati da tutti i materiali sintetizzati.

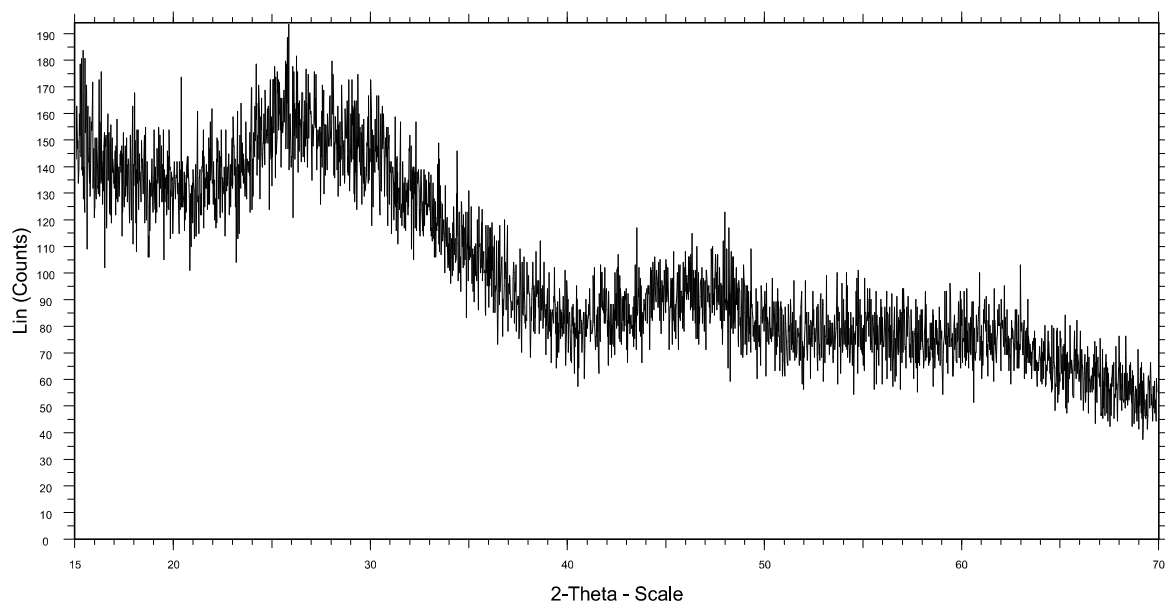


Figura 78. Diffrattogramma della titania usata come materiale start-up.

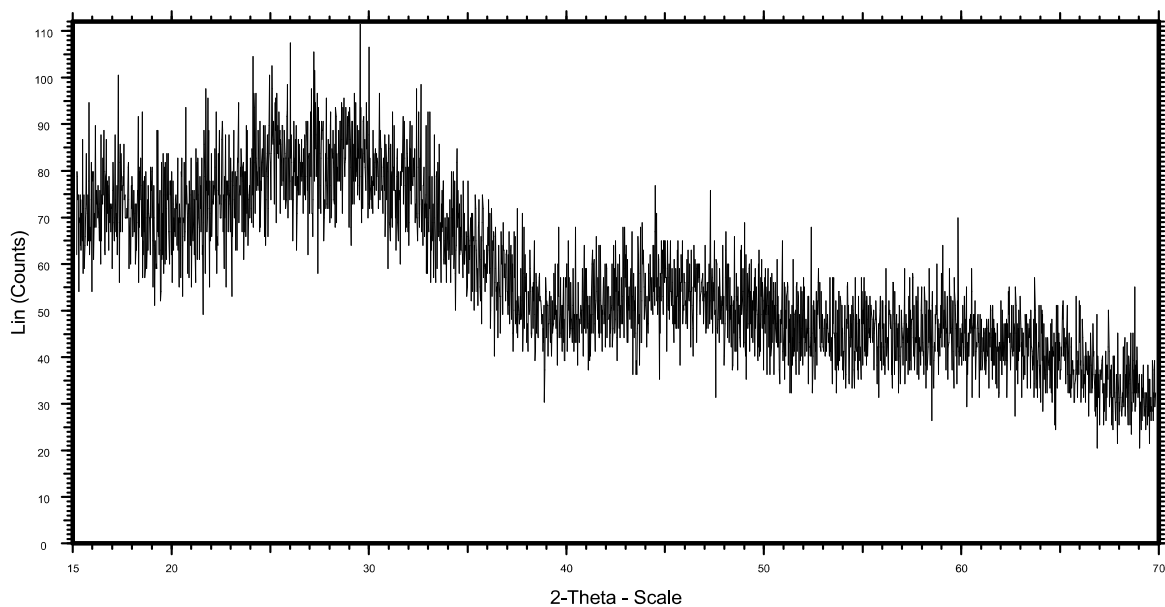


Figura 79. Diffrattogramma della titania cresciuta in etanolo dopo 120 h di invecchiamento a 80°C.

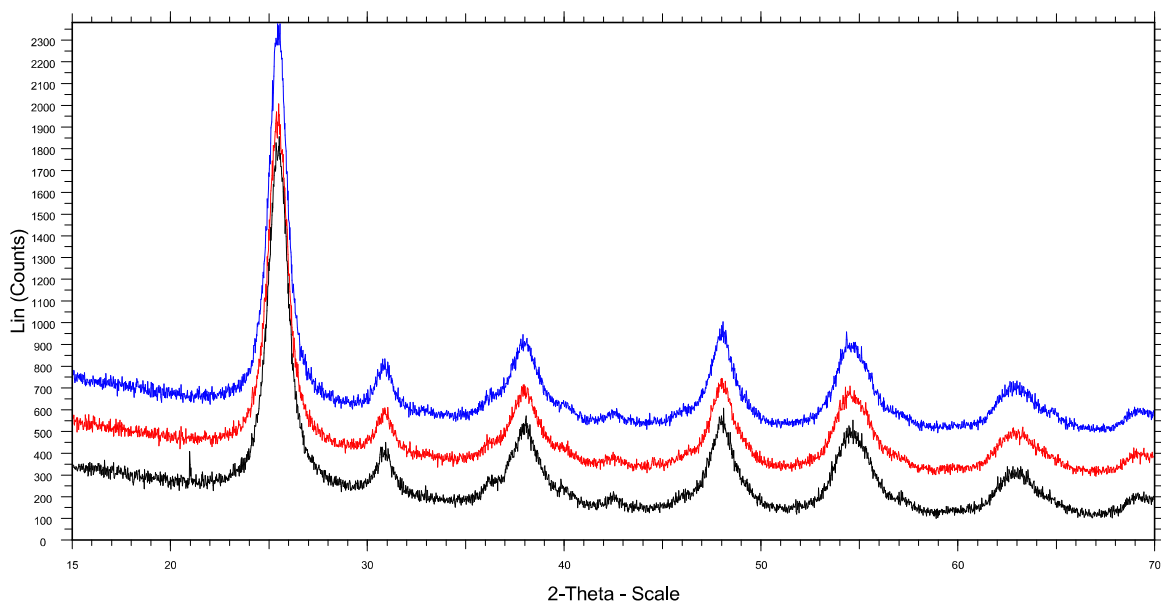


Figura 80. Diffrattogrammi della titania amorfa cresciuta in acqua a 80°C per tempi di invecchiamento crescenti: ● 24h - ● 48h - ● 120h.

Tabella
15

	% _p del polimorfo nel materiale	Ø dominio
24 h	Anatase	69 % _p
	Brookite	31 % _p
48 h	Anatase	69 % _p
	Brookite	31 % _p
120 h	Anatase	69 % _p
	Brookite	31 % _p

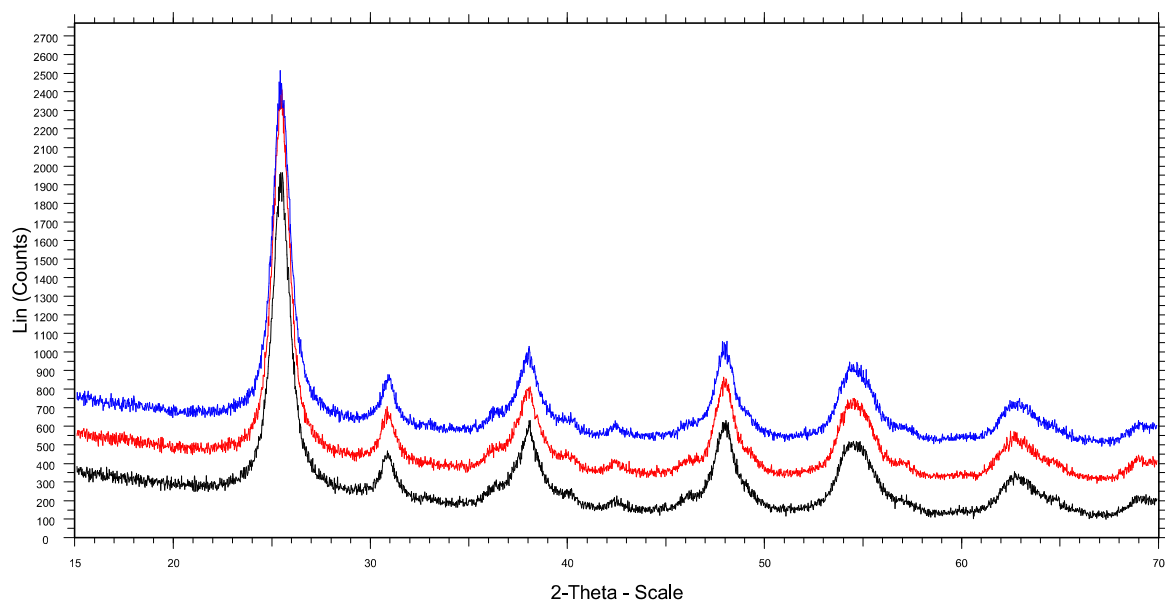


Figura 81. Diffrattogrammi relativi alla titania fatta crescere in ambiente basico (pH 9) per idrossido di sodio a 80°C per tempi di invecchiamento crescenti: ● 24h - ● 48h - ● 120h.

Tabella 16	% _p del polimorfo nel materiale		Ø dominio
24 h	Anatase	67 % _p	9.0 nm
	Brookite	33 % _p	9.6 nm
48 h	Anatase	67 % _p	9.2 nm
	Brookite	33 % _p	10.5 nm
120 h	Anatase	66 % _p	9.8 nm
	Brookite	34 % _p	10.5 nm

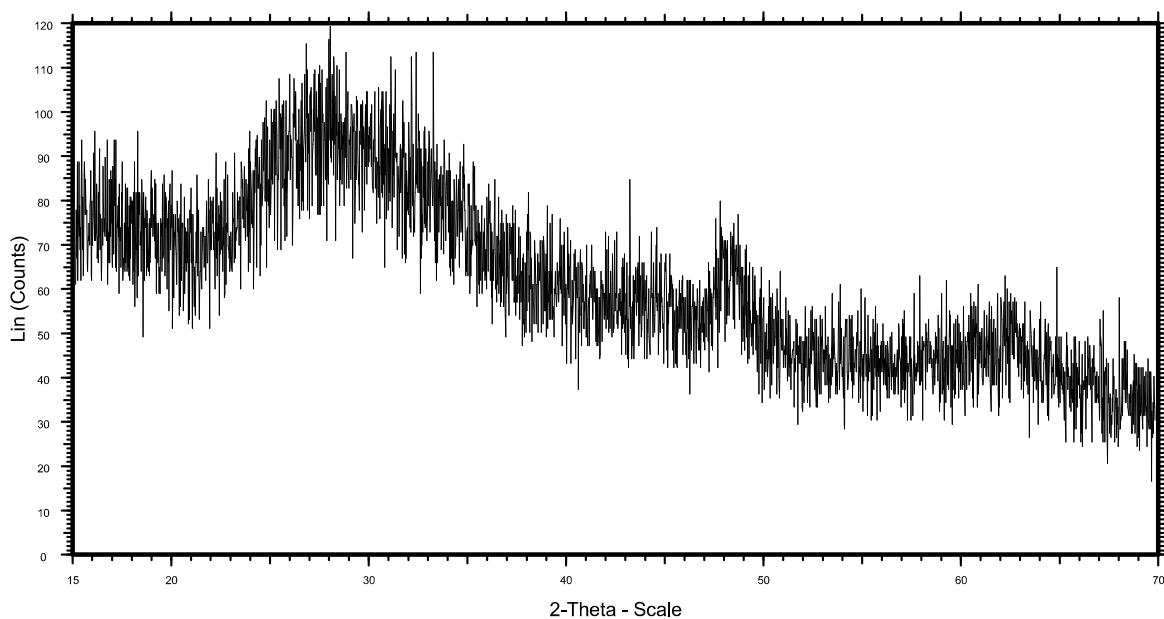


Figura 82. Diffratogrammi relativi alla titania fatta crescere in ambiente basico (pH 12) per idrossido di sodio a 80°C dopo 120 h di invecchiamento.

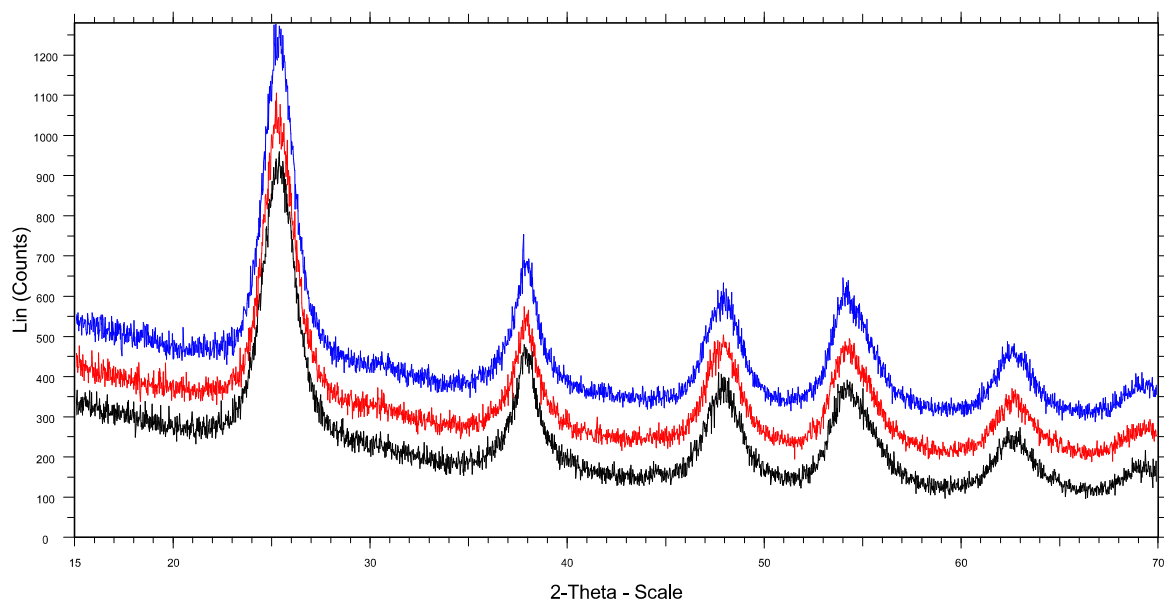


Figura 83. Diffratogrammi relativi alla titania fatta crescere in ambiente acido (3 M) per acido acetico a 80°C per tempi di invecchiamento crescenti: ● 24h - ● 48h - ● 120h.

Tabella 17	% _p del polimorfo nel materiale		Ø dominio
24 h	Anatase	≈ 100 % _p	5,3 nm
48 h	Anatase	≈ 100 % _p	5,6 nm
120 h	Anatase	≈ 100 % _p	5,7 nm

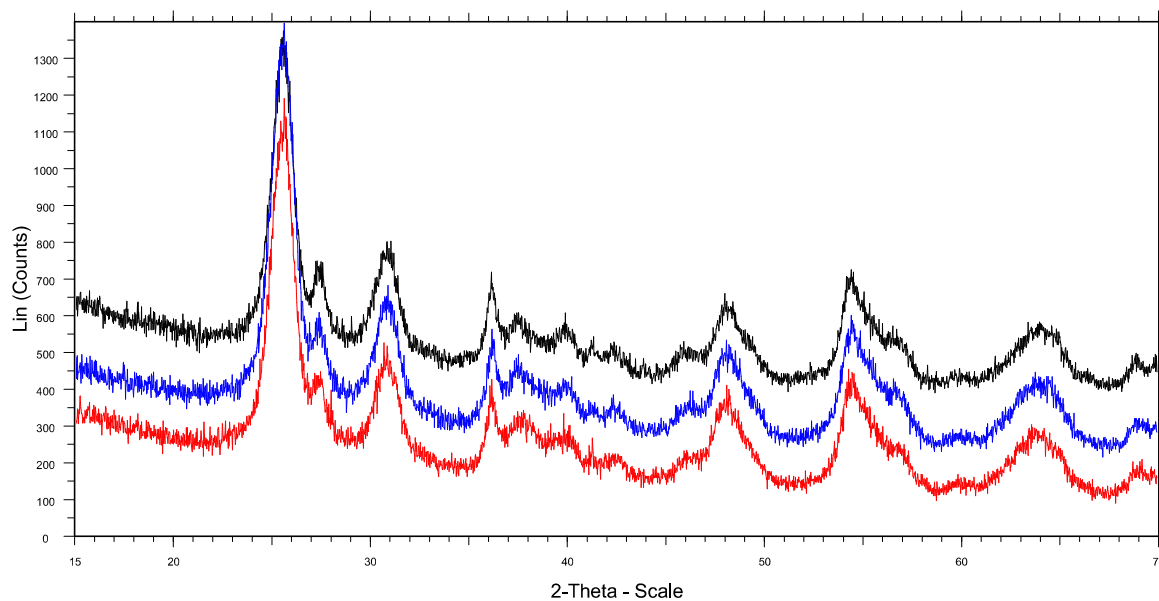


Figura 84. Diffrattogrammi relativi alla titania fatta crescere in soluzione di acido cloridrico (1,4 M) a 80 °C a diversi tempi di invecchiamento. ● 24h - ● 48h - ● 120h.

Tabella 18	% _p del polimorfo nel materiale		Ø dominio
24 h	Anatase	25 % _p	7.2 nm
	Brookite	68 % _p	7.0 nm
	Rutilo	7 % _p	14.9 nm
120 h	Anatase	22 % _p	7.3 nm
	Brookite	71 % _p	7.0 nm
	Rutilo	7 % _p	15.7 nm
	Anatase	17 % _p	7.8 nm
	Brookite	74 % _p	7.4 nm
	Rutilo	9 % _p	16.3 nm

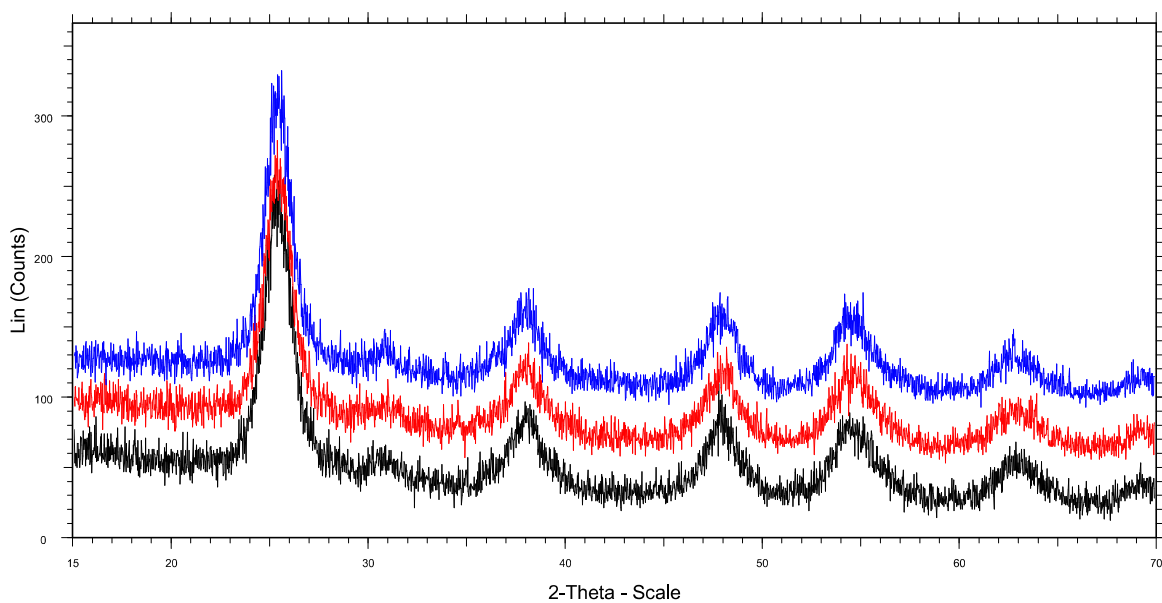


Figura 85. Diffrattogrammi relativi alla titania fatta crescere in soluzione di cloruro di sodio (rapporto in peso NaCl/titania=15) a diversi tempi di invecchiamento. ● 24h - ● 48h - ● 120h.

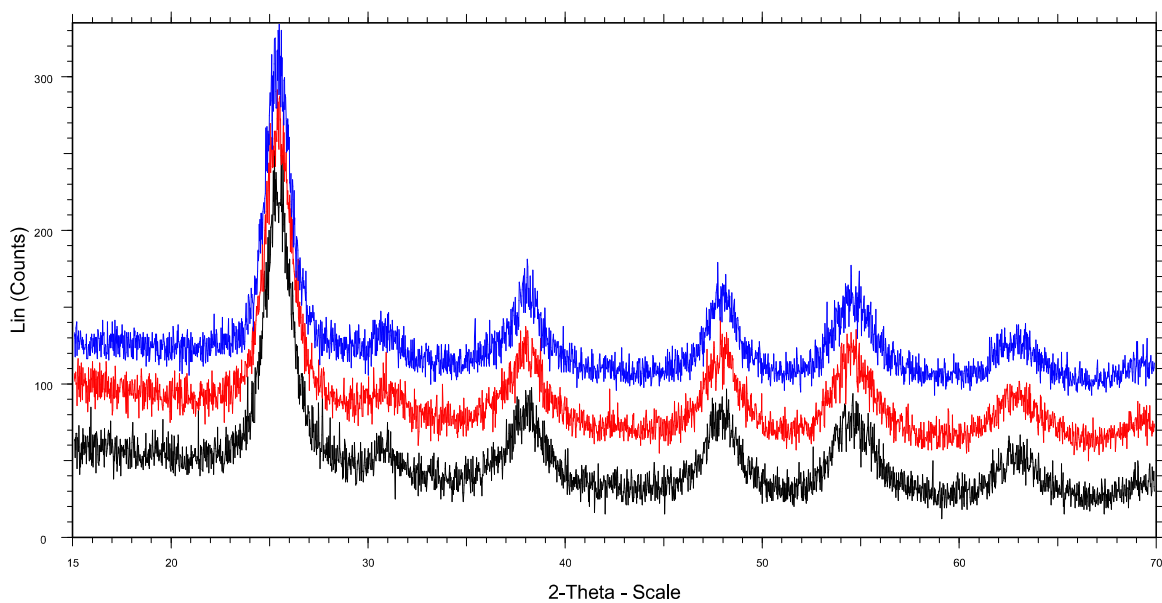


Figura 86. Diffrattogrammi relativi alla titania fatta crescere in soluzione di cloruro di sodio (rapporto in peso NaCl/titania=5) a diversi tempi di invecchiamento. ● 24h - ● 48h - ● 120h.

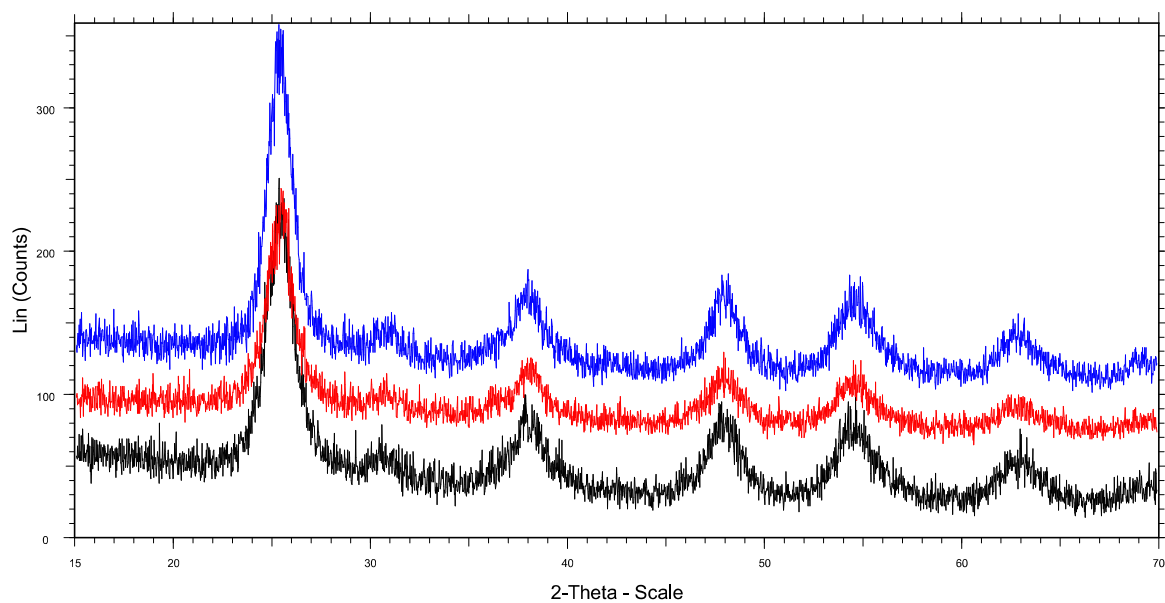


Figura 87. Diffrattogrammi relativi alla titania fatta crescere in soluzione di cloruro di sodio (rapporto in peso NaCl/titania=1) a diversi tempi di invecchiamento. ● 24h - ● 48h - ● 120h.

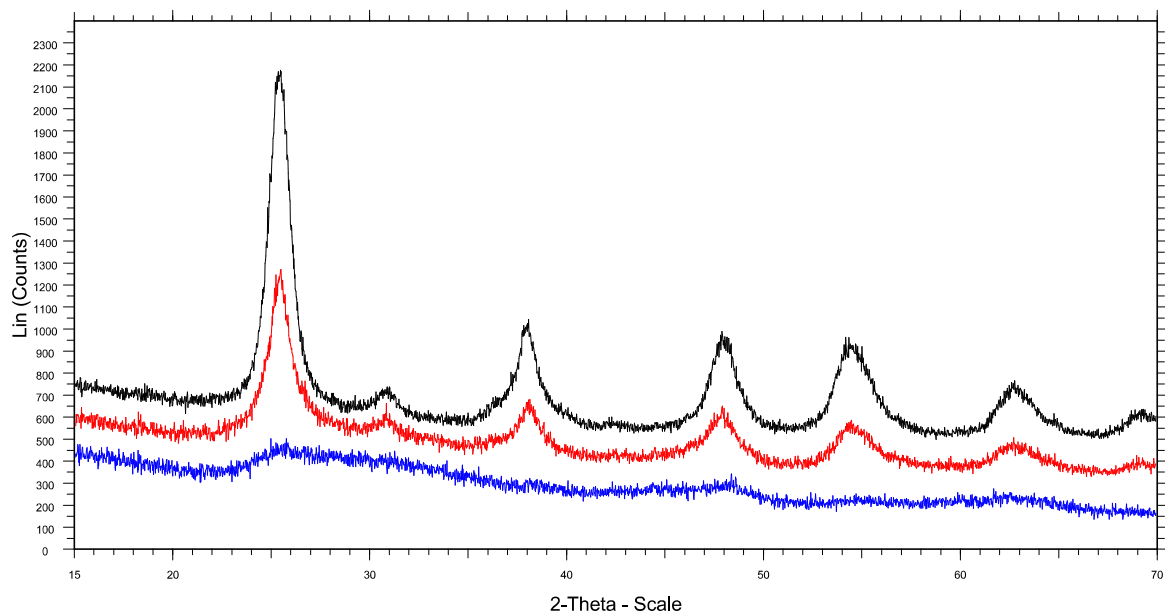


Figura 88. Diffrattogrammi relativi alla titania fatta crescere in soluzione di acetato di sodio (● 0.1 M - ● 1 M - ● 3 M) a 80°C per tempi di invecchiamento pari a 120 h.

Tabella 19	% _p del polimorfo nel materiale		Ø dominio
0,1 M	Anatase	76 % _p	8.0 nm
	Brookite	24 % _p	6.3 nm
1 M	Anatase	47 % _p	8.0 nm
	Brookite	53 % _p	2.8 nm
3 M	Materiale Amorfo		

6.3.3 DISCUSSIONE

Un primo risultato emerso da questo studio è che il campione ottenuto in ambiente alcolico, per etanolo, dopo 120h di invecchiamento si presenta ancora amorfo. Mentre il campione invecchiato in acqua bidistillata si presenta cristallino. La determinazione della dimensione media di questi cristalliti mette in evidenza che i tempi di invecchiamento crescenti non si manifestano in domini di dimensioni significativamente differenti.

Considerando i campioni cresciuti in ambiente basico per idrossido di sodio, solo per basse concentrazioni si ottiene materiale cristallino.

I campioni ottenuti considerando una soluzione di acido acetico come matrice di crescita si presentano cristallini, principalmente costituiti da anatasio. Anche in questo caso il tempo di invecchiamento non porta a materiali significativamente differenti. La dimensione dei domini di diffrazione presenti in questa famiglia di campioni è significativamente inferiore rispetto ai campioni visti prima.

I risultati ottenuti dall'analisi dei campioni cresciuti in soluzione di acido cloridrico mostrano una particolarità non riscontrata in tutti gli altri serie di campioni qui presentati. Infatti dai diffrattogrammi appare chiaro che i campioni risultano costituiti da una miscela dei tre polimorfi del biossido di titanio: anatasio, brookite e rutilo. La percentuale dei polimorfi presenti è influenzata, anche se minimamente, dal tempo di invecchiamento. Infatti, i campioni si arricchiscono di brookite che, per questi materiale rappresenta il polimorfo presente in maggiore quantità, più del 70 %_p.

Ulteriori ambienti di crescita hanno visto la presenza di sali, in particolare cloruro di sodio e acetato di sodio.

Per il sistema contenente il cloruro di sodio i diversi parametri sperimentali non hanno portato a significative differenze nei materiali finali: tutti, infatti si presentano costituiti di anatasio e brookite. Più evidente è invece l'effetto della concentrazione dell'acetato di sodio sulla cristallinità della titania. Infatti, solo i campioni cresciuti in soluzioni a bassa concentrazione sono cristallini. Inoltre l'effetto della concentrazione si manifesta anche nella quantità delle due fasi presenti nel materiale: al diminuire della concentrazione aumenta la percentuale di anatasio nel materiale.

6.4 [A.4] – CARATTERIZZAZIONE DELLA TITANIA MEDIANTE FUNZIONE DI DEBYE

In questo capitolo viene proposto un metodo innovativo per la modellizzazione di dati di diffrazione, basato sulla funzione di Debye e capace di determinare non solo la dimensione media dei domini di diffrazione ma anche la loro relativa distribuzione.

Questo nuovo approccio è stato impiegato per la caratterizzazione di biossido di titanio nanocristallino con dimensioni medie dei cristalliti inferiori ai 10 nm.

L'analisi Debye viene, inoltre, usata per correlare l'attività fotocatalitica della titania sia con la dimensione media che con la forma dei cristalliti.

6.4.1 INTRODUZIONE

Nonostante l'enorme quantità di lavori presenti in letteratura riguardanti il biossido di titanio, la comprensione del rapporto esistente fra caratteristiche strutturali e proprietà funzionali del fotocatalizzatore sembra non essere pienamente raggiunta.

In questi lavori, la dipendenza dell'attività funzionale dalle caratteristiche strutturali e morfologiche dei polimorfi del biossido di titanio, viene in genere studiata mediante tecniche di indagine microstrutturale, come la microscopia a trasmissione elettronica (TEM), impiegata per ottenere informazioni relative alla forma dei cristalliti, e la diffrazione a raggi X, impiegata per ottenere stime circa la dimensione media dei domini di diffrazione.

Sebbene queste tecniche abbiano raggiunto livelli molto sofisticati, non sempre permettono di ottenere una descrizione esaustiva dei campioni studiati. Infatti, il TEM è una tecnica di indagine statisticamente poco efficace, a causa della natura locale dell'indagine, mentre le approssimazioni insite nei metodi di simulazione per dati di diffrazione, quali i metodi di tipo Rietveld^m, permettono di ottenere valori medi di dimensione e forma senza tenere conto della loro reale distribuzione. Una ulteriore limitazione dei metodi di tipo Rietveld è dovuta al fatto che, quando le dimensioni dei nanocristalli sono di pochi nanometri, il modello non è in grado di rappresentare lo scattering diffuso tipico di tali materiali e l'analisi tende a non essere più sufficientemente accurata.

Nel caso di materiali nanocristallini, i metodi più efficaci sono quelli noti come "Tecniche *Total Scattering*"¹²⁰, che includono la *Pair Distribution Function* (PDF) e la *Debye Function Analysis* (DFA). Infatti, tali metodi permettono di modellizzare sia i picchi di Bragg che lo scattering diffuso

[m] L'approccio, di tipo fenomenologico, proposto da Rietveld descrive il pattern di diffrazione, inizialmente da neutroni termici, tramite l'uso di funzioni analitiche relativamente semplici: una gaussiana per la forma dei picchi (dominati dal contributo strumentale degli apparati a bassa risoluzione), un polinomio per il background. L'estensione del modello a dati raccolti con raggi X, sia da laboratorio che presso sorgenti di luce di sincrotrone, ha richiesto l'introduzione di funzioni analitiche diverse e più complesse, per poter descrivere profili di forma voigtiana.

e, quindi, di ottenere informazioni da entrambi i contributi al pattern di diffrazione.

In particolare, il metodo DFA descrive le intensità diffuse da sistemi isotropi (gas, liquidi e polveri) attraverso la funzione di Debye:

$$I(k) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i f_j \frac{\sin(kr_{ij})}{kr_{ij}}$$

con k vettore di scattering, $f_{i,j}$ fattori di scattering atomico del j -esimo e i -esimo atomo e r_{ij} distanza fra essi.

Grazie allo sviluppo recente di algoritmi per il campionamento delle distanze interatomiche, che consente di superare il problema di tempi di calcolo enormi, questo metodo è diventato uno strumento molto efficiente e potente per la caratterizzazione di sistemi complessi, come ad esempio i biomateriali inorganici¹²¹.

6.4.2 PREPARAZIONE DEI CAMPIONI E METODI DI CARATTERIZZAZIONE

I campioni di titania (cinque) impiegati per la caratterizzazione qui riportata sono stati sintetizzati con tecnica sol-gel; due sono stati ottenuti in ambiente acido (per acido cloridrico), tre in ambiente basico (per idrossido di sodio). Il precursore titanio tetraisopropossido (TTIP) è stato aggiunto, goccia dopo goccia, in una soluzione acquosa (rispettivamente soluzione di HCl 1,4 M e di NaOH a pH 9) contenente etanolo, sotto vigorosa agitazione magnetica. La composizione della sospensione colloidale è tale da garantire i seguenti rapporti molari dei costituenti:

Ambiente acido	$TTIP : H_2O_{HCl\ 1,4M} : EtOH = 1 : 25 : 15$
Ambiente basico	$TTIP : H_2O_{pH=9} : EtOH = 1 : 25 : 15$

La nanosol così ottenuta è stata mantenuta in agitazione magnetica per 24 ore a temperatura ambiente. Aliquote delle rispettive sospensioni sono

state invecchiate a temperature e tempi diversi. Essiccati, i campioni sono stati così etichettati:

Tempi e temperature di invecchiamento	24h 45 °C	24h 80 °C	48h 80 °C	120h 80 °C
Ambiente acido	A1	A2	-	-
Ambiente basico	-	B1	B2	B3

La caratterizzazione DFA dei campioni è stata effettuata utilizzando profili di diffrazione acquisiti con luce di sincrotrone che, per l'elevata qualità dei dati (alta statistica di conteggio e trascurabile contributo dello strumento all'allargamento dei picchi), si presta in maniera ottimale per questo tipo di analisi.

I profili di diffrazione sono stati raccolti presso la linea di diffrazione MS-PD della *Swiss Light Source* (SLS) del *Paul Scherrer Institut* (Svizzera), utilizzando capillari di vetro di diametro di 0,3 mm e radiazione elettromagnetica di 0.620639 Å di lunghezza d'onda. Oltre ai profili di diffrazione dei campioni, sono state effettuate misure relative al capillare di vetro vuoto e misure dello *scattering* dell'aria. Tutte queste informazioni sono state utilizzate nelle analisi DFA.

La caratterizzazione funzionale dei campioni è stata seguita per via spettrofotometrica mediante fotodegradazione di 35 ml di una soluzione acquosa di blu di metilene (15 mg/L) in cui sono stati dispersi 25 mg di materiale fotoattivo. La radiazione elettromagnetica è stata fornita da una lampada solare OSRAM ULTRAVITALUX da 300 W posta verticalmente rispetto al reattore (capsula di Petri), a una distanza di 50 cm.

6.4.3 ANALISI CON LA FUNZIONE DEBYE

Tutti i campioni di TiO₂ analizzati mostrano evidente traccia di anatasio nanocristallino e, apparentemente, piccole quantità di brookite, in accordo con quanto già evidenziato da altri autori in preparazioni analoghe¹²².

L'analisi DFA è stata eseguita utilizzando la suite di programmi DEBUSSY¹²³ di recente pubblicazione.

Per effettuare il calcolo è stato necessario costruire popolazioni di nanocristalli ottenuti per impilamento di celle nel piano ab e lungo l'asse c (si considera l'asse c quello a lunghezza maggiore) in modo da ottenere dimensioni crescenti e tutte le possibili combinazioni $N_{ab} \times N_c$. Per l'anatasio si è giunti a nanocristalli di 10 nm lungo il piano ab e di 15 nm lungo l'asse c , mentre per la brookite sono stati costruiti nanocristalli fino a 6 nm lungo ab e 10 nm lungo c .

Sono state campionate le distanze interatomiche di ogni nanocristallo così costruito e le informazioni ottenute sono state memorizzate per il successivo processo di analisi.

Per la corretta modellizzazione dei dati relativi ai due gruppi di campioni (A1 e A2; B1, B2, e B3), sono state considerate due banche dati distinte, per tener conto dei parametri di cella leggermente diversi riscontrati per l'anatasio.

La corrispondenza tra il modello calcolato e il dato sperimentale è stata ottimizzata mediante affinamento di diversi parametri che tengono conto: della distribuzione dimensionale bivariata di tipo lognormale (dimensione media lungo ab , dimensione media lungo c , relative deviazioni standard e loro correlazione specifica), e del fattore di occupazione del titanio, apparentemente dipendente dalla dimensione per nanocristalli inferiori a 10 nm.

I risultati dell'analisi DFA sono riportati di seguito per i cinque campioni analizzati. Per ogni campione sono mostrati:

a) il plot corrispondente al miglior accordo tra lo spettro sperimentale ed il modello. La bontà del fit viene misurata attraverso l'indice R_{WP} ed il *Goodness of Fit* (**GoF**), un descrittore statistico che valuta la bontà del modello rispetto ai dati sperimentali (1 è il valore atteso per un modello perfetto; valori usuali di 3-4 sono ottenuti per dati di diffrazione con alta statistica di conteggio);

b) i plots bidimensionali relativi alla distribuzione bivariata delle dimensioni per anatasio e brookite.

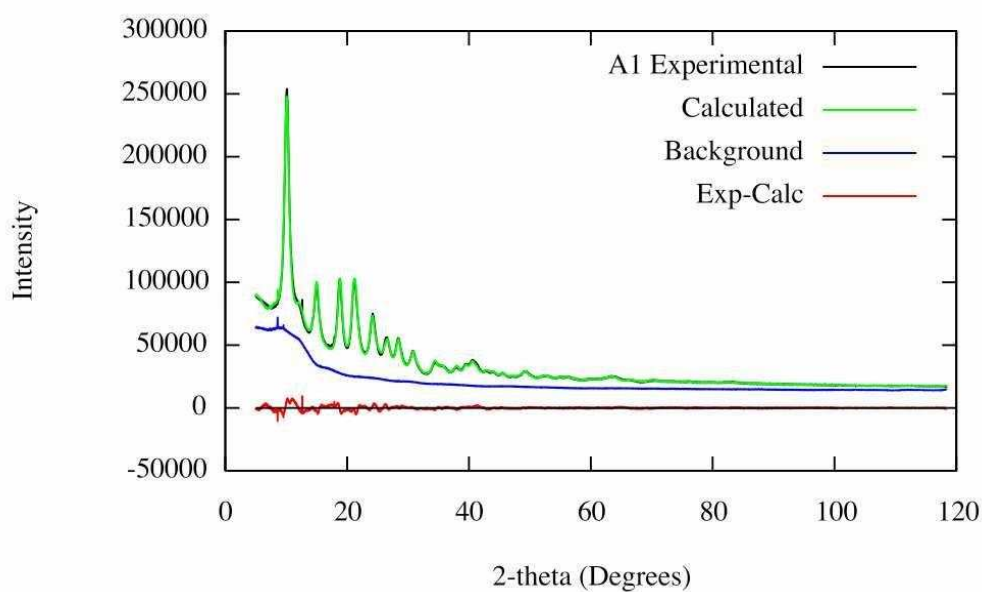


Figura 89. Diagramma riportante il miglior fit tra il dato sperimentale (curva nera) e il dato calcolato (curva verde) relativo al campione A.1. Indici R_{wp}/GoF rispettivamente di 2.44/3.00.

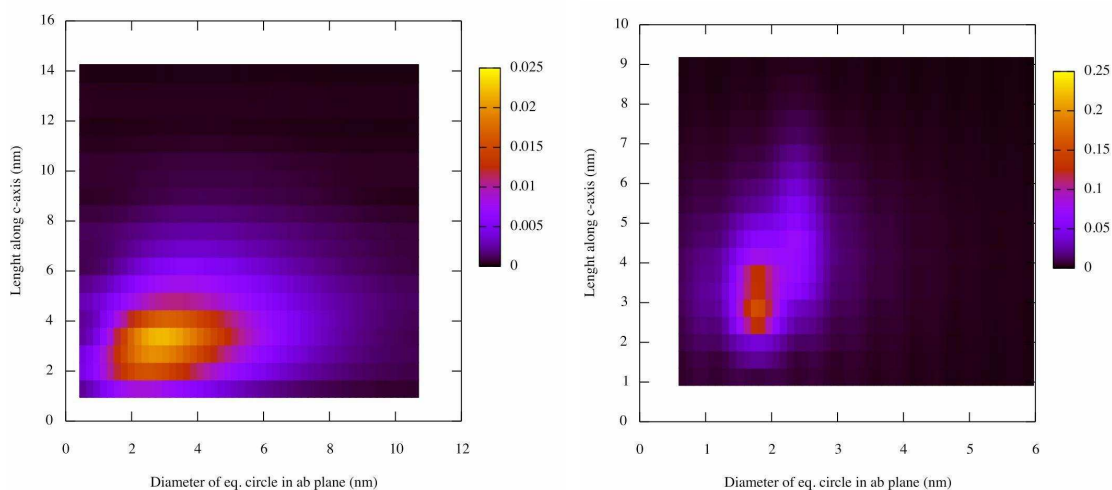


Figura 90. Distribuzione, in nm, delle dimensioni dei nanocristalli lungo il piano ab (D_{ab} , asse orizzontale) e lungo c (L_c , asse verticale) relativa alle fasi anatasio (sinistra) e brookite (destra) presenti nel campione A1. Distribuzione in massa.

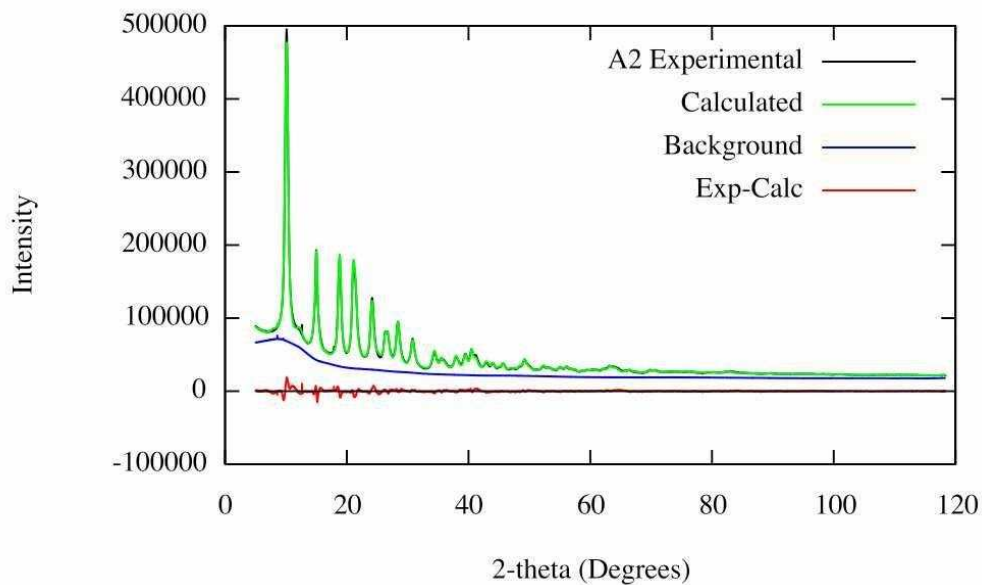


Figura 91. Diagramma riportante il miglior fit tra il dato sperimentale (curva nera) e il dato calcolato (curva verde) relativo al campione A2. Indici R_{wp}/GoF rispettivamente di 2.75/3.69.

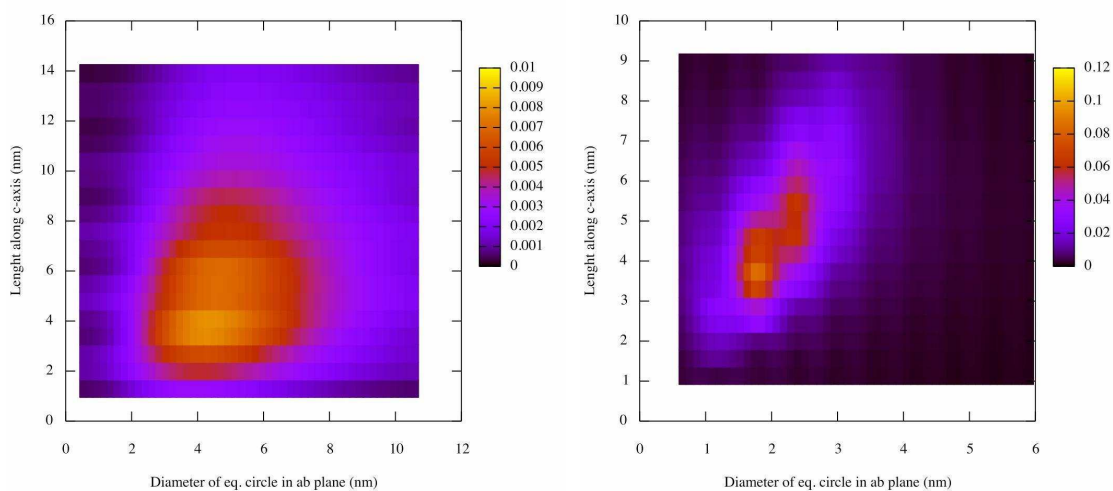


Figura 92. Distribuzione, in nm, delle dimensioni dei nanocristalli lungo il piano ab (D_{ab} , asse orizzontale) e lungo c (L_c , asse verticale) relativa alle fasi anatase (sinistra) e brookite (destra) presenti nel campione A2. Distribuzione in massa.

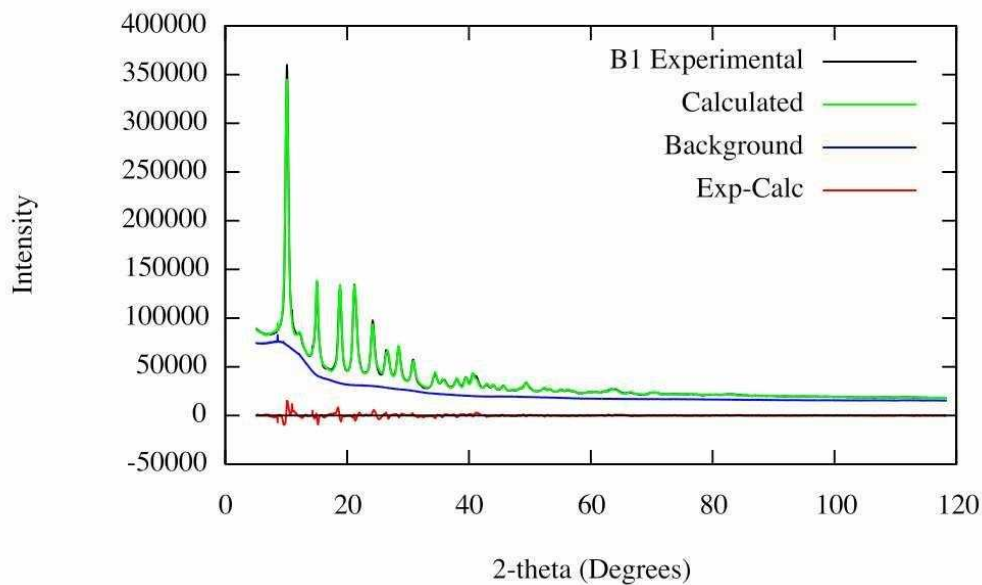


Figura 93. Diagramma riportante il miglior fit tra il dato sperimentale (curva nera) e il dato calcolato (curva verde) relativo al campione B1. Indici R_{wp}/GoF rispettivamente di 2.59/3.56

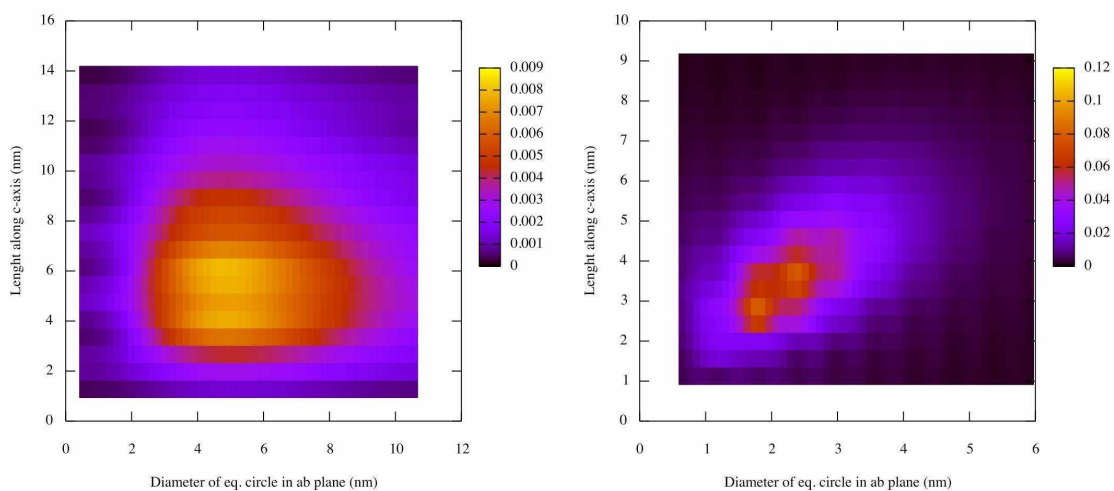


Figura 94. Distribuzione, in nm, delle dimensioni dei nanocristalli lungo il piano ab (D_{ab} , asse orizzontale) e lungo c (L_c , asse verticale) relativa alle fasi anatase (sinistra) e brookite (destra) presenti nel campione B1. Distribuzione in massa.

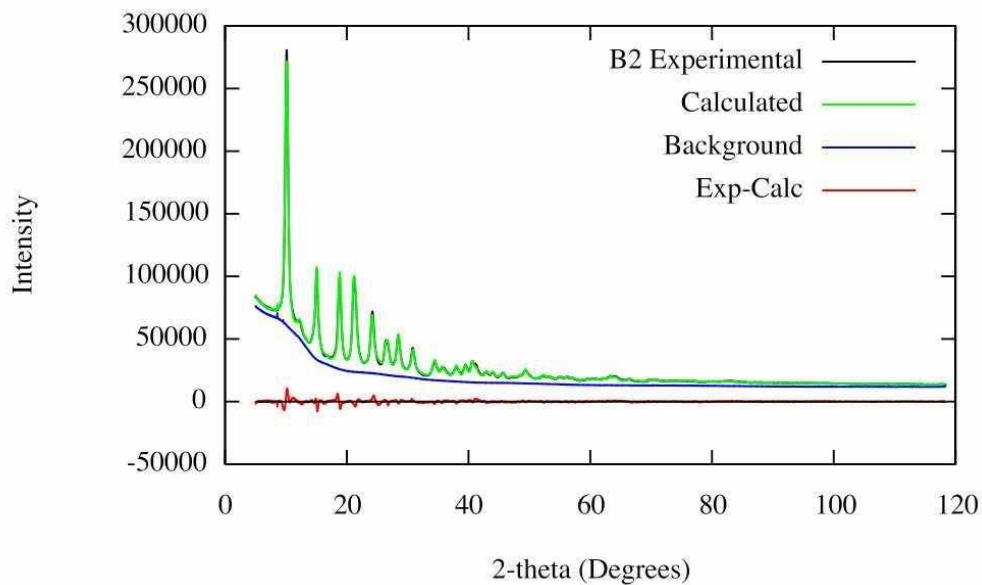


Figura 95. Diagramma riportante il miglior fit tra il dato sperimentale (curva nera) e il dato calcolato (curva verde) relativo al campione B2. Indici R_{wp}/GoF rispettivamente di 2.37/3.19.

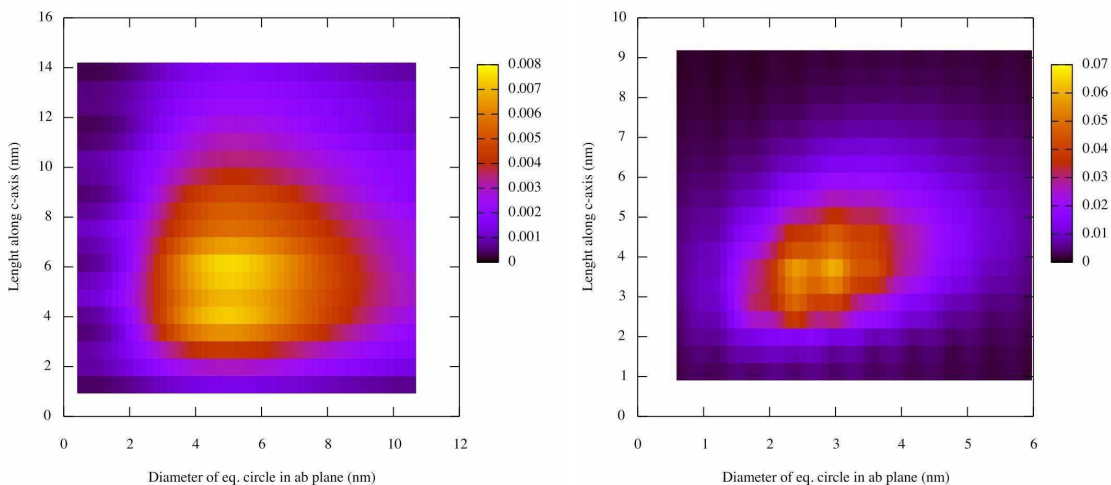


Figura 96. Distribuzione, in nm, delle dimensioni dei nanocristalli lungo il piano ab (D_{ab} , asse orizzontale) e lungo c (L_c , asse verticale) relativa alle fasi anatasio (sinistra) e brookite (destra) presenti nel campione B2. Distribuzione in massa.

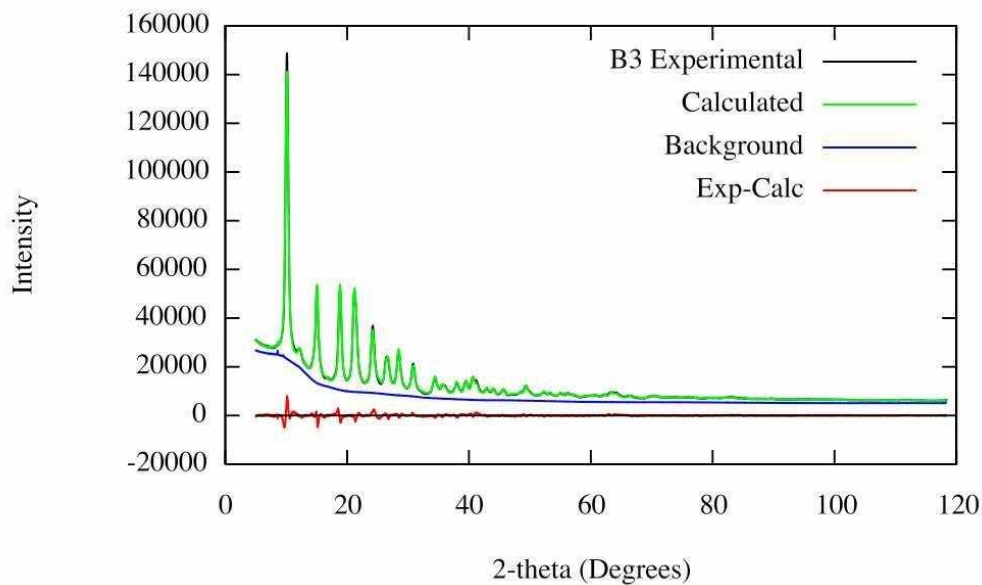


Figura 97. Diagramma riportante il miglior fit tra il dato sperimentale (curva nera) e il dato calcolato (curva verde) relativo al campione B3. Indici R_{wp}/GoF rispettivamente di 2.77/2.84.

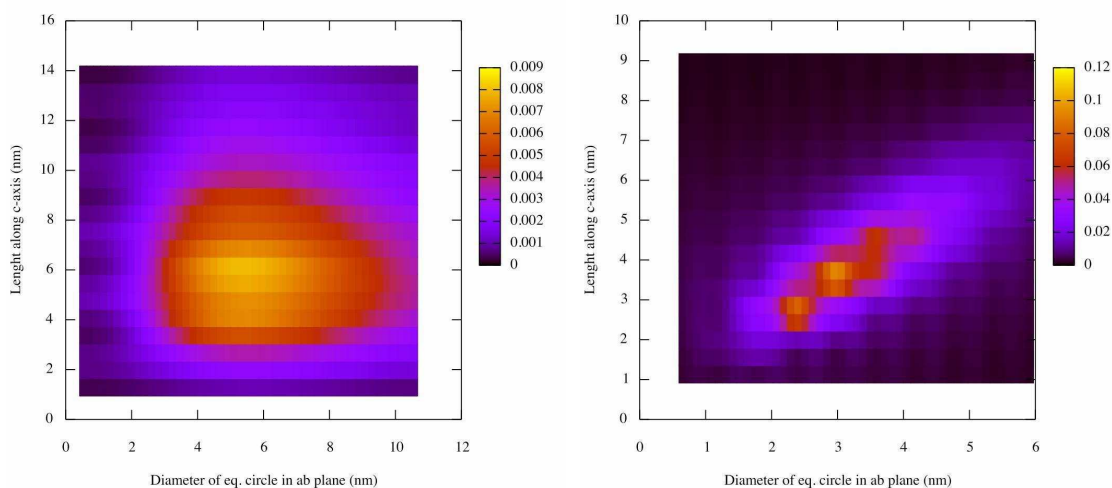


Figura 98. Distribuzione, in nm, delle dimensioni dei nanocristalli lungo il piano ab (D_{ab} , asse orizzontale) e lungo c (L_c , asse verticale) relativa alle fasi anatase (sinistra) e brookite (destra) presenti nel campione B3. Distribuzione in massa.

Nelle Tabelle 20a, 20b, 21a e 21b sottostante vengono sintetizzati i risultati dell'analisi DFA per i campioni studiati, in termini di: dimensioni medie dei cristalliti, in nm, fornite come diametro del cerchio di area equivalente e lunghezza, rispettivamente nel piano ab e lungo l'asse cristallografico c (D_{AB} , L_c); le relative deviazioni standard (σ_{ab} , σ_c), che misurano la dispersione delle dimensioni nelle due direzioni; il diametro della sfera di volume equivalente (D_{EQ}), quale misura unica della dimensione media di domini di forma anisotropa; il fattore di anisotropia di forma dei cristallini (L_c/D_{ab}). Questi dati sono stati ottenuti utilizzando funzioni di distribuzione lognormali bivariate sia numeriche (Tabella 20a e 20b) che in massa (Tabella 20a e 20b). Le prime funzioni descrivono distribuzioni di dimensioni basate sul numero delle particelle, le secondo sulla massa delle stesse particelle.

Nel caso dei campioni analizzati, che mostrano dimensioni piuttosto disperse intorno ai valori medi, come si evince sia dai relativi plot che dai valori in tabella, l'uso delle due distribuzioni consente di avere informazioni distinte per le frazioni di cristalliti di dimensioni più piccole (che dominano nella distribuzione numerica) e più grandi (che dominano nella distribuzione in massa).

Tabella 20a	Distribuzione numerica			
		B1	B2	B3
	Invecchiamento	24 h (80°C)	48 h (80°C)	120 h (80°C)
Anatase	D_{ab} , σ_{ab} (nm)	4.01 , 1.91	4.26 , 1.89	4.52 , 1.99
$a = 3.7835 \text{ \AA}$ $c = 9.4551 \text{ \AA}$	L_c , σ_c (nm)	5.36 , 2.62	5.38 , 2.71	5.73 , 2.54
$V = 135.35 \text{ \AA}^3$	L_c/D_{ab}	1.33	1.26	1.27
	D_{eq} (nm)	4.82 , 1.75	5.03 , 1.76	5.64 , 1.78
Brookite	D_{ab} , σ_{ab} (nm)	1.87 , 0.70	2.54 , 0.80	2.64 , 0.87
	L_c , σ_c (nm)	3.28 , 1.34	3.59 , 1.10	3.24 , 1.00
	L_c/D_{ab}	1.75	1.41	1.23
	D_{eq} (nm)	2.56 , 0.90	3.23 , 0.86	3.23 , 1.01

Tabella 20b	Distribuzione numerica		
		A1	A2
	Invecchiamento	24 h (45°C)	24 h (80°C)
Anatase a = 3.7934 Å c = 9.50197 Å V = 136.73 Å ³	D _{ab} , σ _{ab} (nm)	2.34 , 1.23	3.81 , 1.71
	L _c , σ _c (nm)	2.80 , 1.23	4.40 , 2.80
	L _c /D _{ab}	1.20	1.15
	D _{eq} (nm)	2.76 , 1.15	4.35 , 1.76
Brookite	D _{ab} , σ _{ab} (nm)	1.90 , 0.23	1.83 , 0.51
	L _c , σ _c (nm)	3.44 , 1.02	3.96 , 1.46
	L _c /D _{ab}	1.81	2.16
	D _{eq} (nm)	2.64 , 0.42	2.69 , 0.78

Tabella 21a	Distribuzione in massa			
		B1	B2	B3
	Invecchiamento	24 h (80°C)	48 h (80°C)	120 h (80°C)
Anatase a = 3.7835 Å c = 9.4551 Å V = 135.35 Å ³	D _{ab} , σ _{ab} (nm)	5.86 , 2.21	5.98 , 2.15	6.24 , 2.18
	L _c , σ _c (nm)	6.70 , 2.92	6.85 , 3.01	6.85 , 2.78
	L _c /D _{ab}	1.14	1.14	1.10
	D _{eq} (nm)	6.75 , 2.05	6.91 , 2.04	7.13 , 1.98
Brookite	D _{ab} , σ _{ab} (nm)	2.65 , 0.93	3.17 , 0.94	3.48 , 1.03
	L _c , σ _c (nm)	4.58 , 1.69	4.21 , 1.26	4.17 , 1.20
	L _c /D _{ab}	1.73	1.32	1.20
	D _{eq} (nm)	3.60 , 1.18	3.94 , 1.0	4.22 , 1.20

Tabella 21b	Distribuzione in massa		
		A1	A2
	Invecchiamento	24 h (45°C)	24 h (80°C)
Anatase a = 3.7934 Å c = 9.50197 Å V = 136.73 Å ³	D _{ab} , σ _{ab}	4.01 , 1.89	5.63 , 2.10
	L _c , σ _c	3.82 , 1.60	6.67 , 3.31
	L _c /D _{ab}	0.95	1.18
	D _{eq}	4.38 , 1.66	6.56 , 2.18
Brookite	D _{ab} , σ _{ab} (nm)	2.01 , 0.29	2.26 , 0.58
	L _c , σ _c (nm)	3.93 , 1.21	5.15 , 1.67
	L _c /D _{ab}	1.95	2.28
	D _{eq} (nm)	2.86 , 0.51	3.39 , 0.89

I valori riportati nelle tabelle evidenziano, per i campioni analizzati, dimensioni medie (in massa) comprese nel range 4-6.2 nm nel piano ab , e 3.8-6.8 nm lungo c , per anatasio, mentre per brookite le dimensioni medie sono 2-3.5 (in ab) e 4-5.2 (lungo c). Entrambi i polimorfi mostrano dimensioni polidisperse intorno ai valori medi in entrambe le direzioni di accrescimento. Una discussione più dettagliata dei risultati dell'analisi DFA per i diversi campioni è riportata nel prossimo paragrafo.

6.4.4 ANALISI DELLA DIPENDENZA DELLE PROPRIETÀ DALLA DIMENSIONE E FORMA DEI CRISTALLITI

Viene di seguito riportata l'analisi della correlazione tra le proprietà fotocatalitiche dei campioni analizzati e le dimensioni e forme dei cristalliti come ottenute dalla analisi DFA.

Nella tabella seguente sono stati raccolti: la frazione molare della fase anatasio presente nei campioni (χ), il diametro medio della circonferenza equivalente lungo il piano ab (D_{ab} , nm), la lunghezza media lungo l'asse c (L_c , nm), il diametro della sfera equivalente (D_{eq} , nm), il fattore di anisotropia di forma dei cristallini (L_c/D_{ab}), la costante cinetica esibita dai materiali (k , min^{-1}) e il fattore di occupazione del titanio ($occ(\text{Ti})$).

Campioni	χ	D_{ab}	L_{cc}	D_{eq}	L_c/D_a	k , min^{-1}	$occ(\text{Ti})$
A1	0.68	4.0	3.8	4.4	0.95	0.0152	0.900
A2	0.80	5.6	6.7	6.6	1.18	0.0223	0.932
B1	0.73	5.9	6.7	6.7	1.14	0.0109	0.936
B2	0.78	6.0	6.8	6.9	1.14	0.0080	0.955
B3	0.78	6.2	6.8	7.1	1.10	0.0050	0.959

Si osserva come i tempi di invecchiamento crescente (in condizioni isoterme) a cui sono stati sottoposti i campioni della serie B, promuove una leggera crescita delle dimensioni dell'anatasio (sia nel piano ab che lungo l'asse c , vedi figura 22) e questo induce una variazione del rapporto di forma L_c/D_{AB} che è maggiore per i campioni più piccoli. Diversamente, per la brookite, le due dimensioni mostrano tendenze opposte: mentre nel

piano ab si riscontra un aumento, lungo l'asse c diminuisce progressivamente.

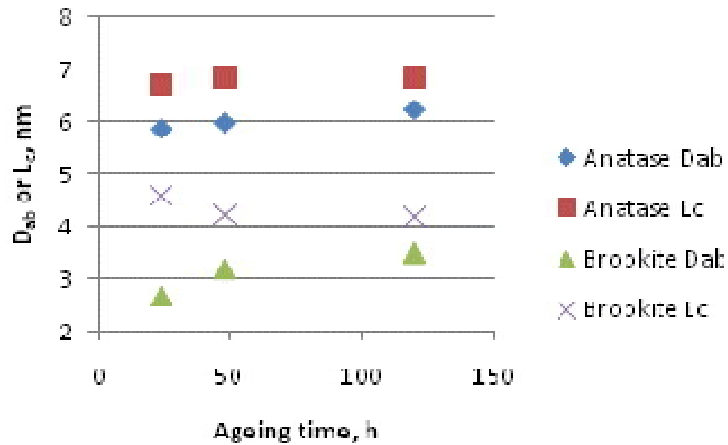


Figura 99. Andamento della dimensione media dei nanocristalli dei due polimorfi, lungo il piano ab e lungo l'asse c , in funzione del tempo di invecchiamento dei campioni B1, B2 e B3.

Per i campioni A1 e A2 si riscontra un incremento della dimensione media all'aumentare della temperatura di invecchiamento, con un importante differenza circa il rapporto di forma (vedere tabella 22). Infatti, per il campione ottenuto a 45 °C, A1, si osserva una inversione di questo fattore.

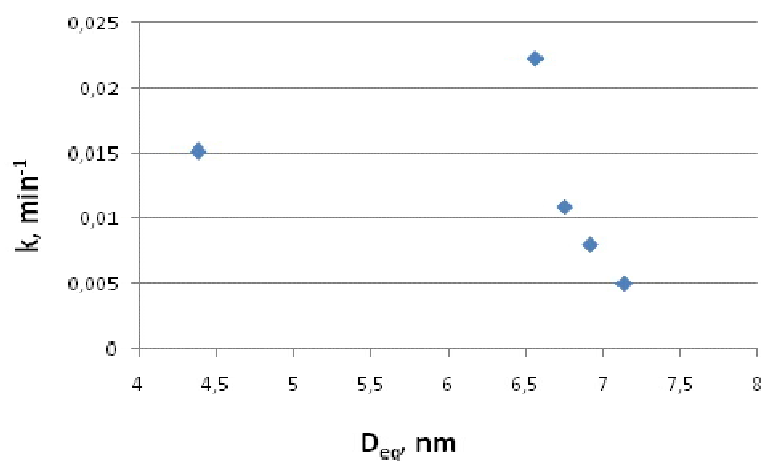


Figura 100. Andamento della costante cinetica, normalizzata alla percentuale di anatasio, in funzione del diametro della sfera equivalente dei domini di diffrazione.

Per confrontare l'attività fotochimica di tutti i campioni, sono state calcolate le costanti cinetiche derivanti dal processo fotodegradativo del blu di metilene in soluzione acquosa in condizioni isotermitiche (mostrate in figura 100 in funzione del diametro medio della sfera equivalente, D_{EQ}). Le costanti cinetiche sperimentalmente determinate sono state rinormalizzate al contenuto di solo anatasio, assumendo che quest'ultimo sia il polimorfo attivo. Tale assunzione rappresenta una chiara semplificazione che non modifica i risultati ottenuti. È possibile riscontrare una chiara dipendenza del valore della costante cinetica k dalla dimensione media dei cristalliti: al diminuire della dimensione aumenta la capacità fotoattiva del materiale. Tuttavia è possibile notare una eccezione a questo andamento.

Guardando la tabella 22, il campione A1 non solo è quello dimensionalmente più piccolo ma sembra anche possedere il rapporto di forma minore rispetto agli altri campioni. Tale constatazione conferma che sia le dimensioni che la forma influenzano l'attività fotochimica del biossido di titanio.

Ulteriori dettagli strutturali importanti, trovati sempre mediante analisi DFA, appaiono essere in accordo con quanto si trova nella letteratura più recente per il polimorfo anatasio. Infatti, è stato riscontrato un aumento del volume della cella al diminuire della dimensione del cluster cristallino e tale tendenza è segnalata per dimensioni dei domini inferiori a 10 nm.

Il fattore di occupazione medio del Ti nel nanocristallo è compreso nel range 0,90-0,96, con una leggera tendenza ad aumentare con l'incremento delle dimensioni medie delle particelle; ciò è in accordo con precedenti pubblicazioni relative alla titania ottenuta con metodo sol-gel. Gli ioni di titanio mancanti vengono probabilmente controbilanciati da O^{2-}/OH^- . Questi difetti, molto probabilmente distribuiti sulla superficie, hanno diversa concentrazione che dipende dalla dimensione del nanocristallo. Questa interpretazione è indirettamente supportata dal comportamento dei fattori di Debye-Waller, che si mostrano sistematicamente più alti all'aumentare della dimensione del nanocristallo di anatasio, compensando l'eccedenza di intensità con un fattore di occupazione medio che è soprastimato per clusters di grandi dimensioni.

6.4.5 ANALISI DELL'ADSORBIMENTO FISICO DI AZOTO

Ulteriori indagini dei campioni B1, B2 e B3 comprendono: *i)* la determinazione delle isoterme di adsorbimento N_2 , in cui appare il ciclo di isteresi a circa $p/p_0 = 0.5$, che aumenta nel passare da B1 a B3 e *ii)* misure di area superficiale specifica B.E.T., con valori compresi nell'intervallo $240-270 \text{ m}^2/\text{g}$.

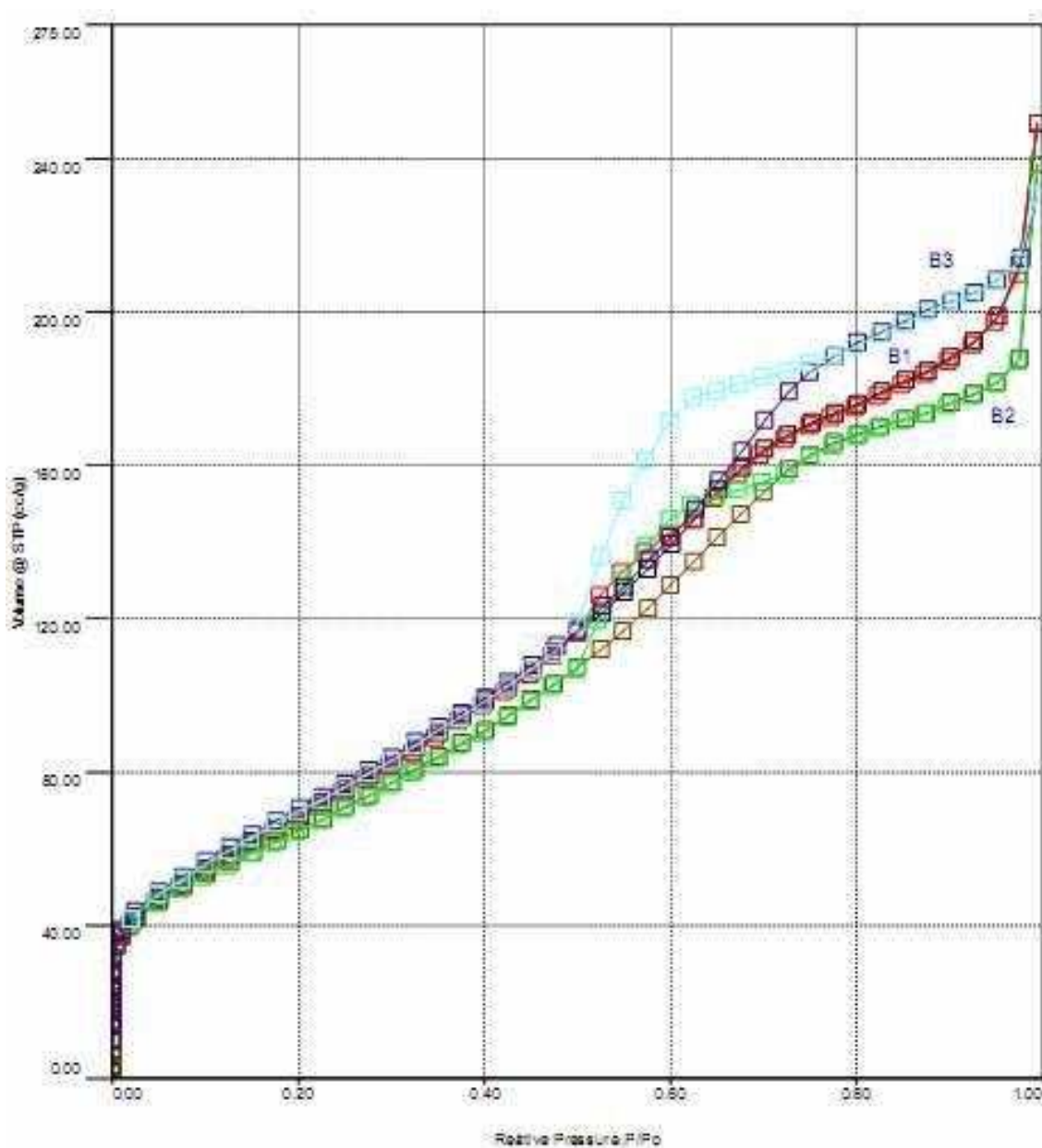


Figura 101. Isotherme di adsorbimento presentate dai campioni B1, B2 e B3.

I risultati forniti dall'analisi DFA, relativamente alla determinazione della composizione delle fasi cristalline presenti nei campioni e la distribuzione della dimensione (bivariata), sono stati usati anche per calcolare una stima indipendente dell'area superficiale specifica dei campioni. I valori così ottenuti rientrano nell'intervallo 350-392 m² g⁻¹. Questa sopravvalutazione dei valori rispetto a quelli sperimentali può essere attribuita alla presenza di cuspidi condivise non accessibili all'azoto e, inoltre, conferma la versatilità del metodo DFA, e, più in generale, dei metodi di *Total Scattering* che opportunamente adattati permettono una stima quantitativa rigorosa di una serie di caratteristiche strutturali e microstrutturali del campione facilitando la comprensione della relazione tra struttura e proprietà dei materiali nanodimensionati.

7 PARTE SPERIMENTALE B

In questa sezione viene presentato un caso specifico di applicazione dei materiali nanostrutturati studiati in questo lavoro di tesi.

Il settore tessile è stato tra i primi a comprendere le potenzialità offerte dai materiali nanostrutturati. A tal proposito viene qui di seguito presentato un tessuto di poliestere modificato sia con titania che con un sistema ibrido silice/titania al fine di ottenere un “smart textile” capace di abbattere efficacemente inquinanti ambientali.

Sono stati considerati due substrati tessili di poliestere: un tessuto standard per prove di solidità e un tessuto commerciale. Questi tessuti sono caratterizzati da due differenti valori di *pick-up*ⁿ, rispettivamente del 20 e 70%.

Un film sottile di materiale fotoattivo è stato depositato mediante immersione in sospensioni colloidali con differente composizione e foulardaggio. Seguono le caratterizzazioni eseguite sui sistemi così ottenuti.

[n] Il *pick-up* rappresenta l'incremento in peso che subisce il substrato tessile quando immerso in un liquido e passato tra i rulli di un foulard.

7.1 LE NANOTECNOLOGIE NEL TESSILE

Con il termine *finissaggio* si intende ogni operazione atta a modificare le caratteristiche funzionali ed estetiche di un materiale tessile¹²⁴. A seconda dei mezzi utilizzati si possono considerare due categorie: il finissaggio meccanico e quello chimico.

Il finissaggio meccanico (*dry finishing*) utilizza mezzi fisici per modificare le proprietà del substrato trattato, migliorando così l'aspetto originario. In tale categoria sono compresi i processi termici.

Il finissaggio chimico (*wet finishing*) prevede durante il trattamento l'impiego di specie chimiche per ottenere il risultato desiderato.

Il modo più diffuso per intervenire sulle caratteristiche del prodotto tessile, quali adesione, bagnabilità, idrorepellenza, oleofobicità, antistaticità, permeabilità, tingibilità, stampabilità, e molte altre, prevede di norma l'impiego di processi di *chemical finishing*. A tal riguardo, gli sviluppi più recenti della nobilitazione tessile hanno rivolto la loro attenzione verso l'applicazione di nanotecnologie.

I materiali a struttura nanometrica, e principalmente le nanoparticelle, possono essere introdotte come fillers nelle fibre tessili (fibre composite) o come rivestimento nella fase di finitura dei tessuti in modo da impartire funzionalità innovative o migliorare quelle già esistenti, senza alterare in modo significativo le caratteristiche di base del materiale di partenza (proprietà fisico-meccaniche, mano, etc.).

Nel panorama dei moderni metodi di finissaggio tessile connessi alle nanotecnologie, si inserisce l'ampia e variegata gamma di modificazioni superficiali di fibre tessili tramite processi di finissaggio sol-gel¹²⁵ con film di ossidi inorganici.

Questo processo prevede l'utilizzo di nanosol inorganiche a base di ossidi metallici (Ti, Zr, Al, etc.) nanodimensionati e permette di ottenere strati sottili di polimeri inorganici o misti inorganici-organici per cross-linking sulla superficie della fibra.

Molteplici sono le ragioni che guidano verso l'uso di tali coating per la funzionalizzazione dei tessili:

- le sospensioni colloidali di ossidi metallici con diametri di particella inferiori ai 20 nm formano strati di ossidi trasparenti ben aderenti ai tessuti,
- la fase di coating può essere compiuta a temperatura ambiente e pressione atmosferica con apparecchiatura convenzionale (dip- o spray-coating, foulardaggio),
- questi speciali finissaggi consistono in film polimerici molto sottili che sono stabili alla luce, al calore, agli agenti chimici,
- l'ossido di rivestimento può agire da mezzo per accogliere additivi funzionali quali composti organici o biologici, particelle inorganiche, polimeri, poiché risulta facile controllare la porosità dello strato e quindi il grado di immobilizzazione di tali sostanze,
- in generale le temperature di processo non superano i 150°C.
- la natura di questi nanorivestimenti consente facilmente la combinazione di diverse funzionalità.

7.1.1 PREPARAZIONE E MODIFICA DEI COATING DA NANOSOL^{126, 127}

In seguito ad applicazione di una nanosol, ad esempio di TiO_2 (figura 102), sul substrato tessile, le nanoparticelle condensano e si aggregano in un *network* tridimensionale dall'elevato rapporto superficie/volume con formazione iniziale di uno strato contenente solvente (*lyogel film*). Il successivo trattamento termico, ovviamente calibrato in funzione della natura del substrato, provoca la perdita del solvente con formazione di un sottile strato poroso sulla superficie della fibra, detto xerogel film.

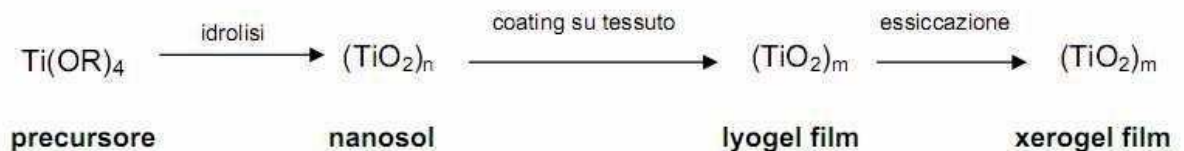


Figura 102. Processo sol-gel nel caso di biossido di titanio.

Tali fasi del processo influenzano la densità, la porosità e le proprietà meccaniche degli strati; in particolare il trattamento termico è necessario per ottenere coating ben aderenti e stabili sui tessuti.

Variando la natura dei precursori, dunque modificando chimicamente la nanosol, è possibile ottenere nuove e diverse composizioni del film di rivestimento e indurre svariate funzionalità al tessuto trattato. Come mostrato nella figura 103, tali modificazioni chimiche sono realizzabili anzitutto tramite co-condensazione di diversi alcossidi metallici (b). A questa categoria appartengono coatings composti $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ con proprietà di UV-protection e di fotoattività^{128,129}.

In secondo luogo, l'utilizzo di trialcossisilani R-Si(OR)_3 contenenti sostituenti organici R, permette una connessione covalente alla matrice di silice. Al variare del sostituente R, il substrato trattato acquista differenti funzionalizzazioni (c), come idrorepellenza¹³⁰ e oleofobicità (ottenute grazie ad alchil trialcossisilani a catena alchilica più o meno lunga oppure perfluorurata). Inoltre, nanosol modificate con $\text{R} = \text{epossilchil}$ consentono il cross-linking con la fibra stessa migliorandone considerevolmente le proprietà meccaniche.

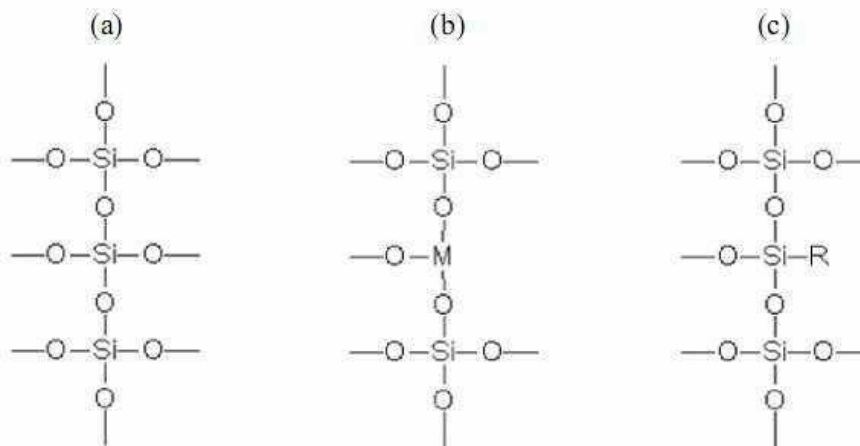


Figura 103. Modificazioni chimiche delle nanosol. M= Ti, Zr, Al, etc.
R= alchile, fluoroalchile, epossialchile, cromoforo, componente biologico

Il metodo più comune per la modificazione fisica del coating prevede la semplice aggiunta alla nanosol degli additivi desiderati. Essi risultano immobilizzati nel network di ossido e vengono rilasciati in maniera controllata, conferendo al materiale prodotto specifiche proprietà a

seconda del fatto che si tratti di metalli in stato colloidale, pigmenti, coloranti, polimeri organici, biomolecole.

Nello schema seguente sono riassunte le principali funzionalità dei tessuti ottenute tramite nanosol modificate chimicamente o fisicamente:

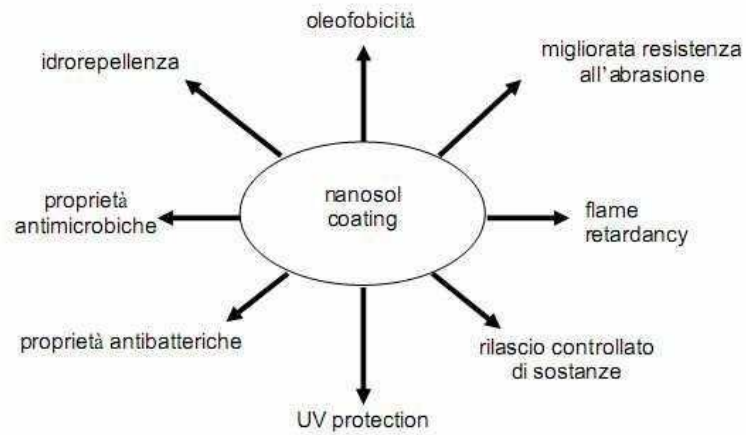


Figura 104. Proprietà dei tessuti sottoposti a finissaggio con nanosol modificate.

7.2 MATERIALI E METODI

7.2.1 TESSUTI

Per le diverse prove di applicazione sono state utilizzate due tipologie di tessuto di poliestere:

- PES1: tessuto standard per prove di solidità, di colore bianco e aspetto lucido, non decorticato, avente massa areica di $58,8 \text{ g/m}^2$ e pick-up 20%.
- PES2: tessuto commerciale di colore beige, decorticato, avente massa areica di $59,8 \text{ g/m}^2$ e pick-up 70%.

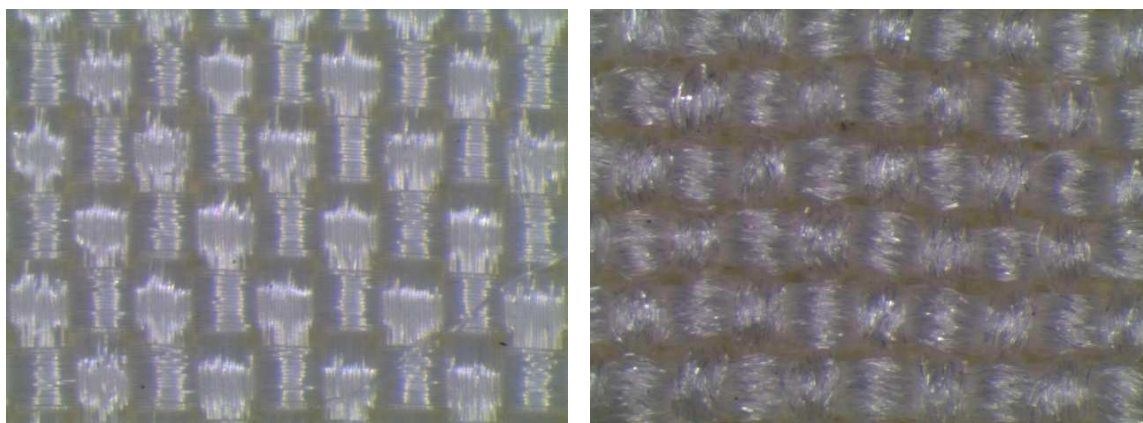


Figura 105. Immagini al microscopio ottico dei tessuti di poliestere oggetto dello studio. A sinistra il PES1 a destra il PES2.

7.2.2 NANOSOL IMPIEGATE PER LA MODIFICAZIONE SUPERFICIALE

La tipologia delle sospensioni colloidali usate per la modificazione superficiale dei substrati tessili così come la loro composizione molare è analoga alle nanosol silice/titania impiegate per l'ottenimento delle polveri nanocomposite descritte precedentemente.

Accanto a queste sospensioni, ne sono state considerate altre due: una di sola silice (a partire da TEOS) e una sola titania (a partire da TTIP), la cui composizione molare è riportata di seguito. In ogni caso il periodo di idrolisi e condensazione è stato di 24 ore a temperatura ambiente prima dell'applicazione.

Nanosol TEOS	$TEOS : H_2O_{HCl_{1,4M}} : EtOH = 1:25:15$
Nanosol TTIP	$TTIP : H_2O_{HCl_{1,4M}} : EtOH = 1:25:15$

7.2.3 MODALITÀ DEL PROCESSO DI COATING

Questa fase ha previsto l'applicazione delle nanosol silice-titania sulla superficie dei campioni di poliestere, aventi dimensioni di 20 x 10 cm.

Ciascun substrato tessile è stato prima immerso per un minuto nella nanosol preparata (150 ml)^o, e poi sottoposto a passaggio tra i rulli di un foulard, ad una pressione di 2,75 kg/cm². Tale operazione di impregnazione e foulardaggio viene ripetuta tre volte in modo da ottenere un ricoprimento il più possibile uniforme ed omogeneo.

I tessuti vengono asciugati all'aria per 10 minuti e poi trattati termicamente seguendo due metodiche operative: in stufa ad 80°C (per 60 minuti), oppure trattando il materiale ottenuto in 150 ml di acqua all'ebollizione, per 2 ore (Hot Water Treatment).

Per tutte le applicazioni ad umido su tessuto è stato utilizzato un foulard automatico da laboratorio, FL 300 Gavazzi s.r.l. (BG), illustrato nella figura sottostante:

[o] La sospensione colloidale impregnante derivante da strategia di sintesi A è ottenuta mescolando aliquote delle nanosol di TEOS e di TTIP tali da rispettare i tre rapporti molarli considerati (80:20, 65:35 e 50:50).



Figura 106. Foulard automatico da laboratorio FL 300 Gavazzi utilizzato per il coating funzionale dei substrati tessili.

7.2.4 TEST DI FOTOATTIVITÀ IN SISTEMI GAS-SOLIDO

Per la valutazione dell'attività fotocatalitica dei campioni di poliestere trattati è stata messa a punto una metodica analitica, con opportuna apparecchiatura. Le componenti che la caratterizzano sono qui sotto elencate:

- reattore a tenuta in vetro (campana con volume di circa 18 litri)
- sistema di gorgogliamento per il riempimento della campana con formaldeide (inquinante organico scelto per la prova)
- sistema di prelievo dotato di siringa da 100 ml
- sistema di gorgogliamento per le aliquote gassose prelevate
- rubinetto a tre vie
- paletta agitatrice collegata ad un motorino esterno (120 rpm)
- alimentatore del flusso d'aria (flusso costante di 1,8 l/min)
- tessuto di poliestere
- lampada solare OSRAM ULTRA-VITALUX® da 300 W. Questa particolare sorgente UV-Vis è stata scelta facendo riferimento al suo utilizzo in precedenti studi di fotocatalisi riportati in letteratura¹³¹.

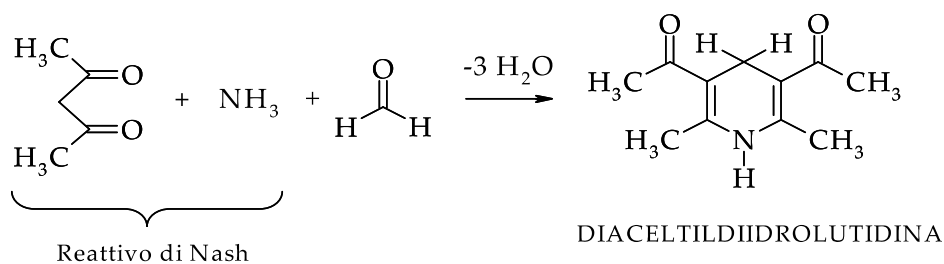


Figura 107. Reattore per valutazione dell'attività foto catalitica dei tessuti funzionalizzati.

Ciascuna prova ha previsto il riempimento del reattore con formaldeide gassosa, tramite gorgogliamento per 10 minuti di aria (flusso 1,8 l/min) in 25 ml di soluzione di formaldeide al 5%. In seguito si isola il reattore contenente il tessuto, chiudendo tutti i rubinetti, azionando poi l'agitazione, ed accendendo la lampada (posizionata a 40 cm dal materiale fotocatalitico).

Si effettuano successivamente prelievi di aliquote gassose per mezzo della siringa, ad intervalli di tempo noti: ciascuna aliquota viene poi gorgogliata in una provetta contenente 25 ml di reattivo di Nash (per un litro di soluzione di reattivo: 150 g di acetato di ammonio, 3 ml di acido acetico glaciale, 2 ml di acetilacetone).

Si pone poi tale provetta all'interno di un bagno termostato Dubnoff, ad una temperatura di 40°C, per un tempo di 30 minuti. La reazione che avviene è la seguente:



L'analisi quantitativa della formaldeide così derivatizzata è effettuata per via spettrofotometrica, utilizzando lo spettrofotometro UV-Vis THERMO AQUAMATE ($\lambda_{\text{MAX}} = 412 \text{ nm}$), per confronto con una retta di calibrazione effettuata secondo quanto previsto dalla norma UNI EN ISO 14184-1/2000.

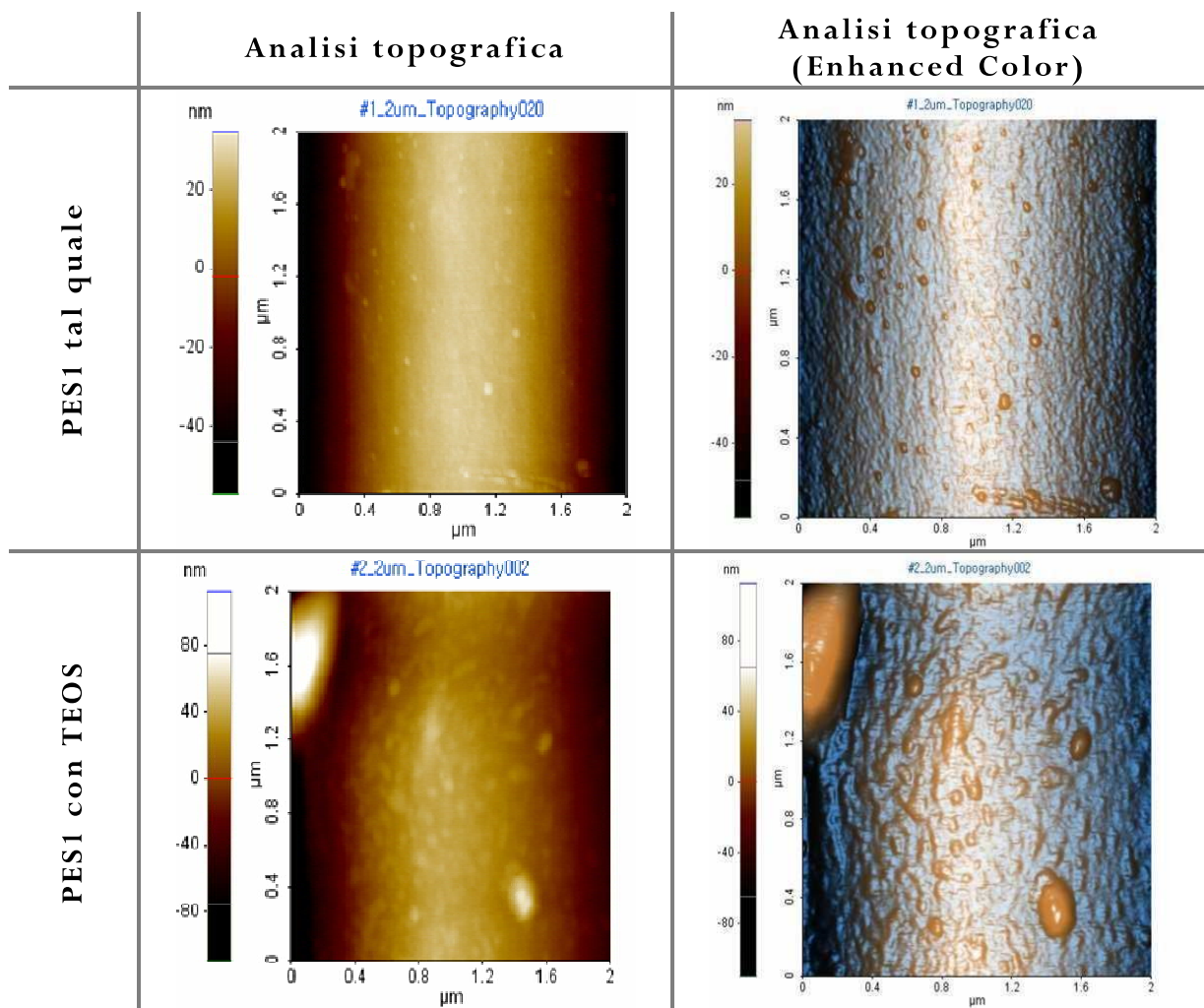
In questo modo è stato possibile seguire la variazione della concentrazione dell'inquinante nel tempo.

7.3 CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA (AFM)

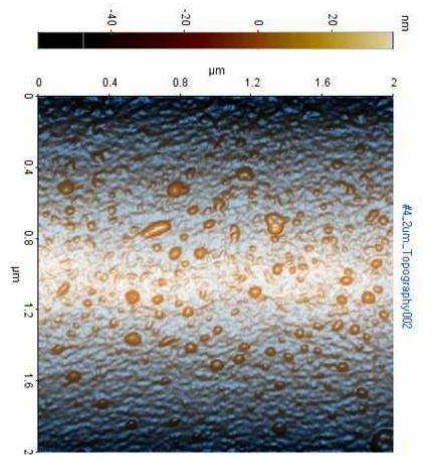
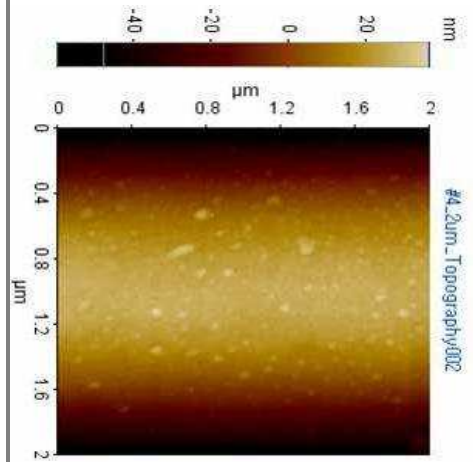
I substrati tessili modificati superficialmente sono stati sottoposti ad indagine morfologica mediante l'uso di microscopia a scansione di sonda, nello specifico mediante microscopio a forza atomica Park. I risultati di questa indagine, condotta presso i laboratori della Gambetti (Binasco, MI), sono riportati qui di seguito.

I campioni analizzati comprendono sia il tessuto tal quale, PES1, che la serie di tessuti modificati con le diverse sospensioni colloidali.

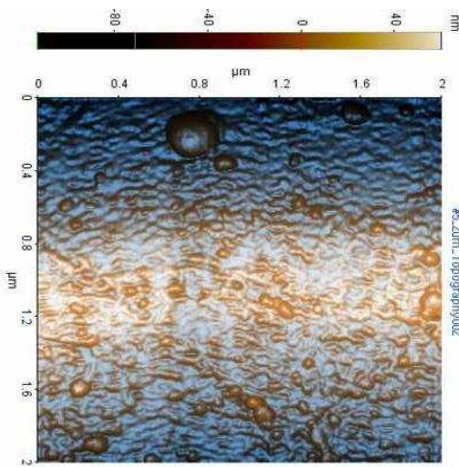
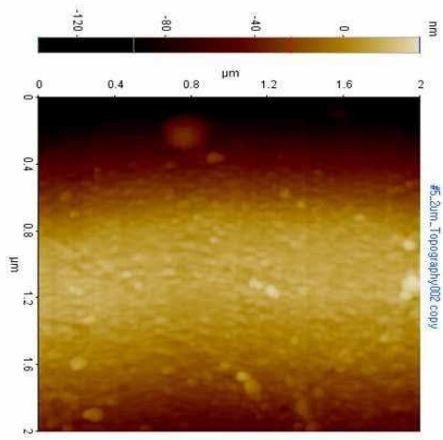
Le immagini sono state acquisite sia in modalità topografica che in fase.



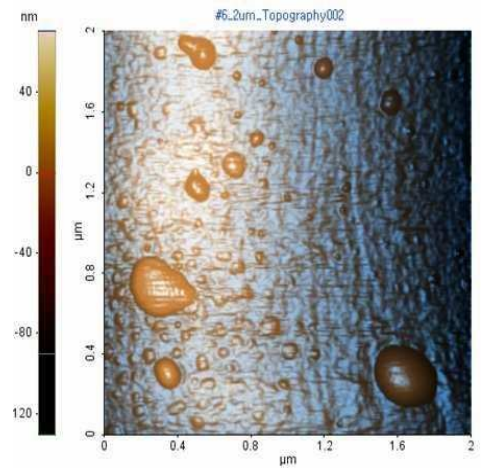
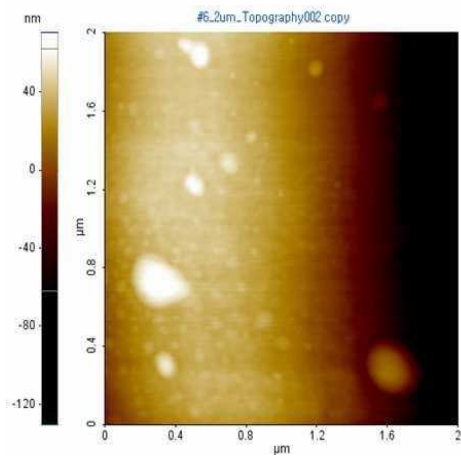
PES1/B.1.2



PES1/B.2.2



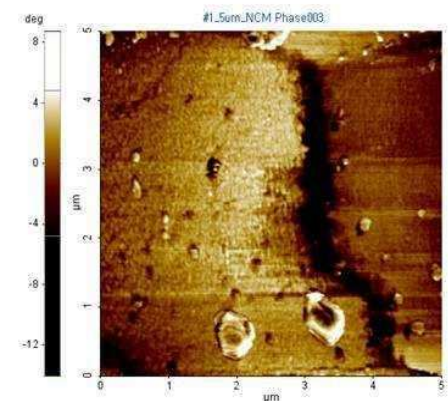
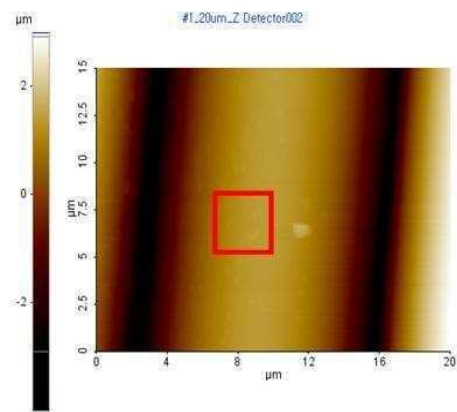
PES1/B.3.2



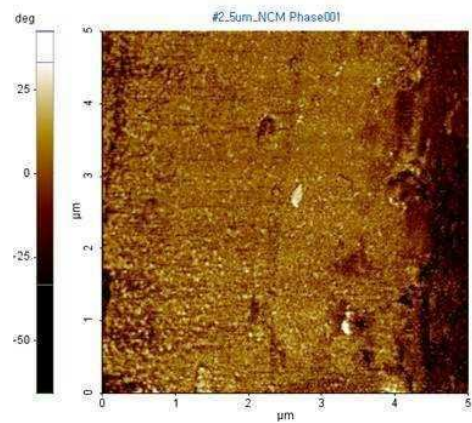
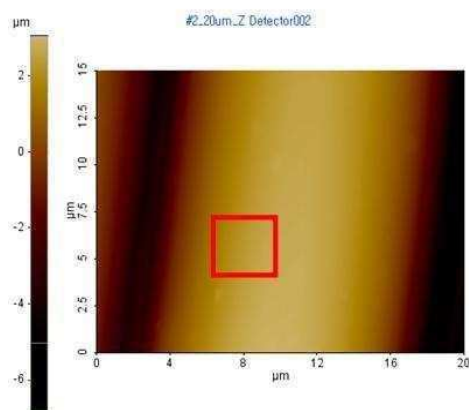
Analisi topografica

Analisi in fase

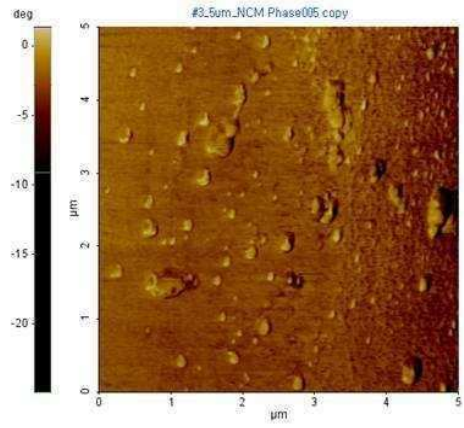
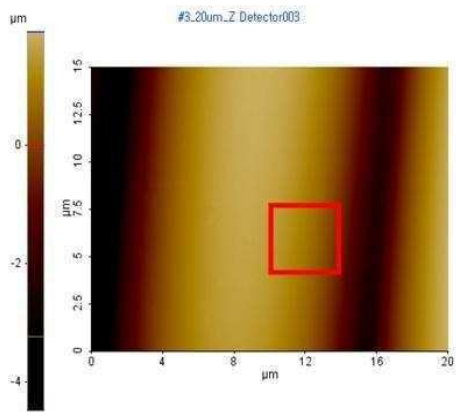
PES1 tal quale



PES1 con TEOS

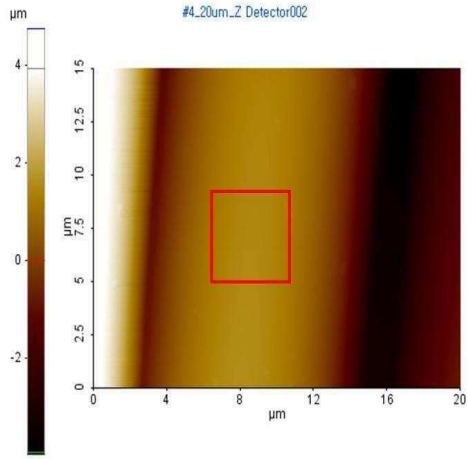


PES1 con TTIP

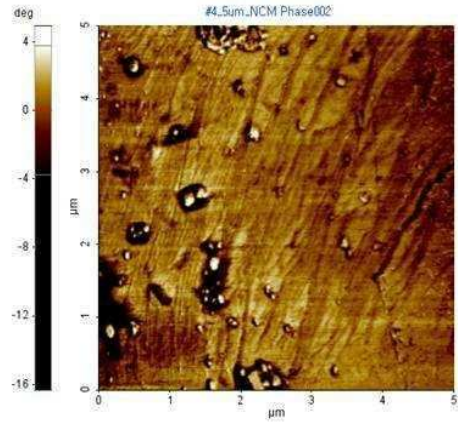


Analisi topografica

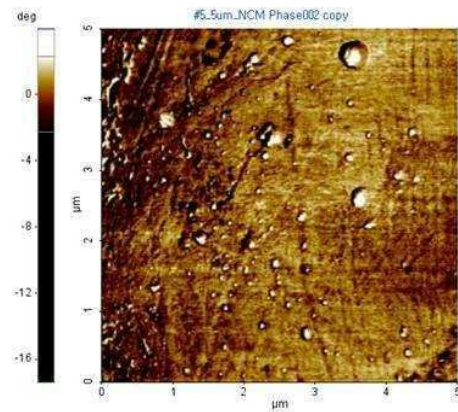
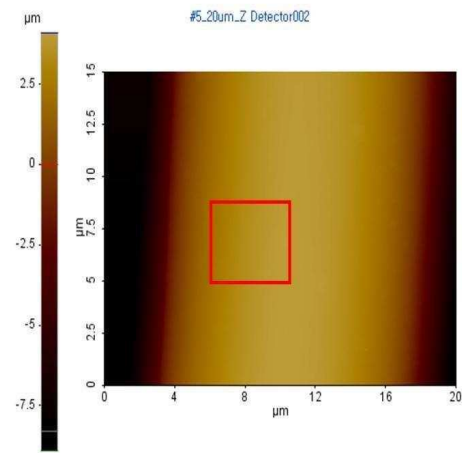
PES1/B.1.2



Analisi in fase



PES1/B.2.2



7.4 CARATTERIZZAZIONE FUNZIONALE: TEST DI FOTOATTIVITÀ

7.4.1.1 RETTA DI CALIBRAZIONE

Prima di procedere con la caratterizzazione funzionale dei substrati modificati si è provveduto al calcolo della retta di taratura relativa al sistema formaldeide/reattivo di Nash.

A partire da una soluzione a titolo noto, sono stati preparati 5 standard a concentrazione di H_2CO crescente, aggiungendo a ciascuno 25 ml di reattivo di Nash, il tutto in matracci da 50 ml successivamente portati a volume con acqua bidistillata.

Concentrazione H_2CO	Assorbanza
0,202 $\mu g/ml$	0,228
0,404 $\mu g/ml$	0,496
0,807 $\mu g/ml$	0,977
1,211 $\mu g/ml$	1,438
1,614 $\mu g/ml$	1,927

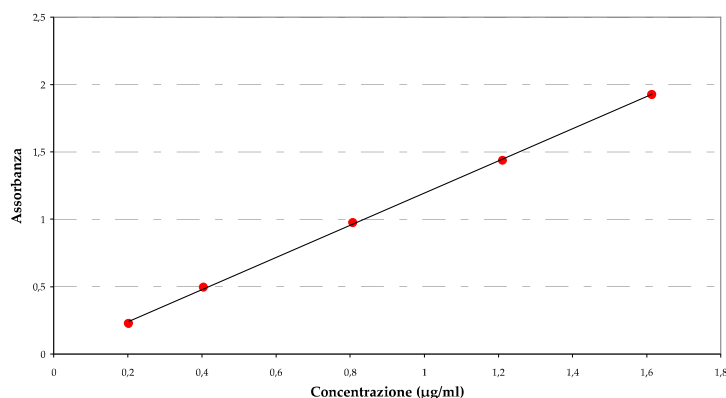


Figura 108. Retta di calibrazione per la determinazione mediante spettrofotometro della formaldeide.

L'equazione corrispondente alla retta risulta essere: $y = 1,1948 x$ ($R^2 = 0,9997$).

7.4.1.2 TEST DI VALUTAZIONE DELLA TENUTA DEL SISTEMA

Operazione preliminare è stata verificare la tenuta del sistema, effettuata immettendo nel reattore, per un tempo di 10 minuti, aria fatta gorgogliare in una soluzione di formaldeide al 5%. Di seguito, la concentrazione di inquinante ottenuta dopo questo periodo di riempimento costituisce la concentrazione a tempo zero per tutte le successive valutazioni di fotoattività dei substrati.

Sono stati poi effettuati dei prelievi a tempi noti, determinando in seguito per via spettrofotometrica l'andamento della concentrazione dell'inquinante.

Le concentrazioni di formaldeide di seguito riportate si riferiscono al liquido ottenuto gorgogliando 100 ml di aria, prelevata mediante siringa dal sistema confinato, in 25 ml di reattivo di Nash.

Tempo (min)	Assorbanza	$\mu\text{g/ml H}_2\text{CO}$
0	1,096	0,917
15	1,082	0,906
30	1,091	0,913
60	1,087	0,910
90	1,083	0,906
120	1,089	0,911
180	1,080	0,904
240	1,074	0,899

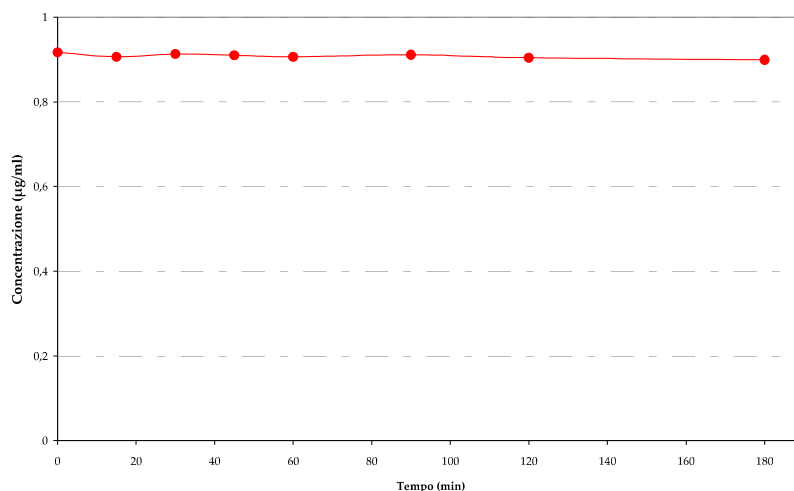


Figura 109. Grafico relativo alla prova di tenuta del sistema confinato impiegato per la caratterizzazione funzionale dei substrati tessili modificati.

Come illustra il grafico qui sopra riportato, la concentrazione di H_2CO si mantiene pressoché invariata nell'intervallo di tempo considerato. Il sistema pertanto si dimostra a tenuta.

7.4.1.3 PES1 PROVE DI ATTIVITÀ FOTOCATALITICA

Prima di procedere con la misura dell'attività fotocatalitica dei tessuti trattati si è provveduto a testare l'effetto del solo substrato, sotto illuminazione, sulla velocità di scomparsa dell'inquinante considerato. Il relativo test dimostra che nelle condizioni adottate il contributo del substrato è nullo. I relativi dati sono mostrati in figura 110.

Tabella 25	PES1 tal quale			
	Tempo (min)	Assorbanza	H ₂ CO (µg/ml)	Prova di tenuta del sistema confinato (µg/ml)
	0	1,084	0,907	0,917
	15	1,089	0,911	0,906
	30	1,107	0,927	0,913
	45	1,091	0,913	0,910
	60	1,099	0,920	0,906
	90	1,076	0,901	0,911
	120	1,082	0,906	0,904
	180	1,085	0,908	0,899

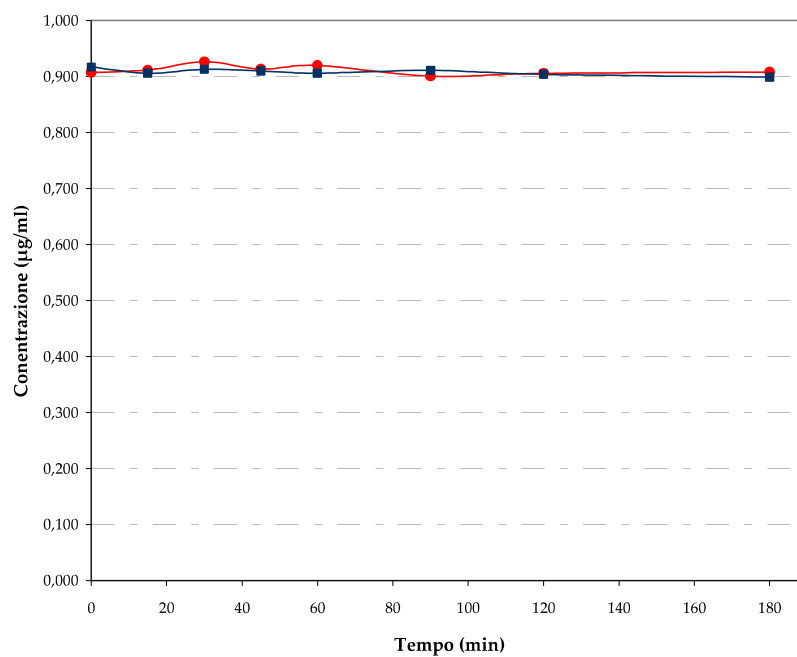


Figura 110. Grafico relativo alla prova di inerzia del substrato tessile PES1 tal quale al processo fotodegradativo dell'inquinante organico.

7.4.1.4 PES1 MODIFICATO CON NANOSOL OTTENUTE DA MECCANISMO B

Primo sistema indagato è stato quello ottenuto da substrato PES1 modificato con nanosol ottenuta da meccanismo B con i tre diversi rapporti molari e nelle due modalità di post-trattamento termico: HWT

per due ore in acqua e per 60 minuti in stufa a 80°C. Di seguito sono riportati i dati relativi alla prova.

Tabella 26	TEOS:TTIP = 80:20 HWT		TEOS:TTIP = 65:35 HWT		TEOS:TTIP = 50:50 HWT	
Tempo (min)	Assorbanza	PES1/B.1.1 (µg/ml)	Assorbanza	PES1/B.2.1 (µg/ml)	Assorbanza	PES1/B.3.1 (µg/ml)
0	1,095	0,916	1,091	0,913	1,093	0,915
15	1,032	0,864	1,012	0,847	0,979	0,819
30	0,867	0,726	0,807	0,675	0,786	0,658
45	0,784	0,656	0,714	0,598	0,676	0,566
60	0,721	0,603	0,661	0,553	0,596	0,499
90	0,643	0,538	0,588	0,492	0,525	0,439
120	0,601	0,503	0,549	0,459	0,473	0,396
180	0,563	0,471	0,493	0,413	0,421	0,352

Tabella 27	TEOS:TTIP = 80:20 Stufa, 80°C		TEOS:TTIP = 65:35 Stufa, 80°C		TEOS:TTIP = 50:50 Stufa, 80°C	
Tempo (min)	Assorbanza	PES1/B.1.2 (µg/ml)	Assorbanza	PES1/B.2.2 (µg/ml)	Assorbanza	PES1/B.3.2 (µg/ml)
0	1,099	0,920	1,097	0,918	1,095	0,916
15	1,042	0,872	1,016	0,850	0,983	0,823
30	0,880	0,737	0,817	0,684	0,793	0,664
45	0,790	0,661	0,720	0,603	0,688	0,576
60	0,723	0,605	0,671	0,562	0,604	0,506
90	0,660	0,552	0,606	0,507	0,539	0,451
120	0,610	0,511	0,562	0,470	0,488	0,408
180	0,589	0,493	0,499	0,418	0,427	0,357

Dal grafico, di seguito riportato, si può evincere come i campioni di PES1 trattati nelle due condizioni operative post modificazione, HWT ed 80°C stufa, manifestano un comportamento del tutto analogo.

In base a questo risultato per le successive prove di fotoattività dei substrati funzionalizzati con le sospensioni colloidali verranno considerati solo i tessuti ottenuti con trattamento in stufa ad 80°C per 60 minuti.

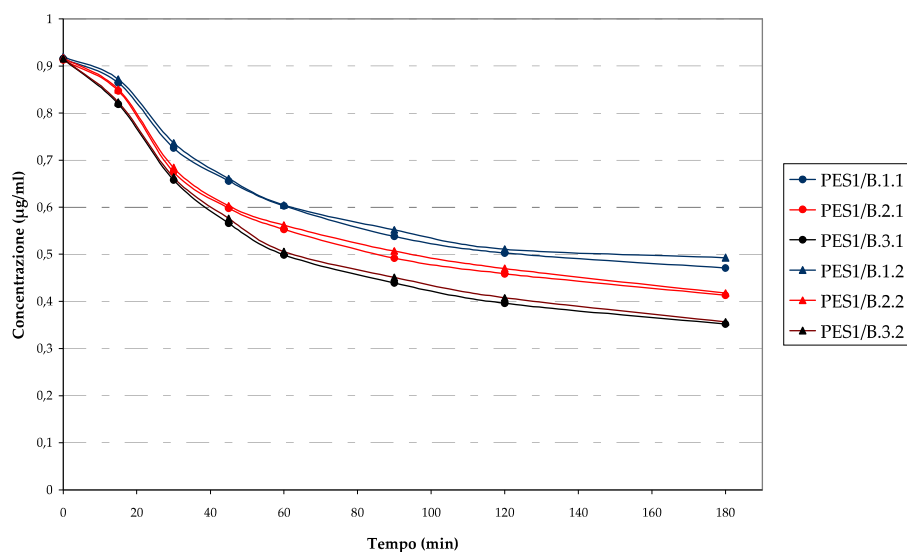


Figura 111. Andamento del processo fotodegradativo di H₂CO in presenza del substrato PES1 modificato con nanosol da meccanismo B.

7.4.1.5 PES1 MODIFICATO CON NANOSOL OTTENUTE DA MECCANISMO A

Considerando sempre il substrato PES1, questo è stato ingegnerizzato anche con nanosol da meccanismo A. Anche per questa modificazione sono state considerate sospensioni con i tre rapporti molari dei precursori. Forti del risultato visto precedentemente, per questa tipologia di campioni si è considerato solo il trattamento in stufa a 80°C per 60 minuti. I dati della caratterizzazione sono mostrati qui di seguito.

Tempo (min)	PES1/A.1.2 (µg/ml)	PES1/A.2.2 (µg/ml)	PES1/A.3.2 (µg/ml)
0	0,916	0,913	0,915
15	0,871	0,859	0,853
30	0,751	0,742	0,725
45	0,704	0,671	0,649
60	0,667	0,638	0,616
90	0,619	0,602	0,582
120	0,606	0,580	0,563
180	0,593	0,561	0,538

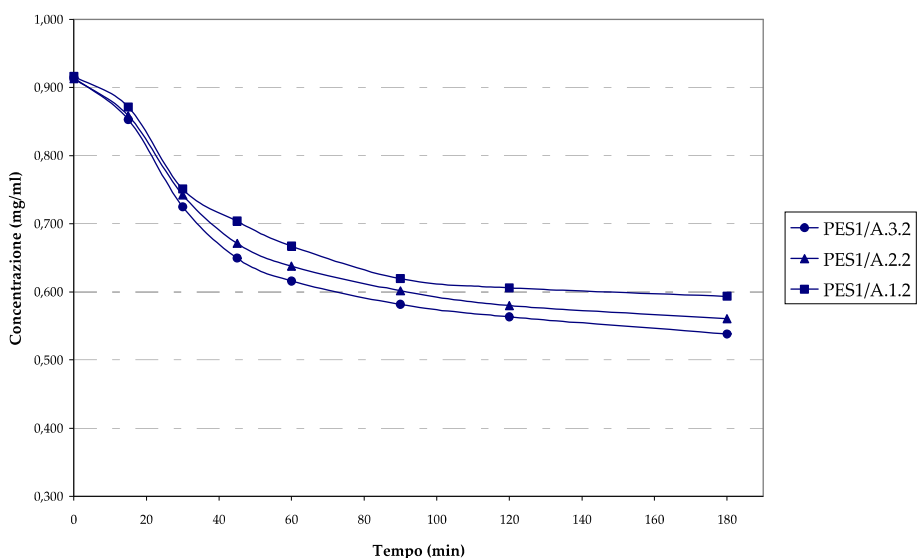


Figura 112. Andamento del processo fotodegradativo di H_2CO in presenza del substrato PES1 modificato con nanosol da meccanismo A.

7.4.1.6 PES1 MODIFICATO: PROVE DI EFFICIENZA DEGRADATIVA NEL TEMPO

La valutazione della persistenza della capacità fotodegradativa in prove ripetute di esposizione nelle condizioni descritte conclude la caratterizzazione funzionale dei substrati PES1 modificati.

Per valutare questa capacità è stato scelto il PES1 modificato con nanosol B.3 (rapporto molare dei precursori 50:50) e trattato termicamente in stufa a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Sono state effettuate 5 prove di efficienza e i risultati sono qui di seguito riportati:

Tabella 29					
Tempo (min)	PES1/B.3.2 Prova 1 ($\mu\text{g/ml}$)	PES1/B.3.2 Prova 2 ($\mu\text{g/ml}$)	PES1/B.3.2 Prova 3 ($\mu\text{g/ml}$)	PES1/B.3.2 Prova 4 ($\mu\text{g/ml}$)	PES1/B.3.2 Prova 5 ($\mu\text{g/ml}$)
0	0,915	0,909	0,912	0,912	0,918
15	0,819	0,829	0,827	0,857	0,861
30	0,658	0,662	0,666	0,696	0,736
45	0,566	0,569	0,568	0,613	0,642
60	0,499	0,507	0,511	0,538	0,572
90	0,439	0,443	0,447	0,472	0,529
120	0,396	0,411	0,421	0,435	0,494
180	0,352	0,368	0,391	0,411	0,467
240	0,348	0,358	0,374	0,404	0,451

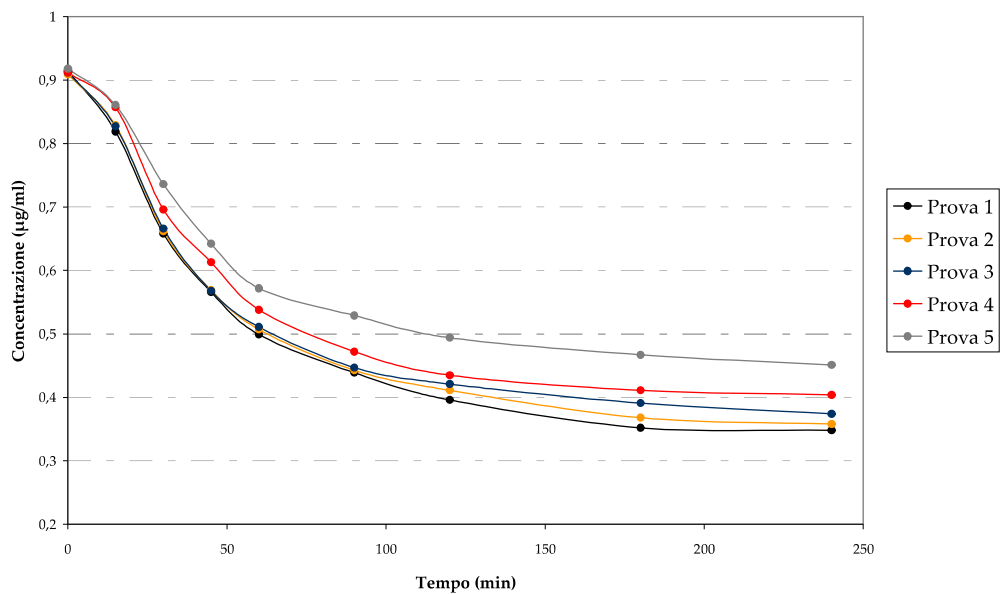


Figura 113. Andamenti dei processi fotodegradativi per diversi cicli di esposizione (cinque) relativi al substrato PES1 modificato con nanosol da meccanismo B con rapporto equimolare dei precursori.

7.4.1.7 PES1 MODIFICATO CON NANOSOL DI SILICE E DI TITANIA: TEST DI FOTOATTIVITÀ

Accanto alle nanosol composite silice/titania, i tessuti di poliestere sono stati modificati anche con due sospensioni colloidali ottenute per idrolisi e condensazione dei singoli precursori.

Di seguito sono riportati i dati relativi alla degradazione dell'inquinante organico promosso da substrati PES1 modificato sia con nanosol TEOS che con nanosol TTIP.

Tabella 30	PES1/TEOS		PES1/TTIP	
	Assorbanza	Formaldeide ($\mu\text{g/ml}$)	Assorbanza	Formaldeide ($\mu\text{g/ml}$)
0	1,103	0,923	1,096	0,917
15	1,090	0,912	0,849	0,711
30	1,093	0,915	0,716	0,599
45	1,097	0,918	0,616	0,516
60	1,085	0,908	0,526	0,440
90	1,096	0,917	0,369	0,309
120	1,083	0,906	0,263	0,220
180	1,076	0,901	0,214	0,179

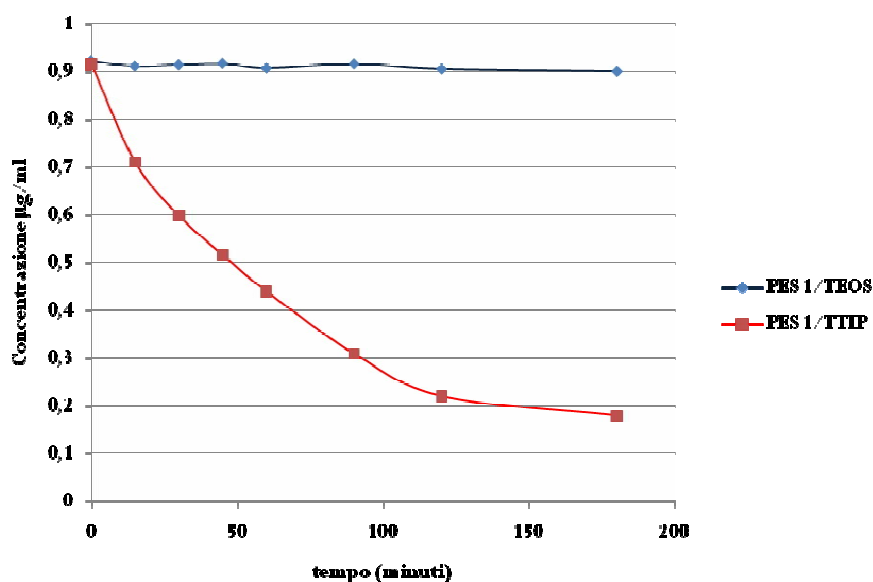


Figura 114. Andamenti dei processi fotodegradativi di H₂CO in presenza del substrato PES1 modificato con sospensione colloidale di silice e di titania.

7.4.1.8 PES2 PROVE DI ATTIVITÀ FOTOCATALITICA

Anche per il tessuto PES2 si sono considerate, come sospensioni colloidali per la modificazione superficiale, sia quella ottenuta da meccanismo B che da meccanismo A. I rapporti molari che caratterizzano le sospensioni sono quelli equimolari. Il trattamento termico previsto per questo sistema ha considerato sia il riscaldamento in stufa (80°C per 60 minuti) che l'HWT.

Così come per il PES1 è stato verificato l'effetto sulla fotodegradazione del substrato PES2 tal quale. Si conferma che il suo effetto è nullo, i dati relativi alla prova sono di seguito riportati.

Tabella 31 Tempo (min)	PES2 tal quale		Prova di tenuta
	Assorbanza	H ₂ CO (µg/ml)	H ₂ CO (µg/ml)
0	1,079	0,903	0,917
15	1,077	0,901	0,906
30	1,102	0,922	0,913
45	1,085	0,908	0,910
60	1,090	0,912	0,906
90	1,088	0,911	0,911
120	1,075	0,900	0,904
180	1,090	0,912	0,899

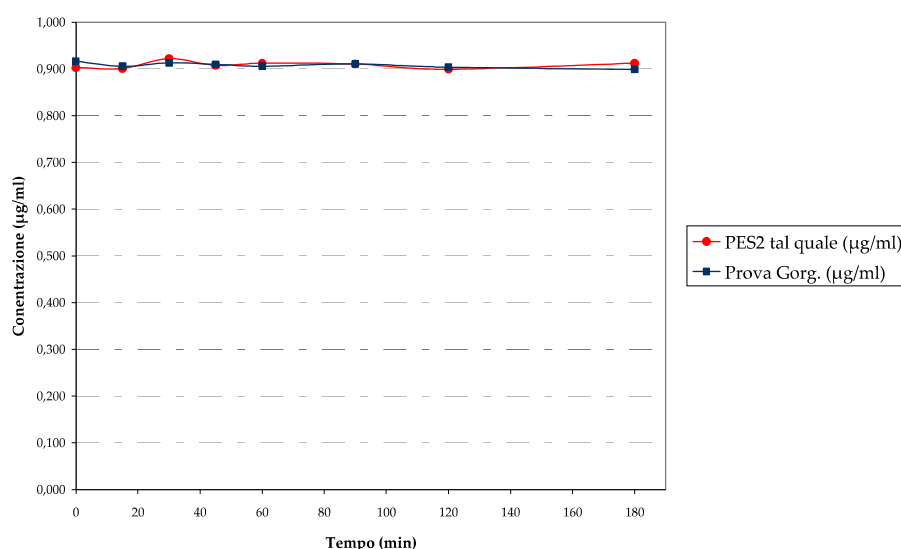


Figura 115. Grafico relativo alla prova di fotodegradativo di H₂CO in presenza del substrato tessile PES2 tal quale.

7.4.1.9 PES2 MODIFICATO CON NANOSOL COMPOSITA DA MECCANISMO A E B

Il substrato PES2 è stato quindi modificato con nanosol composite silice/titania, in rapporto equimolare, appartenenti sia alla meccanismo di sintesi A che B. Di seguito sono riportati i dati relativi alle prove.

Tempo (min)	PES2/A.3.2		PES2/B.3.2	
	Assorbanza	Formaldeide ($\mu\text{g/ml}$)	Assorbanza	Formaldeide ($\mu\text{g/ml}$)
0	1,080	0,904	1,077	0,901
15	0,959	0,803	0,860	0,720
30	0,730	0,611	0,662	0,554
45	0,502	0,420	0,373	0,312
60	0,348	0,291	0,271	0,227
90	0,210	0,176	0,135	0,113
120	0,116	0,097	0,043	0,036
180	0,053	0,044	0,000	0,000

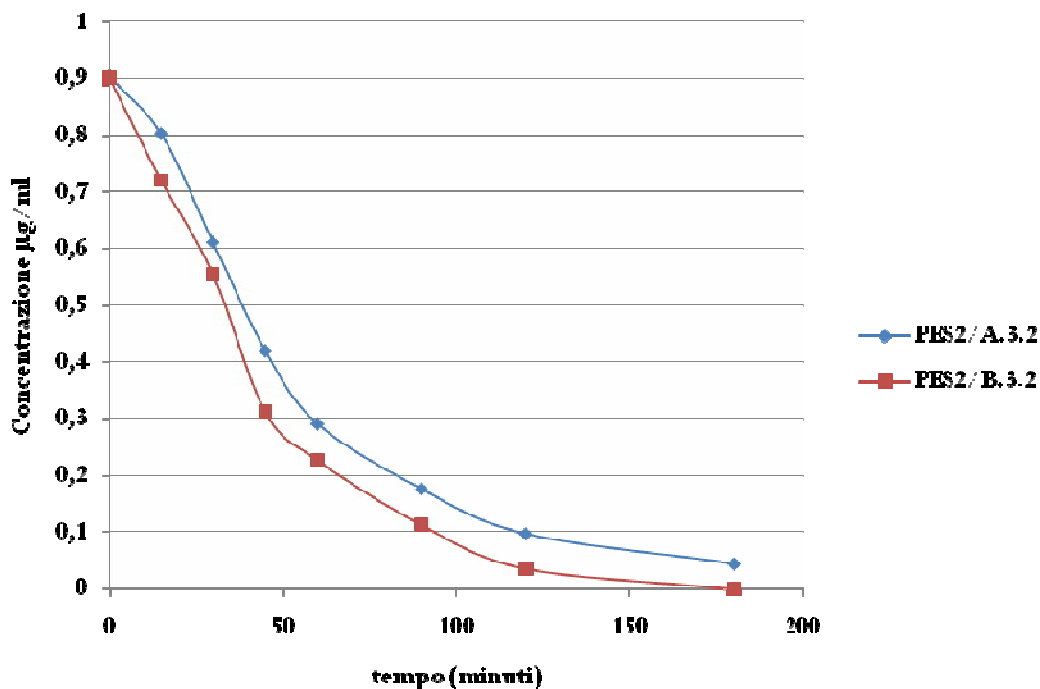


Figura 116. Andamenti dei processi di fotodegradazione di H_2CO in presenza dei substrati PES2 modificati con nanosol da meccanismo A e B con rapporto equimolare dei precursori.

7.4.1.10 PES2 MODIFICATO CON NANOSOL DI TTIP

Verificata l'inertza della matrice silicea sul processo fotodegradativo della formaldeide, si è provveduto a modificare il substrato tessile con sospensione colloidale di titania.

I dati relativi alla prova sono di seguito riportati.

Tempo (min)	Assorbanza	Formaldeide ($\mu\text{g/ml}$)
0	1,090	0,912
15	0,812	0,680
30	0,603	0,505
45	0,333	0,279
60	0,219	0,183
90	0,035	0,029
120	0,000	0,000

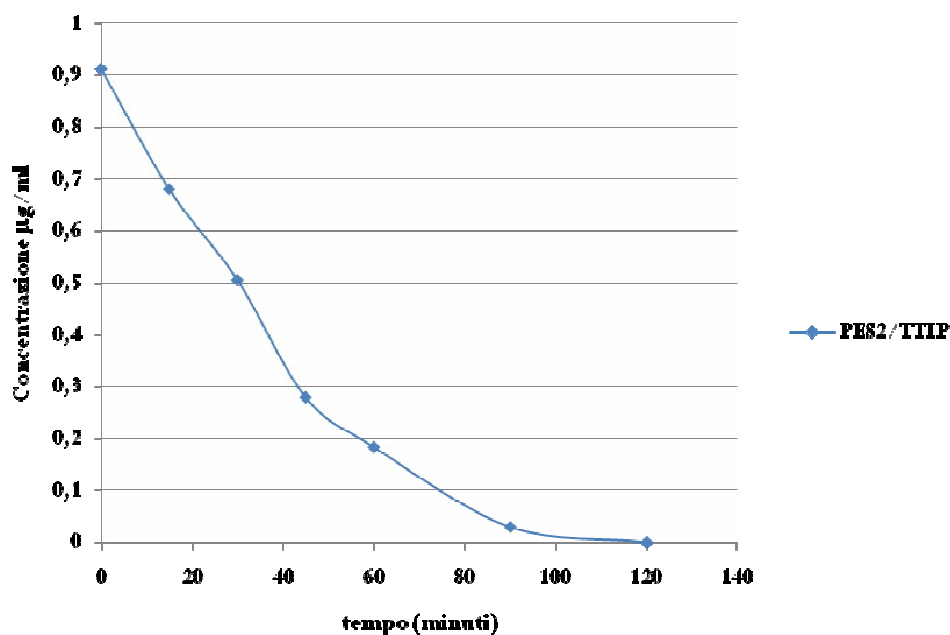


Figura 117. Andamento fotodegradativo di H_2CO in presenza del substrato PES2 modificato con sospensione colloidale di titania.

7.4.1.11 PES2 MODIFICATO: PROVE DI EFFICIENZA DEGRADATIVA NEL TEMPO

Il mantenimento della capacità fotodegradativa nel tempo dei substrati trattati, è stato valutato effettuando la prova più volte (cinque), con lo stesso campione di tessuto.

Nello specifico, il campione utilizzato per la prova è stato un PES2/B.3.2, ovvero un poliestere funzionalizzato con nanosol TEOS:TTIP = 50:50, trattato in stufa ad 80°C. Il test è stato così realizzato: alla fine di un ciclo (240 minuti) di esposizione, il reattore è stato areato per poi essere nuovamente riempito con un flusso di aria fatta gorgogliare nella soluzione di formaldeide al 5% per 10 minuti. Il test ha previsto cinque cicli. I dati relativi alla prova sono di seguito riportati.

Tempo (min)	Prova 1 (µg/ml)	Prova 2 (µg/ml)	Prova 3 (µg/ml)	Prova 4 (µg/ml)	Prova 5 (µg/ml)
0	0,901	0,903	0,905	0,906	0,909
15	0,720	0,725	0,728	0,732	0,747
30	0,554	0,560	0,565	0,618	0,655
45	0,312	0,313	0,317	0,365	0,394
60	0,227	0,235	0,241	0,275	0,308
90	0,113	0,120	0,126	0,145	0,187
120	0,036	0,041	0,055	0,098	0,140
180	0,000	0,008	0,022	0,081	0,110
240	0,000	0,000	0,009	0,066	0,085

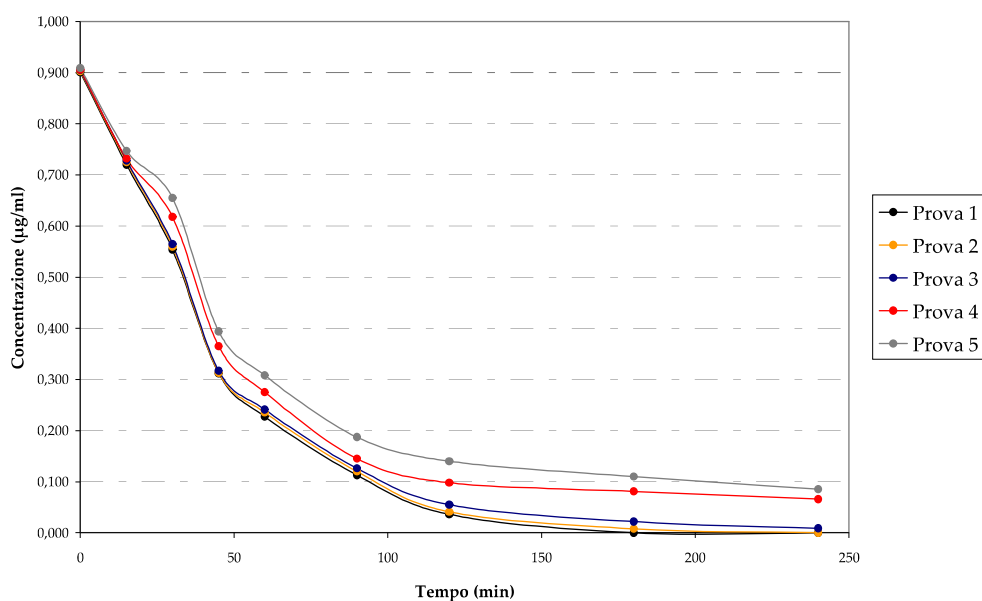


Figura 118. Andamenti dei processi fotodegradativi per diversi cicli di esposizione (cinque) relativi al substrato PES2 modificato con nanosol da meccanismo B con rapporto equimolare dei precursori.

7.4.1.12 RIPRISTINO DELLA CAPACITÀ FOTODEGRADATIVA

A seguito delle prove di efficienza nel tempo, è stata osservata una diminuzione del potere fotodegradante dei campioni trattati. Si è pensato quindi di sottoporli a processi rigenerativi, con l'intento di ripristinare l'efficienza iniziale.

Tali processi sono qui di seguito riportati:

- trattamento termico in stufa a 105°C, per 24 ore, con l'intento di eliminare sostanze volatili eventualmente presenti nel film funzionalizzante o nella fibra.
- lavaggio in acqua bidistillata a 60°C per 30 minuti, utilizzando il dispositivo LINITEST (ATLAS).

I campioni vengono inseriti all'interno di appositi contenitori d'acciaio a tenuta, contenenti il bagno di lavaggio. Vengono quindi inseriti su di un braccio rotante, che li manterrà in agitazione, all'interno di una vasca termostata contenente acqua. Il metodo permette l'eliminazione di eventuali impurezze presenti sul substrato, a seguito del processo

foto-degradativo. Il campione lavato è stato poi asciugato in stufa, a 105°C, per 24 ore.

I campioni di tessuto scelti per essere sottoposti a rigenerazione sono stati quelli che avevano mostrato la migliore efficienza foto-degradativa nei confronti dell'inquinante: PES1/B.3.2 e PES2/B.3.2.

Tempo	PES1/B.3.2		PES2/B.3.2	
	H ₂ CO (µg/ml) 105°C per 24h	H ₂ CO (µg/ml) Lavaggio	H ₂ CO (µg/ml) 105°C per 24h	H ₂ CO (µg/ml) Lavaggio
0	0,910	0,913	0,905	0,908
15	0,825	0,820	0,762	0,722
30	0,661	0,652	0,635	0,610
45	0,570	0,571	0,389	0,364
60	0,508	0,501	0,312	0,264
90	0,450	0,438	0,195	0,152
120	0,423	0,400	0,146	0,115
180	0,397	0,355	0,116	0,083
240	0,361	0,334	0,101	0,074

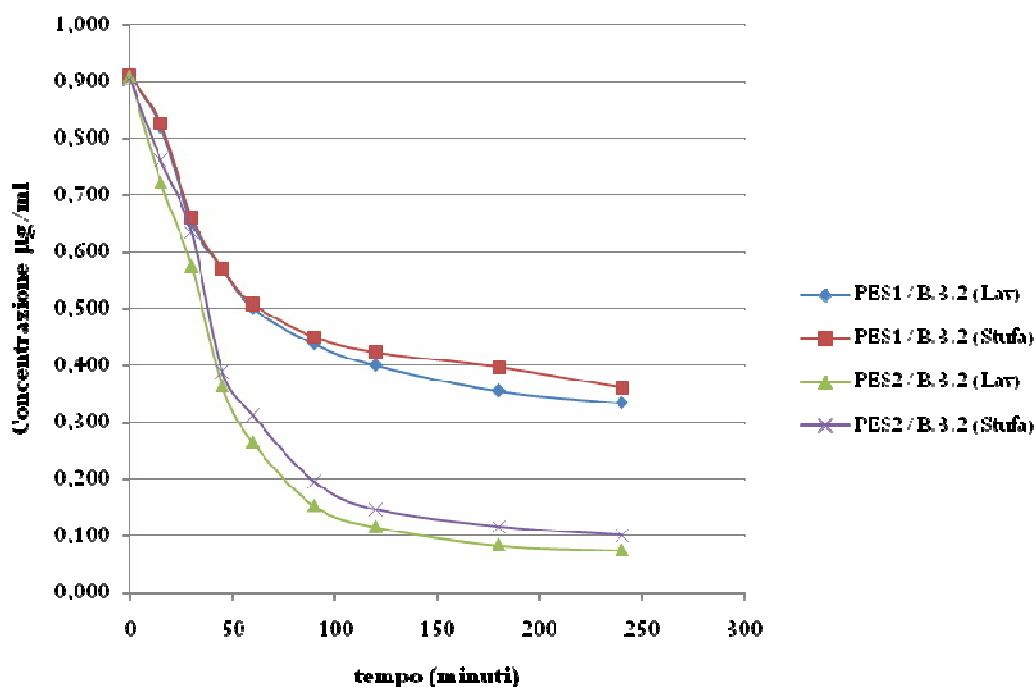


Figura 119. Andamenti dei processi di degradazione promossi dai substrati PES1 e PES2 modificati con sospensioni colloidali composite da meccanismo B con rapporto equimolare dei precursori e sottoposti a lavaggio e riscaldamento in stufa.

7.5 DISCUSSIONE

Una prima analisi delle immagini AFM presentate evidenzia la formazione di un film discontinuo costituito da aggregati sferoidali submicrometrici sulla superficie della fibra. All'aumentare della concentrazione di titania nel materiale nanocomposito, si osserva un aumento della dimensione di questi aggregati.

La mancata formazione di un film continuo è probabilmente dovuta alle modeste quantità di sospensione colloidale assorbita in fase di funzionalizzazione. Infatti il substrato sottoposto ad indagine è caratterizzato da un basso valore di pick-up (20%).

La caratterizzazione funzionale condotta mediante degradazione fotoattivata di formaldeide promossa dai substrati tessili variamente modificati con sospensioni colloidali consente di affermare, forti dei risultati precedentemente esposti, che la capacità dei sistemi ottenuti è funzione, per i coating compositi, della strategia di sintesi. Infatti, a parità di substrato, i ricoprimenti funzionali derivanti da sospensioni colloidali da meccanismo di sintesi B mostrano una maggiore funzionalità. Non si ha invece, un apprezzabile miglioramento funzionale dal trattamento termico subito dai tessuti dopo ricoprimento. Inoltre la capacità di abbattimento dell'inquinante è funzione della quantità di titania presente nella sospensione colloidale. Infatti il tessuto immerso in nanosol con la maggior quantità di titania porta ad avere sistemi più performanti.

La diversa capacità dei tessuti a trattenere la nanosol, dopo immersione e foulardaggio, comporta una diversa quantità di film nanostrutturato depositato sulla superficie dello stesso. Infatti, il substrato PES2, tessuto commerciale, rispetto al substrato PES1, tessuto standard per prove di solidità, è caratterizzato da un valore di pick-up del 70% e mostra una capacità funzionale superiore, attribuibile alla maggiore quantità di materiale fotoattivo depositato.

Nella sperimentazione sono stati considerati anche i ricoprimenti "monospecie", cioè di sola silice e di sola titania. Relativamente al caso di ricoprimento con sola silice la caratterizzazione funzionale ha mostrato l'inefficienza nel processo fotodegradativo del film nanostrutturato. Diversamente la presenza del film di sola titania porta con entrambi i tessuti ad ottenere sistemi che mostrano, nelle rispettive categorie, un

maggior performance funzionale. In particolare il sistema PES2/TTIP porta alla totale scomparsa dell'inquinante dal sistema confinato in circa novanta minuti.

I sistemi ottenuti sono stati sottoposti a test per diversi cicli di esposizione (cinque) al fine di verificare il mantenimento delle prestazioni funzionali. Entrambe le tipologie di tessuti modificati con sospensioni colloidali da meccanismo di crescita B con concentrazione equimolare dei precursori hanno mostrato una diminuzione della capacità degradante. La specifica natura del substrato limita i possibili interventi di ripristino di tale capacità, ad esempio non può essere applicato il trattamento ad alta temperatura comunemente usato per rigenerare i catalizzatori esauriti. Si è pensato pertanto di sottoporre i campioni a lavaggio in acqua bidistillata per 20 minuti a 60 °C o a riscaldamento a 105 °C per 24 ore.

La successiva caratterizzazione dei tessuti così rigenerati ha evidenziato: per il substrato PES1/B.3.2 sia il riscaldamento in stufa che il lavaggio in acqua riportano la capacità fotodegradativa del sistema a valori prossimi a quelli iniziali.

Per il sistema PES2/B.3.2 i valori riportati testimoniano il non ripristino della performance fotocatalitica iniziale. Tale comportamento è da imputare probabilmente alla perdita di materiale fotoattivo nanocomposito da parte della fibra a seguito del lavaggio.

8 CONCLUSIONI

Giunti alla fine di questo elaborato è possibile trarre alcune conclusioni. Le prestazioni funzionali e le caratteristiche strutturali e micro-strutturali dei materiali sintetizzati dipendono principalmente dalla composizione della sospensione colloidale ma anche dalle altre variabili di processo quali temperatura e tempo di invecchiamento. Tra gli obiettivi raggiunti è stato quello di ottenere materiale cristallino in condizioni blande. Nella fattispecie sono stati preparati materiali nanocompositi ibridi silice/titania con biossido di titanio presente come polimorfo anatasio. E' stata dimostrata l'influenza della strategie di sintesi sia sulla dimensione del dominio di diffrazione che sulla prestazione funzionale del materiale nonché la relazione tra l'ambiente di crescita (tipo di catalizzatore e sua concentrazione e presenza di sali) e la cristallinità finale del materiale. Inoltre è confermato che l'attività fotochimica del TiO_2 nanocristallino è influenzata non solo dalle dimensioni ma anche dalla forma e dalle loro distribuzioni, caratteristiche determinate mediante un metodo innovativo basato sulla funzione di Debye (DFA).

Infine, si è ottenuto un sistema "*smart textile*" capace, sotto l'azione di radiazione solare, di abbattere efficacemente inquinanti ambientali. Le prestazioni funzionali sono determinate non solo dalla strategia di sintesi della sospensione colloidale impiegata per la modificazione superficiale, ma anche dal rapporto molare dei precursori nella nanosol e dalle caratteristiche tecniche del tessuto.

9 APPENDICE 1

In questa appendice sono brevemente descritte le principali tecniche strumentali di caratterizzazione impiegate in questo lavoro di tesi.

Tali tecniche, di cui vengono presentati solo i principi, sono: la diffrazione a raggi X per l'analisi qualitativa delle fasi e la determinazione di dimensioni medie delle particelle, l'adsorbimento fisico di azoto per la caratterizzazione microstrutturale e la microscopia a forza atomica per l'indagine morfologica superficiale dei substrati tessili modificati.

9.1 DIFFRAZIONE A RAGGI X

La diffrazione dei raggi X è senza dubbio una tecnica diffusamente adoperata nella chimica dello stato solido ai fini della caratterizzazione ed identificazione dei materiali cristallini^{132, 133}.

La diffrazione dei raggi X non è una tecnica di analisi di superficie, in quanto sia il raggio incidente che quello diffratto sono costituiti da fotoni, dall'elevata capacità di penetrazione; in compenso il danneggiamento del campione è normalmente trascurabile.

Questa tecnica si basa sulla diffusione (*scattering*) coerente della radiazione X da parte di centri diffusori distribuiti spazialmente in modo regolare (come avviene in un materiale cristallino) con distanze dello stesso ordine di grandezza della lunghezza d'onda (λ) della radiazione utilizzata.

I principali tipi di processi che possono avvenire nel momento in cui un fascio di raggi X entra in contatto con un materiale solido sono:

- deviazione del fascio incidente senza perdita di energia, quindi senza variazione della lunghezza d'onda della radiazione incidente. Questo fenomeno si chiama effetto Rayleigh e consiste in una diffusione elastica o *scattering*.
- deviazione con leggera perdita di energia da parte di alcuni fotoni della radiazione incidente. Questo fenomeno è detto diffusione inelastica o effetto Compton.
- parziale assorbimento dei fotoni incidenti da parte degli atomi del campione (con conseguente aumento della temperatura del materiale su cui incide la radiazione se in presenza di processi non radiativi). Si ha quindi perdita di intensità del fascio trasmesso. Il processo è di assorbimento e da esso derivano l'effetto fotoelettrico e la fluorescenza di raggi X.

Le condizioni per la diffrazione sono ricavabili considerando la riflessione dei raggi X da piani reticolari infinitamente estesi.

Consideriamo un fascio di raggi X paralleli e monocromatici, di lunghezza d'onda λ . I cristalli sono relativamente trasparenti ai raggi X

per cui la riflessione avviene, oltre che sulla superficie (figura 120), anche sulla successione di piani reticolari sottostanti al primo (figura 121).

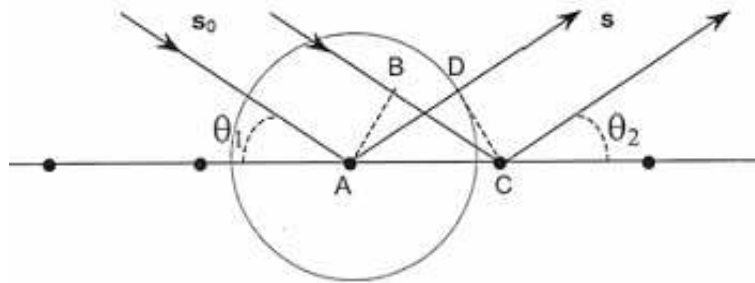


Figura 120. Fascio di raggi X incidente su un piano reticolare.

Si avrà interferenza costruttiva solo se la differenza di cammino ottico fra i raggi riflessi è uguale ad un numero intero n di lunghezze d'onda: $AB + BC = n_1\lambda$ dal piano 2; $DE + EF = n_2\lambda$ dal piano 3.

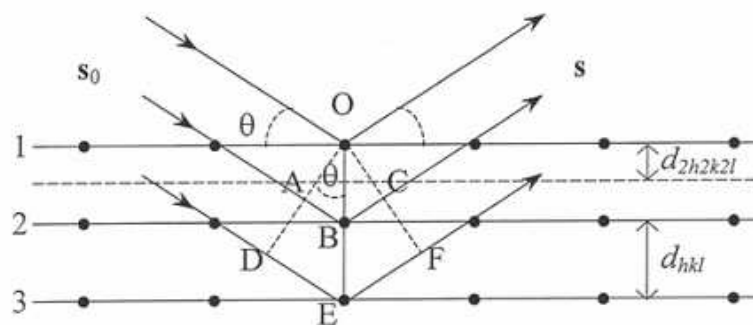


Figura 121. Riflessione di raggi X da una serie di piani reticolari paralleli.

Con semplici considerazioni matematiche applicate alle espressioni precedenti, si ottiene l'equazione di Bragg nella sua forma più classica che è riportata di seguito:

$$n\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta$$

in cui n è un numero intero ed è detto ordine di diffrazione, λ è la lunghezza d'onda della radiazione incidente; d_{hkl} è la distanza interplanare tra due piani reticolari con indici di

Miller (hkl); ϑ è l'angolo di incidenza formato dalla direzione dei raggi X e dalla famiglia di piani.

Da tale legge segue che, note le costanti della cella elementare, la sua orientazione rispetto alla direzione di incidenza dei raggi X e la lunghezza d'onda della radiazione impiegata, le direzioni dello spazio lungo cui possono avvenire le riflessioni risultano univocamente determinate.

Determinando la posizione e l'intensità dei riflessi e confrontandole con quelle di spettri di riferimento è possibile identificare il tipo di materiale, le varie fasi cristalline che lo compongono e il suo eventuale orientamento preferenziale (tessitura cristallina).

L'ampiezza di un riflesso può essere invece correlata, in prima approssimazione alle dimensioni dei cristallini (domini coerenti di diffrazione), tramite la formula di Scherrer:

$$d = K \frac{\lambda}{\Delta\varpi \cdot \cos\theta}$$

dove: d è il diametro medio dei cristalliti; K è il fattore dipendente dalla forma delle particelle (è pari ad uno per cristalliti sferici); λ è la lunghezza d'onda della radiazione incidente; $\Delta\varpi$ è l'ampiezza angolare a metà altezza del picco (FWHM, *Full Width at Half Maximum*); $\theta = (2\theta)_{\max}/2$, dove $(2\theta)_{\max}$ è la posizione del picco.

Se il campione cristallino si presenta nella forma di polveri, una tecnica comunemente impiegata è quella Debye-Sherrer-Hull, nota appunto come "metodo delle polveri". Essa impiega un fascio monocromatico di raggi X il quale investe un numero molto elevato di piccoli cristalli orientati a caso, così da poter ammettere che essi assumano tutte le possibili orientazioni e che questi siano ugualmente probabili. Esisterà sempre, dunque, un certo numero di cristalli disposti in modo tale da soddisfare la legge di Bragg, così da ottenere su un'unica pellicola, o detector, la registrazione dei massimi di intensità rifratta.

I dati raccolti tramite un diffrattometro automatico si presentano sotto forma di una lista di valori di intensità al corrispondente valore dell'angolo di diffrazione (2θ). In generale, da un profilo di diffrazione da polveri possiamo ottenere quattro gruppi di osservabili:

- posizione del picco di diffrazione

-
- funzioni di forma del picco
 - intensità del picco
 - fondo sottostante ai picchi

Posizione dei picchi. La posizione dei picchi dipende unicamente dalla cella elementare del materiale in esame a meno di errori sistematici strumentali (posizione del “ 2θ -zero”, ecc.), aberrazioni di profilo (errori dovuti a spostamenti del campione, trasparenza assorbimento, ecc.) o effetti di microstruttura (difetti planari, strain, ecc.). La determinazione delle costanti di cella con elevata precisione è una delle principali applicazioni della diffrazione di polveri che necessita solo delle posizioni di picco misurate con accuratezza. Su questo dato si basa anche l’uso della diffrazione ai fini diagnostici per il riconoscimento di una fase pura o presente nella miscela policristallina.

Funzioni di profilo dei picchi. I riflessi di Bragg in un cristallo ideale, cioè perfetto ed infinito, sono rappresentabili da funzioni “delta di Dirac” per cui l’intensità diffratta è diversa da zero solo al valore esatto di 2θ che soddisfa l’equazione di Bragg per un determinato valore di d . Nei cristalli reali questa condizione non si verifica in quanto un cristallo ha dimensioni finite e ciò comporta un allargamento dei nodi di diffrazione del reticolo. L’allargamento del profilo viene comunemente quantificato attraverso la larghezza a mezza altezza del picco. La finezza dei cristalli costituisce quindi una causa di allargamento del picco di diffrazione, ma non è l’unica. Possiamo suddividere le cause di allargamento del picco in due gruppi:

- Effetti legati alla tecnica di misura (dispersione della lunghezza d’onda del fascio incidente, caratteristiche intrinseche del diffrattometro, aberrazioni di profilo).
- Caratteristiche microstrutturali del campione (dimensione e deformazione interna dei cristallini).

Ai due tipi di contributi sono associate due distinte componenti della funzione di profilo il quale è descrivibile come un prodotto di convoluzione delle due componenti.

La conseguenza dell’allargamento del profilo di diffrazione è che l’informazione su d e I (intensità integrata) per un certo riflesso è

distribuita su più punti e che nel caso di sovrapposizione di riflessi adiacenti, uno stesso punto può contenere informazioni di d e I di più riflessi.

Intensità dei picchi. L'intensità diffratta di ciascun riflesso in un campione policristallino è quella che si ottiene dall'integrazione dell'area di ciascun picco, tenuto conto della funzione di profilo, e sottratta del contributo del fondo. Per picchi sovrapposti è necessario ricorrere ad una modellazione di profilo. Una approssimazione, seppur grossolana, dell'intensità associata a ciascun picco viene comunemente estratta come valore massimo dei conteggi al corrispondente valore di $2\theta_{\text{Bragg}}$. Le intensità diffratte da ciascuna fase in un campione polifasico sono proporzionali alla frazione di quella fase (anche diversi sono i fattori che rendono l'analisi quantitativa complessa in funzione dell'attuale natura e composizione del campione) e questo permette di utilizzare la diffrazione da polveri anche per analisi quantitative modali.

Intensità del fondo. Si tratta della parte meno interessante di uno spettro di diffrazione e gli strumenti sono progettati per ridurre l'entità ed esaltare il rapporto picco/fondo. Anche per il fondo è possibile riconoscere due contributi:

- Fondo strumentale: deriva da radiazioni spurie in un fascio approssimativamente monocromatico, dal portacampione, dal rumore elettronico del rivelatore, ecc.
- Fondo dal campione: deriva dagli altri processi (oltre la diffusione elastica) coinvolti nella interazione dei raggi X con la materia o dall'aria o da altre specifiche caratteristiche del campione come ordinamento a corto raggio e clustering.

Identificazione delle fasi cristalline presenti nel campione: si basa sia sulla misura delle posizioni che su quella delle intensità dei picchi. Se ne ricava una lista di posizioni angolari (2θ) dei picchi e corrispondenti intensità relative (I), ottenute normalizzando a 100 rispetto al picco più intenso. Successivamente, nota la lunghezza d'onda dei raggi X incidenti, i valori angolari vengono convertiti tramite l'equazione di Bragg in valori delle distanze interplanari (d). La lista (d , I) così ottenuta viene confrontata con uno schedario e, più recentemente, con files e database elettronici, e

si identifica il composto o il minerale analizzato per analogia con dati di fasi già note.

- Determinazione della cella elementare: riguarda una fase incognita di cui non sono disponibili informazioni sul database. In questo caso sono necessari valori delle distanze interplanari misurate con estrema accuratezza. Per ottenere queste accuratezze è spesso necessario aggiungere al campione uno standard interno. Il passo successivo è quello della cosiddetta autoindicizzazione che permette contemporaneamente di ricavare i parametri di cella, determinare il gruppo spaziale ed assegnare gli indici di Miller ai vari riflessi.
- Microstruttura: si deduce dalla funzione di forma del profilo. Come già ricordato, il campione contribuisce all'allargamento del profilo in due modi:
 - a) Dimensioni dei cristalli: il picco di diffrazione si allarga al diminuire dei domini di diffrazione coerente all'interno dei singoli grani.
 - b) Microstrain: legato a deformazioni reticolari che si riflettono in variazioni locali della distanza interplanare media d . Tali variazioni sono conseguenza di deformazioni cristalline non uniformi indotte da sforzi esterni, difetti reticolari o fluttuazioni locali di composizione per effetto di sostituzioni isomorfe.

La determinazione di valori accurati delle dimensioni dei cristalli e delle deformazioni reticolari è un'operazione non immediata, anche perché entrambe le due componenti possono coesistere nello stesso campione. I metodi utilizzati si basano sulla analisi Fourier dei singoli profili oppure sulla costruzione di grafici oppure sulla creazione di modelli di profilo con opportune funzioni analitiche.

9.2 ADSORBIMENTO FISICO DI AZOTO

La misura della superficie specifica di un materiale poroso o di un solido granulare riveste notevole importanza tecnologica. E' evidente che esista una relazione di proporzionalità inversa tra le dimensioni delle particelle ed il valore della superficie specifica.

Considerando il caso ideale di polveri costituite da piccole sfere di diametro uguale, la superficie specifica corrisponde alla superficie di una sfera moltiplicata per il numero 'n' di particelle per unità di peso:

$$\text{superficie specifica} = n4\pi r^2$$

In realtà, le forme e le dimensioni delle singole particelle costituenti il campione possono essere estremamente irregolari, per cui è necessario introdurre delle semplificazioni se si vuole ottenere una relazione valida nel caso reale. L'approssimazione che si adotta è quella di considerare il processo di adsorbimento di un gas sulla superficie di ciascuna particella in modo da ottenere la formazione di uno strato monomolecolare, dal quale si possa poi risalire alla superficie globale calcolando il numero di molecole adsorbite.

L'adsorbimento può essere di tipo chimico oppure fisico, la differenza dipende solamente dalla natura delle interazioni coinvolte nella formazione dello strato di adsorbato. Le interazioni di tipo fisico sono di natura elettrostatica, dovute alla presenza di dipoli permanenti ed indotti ed alla presenza di legami di van der Waals. La natura di queste interazioni rende il processo reversibile, per cui nelle condizioni operative contrarie si avrà il processo di desorbimento.

Nel caso dell'adsorbimento chimico, invece, le molecole dell'adsorbato rimangono aderenti alla superficie dell'adsorbente per effetto di forze molto più forti, che coinvolgono la formazione di legami chimici. Entrambi questi assorbimenti possono avvenire contemporaneamente, ma in determinate condizioni di temperatura e pressione uno solo dei due è predominante grazie proprio alla forte differenza di intensità delle forze in gioco.

La teoria dell'adsorbimento fisico prevede che quando un gas venga posto in contatto in uno spazio chiuso con un materiale adsorbente, le sue molecole si distribuiscano sulla superficie di quest'ultimo fino al raggiungimento di uno stato di equilibrio; la quantità di gas che viene adsorbito dipende dalla temperatura (T), dalla pressione (P) e dalle caratteristiche intrinseche sia dell'adsorbato che dell'adsorbente:

$$V_a = f \cdot (T, P)$$

Se la temperatura resta costante il volume di gas adsorbito è funzione della sola pressione. Diagrammando V_a in funzione di P si ottengono delle isoterme di adsorbimento caratteristiche del gas impiegato e della natura del materiale adsorbente; dal momento che ci possono essere delle fluttuazioni di temperatura durante le misure, generalmente si fa riferimento al valore di pressione relativa p/p_0 , dove p è la pressione del gas all'equilibrio e p_0 la pressione del gas alla temperatura a cui avviene l'adsorbimento sul campione.

Le isoterme di adsorbimento possono assumere andamenti diversi fra loro, ma sono tutte riconducibili a pochi andamenti fondamentali di riferimento.

La teoria di Brunauer, Emmet e Teller (B.E.T.)¹³⁴, formulata nel 1938, è di validità più generale e si basa su tre postulati fondamentali:

- l'adsorbimento è multi-molecolare e ogni singolo strato obbedisce all'equazione di Langmuir;
- il calore medio di adsorbimento per gli strati successivi al primo è uguale al calore di condensazione del gas;
- il calore medio di adsorbimento del primo strato è diverso da quello degli strati successivi

Si giunge così alla definizione dell'equazione di B.E.T.:

$$\frac{p}{V_{ads}(p_0 - p)} = \frac{(C-1)p}{V_m C p_0} + \frac{1}{V_m C}$$

dove V_{ads} è il volume totale di gas adsorbito sulla superficie dell'adsorbente, V_m il volume di gas adsorbito per la formazione di uno strato monomolecolare, p la pressione parziale dell'adsorbato, p_0 la pressione di saturazione dell'adsorbato sull'adsorbente alla

temperatura del bagno refrigerante, p/p_0 la pressione relativa, C la costante che esprime l'energia netta di adsorbimento.

Per un dato sistema adsorbente/adsorbato i valori di V_m e C sono costanti, quindi l'equazione di B.E.T. può essere espressa come:

$$\frac{p}{V_{ads}(p_0 - p)} = \alpha \frac{p}{p_0} + \beta$$

dove

$$\alpha = \frac{(C-1)}{V_m C} \quad \beta = \frac{1}{V_m C}$$

Questa equazione corrisponde all'equazione di una retta:

$$y = \alpha x + \beta$$

dove α è la pendenza della retta e β la sua intercetta.

Diagrammando $p/(V_{ads}(p_0-p))$ contro p/p_0 nell'intervallo di pressione relativa compreso fra 0,05 e 0,30 si ottiene una linea retta in base alla quale è facile ricavare i valori di α e β , noti i quali il valore di V_m è facilmente determinabile con l'espressione:

$$V_m = \frac{1}{\alpha + \beta}$$

Una volta noto il valore di V_m , si converte questo termine da unità di volume in unità di area moltiplicandolo per il valore dell'area ricoperta di 1 cm^3 di adsorbato in uno strato monomolecolare (S_0):

$$S = V_m S_0$$

'S' è l'area superficiale totale del campione; la sua superficie specifica si ottiene dividendo S per il peso del campione (W):

$$\frac{S}{W} = \left(\frac{V_m}{W} \right) S_0$$

È bene dare qualche informazione circa la forma dell'isoterma che si ottiene a seguito della caratterizzazione poiché dalla forma della stessa è possibile avere indicazioni circa la micro-struttura del campione sottoposto ad analisi.

A seconda della dimensione dei pori presenti nel materiale è possibile classificarlo come:

- microporoso per diametri inferiori a 2 nm
- mesoporoso per diametri compresi tra 2 e 50 nm,
- macroporoso per diametri superiori a 50 nm

La dimensioni dei pori, nonché la loro forma, si traduce graficamente in isoterme di adsorbimento differenti. Secondo la classificazione IUPAC, le curve di adsorbimento possono essere ricondotte a cinque forme:

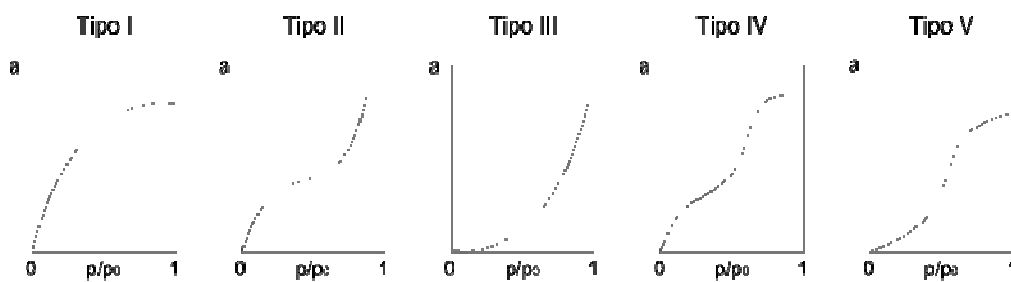


Figura 122. Esempi delle possibili isoterme promosse da materiali porosi.

L'isoterma di tipo I è caratteristica di un materiale microporoso (diametro dei pori inferiori a 2 nm). L'elevato adsorbimento che si osserva per bassi valori della pressione del gas è ricondotto ad una forte interazione adsorbato-adsorbente che si instaura quando i pori hanno dimensioni molecolari. L'isoterma di tipo II denota la presenza di un solido non poroso o con macropori (diametro dei pori maggiori di 50 nm).

La curva di tipo IV è tipica di materiali solidi mesoporosi (diametro dei pori tra 2 e 50 nm), in questo caso si osserva la formazione di un ciclo di isteresi tra l'isoterma di adsorbimento e la curva di desorbimento del gas. Ciò è dovuto al fenomeno della condensazione capillare del gas all'interno dei pori del solido. Entrambe le curve di tipo III e V si

riscontrano raramente e si manifestano nei casi in cui le interazioni adsorbato-adsorbente siano molto deboli. Infine, esiste una curva di tipo VI, detta anche a gradini, che rappresenta un caso molto raro tipico di un adsorbimento strato a strato, riscontrabile in solidi con struttura porosa particolare.

Considerando campioni mesoporosi, nel caso in cui il menisco del liquido adsorbito durante la fase di desorbimento differisce rispetto a quello presente durante la fase adsorbimento l'isoterma si presenta con un "loop" di isteresi, dalla cui forma è possibile dedurre la tipologia dei pori presenti nel materiale.

Secondo la classificazione IUPAC i possibili cicli di isteresi sono riconducibili a quattro forme:

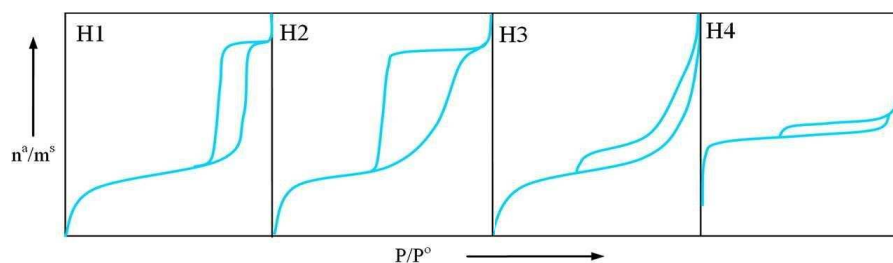


Figura 123. Esempi di cicli di isteresi per materiali mesoporsi.

La tipologia H1 e H2 si riferisce a materiali solidi che presentano canali cilindrici o formati da aggregati di particelle sferoidali, con pori di sezione regolare (H1) o no (H2).

La tipologia H3 e H4 sono presentati da solidi formati da aggregati di particelle con fessure e crepe costituenti i pori di dimensione uniforme (H3) o no (H4).

In linea teorica, dalle isoterme di adsorbimento è possibile estrapolare importanti informazioni sulla struttura porosa dei materiali adsorbenti e ciò richiede chiaramente l'utilizzo di modelli teorici che descrivano gli andamenti delle curve sperimentali trovate.

9.2.1 PREPARAZIONE E TRATTAMENTO DEI CAMPIONI

Per la determinazione della superficie specifica dei campioni mediante adsorbimento fisico di azoto BET si è utilizzato lo strumento gas-volumetrico automatico AUTOSORB-1MP della Quantachrome.

Tutte le misure vengono eseguite in automatico, regolando semplicemente i parametri desiderati attraverso un PC collegato al dispositivo. L'unico parametro determinato manualmente dall'operatore e poi inserito nel programma dello strumento è il peso del campione. Lo strumento è costituito da due parti, una in cui è possibile sottoporre il campione ad un trattamento preventivo per eliminare tutte le sostanze eventualmente adsorbite sulla superficie, l'altra nella quale si esegue la misura gas-volumetrica vera e propria. I campioni solidi, sotto forma di polveri, sono inseriti in apposite celle in Pyrex dotate al fondo di un bulbo. Dapprima si aggancia la cella portacampione vuota alla parte dello strumento riservata al pre-trattamento per eliminare l'aria presente all'interno, mediante degasaggio; quindi la cella viene riempita con un gas inerte protettivo (N_2 o He), in questo caso azoto. Fatto ciò, si stacca la cella e la si pesa in modo da ottenere la tara.



Figura 124. Porosimetro AUTOSORB-1MP (Quantachrome).

Si inserisce quindi il campione e si collega la cella nuovamente alla parte dello strumento riservata al pre-trattamento. Dopo l'applicazione del fornello apposito al bulbo si imposta la temperatura desiderata (tutti i campioni utilizzati in questa tesi sono stati sottoposti a degasaggio a 150°C per 16 ore prima di eseguire la misura).

Al termine del degasaggio si stacca la cella dal dispositivo, introducendo in essa il gas protettivo, e si procede alla pesata. Facendo la differenza tra questo valore e la precedente tara si ottiene il peso esatto del campione.

A questo punto la cella viene collegata alla parte dello strumento dedicata alla misura; per raggiungere i 77 K la cella viene immersa in un dewar, che si muove automaticamente verso l'alto e verso il basso, contenente azoto liquido.

9.3 MICROSCOPIA A FORZA ATOMICA (AFM)

Nelle ultime decadi la comunità scientifica ha rivolto grande attenzione allo studio dei materiali molecolari e all'indagine delle loro proprietà chimico-fisiche su scala nanometrica.

Tra le prospettive di maggiore interesse dei materiali molecolari vi sono ad esempio:

- il confronto tra le proprietà di molecole singole e le proprietà di sistemi termodinamici complessi;
- la manipolazione di singole molecole;
- la visualizzazione e la modifica di singoli eventi reattivi su superfici.

Fino a pochi anni fa le indagini strutturali dei materiali venivano condotte su piccola scala mediante tecniche per lo più indirette come ad esempio la diffrazione a raggi X ed elettronica. L'indagine mediante tecniche di microscopia, quali la microscopia elettronica, era spesso limitata a materiali conduttivi.

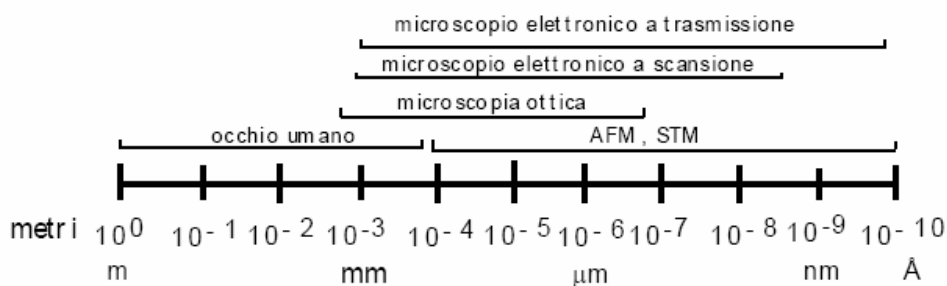


Figura 125. Confronto tra i campi visivi di alcune tecniche microscopiche.

All'inizio degli anni '80 H. Rohrer e G. Binnig, ricercatori dell'IBM di Zurigo, inventarono il microscopio a scansione ad effetto tunnel (STM). Qualche anno più tardi negli stessi laboratori è stato inventato il microscopio a forza atomica (AFM).

In pochi anni, la tecnica STM si è evoluta riuscendo a risolvere singoli elementi strutturali delle superfici con risoluzione atomica. Questa

tecnica costituisce il capostipite della famiglia dei microscopi a scansione di sonda (Scanning Probe Microscopies; SPMs). Le tecniche SPMs sono tipicamente non distruttive. Inoltre a differenza delle microscopie elettroniche, gli SPMs possono essere utilizzate per studiare i campioni in diverse condizioni sperimentali: sotto vuoto, in aria o in liquido. Il vantaggio di poter lavorare in diversi ambienti permette anche di studiare fenomeni dinamici relativamente alla scala dei tempi della scansione. Alcuni esempi in questa direzione sono la crescita di facce cristallografiche durante la formazione di solidi a partire da soluzioni¹³⁵ e le polimerizzazioni in situ¹³⁶. L'STM, così come il SEM ed il TEM, necessita di campioni conduttori o semiconduttori. Questa restrizione è stata superata con l'invenzione del AFM.

Gli elementi base degli strumenti SPMs sono:

- una sonda (probe) nanoscopica; in funzione della tecnica e della modalità operativa la sonda permette di investigare diverse proprietà chimico-fisiche;
- un sistema piezoelettrico (scanner) che permette la scansione della sonda sul campione con risoluzioni verticale e laterale tipicamente inferiori all'Ångstrom;
- un sistema di retroazione (feedback) che regola la distanza punta - campione;

La sonda è costituita da una punta sottile conformata a piramide, di qualche micron di lunghezza, con un raggio di curvatura apicale di una decina di Ångstrom, applicata all'estremità di una barretta flessibile (cantilever) di nitruro di silicio lunga qualche centinaio di μm con costante elastica dell'ordine dei 10^{-1} N/m, in modo tale che si fletta di pochi Å per forze dell'ordine dei pN. Questa sonda viene sottoposta alle forze che si originano dall'interazione con la superficie del campione. Quando la sonda viene fatta muovere lungo un percorso di scansione predefinito, le forze inducono sulla barretta delle deflessioni che sono registrate e permettono di risalire alla morfologia superficiale.

La misura della deflessione, che può essere dell'ordine degli Ångstrom, viene eseguita solitamente mediante metodi ottici che implicano l'uso di un laser. Il metodo più comunemente usato è quello della leva ottica: un fascio laser riflesso dal cantilever incide su un fotorivelatore a quattro

quadranti e dalla differenza tra le quattro fotocorrenti è ottenuta la deviazione angolare del cantilever dalla posizione di zero, consentendo così di risalire alla sua deflessione e quindi alla forza agente su esso. Il microscopio è munito di un controllore feedback che mantiene costante la deflessione del cantilever. In questo modo la punta è costretta a seguire le irregolarità della superficie del provino stesso. Si ottengono, così, delle immagini della topografia superficiale dei campioni indagati. L'AFM può rilevare variazioni nella topografia verticale di superficie più piccole delle dimensioni stesse della sonda.

Il sistema di scansione, così come il sistema di rivelazione sono interamente controllate da un computer sia attraverso un convertitore analogico/digitale che da una scheda, Digital Signal Processing (DSP); mentre le operazioni automatiche, i controlli e le impostazioni dello stesso strumento sono guidate da software e modificabili dall'operatore grazie ad una interfaccia grafica.

Il posizionatore di movimento (detto scanner) è costituito da tre cristalli piezoelettrici o da un tubo di segmenti capace di muovere, a seconda della geometria di assemblaggio dello strumento, o il campione o la punta nelle tre direzioni dello spazio. I cristalli piezoelettrici rispondono con una variazione lineare del volume nella direzione perpendicolare ad un campo elettrico ad essi applicato. Una serie di impulsi a dente di sega (rastering) alterna cicli di espansioni - contrazioni in uno dei cristalli dedicato agli spostamenti orizzontali. Questa è la direzione di scansione rapida (x) lungo la quale la punta passa sulla superficie registrandone la topografia. Per ogni ciclo si aumenta il voltaggio applicato al componente piezoelettrico perpendicolare al primo, anch'esso deputato al movimento sul piano orizzontale, in modo che ogni successiva scansione veloce è effettuata lungo una linea parallela leggermente traslata rispetto alla precedente: questa è la direzione di scansione lenta (y). Questi due movimenti permettono di compiere una scansione su un'area quadrata (figura 126). Il terzo cristallo piezoelettrico controlla la posizione verticale e permette di aumentare la forza che la punta esercita sul campione o di annullare gli effetti incremento - decremento di pressione prodotti dalle asperità che la punta incontra sulla superficie. La registrazione delle deformazioni subite da questi cristalli ci permette di plottare la topografia del campione e di mostrarla in tempi reali.

Gli scanner piezoelettrici (tripodi e tubi, figura 127) sono catalogati secondo la dimensione degli stessi, e consentono scansioni su intervalli definiti di lunghezze spaziali. La risoluzione permessa è ovviamente inversamente proporzionale alle dimensioni di scansione regolata dalle dimensioni del piezo.

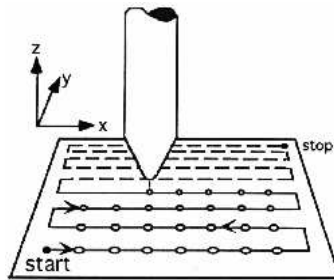


Figura 126. Processo di scansione in un microscopio a scansione di sonda.

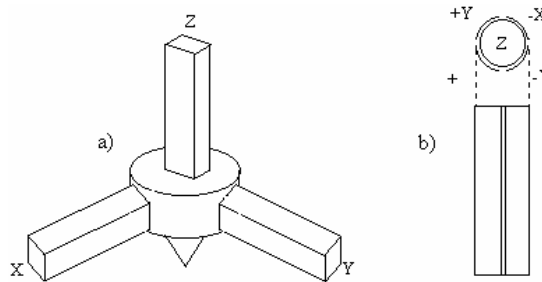


Figura 127. Scanner piezoelettrici: A) tripode , B) tubolare .

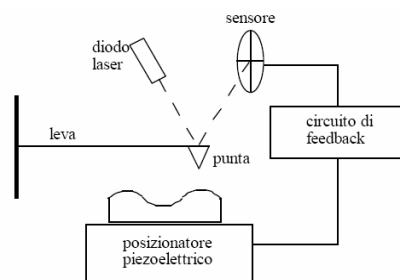


Figura 128. Schema del microscopio a forza atomica.

È possibile operare secondo tre modalità di funzionamento principali: a contatto, a non-contatto o in tapping.

Nel primo caso, la modalità di funzionamento più diffusa dell'AFM, la sonda e il campione sono in contatto (distanze di pochi Ångstrom tra

punta e superficie) e vengono misurate le forze di Van der Waals repulsive interagenti fra i due, oltre alla forza di capillarità, dovuta al sottile strato d'acqua che ricopre il campione derivante dall'umidità atmosferica, e alla forza esercitata dallo stesso cantilever. In questa modalità operativa la forza totale esercitata sul campione varia da 10^{-8} N a 10^{-6} N.

Operando in contatto è possibile realizzare alte velocità di scansione. Questo metodo è inoltre l'unico che consente di ottenere immagini con risoluzione atomica, oltre che permettere di seguire agevolmente grandi variazioni nella topografia.

Nel secondo caso, non-contatto, sonda e campione sono tenuti a una distanza compresa fra 50 e 100 Å e vengono rilevate le forze attrattive di Van der Waals interagenti fra i due. Le forze in gioco in questa modalità di misura sono dell'ordine di 10^{-12} N e sono pertanto richiesti sistemi di rivelazione estremamente sensibili.

La tecnica in non-contatto è particolarmente indicata qualora si vogliano analizzare campioni che potrebbero essere alterati dal contatto con la punta. Nel caso di campioni rigidi le due modalità operative dovrebbero fornire risultati equivalenti. Tuttavia, quando il campione è coperto da un sottile strato d'acqua, se è utilizzata la modalità in contatto la punta penetrerà attraverso il liquido e rileverà l'immagine della superficie del campione, mentre in non - contatto sarà registrata l'immagine dello strato d'acqua superficiale.

Gli inconvenienti del metodo a contatto possono essere superati operando in modalità tapping. In tale regime, il cantilever compie la scansione della superficie oscillando con frequenza prossima a quella di risonanza. La punta è posta in contatto col campione solo per frazioni molto piccole del suo periodo in oscillazione, consentendo una drastica riduzione delle forze tangenziali e capillari. L'ampiezza delle oscillazioni, essendo influenzata dalle forze repulsive tra punta e campione, permette di risalire alla sua topografia. E' possibile, inoltre, seguire le variazioni della fase delle oscillazioni rispetto al valore impostato. Tali variazioni, essendo legate principalmente alle proprietà viscoelastiche e alla durezza, consentono di individuare nel campione la presenza di fasi diverse e di contaminanti superficiali.

10 APPENDICE 2

In questa appendice viene presentato il substrato tessile che è stato considerato in questo lavoro per la modificazione superficiale, mediante trattamento con sospensioni colloidali di biossido di titanio e di silice/titania.

10.1 IL POLIESTERE (PES)^{137, 138, 139}

Il poliestere è una fibra di origine sintetica derivante dalla filatura di polimeri lineari formati per reazione di policondensazione tra un acido bicarbossilico ed un diolo.

Le fibre di PES sono dotate di speciali caratteristiche che le rendono idonee per un vasto campo di applicazioni tessili.

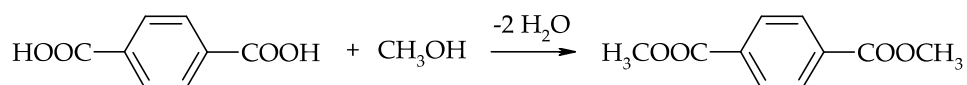
Tra le caratteristiche più importanti si elencano le seguenti:

- buona stabilità dimensionale
- buona resistenza alla rottura e all'abrasione
- buona stabilità agli agenti atmosferici
- buona stabilità ai reagenti chimici.

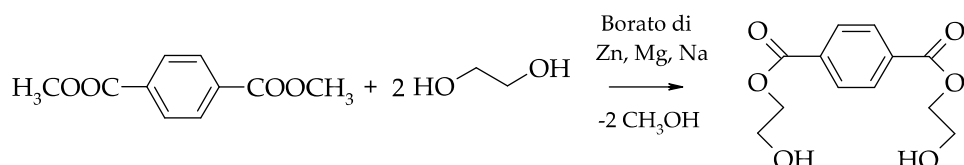
Il polimero viene ottenuto secondo due possibili vie: processo discontinuo e processo continuo.

10.1.1 PROCESSO DI SINTESI DISCONTINUO

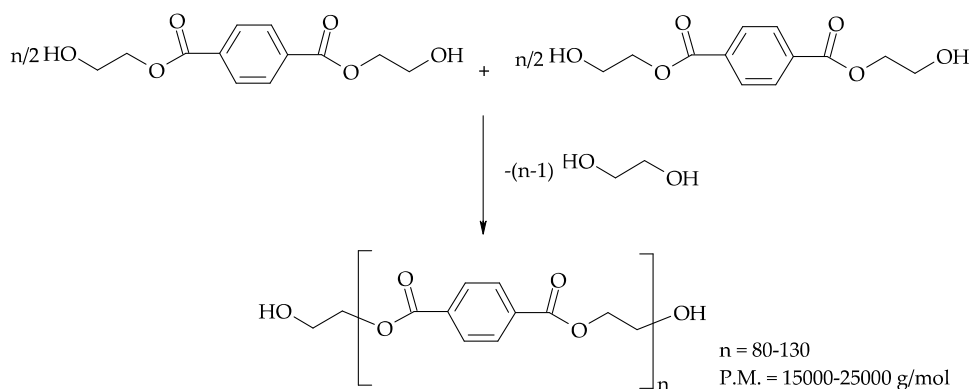
Il processo prevede la reazione di transesterificazione tra dimetil tereftalato (DMT) ed etilen glicole, seguita poi da policondensazione. Preliminarmente si procede alla sintesi del DMT per reazione tra acido tereftalico e metanolo:



Il DMT così ottenuto viene facilmente purificato e fatto reagire con glicole etilenico:



Si forma inizialmente l'estere tereftalglucolico che condensa poi dando la fibra di poliestere secondo la seguente reazione:



L'estere ed il glicole, in eccesso, vengono posti in un reattore in presenza di catalizzatori - sali solubili di metalli quali Mn, Zn, Mg, Co e composti di titanio - a circa 200°C; per far proseguire velocemente la reazione viene fatto circolare un flusso di azoto che allontana l'alcool metilico formatosi.

Il tereftalato di diglicole per policondensazione a circa 280 - 290°C forma il polietilentereftalato; si opera quindi il vuoto in autoclave e si prolunga la polimerizzazione per il tempo necessario ad ottenere il poliestere avente peso molecolare stabilito.

Si interrompe il processo estrudendo la massa fusa sotto forma di nastro e raffreddando questo in acqua.

Il polimero ha un punto di fusione di 270/280 °C ed è stabile allo stato fuso ed in atmosfera di gas inerte. Per la filatura i chips vengono prima essiccati perfettamente e poi fusi negli appositi estrusori in atmosfera di azoto: la massa fusa viene filtrata e poi pompata attraverso i fori delle filiere.

10.1.2 PROCESSO DI SINTESI CONTINUO

Il processo prevede la reazione diretta tra acido tereftalico e glicole etilenico in presenza di catalizzatori (acido cloridrico, acido p-toluensolfonico).

In questo caso dalla massa fusa in uscita dall'autoclave si ottengono direttamente i filamenti per estrusione da apposite filiere.

Per entrambe le tipologie di processo, i filamenti vengono bruscamente raffreddati così da ottenere una massa amorfa che ben si adatta allo *stiro*: questo è effettuato su piastra, a 90°C, e prevede il passaggio dei filamenti ad alta velocità sotto trazione.

La simmetria e la regolarità della macromolecola di PES consentono in questa fase l'organizzazione cristallina delle catene e la stabilizzazione della fibra per formazione di legami intermolecolari, a cui contribuisce notevolmente la rigidità della catena per la presenza in essa a distanze regolari degli anelli aromatici (arrivando così ad un grado di cristallinità di circa il 20%).

Con il successivo processo di *ricottura*, la fibra viene portata ad una temperatura superiore a 100°C, in modo che, attraverso un riassetamento molecolare, aumenti notevolmente il grado di cristallinità, fino a valori del 40 - 50%.

Proprio grazie a quest'ultima caratteristica, ed alla mancanza di funzionalità reattive sulla catena di poliestere, si ottengono fibre lineari, stabili dimensionalmente ed aventi una struttura molto compatta.

10.1.3 PROPRIETÀ E MORFOLOGIA

Per quanto detto sopra il poliestere avrà proprietà variabili a seconda dei trattamenti subiti. Facendo riferimento alle proprietà medie, le fibre di PES presentano un'alta tenacità ($5 - 6 \text{ g/d}_{\text{tex}}$) che resta pressoché invariata ad umido; hanno un modulo elastico di $80 - 100 \text{ g/d}_{\text{tex}}$ ed un allungamento a rottura, sia a secco sia ad umido, prossimo al 30%.

E' una fibra con scarsa igroscopicità, assorbendo al massimo lo 0,5% di umidità dell'aria. Il poliestere rammollisce a 220°C e fonde a 260°C.

La visione longitudinale delle singole fibre di poliestere mostra una superficie estremamente liscia e priva di irregolarità. Tipicamente la sezione è circolare e solo in specifici casi può essere trilobata o pentalobata.

Il PES tal quale si presenta particolarmente lucido, ma grazie all'introduzione nella massa polimerica di TiO_2 in percentuali che vanno dal 0.03 al 4%³⁰, è possibile impartire alla fibra il desiderato grado di opacità.

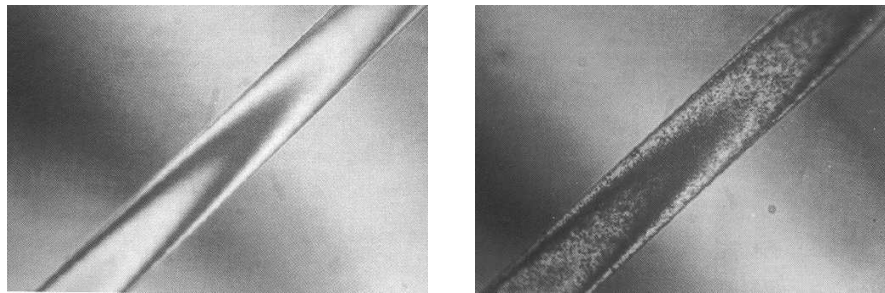


Figura 129. Fibre di PES lucido (a sinistra), ed opacizzato (a destra)

La quantità di filler influisce sull'effetto desiderato:

Contenuto di TiO_2	Tipo di filato
< 0.03 %	Super lucido
0.03 % – 0.05 %	Lucido
0.15 % – 0.35 %	Semi opaco
0.45 % – 1.00 %	Opaco
> 1.00 %	Super opaco

10.1.4 COMPORTAMENTO CHIMICO

La fibra di PES mostra resistenza agli agenti chimici molto elevata; resiste inoltre molto bene agli acidi minerali diluiti ed agli acidi organici a temperatura ambiente (tale resistenza si mantiene buona anche all'ebollizione).

A temperatura ambiente la resistenza agli acidi minerali concentrati, con la sola eccezione del solforico, è molto buona. Tali acidi solo all'ebollizione portano alla decomposizione del PES, mentre H_2SO_4 concentrato ne discioglie le fibre anche a temperatura ambiente.

La resistenza agli alcali è modesta: soluzioni concentrate oppure diluite ad alte temperature attaccano le fibre e basi concentrate all'ebollizione le disciolgono.

Inoltre il PES mostra eccellente resistenza agli agenti ossidanti e riducenti, nonché ai comuni solventi organici a temperatura ambiente (ad eccezione del tetracloruro di carbonio).

Il poliestere risulta solubile nelle seguenti sostanze, a caldo: nitrobenzene, m-cresolo, o-clorofenolo, acido trifluoroacetico.

10.1.5 DECORTICAZIONE (O DEBACATURA)

Si tratta di un trattamento di saponificazione del polietilentereftalato effettuato mediante passaggio in bagni di NaOH.

Il trattamento provoca un attacco irregolare e superficiale della fibra di PES, con successiva formazione di cavità e fessurazioni e conseguente perdita di peso. Questa può essere modulata regolando la concentrazione di soda e il tempo di permanenza nel bagno.

Il processo conferisce al tessuto di PES caratteristiche di miglior comfort, maggiore antistaticità, facile manutenzione, migliore idrofilicità, tali da consentirne l'introduzione in nuove fasce di mercato di pregio.

Allo scopo pratico sono noti i procedimenti discontinui su jet e continui con o senza aggiunta di *acceleranti*. L'operazione viene condotta a temperatura di circa 100°C impiegando un quantitativo di alcali che nel tempo di 30-60 minuti porta alla diminuzione di peso richiesta.

A livello industriale è noto il processo Debaka – Montefibre, che utilizza un impianto continuo di decorticazione suddiviso in tre sezioni: la prima si occupa dell'impregnazione, la seconda effettua un trattamento di vaporizzazione, mentre la terza si occupa del lavaggio e della neutralizzazione.

1 1 APPENDICE 3

In questa appendice vengono presentati i lavori a stampa elaborati durante il periodo di dottorato.

1 1 . 1 ARTICOLI:

- **G. Cernuto**, N. Masciocchi, A. Cervellino, G. M. Colonna e A. Guagliardi, “*Size and Shape Dependence of the Photocatalytic TiO_2 Nanocrystals. A Total Scattering Debye Function Study*”. Sottoposto a pubblicazione.
- F. Rusconi, G.M. Colonna, L. Bergna, **G. Cernuto**, G. Zecchi and N. Masciocchi, “*Nanostructured photoactive SiO_2 - TiO_2 materials for the surface modification of a polyester fabric*”. Comunicazione presentata al XXII Congresso Internazionale IFATCC - International Federation of Association of Textile Chemists and Colorists, Stresa, 5-7 Maggio 2010.
- **G. Cernuto**, G. M. Colonna, F. Rusconi, G. Zecchi, “*Materiali porosi a base di silice: preparazione con metodo sol-gel, caratterizzazione e applicazione in ambito tessile*”. La Seta (2009), Anno 61 Num.3, 56-62.
- G. M. Colonna, F. Rusconi, V. Marangoni, **G. Cernuto**, L. Gamba, “*Materiali nanostrutturati a base di silice modificata: preparazione con metodo sol-gel e prove preliminari di applicazione su tessuto di poliestere e tintura con coloranti reattivi*”. La Seta (2009), Anno 61 Num.1, 58-62.

11.2 POSTER:

- **G. Cernuto**, G.M. Colonna, F. Rusconi, L. Bergna, G. Zecchi, A. Guagliardi e N. Masciocchi, "*Modificazione superficiale di tessuti con materiali fotoattivi nano cristallini*", Convegno NanoItalTex 2010, Nanotecnologie e altre tecnologie emergenti per il tessile abbigliamento - Milano 17-18 novembre 2010.
- **G. Cernuto**, G.M. Colonna, L. Gamba, F. Rusconi, G. Zecchi, "*Sol-Gel silica based porous materials: preparation, characterisation and application on textiles*", XXII Congresso Internazionale IFATCC - International Federation of Association of Textile Chemists and Colorists, Stresa, 5-7 Maggio 2010.

Nanostructured photoactive SiO₂-TiO₂ materials for the surface modification of a polyester fabric

F. Rusconi¹, G.M. Colonna¹, L. Bergna², G. Cernuto², G. Zecchi² and N. Masciocchi²

¹ *Stazione Sperimentale per la Seta, Via Valleggio 3, 22100 Como, Italy*

² *Dipartimento di Scienze Chimiche e Ambientali, Università dell'Insubria, Via Valleggio 11, 22100 Como, Italy*
rusconifederico@gmail.com

ABSTRACT

A series of silica/titania composite materials were produced through two sol-gel modalities at temperatures <100°C using titanium tetraisopropoxide (TTIP) and tetraethoxysilane (TEOS) as starting materials. In the first process, a SiO₂ sol and a TiO₂ sol were prepared under acidic conditions and the two sols were then mixed to obtain different Si/Ti ratios; in the second one, the sols were produced *via* hydrolysis and co-condensation of TTIP and TEOS in the same reactor. After drying, milling and grinding, the powders were characterized by XRPD to detect anatase and rutile phases and to calculate their average particle sizes. Their microstructural properties were studied through N₂-absorption measurements. The effect of treatment temperatures on crystallinity, BET surface area, pore size and pore distribution was also investigated. The photocatalytic activity of the powders was tested by measuring the degradation of methylene blue (MB) in aqueous solution under solar light irradiation (OSRAM UltraVitalux[®] solar lamp). Subsequently, the silica/titania sols were applied on polyester fabrics (PES) by dip-coating/pad-roll/dry/cure method. The coated textiles showed significant photocatalytic properties under solar lamp irradiation in the degradation of gaseous formaldehyde for depollution. Significantly, the fabrics treated with SiO₂/TiO₂ based matrix obtained through the co-condensation sol-gel route possessed higher photo-oxidative performance.

Key Words: SiO₂-TiO₂, sol-gel, solar photoactivity, textile coating.

1. INTRODUCTION

The last decades witnessed a blooming interest in the reactions and, generally, in all photochemical processes catalyzed by semiconducting oxides. Among these, titanium dioxide and its composite materials represent a large fraction for their scientific impact as well as very important technological applications derived therefrom.

TiO₂ appears in three main crystalline forms: the rutile, anatase and brookite phases, characterized by specific crystal structures and physico-chemical properties. Of these, only rutile and anatase have found industrial applications and their synthesis, properties and functionalities are widely investigated¹.

Anatase has the highest photoactivity: accordingly, it is used in the degradation of both organic and inorganic gas phase pollutants^{2,3} and in wastewaters treatments⁴. In addition to that, titania-coated surfaces show increased functionality, in terms of antibacterial and self-cleaning⁵, anti-fouling, UV-induced hydrophilicity⁶ and UV-protection⁷ properties.

The sol-gel process is widely used to prepare photoactive coatings or powders based on nanocrystalline TiO₂ and SiO₂-TiO₂ nanocomposites. In this method, metal alkoxides are used as starting materials to obtain a colloidal dispersion, *nanosol*, that can be applied on different substrates (silicon, metals, glass, textiles, plastic, wood, paper, etc.). Needless to say, any thermal treatment during their hydrolysis must be tailored considering the thermal stability of the substrate.

A series of silica-titania sol-gel-derived composites were prepared using titanium tetraisopropoxide (TTIP) and tetraethylorthosilicate (TEOS). Silica is able to afford a 3D network with high surface area (likely hosting the anatase nanocrystals), high UV-light transmittance (granting photoactivation of titania) and mechanical and photochemical stability (being immune to the photo-oxidative action of TiO₂). Considering all these properties, SiO₂ is the ideal inorganic material to act as matrix for titania^{8,9,10}. Therefore, in this work, we investigated the influence of systematic variations of the synthetic process, Si/Ti molar ratio

and process temperature on structural properties and photoactivity of xerogels and, more importantly, of the coated textiles.

2. EXPERIMENTAL PART

2.1. Preparation of nanosols and xerogels

Synthetic route A: TEOS (98%, Aldrich) was added dropwise, under vigorous magnetic stirring, into ethanol-containing acidic water (HCl 2M); the TEOS/H₂O/EtOH molar ratio was fixed at 1:25:15 (Sol_{TEOS}). Separately, TTIP (purum, Aldrich) was added dropwise, under vigorous magnetic stirring, into ethanol-containing acidic water (HCl 2M); the TTIP/H₂O/EtOH molar ratio was 1:25:15 (Sol_{TTIP}). The two sols were kept stirred at r.t. for 24 hours and then they were mixed with three different volume ratios. Table 1a summarizes the preparation conditions of the mixed sols and xerogels using route A: in the first column, the volume ratios (v/v) Sol_{TEOS} : Sol_{TTIP} are reported; the second column shows the ageing conditions (Hot Water Treatment, HWT= boiling for 2 hours; oven heating for 24 hours at different temperatures) to obtain the corresponding gels. Finally they were dried at the ageing temperature; in the case of HWT the drying temperature is 80°C. The obtained xerogels are labelled as in the third column of Table 1a.

Synthetic route B: In Table 1b the preparation conditions of the mixed sols and xerogels using route B are summarized. TEOS and TTIP were added dropwise, under vigorous magnetic stirring, into ethanol-containing acidic water (HCl 2M); the (TEOS+TTIP)/H₂O/EtOH molar ratio was 1:25:15. The three TEOS-TTIP sols were kept stirred at r.t. for 24 h. In the first column the TEOS/TTIP volume ratios are reported. The second column shows the ageing conditions to obtain the corresponding gels. Finally they were dried at the ageing temperature; in the case of HWT the drying temperature is 80°C. The obtained xerogels are labelled as in the third column of Table 1b.

2.2. Coating process

The as-prepared SiO₂-TiO₂ sols were used to obtain transparent coatings on two different polyester fabrics by a dip-pad-dry-cure process. Polyester 1 (P1) was a standard fabric for colour fastness tests with a mass of 59 g/m² and an average pick-up of 20%. Polyester 2 (P2) was a beige dyed commercial fabric (weight of 60 g/m² and average pick-up of 70%).

The fabrics were dipped in the sols for 2 minutes at r.t., then pressed with an automatic padder (FL 300 Gavazzi s.r.l., BG) at a nip pressure of 3.0 kg/cm². This treatment was repeated three times to obtain a homogeneous coating. The padded substrates were air-dried for 10 minutes and finally cured at 80°C for 2 h or treated in boiling water for 2 hours (HWT).

Table 1. Preparation conditions of mixed sols and xerogels using a) synthetic Route A; b) synthetic Route B.

Route A			Route B		
Mixed sol composition (v/v)	Ageing	Label	Mixed sol composition (v/v)	Ageing	Label
Sol _{TEOS} : Sol _{TTIP} 80 : 20	HWT (2h)	A.1.1	TEOS/TTIP 80 : 20	HWT (2h)	B.1.1
	80°C (24h)	A.1.2		80°C (24h)	B.1.2
	45°C (24h)	A.1.3		45°C (24h)	B.1.3
	25°C (24h)	A.1.4		25°C (24h)	B.1.4
Sol _{TEOS} : Sol _{TTIP} 65 : 35	HWT (24h)	A.2.1	TEOS/TTIP 65 : 35	HWT (24h)	B.2.1
	80°C (24h)	A.2.2		80°C (24h)	B.2.2
	45°C (24h)	A.2.3		45°C (24h)	B.2.3
	25°C (24h)	A.2.4		25°C (24h)	B.2.4
Sol _{TEOS} : Sol _{TTIP} 50 : 50	HWT (24h)	A.3.1	TEOS/TTIP 50 : 50	HWT (24h)	B.3.1
	80°C (24h)	A.3.2		80°C (24h)	B.3.2
	45°C (24h)	A.3.3		45°C (24h)	B.3.3
	25°C (24h)	A.3.4		25°C (24h)	B.3.4

2.3. Xerogels characterization

After grinding the xerogels, the corresponding SiO₂-TiO₂ powders were characterized by XRPD to detect anatase, rutile and brookite phases. A Bruker AXS D8 Advance diffractometer operating at 40 kV and 40 mA, with a Cu-K α radiation, for 15° < 2 θ < 70° was used. Average particle size of crystallites in the samples were calculated using a whole profile (Rietveld-like) fitting technique, using the fundamental parameter approach implemented in the Bruker AXS TOPAS-R software and standard literature structural models.

Their microstructure was studied by N₂-absorption, BET surface area, pore size and pore distribution determinations using a Quantachrome AUTOSORB-1MP instrument.

Photoactivity of the SiO₂-TiO₂ powders were evaluated from two solid-liquid catalytic tests: *i*) the photo-induced discoloration of methylene blue (MB) in aqueous solution *ii*) and the formation rate of I₂ due to photo-oxidation of aqueous KI.

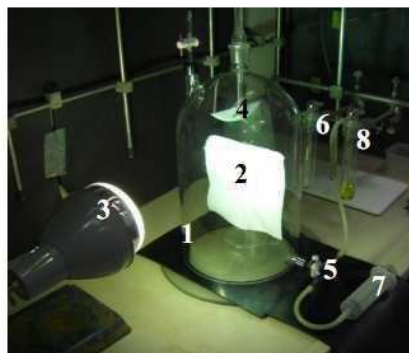
Specifically, in *i*) the mass of nanocomposite powder containing a fixed amount of TiO₂ (25 mg) was added to 35 ml of MB 15 mg L⁻¹ solution and transferred into Petri dish. The system was exposed to a solar light irradiation (300W OSRAM UltraVitalux[®] solar lamp) at a distance of 50 cm. The changes in concentration of MB during the test were evaluated from the absorbance measured at $\lambda = 667$ nm (Thermo Aquamate UV-Vis spectrophotometer).

In *ii*) the mass of nanocomposite powder containing a fixed amount of TiO₂ (25 mg) was added to 35 mL l of 0,1 M KI and transferred into Petri dish. The system was exposed to a solar light irradiation (300W OSRAM UltraVitalux[®] solar lamp¹¹) at a distance of 50 cm. The changes in concentration of I₂ formed during the test were evaluated from the absorbance measured at $\lambda = 350$ nm (Thermo Aquamate UV-Vis spectrophotometer).

Commercial Degussa P-25 titanium dioxide (80% anatase – 20% rutile; SSA_{BET} = 55 m²/g) was used as standard material.

2.4. SiO₂-TiO₂ coated fabrics characterization

The photocatalytic activity of the SiO₂-TiO₂ coated fabrics was evaluated with a test method for the photoactivated gas-phase degradation of formaldehyde (HCHO). Figure 1 shows the experimental set-up.



1. glass reactor, v= 18 l (UNI ISO105-G01)
2. textile sample (20 cm x 20 cm)
3. 300W OSRAM UltraVitalux[®] solar lamp (d=40 cm)
4. mechanical stirrer (170 rpm)
5. three-way valve for gas inlet/output
6. gaseous formaldehyde inlet system
7. 100 ml syringe
8. sample's reactor containing Nash reagent

Figure 1. Experimental set-up for the gas-phase photodegradation of formaldehyde.

In a typical test, the reactor was filled with a fixed amount of gaseous formaldehyde provided by air bubbling (1.8 L min⁻¹, 10 min) in 25 mL of 5% formaldehyde solution. The solar lamp was switched on and the concentration of aldehyde was evaluated as a function of irradiation time by collecting 100 mL of gaseous sample, which was bubbled in 25 mL of Nash reagent.

The derivatization of formaldehyde occurred in 30 min at 40 °C. The diacetyldihydrolutidine formed in the solution was spectroscopically measured ($\lambda_{\text{MAX}} = 412 \text{ nm}$) and the aldehyde was quantified by comparing the samples to a calibration curve (UNI EN ISO 14184-1/2000). All results are expressed in $\mu\text{g}_{\text{HCHO}} \text{ mL}^{-1}$ of solution.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. X-ray diffraction

Selected XRD patterns of our powder samples are presented in Figure 2. Crystalline phase and average sizes of the crystallites ($\bar{\phi}$) are listed in Table 2.

For the samples of the A.1 and A.2 series, a very broad contribution of titania, above a continuous background supplied by the silica matrix, is barely detected; accordingly, crystal sizes lower than 2 nm are likely dominating (if present at all). Only for sample A.3.1 (HWT), containing the larger TTIP concentration, the diffraction pattern clearly shows the presence of anatase, and an average size $\bar{\phi} = 4 \text{ nm}$ is calculated.

XRD patterns of samples B exhibit better defined peaks (falling near $2\theta = 25.4^\circ/38.0^\circ/48.0^\circ/54.0^\circ$), belong to the anatase polymorph. Only the sample B.3.4 (prepared at 25°C) can be attributed to rutile. Our studies indicated that the higher the TTIP concentration, the larger the diameter of crystallites, falling in the $2.0 < \bar{\phi} < 8.5 \text{ nm}$.

Our XRD results also indicate that also the processing temperature influences $\bar{\phi}$: the lower the T_{ageing} , the larger the crystallites. Fixing the TTIP/TEOS ratio, both HWT for 2 h and heat treatment at 80°C in oven for 24 h allowed us to produce crystallites with similar size.

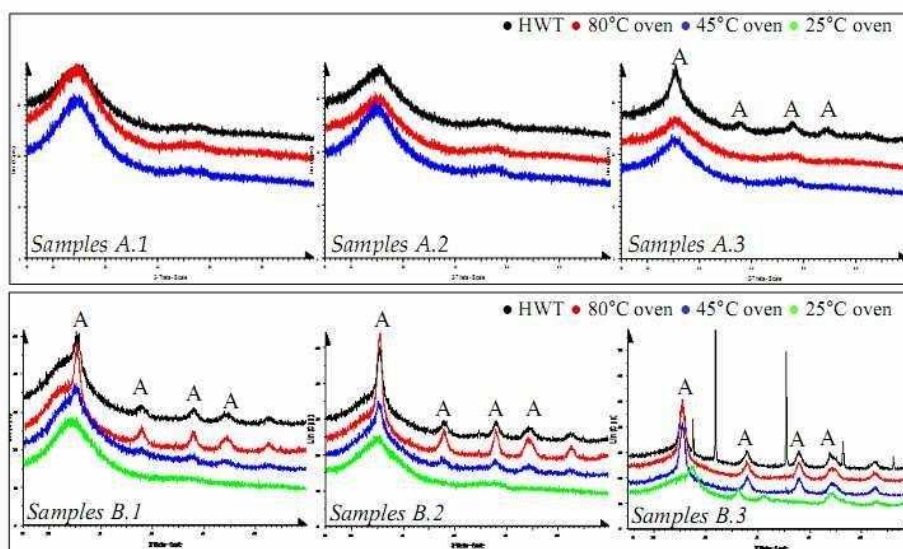


Figure 2. X-ray diffraction patterns of the prepared powders.

Table 2. Crystalline phase and diameter of crystallites in SiO₂/TiO₂ powders.

Route A			Route B		
Sample	Crystalline phase	Diameter of crystallites (Ø, nm)	Sample	Crystalline phase	Diameter of crystallites (Ø, nm)
A.1.1	anatase	1,5	B.1.1	anatase	5,0
A.1.2	anatase	1,0	B.1.2	anatase	7,0
A.1.3	anatase	1,0	B.1.3	anatase	3,5
A.1.4	anatase	1,0	B.1.4	anatase	1,5
A.2.1	anatase	2,0	B.2.1	anatase	7,0
A.2.2	anatase	2,0	B.2.2	anatase	8,5
A.2.3	anatase	1,5	B.2.3	anatase	5,0
A.2.4	anatase	1,5	B.2.4	anatase	2,0
A.3.1	anatase	4,0	B.3.1	anatase	8,0
A.3.2	anatase	2,5	B.3.2	anatase	8,0
A.3.3	anatase	2,0	B.3.3	anatase	8,0
A.3.4	anatase	2,0	B.3.4	<i>rutile</i>	6,5

3.2. Photocatalytic activity of the prepared materials

All prepared composite materials demonstrate to be photoactive in the above mentioned experimental conditions (see Section 2.3). In the absence of a solid catalyst, aqueous MB, if exposed to solar light irradiation, is not degraded (Figure 3b – bottom trace: Blank).

As pictorially shown in Figure 3, the experimental data show that samples A possess lower photoactivity. For powders A.1.1, A.2.1, A.3.1 (HWT), their increased crystallinity, caused by the higher TTIP concentration, results in the increased rates of MB discoloration (see Figure 3a).

Considering samples B, the higher the process temperature (see Figure 3b vs. 3c) and the TiO₂ concentration, the faster the photodegradation of organic dye: the catalyst TEOS/TTIP=50:50 – 80°C is able to cause the disappearance of 90% of MB in 3 hours. As reported in Figure 3b, the standard material P25 degrades 90% of the dye in just 20 minutes: thus, our materials are less effective than commercial TiO₂ powder, probably due the smaller particle size of P25. In addition, also the data obtained for the series of samples treated at T_{ageing}= 45°C are in agreement with the reported results.

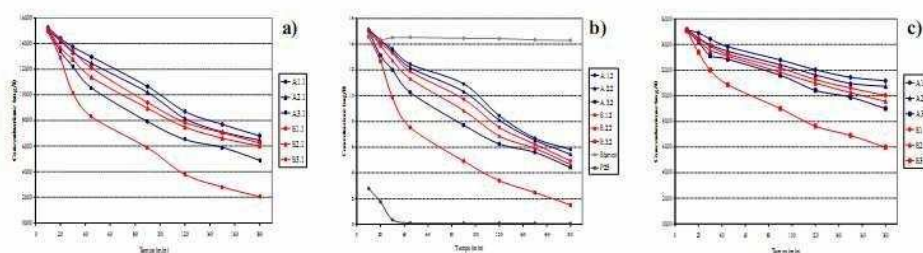


Figure 3. MB photoinduced discoloration using SiO₂-TiO₂ catalysts treated a) HWT; b) at 80°C; c) at 25°C.

Tests of photo-induced I₂ formation confirm the trends obtained in the case of MB degradation. Figure 4 shows the plots for the samples treated at T_{ageing}= 80°C. At variance from the previous case, in this set of experiments, the photo-oxidative efficiency of our SiO₂/TiO₂ powders is definitely higher than that of P25-TiO₂, and less deceiving.

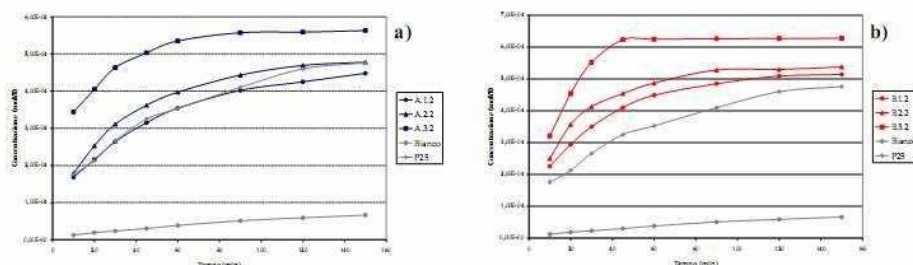


Figure 4. Formation rate of I₂ with powders heated at 80°C using: a) route A; b) route B.

3.3. N₂-absorption analysis

Results of nitrogen sorption analyses for samples A.1 e B.1 are summarized in Figure 5. The isotherms of the samples of the series A.1 are very similar to Type I isotherms (IUPAC classification), as generally obtained for microporous materials¹². Differently, among those obtained by the synthetic route B, the samples heated at T > 25°C show Type IV isotherms, typical for mesoporous materials, with a H2 hysteresis loop (IUPAC classification), generally measured for cylindrical and spherical pores¹¹.

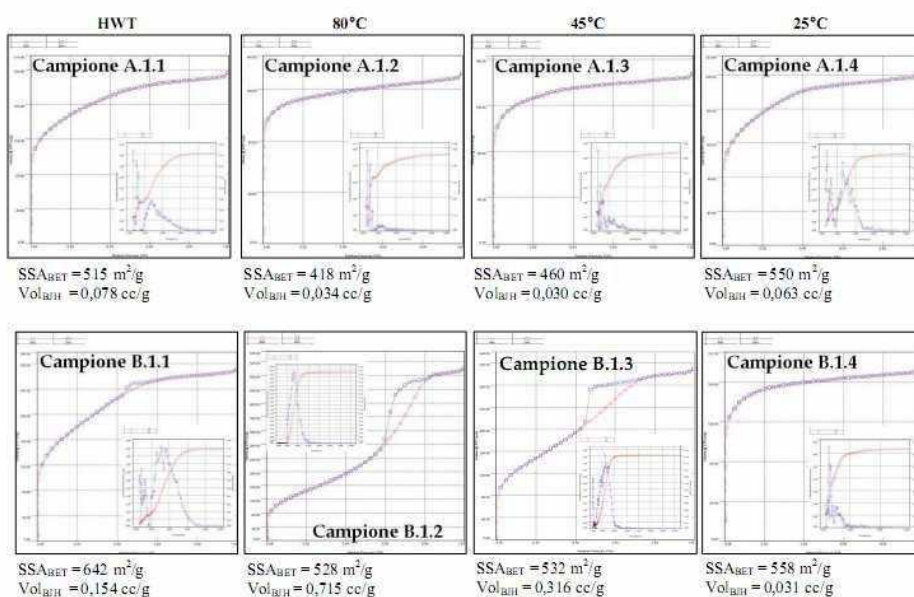


Figure 5. Isotherms, BET surface area, pore size and pore distribution of samples A.1 and B.1.

DFT pore distributions (shown in the inserts in Figure 5) of samples B1.1, B1.3 show a bimodal micro/meso porous distribution, their pore volume values being larger than those of the corresponding microporous samples labelled A.1. Interestingly, powders of B.1.2 show a monomodal mesoporous distribution, with a pore diameter centered at 6.5 nm and a with volume_{BH} of 0.715 mL g⁻¹.

BET Surface Area values highlight another difference between the microstructural properties of A and B xerogels: samples A ($T > 25^\circ\text{C}$) possess SSA_{BET} values in the $420 - 520 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ range, while samples B ($T > 25^\circ\text{C}$) possess larger SSA_{BET} values, up to $640 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

3.4. Photocatalytic activity of SiO_2 - TiO_2 coated fabrics

In a preliminary set of experiments (see Section 2.4), we verified that, in the absence of a solid catalyst, the initial pollutant amount, after 3 hours of solar light irradiation, does not decrease.

A set of experiments of P1-coated substrates with different sols of type B (Figure 6b) show that, in the case of HWT, the disappearance of HCHO is comparable to that obtained with the heating treatment at 80°C .

On the basis of the photocatalytic activities of the powders reported above, we decided to treat all coated fabrics, P1 and P2, at 80°C in oven.

The comparative plots in Figure 6a and 6b, show a lower efficiency of the coatings of type A: the P1/A.3.2 combination causes a photo-oxidation of 41% of the pollutant, while the P1/B.3.2 one lowers, within 3 h, formaldehyde content down to ca. 38%.

The same textile sample P1/B.3.2 (TEOS/TTIP=50:50, 80°C) was tested upon repeated gaseous HCHO photodegradation cycles. Figure 7 shows that the photocatalytic efficiency of the coated PES on degradating formaldehyde is reduced from 62% down to 49% upon five repeating cycles.

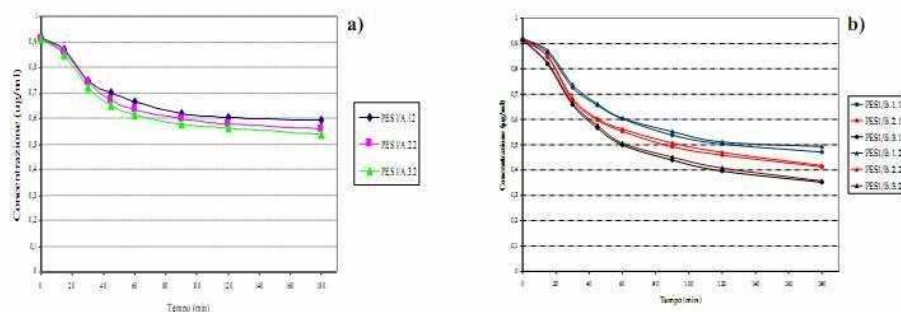


Figure 6. Photocatalytic degradation of HCHO using PES1 coated with: a) sols of type A and heated at 80°C ; b) sols of type B and heated at 80° or HWT.

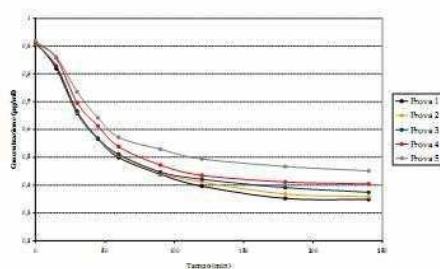


Figure 7. Photocatalytic activity of PES1/B.3.2 upon repeated HCHO degradation cycles.

Substrate P1 had a pick-up of 20% while the new polyester P2 has a significantly higher pick-up of 70%. The higher mass of the $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ coating on the P2 surface causes a faster disappearance of formaldehyde: as shown in Figure 8, with P2/B.3.2 (TEOS/TTIP=50:50, 80°C) we obtained a photodegradation of 96% of the pollutant in two hours only. This catalytic material was further tested upon repeated gaseous HCHO photodegradation cycles. Figure 9 shows that the photocatalytic efficiency of the coated PES on degrading formaldehyde is reduced from 96% to 85% upon five repeating cycles.

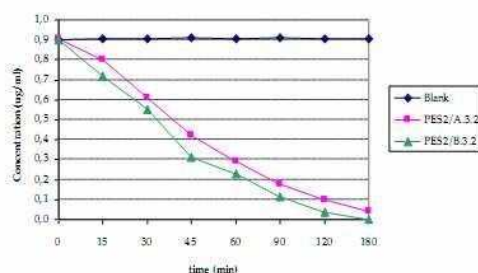


Figure 8. Photocatalytic degradation of HCHO using PES2 coated with sols A and B (TEOS/TTIP=50:50) and heated at 80°C.

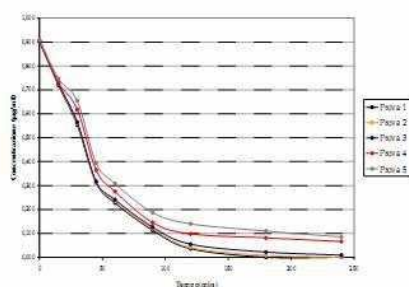


Figure 9. Photocatalytic activity of PES2 /B.3.2 upon repeated HCHO degradation cycles.

4. CONCLUSIONS

We prepared two series of photoactive $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ composite materials using two synthetic sol-gel routes. The efficiency of the powders extracted from sols depends on the synthetic method and conditions and on the treatment temperature: process B, with co-condensation of two alkoxides and the heating at 80°C, represents a simple method to prepare the most efficient photocatalytic materials (mesoporous powders and coatings). X-ray diffraction analysis demonstrated the higher crystallinity of samples of type B, the ubiquitous presence of anatase and average crystallite sizes up to 8 nm.

Using the gas phase degradation of formaldehyde under solar lamp irradiation at room temperature in a closed system, we showed that a polyester with a pick-up of 70% treated with a sol TEOS/TTIP=50:50 is a proper substrate to produce a photocatalytically active fabric with depollution effect.

5. ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by  **fondazione cariplo** (Project no. 2009-9446) and Regione Lombardia (project ANalysis NETwork for TExtile, ANNETTE).

6. REFERENCES

- ¹ U. Diebold, The surface science of titanium dioxide, *Surface Science Report*, 2003, 48, 53-229.
- ² S. Ozaki, L. Zhao, T. Amemiya, K. Itoh, M. Murabayashi, Gas-phase photocatalytic degradation of *cis*-1,2-dichloroethylene using titanium dioxide under near-UV-illumination, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2004, 52, 81-89.
- ³ M. Hegedus, A. Dombi, Gas-phase heterogeneous photocatalytic oxidation of chlorinated ethenes over titanium dioxide: perchloroethene, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2004, 53, 141-151.
- ⁴ G. Marci, A. Di Paola, L. Palmisano, M. Schiavello, *Processi e metodologie per il trattamento delle acque*, Edizioni Spiegel Milano, 2000, 237-260.
- ⁵ K. Qi, W. A. Daoud, J. H. Xin, C. L. Mak, W. Tang, W. P. Cheung, Self-cleaning cotton, *J. Mater. Chem.*, 2006, 16, 4567-4574.
- ⁶ T. L. Thompson, J. T. Yates, Surface science studies of the photoactivation of TiO₂- New photochemical processes, *Chem. Rev.*, 2006, 106, 4428-4453.
- ⁷ N. Abidi, E. Hequet, S. Tarimala, L. L. Dai, Cotton fabric surface modification for improved UV radiation protection using sol-gel process, *Journal of Polymer Science*, 2007, 104, 111-117.
- ⁸ Y. Kotani, A. Matsuda, M. Tatsumisago, T. Minami, T. Umezawa, T. Kogure, Formation of anatase nanocrystals in sol-gel derived thin films with hot water treatment, *J. Sol Gel Sci. Technol.*, 2000, 19, 585-588.
- ⁹ A. Matsuda, Y. Kotani, T. Kogure, M. Tatsumisago, T. Minami, Transparent anatase nanocomposite films by the sol-gel process at low temperatures, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, 83, 1, 229-231.
- ¹⁰ T. Yuranova, R. Mosteo, J. Bandara, D. Laub, J. Kiwi, Self-cleaning cotton textiles surfaces modified by photoactive SiO₂/TiO₂ coating, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2006, 244, 160-167.
- ¹¹ A. Strini, S. Cassese, L. Schiavi, Measurement of benzene, toluene, ethylbenzene and *o*-xylene gas phase photodegradation by titanium dioxide dispersed in cementitious materials using a mixed flow reactor, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, 61, 90-97.
- ¹² S. Lowell, J. E. Shiedls, M. A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*, Kluwer Academic Publishers, 2004.

Materiali porosi a base di silice: preparazione con metodo sol-gel, caratterizzazione e applicazione in ambito tessile

GIUSEPPE CERNUTO, GIAN MARIA COLONNA, FEDERICO RUSCONI – *Stazione Sperimentale per la Seta, Como*
GAETANO ZECCHI – *Università degli Studi dell'Insubria, Como*

1. Introduzione

Il processo *sol-gel* costituisce oggi una delle tecniche più studiate ed utilizzate per l'ottenimento di materiali vetrosi e ceramici di alta qualità, in cui una sospensione colloidale di particelle solide (con dimensioni inferiori a 100 nm) disperse in un liquido, il sol, si trasforma in un gel, cioè un liquido disperso in un solido, attraverso fasi di idrolisi e polimerizzazione. Successivi processi di essiccamento e trattamenti termici trasformeranno il gel in un ossido ceramico.

L'interesse per questo metodo di preparazione è stimolato dall'estrema versatilità di tale processo che, essendo altamente controllabile, presenta numerosi vantaggi rispetto ai metodi tradizionali e permette di preparare materiali che trovano applicazioni in diversi campi tecnologici, quali ad esempio la sensoristica [1-6], ed i sistemi di rilascio controllato di aromi [7-9].

Tale tecnica si realizza essenzialmente in diversi passaggi che possiamo così schematizzare:

a) Preparazione di soluzioni di adatti precursori. La sospensione colloidale viene preparata mediante l'impiego di alcossidi, ossia composti in cui un metallo o un non metallo è legato a radicali organici mediante un ossige-

no. Queste molecole hanno la caratteristica di essere sostanze molto reattive tali da formare, mediante reazioni di idrolisi (Fig. 1a, 1b, 1c), composti contenenti gruppi -OH, che successivamente possono polimerizzare per produrre un gel. In genere si tratta di molecole non completamente solubili in acqua, per cui per ottenere una sospensione ottimale si deve necessariamente ricorrere ad un co-solvente, generalmente l'alcol corrispondente al gruppo organico uscente.

Il sol così ottenuto è una sospensione colloidale di particelle nanodimensionate trasparenti e stabili aventi un contenuto di ossido metallico variabile tra il 3 e il 20%. Le particelle di ossido sono originariamente più piccole di 50 nm, da cui il termine "nanosol".

b) Trasformazione del sol e formazione di un gel. Durante questa fase, per effetto delle reazioni di policondensazione e di poliesterificazione, si ha la formazione di molecole polimeriche le cui unità monomeriche sono unite mediante ponti a ossigeno. Il risultato del progredire di queste reazioni è un incremento drastico della viscosità della soluzione con formazione finale del gel, cioè un *network* inorganico in cui gli atomi del metallo sono uniti mediante un ponte ad ossigeno (Fig. 2a, 2b, 2c).

c) Invecchiamento del gel. Le reazioni che portano alla formazione del gel in genere non si arrestano in corrispondenza del punto di gel, poiché è presente ancora nella matrice una quantità apprezzabile di molecole libere di diffondere e di reagire. Pertanto, durante questo periodo continuano ad avvenire reazioni di policondensazione in seno alla massa solida che portano ad una riorganizzazione strutturale del gel e ad un'espulsione, attraverso i pori del gel, dei solventi usati durante la fase di sintesi. Di conse-

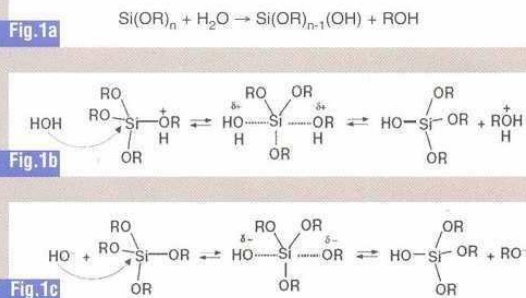


Fig. 1a: Reazione di idrolisi di TEOS

Fig. 1b: Reazione di idrolisi di TEOS in ambiente acido

Fig. 1c: Reazione di idrolisi di TEOS in ambiente basico

guenza, le proprietà finali del materiale così preparato dipendono fortemente dal tempo di invecchiamento.

- d) **Essiccamento.** Costituisce la fase di trattamento per ottenere il materiale desiderato, detto xerogel. Durante questa fase i solventi, che costituiscono la maggior parte della massa del gel, vengono rimossi. La struttura diminuisce di volume e le parti solide tendono ad impacchettarsi in modo più intimo. Raggiunto il minimo impacchettamento, la parte solida mantiene la stessa struttura (in termini di porosità, dimensioni, ecc), mentre il solvente continua ad evaporare fino ad esaurimento. Questa fase di essiccazione è delicata, perché, se non si riesce a controllare in maniera ottimale, si possono creare fratture nella struttura solida.

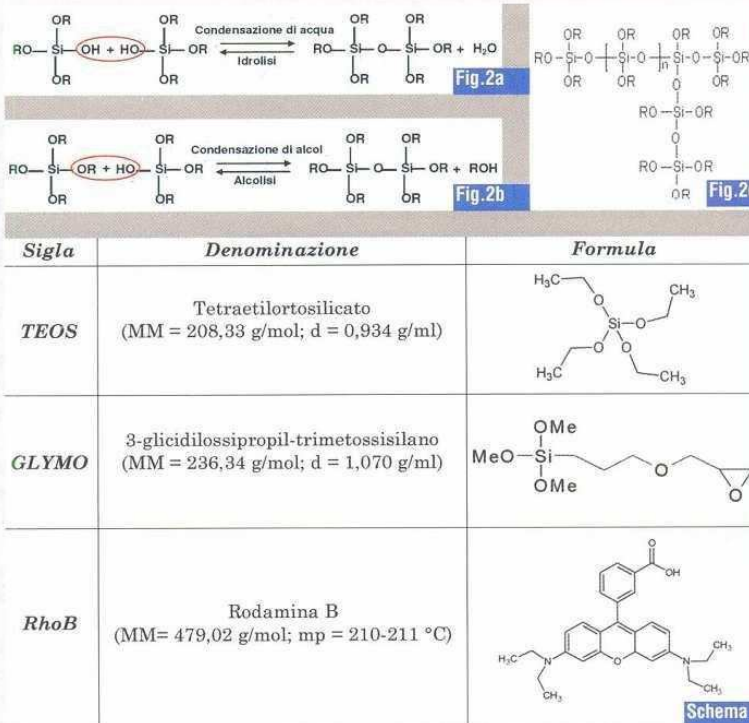
In campo tessile il processo *sol-gel* con film di ossidi inorganici rappresenta oggi un interessante metodo nanotecnologico per la modificazione superficiale. Infatti, permette di ottenere strati sottili di polimeri inorganici o misti inorganici-organici per *cross-linking* sulla superficie della fibra. Andando a variare la natura dei precursori che creano il polimero in seguito a idrolisi e policondensazione, dunque modificando chimicamente il sol, è possibile ottenere diverse composizioni del film di rivestimento e quindi indurre nuove funzionalità del tessuto trattato. L'ossido di rivestimento può agire da mezzo per accogliere additivi funzionali quali composti organici e biologici, particelle inorganiche, polimeri, poiché risulta facile controllare la porosità dello strato e quindi il grado di immobilizzazione di tali sostanze. Grazie alle suddette modificazioni dei nanosol, con il processo *sol-gel* è possibile migliorare o impartire nuove caratteristiche funzionali e/o estetiche ai tessuti: dall'oleofobicità all'idrorepellenza, dal rilascio controllato di sostanze alle proprietà antimicrobiche e antibatteriche, dalla fotocatalisi all'*UV-protection* [10]. In questo articolo viene descritta la preparazione di materiali porosi a base di silice, loro caratterizzazione ed applicazione su substrati tessili. I materiali di silice porosa sono

Fig. 2a: Reazione di Condensazione con eliminazione di acqua

Fig. 2b: Reazione di condensazione con eliminazione di alcol.

Fig. 2c: Formazione del network inorganico

Schema 1: Reattivi utilizzati



stati sintetizzati mediante metodo *sol-gel* usando, quale precursore della silice, il tetraetilortosilicato (TEOS) in condizioni di idrolisi acida. Le formule di struttura dei reattivi utilizzati sono riportate nello Schema 1.

La prima fase della sperimentazione ha previsto l'incorporazione del colorante xanténico Rodamina B (Rhob) nel materiale siliceo, e lo studio di alcune sue proprietà mediante prove di rilascio e misure di porosità.

Successivamente se ne è effettuata l'applicazione su tessuti di poliestere e cotone al fine di impartire loro la colorazione, prevedendo anche l'impiego di 3-glicidilossipropil-trimetossilano (GLYMO) come promotore di adesione.

I materiali tessili funzionalizzati sono stati sottoposti ai più significativi test di valutazione di solidità del colore: al lavaggio in acqua, al sudore, allo sfregamento.

L'applicazione mediante foulardaggio ha portato ad una colorazione omogenea nel caso del cotone: ciò grazie alla sua buona capacità di assorbire il sol. I risultati dei test tecnologici hanno mostrato una buona solidità del colore nel caso del GLYMO.

2. Materiali e Metodi

2.1 Preparazione delle sospensioni colloidali (sol) e dei relativi xerogel

Per questo studio sono stati preparati tre diversi tipi di sol indicati con Sol-A, Sol-C e Sol-E, la cui composizione molare è riportata in Tab. 1.

Tab. 1 Rapporti molari dei costituenti per la preparazione delle sospensioni colloidali

	TEOS	EtOH	H ₂ O _{tot}
Sol-A	1	5	5
Sol-C	1	15	25
Sol-E	1	25	125

Tab. 2 Combinazioni dei sol addizionati con RodaminaB

	Sol-A	Sol-C	Sol-E
RhoB1	1*10 ⁻² M	1*10 ⁻² M	1*10 ⁻² M
RhoB2	1*10 ⁻³ M	1*10 ⁻³ M	1*10 ⁻³ M
RhoB3	1*10 ⁻⁴ M	1*10 ⁻⁴ M	1*10 ⁻⁴ M

L'acqua usata per preparare le sospensioni colloidali prima di essere addizionata agli altri componenti è stata acidificata a pH 2 con HCl.

La soluzione ottenuta miscelando H₂O, TEOS e EtOH è stata mantenuta sotto agitazione per 24 ore al fine di fare avvenire una idrolisi completa e ottenere una sospensione colloidale omogenea.

La molecola sonda RhoB è stata aggiunta in soluzioni etanoliche aventi le concentrazioni indicate in Tab. 2 e in volume pari al 10 per cento di quello del sol impiegato.

La transizione da sol a gel delle soluzioni colloidali è stata condotta a temperatura ambiente mediante neutralizzazione con soluzioni di NaOH 1 M ed 0,1 M e ciascuna soluzione colloidale è stata considerata gelificata quando, anche inclinando la beuta di 30 gradi, il materiale contenuto rimaneva ad essa solidale.

L'invecchiamento dei gel è stato eseguito in stufa a 45°C per 24 ore.

L'ultima fase di preparazione di questi materiali ha previsto l'essiccazione a 45 °C in stufa, sino a quando il materiale, ormai allo stato solido sotto forma di monolite (xerogel), mostrava peso costante.

I materiali ottenuti sono stati frantumati e separati, median-

te l'uso di setacci con taglio 750-500 µm, 500-250 µm, 250-100 µm, in tre frazioni con particelle di diverso diametro (Fig. 3).

2.1.1 Caratterizzazione degli xerogel

2.1.1.1 Caratterizzazione strutturale

L'indagine strutturale degli xerogel ha previsto l'uso di due tecniche analitiche: l'analisi termica e misure di adsorbimento fisico di azoto.

Le analisi termogravimetrica (TGA) e in calorimetria differenziale a scansione (DSC) dei campioni sono state effettuate con una rampa di temperatura tra temperatura ambiente e 1000 °C di 10 °C al minuto, con lo strumento Simultaneous TG-DTA/DSC Apparatus STA 409 PC Luxx® (NETZSCH).

Le isoterme di adsorbimento fisico di azoto, l'area superficiale specifica (SSA) secondo la teoria Brunauer Emmett Teller (BET) ed il volume totale dei pori sono stati misurati a -196 °C, temperatura dell'azoto liquido, con lo strumento Autosorb-1MP (Quantachrome Instruments).

2.1.1.2 Caratterizzazione funzionale

Per testare la capacità degli xerogel a rilasciare la molecola sonda RhoB è stata messa a punto una procedura sperimentale per seguire la cinetica di rilascio del colorante nel solvente di estrazione (etanolo).

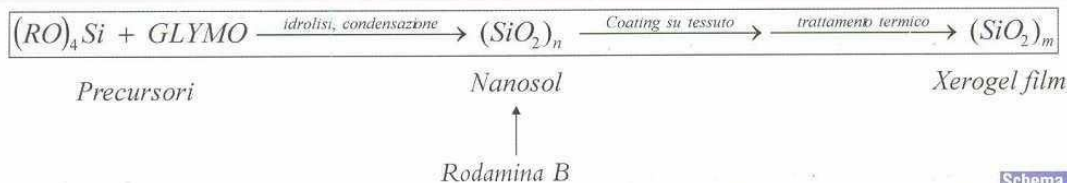
Il test è stato condotto su tutti i campioni appartenenti alle tre frazioni granulometriche ottenute. Pesato il campione da caratterizzare (50 mg), si è addizionata una quantità nota di etanolo (10 ml). Quindi la provetta è stata sottoposta a successivi trattamenti in bagno ad ultrasuoni per tempi noti. A ciascun trattamento è seguita centrifugazione (1 minuto, 2000 rpm) ed analisi spettrofotometrica della soluzione alla lunghezza d'onda di massimo assorbimento ($\lambda_{max} = 544 \text{ nm}$).

2.2 Preparazione della sospensione colloidale con modificante (g) per applicazione su tessuto (Sol-A_G)

Per l'applicazione su tessuto è stata utilizzata, oltre alla Sol-A tal quale, anche una sospensione colloidale, denominata Sol-A_G, avente la stessa composizione molare, ma modificata chimicamente mediante l'aggiunta di GLYMO, nella misura del 10% in moli rispetto alla quantità di TEOS presente (Tab. 3). La miscela ottenuta è stata posta sotto agitazione magnetica per 24 ore a temperatura ambiente.

Fig. 3: Esempi di xerogel appartenenti alla classe Sol-A ([H₂O]/[TEOS]= 5) con crescenti quantità di colorante RhoB incorporata, ottenuti mediante neutralizzazione con NaOH 0,1 M. Tramite macinazione e setacciatura sono state raccolte tre distinte frazioni granulometriche.





Schema 2

Tab. 3 Rapporti molari dei costituenti per la preparazione della Sol-AG

R mol	TEOS	GLYMO	EtOH	H ₂ O _{HCl}
Sol-A _G	1	0,1	5	5

2.2.1 Applicazione dei sol su tessuti di cotone e poliestere

Come indicato nello schema 2, a Sol-A e Sol-A_G è stato aggiunto il colorante Rodamina-B, in quantità tale da rispettare il rapporto molare RhoB/TEOS = 1/1000 e una soluzione di NaOH 0,1M in rapporto equimolare rispetto all'HCl utilizzato per la preparazione dei sol. L'applicazione sui substrati tessili dei sol neutralizzati è stata effettuata mediante *dip-coating* e foulardaggio (pressione di esercizio dei rulli pari a 2,75 kg/m²), seguito da asciugatura all'aria per 30 minuti e trattamento termico a 105°C per 24 ore.

2.2.2 Test di solidità del colore

Su tutti i campioni di tessuti di cotone e di poliestere così trattati sono state effettuate le seguenti prove per la determinazione della solidità del colore:

- determinazione della solidità del colore al lavaggio (EN ISO 105 - C06);
- determinazione della solidità del colore al sudore acido e alcalino (EN ISO 105 - E04);
- determinazione della solidità del colore allo sfregamento (EN ISO 105 - X12).

3. Risultati e discussione

La prima fase dello studio ha riguardato l'effetto delle variabili di processo sulle caratteristiche strutturali e funzionali degli xerogel prodotti. In particolare sono state considerate le variazioni del rapporto molare H₂O/TEOS nei sol di partenza, delle condizioni di neutralizzazione e delle quantità di molecola sonda RhoB.

L'analisi termogravimetrica degli xerogel preparati non ha rilevato significative differenze di comportamento, anche nei campioni contenenti RhoB. Si riportano in Fig. 4, a

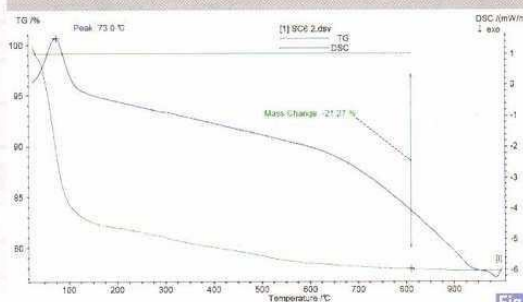


Fig. 4

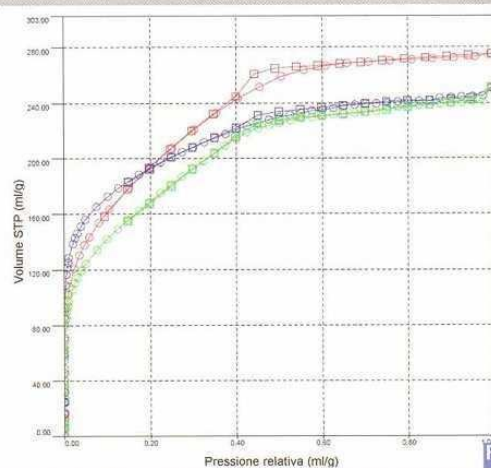


Fig. 5

titolo di esempio, le curve TGA e DSC del campione Sol-C/RhoB2 neutralizzato con NaOH 0,1M.

Il principale risultato comune alla TGA di tutti i campioni riguarda una perdita in peso compresa nel range del 23 ± 2%. Il tracciato della DSC mostra un picco attorno ai 70°C, imputabile all'allontanamento di acqua e/o solvente ancora presenti nei pori dei materiali anche dopo la lunga fase di essiccazione, mentre si osserva un cambio di pendenza a circa 550°C, che è giustificato da un modificazione della matrice silicea per deidrossilazione dei gruppi OH terminali, con eliminazione di H₂O.

La caratterizzazione strutturale degli xerogel ha quindi previsto la determinazione delle isoterme di adsorbimento fisico di azoto, dell'area superficiale specifica (SSA-BET), del volume totale.

Schema 2: Applicazione dei sol sui tessuti.

Fig. 4: Analisi TGA/DSC relativa al campione di xerogel: Sol-C/RhoB2 - NaOH 0,1M.

Fig. 5: Isotherme di adsorbimento fisico di N₂ di tre xerogel neutralizzati con NaOH 0,1 M. In rosso: campione ottenuto da Sol-C; in blu: campione ottenuto da Sol-A; in verde: campione ottenuto da Sol-E.

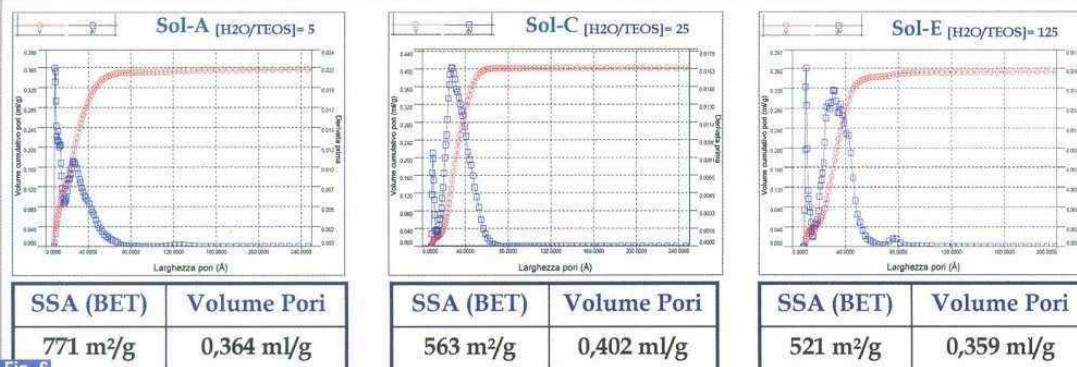


Fig. 6

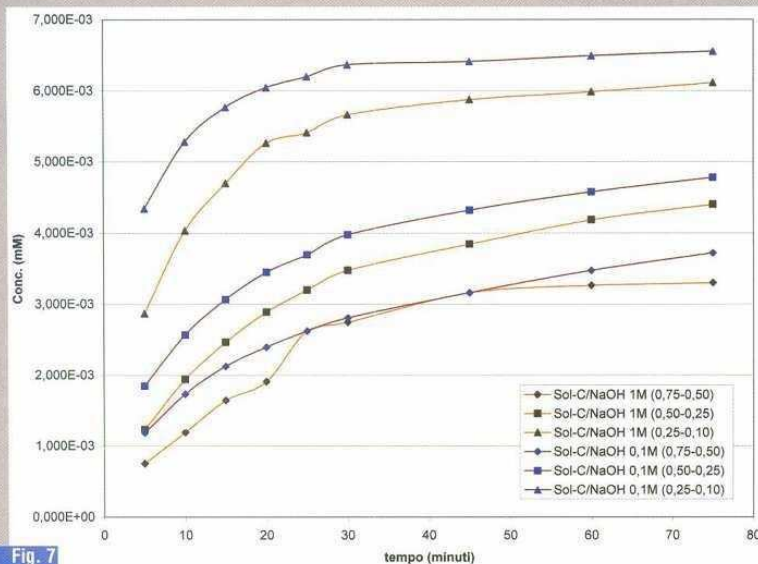


Fig. 7

In funzione del diametro dei pori i materiali si classificano come: microporosi: $\varnothing < 2$ nm; mesoporosi: $2 < \varnothing < 50$ nm; macroporosi: $\varnothing > 50$ nm.

In Fig. 5 sono riportate le isoterme di tre campioni di xerogel ottenuti a partire da sol aventi rapporti $H_2O/TEOS$ rispettivamente pari a 5:1, 25:1 e 125:1, a parità di condizioni di neutralizzazione (NaOH 0,1 M). Secondo la classificazione IUPAC, le isoterme mostrate appartengono tutte al IV Tipo, caratteristico dei materiali mesoporosi.

Fig. 6: Distribuzioni dei pori, valori di aree di superficie specifica (B.E.T.) e valori di volumi totali dei pori di tre xerogel neutralizzati con NaOH 0,1 M
Fig. 7: Andamenti di concentrazione di RhoB rilasciata in EtOH dalle matrici aventi lo stesso rapporto $H_2O/TEOS$ (Sol-C) e stessa quantità iniziale di colorante incorporato (RhoB2), ottenute con le due diverse condizioni di neutralizzazione (NaOH 1 M oppure 0,1 M).

In Fig. 6 sono riportati i grafici relativi alle distribuzioni dei pori, i valori di SSA-BET e di volume totale dei pori relativi alla stessa terna di campioni. Per ciascun campione è possibile individuare la presenza di una distribuzione bimodale micro/meso-porosa: in particolare si hanno micropori strettamente distribuiti e piccoli mesopori con distribuzione più ampia.

Dal punto di vista funzionale, per testare la capacità degli xerogel a rilasciare la molecola funzionalizzante RhoB è stata messa a punto una procedura sperimentale per seguire la cinetica di rilascio del colorante nel solvente di estrazione (etanolo) descritta al punto 2.1.1.2.

Il test è stato condotto su tutti i campioni prodotti, ciascuno suddiviso nelle tre frazioni granulometriche e i principali risultati sono stati i seguenti:

- tutte le matrici aventi rapporto $H_2O/TEOS = 5:1$, ovvero preparate con Sol-A, indipendentemente dalla quantità iniziale di colorante incorporato, dalle condizioni di neutralizzazione (NaOH 1 M oppure 0,1 M) e dalla frazione granulometrica di appartenenza non rilasciano la molecola sonda RhoB in etanolo nelle condizioni sperimentali attuate;
- in Fig. 7 sono riportate le sei cinetiche di rilascio di RhoB, relative alle matrici aventi lo stesso rapporto $[H_2O]/[TEOS] = 25:1$ (Sol-C) e la stessa quantità iniziale di colorante incorporato (RhoB2) ottenute con le due diverse condizioni di neutralizzazione (NaOH 1 M oppure 0,1 M), e suddivise nelle tre distinte frazioni granulometriche;
- in Fig. 8 sono riportate le sei cinetiche di rilascio di RhoB relative alle matrici aventi lo stesso rapporto $[H_2O]/[TEOS]$

= 125:1 (Sol-E) e la stessa quantità iniziale di colorante incorporato (RhoB2), ottenute con le due diverse condizioni di neutralizzazione (NaOH 1 M oppure 0,1 M), e suddivise nelle tre distinte frazioni granulometriche. Dagli andamenti delle cinetiche di rilascio riportate in Fig. 7 e 8 si può dunque osservare come, a parità di condizioni di preparazione, la quantità di RhoB rilasciata sia inversamente proporzionale alla granulometria del materiale. Questo comportamento, riscontrato in tutti i set dei campioni testati, è da considerare prova della capacità dei materiali silicei di incapsulare in maniera omogenea la sostanza organica ospite. In Fig. 9 si esplicita inoltre il confronto tra gli andamenti di rilascio da parte di xerogel con uguale granulometria 500-250 μm e

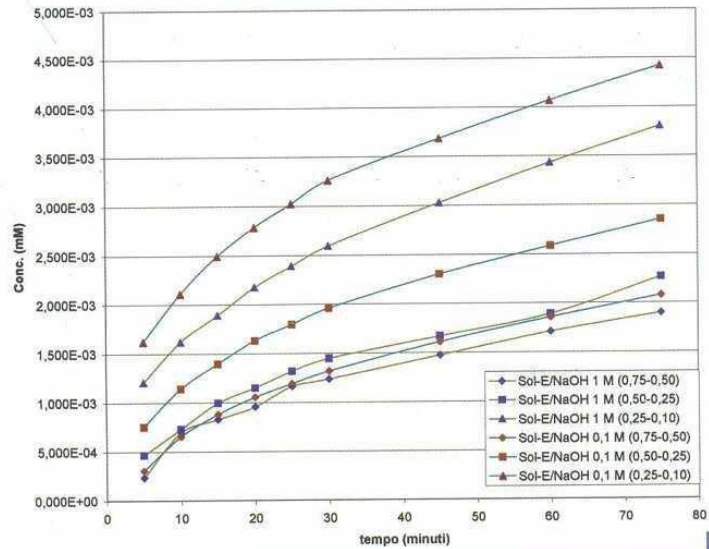


Fig. 8

Fig. 8: Andamenti di concentrazione di RhoB rilasciata in EtOH dalle matrici aventi lo stesso rapporto $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{TEOS}]$ (Sol-E) e stessa quantità iniziale di colorante incorporato (RhoB2), ottenute con le due diverse condizioni di neutralizzazione (NaOH 1 M oppure 0,1 M).
Fig. 9: Confronto degli andamenti di concentrazione di RhoB rilasciata in EtOH dalle matrici preparate con diversi rapporti $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{TEOS}]$ (Sol-A, Sol-C, Sol-E) e con le due diverse condizioni di neutralizzazione (NaOH 1 M oppure 0,1 M), a parità di quantità iniziale di colorante incorporato (RhoB2).

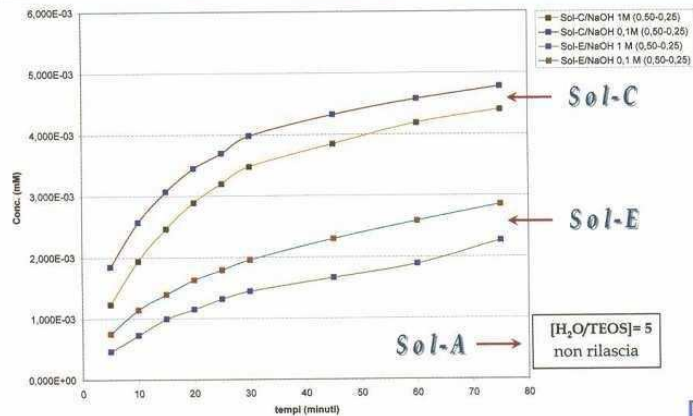


Fig. 9

Tab. 3 Rapporti molari dei costituenti per la preparazione della Sol-A_G

Campione	Solidità del Colore (EN ISO 105) <small>Indice 1: minima solidità - Indice 5: massima solidità.</small>		Lavaggio domestico e commerciale (C06)														Sudore (E04)						Sfregamento (X12)	
	Degradazione		Scarico su testimoniaio						Scarico su testimoniaio						acido			alcalino			a secco	ad umido		
			acetato	cotone	poliammide	poliesteri	acrilico	lana	Degradazione	acetato	cotone	poliammide	poliesteri	acrilico	lana	Degradazione	acetato	cotone	poliammide	poliesteri			acrilico	lana
	Degradazione		acetato	cotone	poliammide	poliesteri	acrilico	lana	Degradazione	acetato	cotone	poliammide	poliesteri	acrilico	lana	Degradazione	acetato	cotone	poliammide	poliesteri	acrilico	lana		
Cotone + (TEOS + GLYMO)	4/5	5	5	5	5	5	5	4/5	5	5	5	5	5	5	4/5	5	5	5	5	5	5	4/5	3/4	
PES + (TEOS + GLYMO)	4/5	5	5	5	5	5	5	4/5	5	5	5	5	5	5	4/5	5	5	5	5	5	5	4	3/4	

medesima quantità iniziale di colorante incorporato (RhodB2), ma preparati con diversi rapporti $H_2O/TEOS$ (Sol-A, Sol-C, Sol-E) e con le due diverse condizioni di neutralizzazione (NaOH 1 M oppure 0,1 M).

Come già anticipato, i campioni preparati con Sol-A non prevedono il rilascio della Rodamina-B incorporata. L'andamento dei risultati relativi a Sol-C e Sol-E dimostra che l'effetto della modalità di neutralizzazione, a parità di tutte le altre condizioni di preparazione, è significativo: l'utilizzo di NaOH 0,1 M induce un incremento di rilascio del 20% circa rispetto a quanto verificato per NaOH 1 M.

Il Sol-A, funzionalizzato con Rodamina B è stata selezionato per l'applicazione su tessuti di cotone e poliestere, in considerazione della capacità degli xerogel da esso ottenuti di trattenere questo specifico colorante.

L'applicazione è avvenuta per impregnazione e spremitura con foulard e i tessuti, così ottenuti hanno mostrato un'insufficiente solidità del colore al lavaggio e allo sfregamento. Ciò ha indotto ad introdurre variazioni nella composizione dello stesso sol. È stato individuato il GLYMO (Schema 2) quale co-monomero del TEOS in grado di incrementare l'adesione del film al substrato. Questo alchilsilano, infatti, è in grado di interagire con due modalità: con il TEOS, durante la fase di idrolisi dei gruppi -OR e successiva condensazione, portando ad un network maggiormente reticolato, e tramite il gruppo epossido, particolarmente reattivo con i gruppi funzionali del substrato.

Il sol così prodotto, denominato Sol-A_C, è stato anch'esso applicato ai tessuti nelle stesse condizioni descritte. I nuovi campioni di cotone e PES funzionalizzati sono stati sottoposti ai test di solidità del colore e hanno mostrato i risultati riassunti in Tab. 4.

Dai valori riportati si osserva come la presenza di GLYMO nella soluzione di finissaggio conferisca ai materiali buone solidità del colore al lavaggio e al sudore. Anche la solidità allo sfregamento è ora più che accettabile, con valori maggiori per il cotone, fibra più reattiva nei confronti di GLYMO.

4. Conclusioni

La porosità dei materiali a base di silice preparati con metodo sol-gel risulta essere funzione dei rapporti molari $H_2O/TEOS$. Questi ultimi e le condizioni di neutralizzazione influenzano i risultati delle prove di rilascio del colo-

rante xantenico Rodamina B: nelle condizioni di Sol-A non si osserva rilascio in etanolo. L'applicazione su materiali tessili, al fine di impartire colorazione, ha dato risultati accettabili solamente con l'uso di GLYMO.

Tra le prove di solidità del colore, i risultati peggiori si sono ottenuti per effetto dello sfregamento. Tale criticità è probabilmente migliorabile tramite un'adeguata formulazione del bagno di impregnazione che consenta una maggiore penetrazione del sol tra le fibre.

Bibliografia

1. Y. Wei, J. G. Xu, Q. W. Feng, H. Dong, M. D. Lin: Encapsulation of enzymes in mesoporous host materials via the nonsurfactant-templated sol-gel process; *Mater. Lett.*, 44(1):6-11, 2000.
2. O. S. Wolfbeis, I. Oehme, N. Papkovskaya, I. Klimant: Sol-gel based glucose biosensors employing optical oxygen transducers, and a method for compensating for variable oxygen background; *Biosen. and. Bioelec.*, 15(1-2):69-76, 2000.
3. A. Kumar, R. Malhotra, B. D. Malhotra, S. K. Grover: Co-immobilization of cholesterol oxidase and horseradish peroxidase in a sol-gel film; *Anal. Chim. Acta*, 414(1-2):43-50, 2000.
4. Q. Chen, G. L. Kenansis, A. Heller: Stability of oxidases immobilized in silica gels; *J. Am. Chem. Soc.*, 120(19):4582-4585, 1998.
5. M. T. Reetz: Entrapment of biocatalysts in hydrophobic sol-gel materials for use in organic chemistry; *Adv. Mater.*, 9(12):943, 1997.
6. J. Lin, C. W. Brown: Sol-gel glass as a matrix for chemical and biochemical sensing; *Trends Anal. Chem.*, 16(4):201-211, 1997.
7. S. R. Veith, S. E. Pratsinis: Aroma Retention in Sol-Gel-Made Silica Particles; *J. Agric. Food Chem.*, 52, 5964-5971, 2004.
8. S. R. Veith, E. Hughes, S. E. Pratsinis: Restricted diffusion and release of aroma molecules from sol-gel-made porous silica particles; *Journal of Controlled Release*, 99, 315-327, 2004.
9. S. R. Veith, M. Perrem, S. E. Pratsinis: Encapsulation and retention of decanoic acid in sol-gel-made silicas; *J. Coll. Int. Sci.*, 283, 495-502, 2005.
10. B. Malting, H. Haunfe, H. Botthcher: Functionalization of textiles by inorganic sol-gel coatings; *J. Mater. Chem.*, 15, 4385-4398, 2005.

Materiali nanostrutturati a base di silice modificata:

preparazione con metodo sol-gel e prove preliminari di applicazione su tessuto di poliestere e tintura con coloranti reattivi

G.M. COLONNA, F. RUSCONI, V. MARANGONI, G. CERNUTO, L. GAMBA – STAZIONE SPERIMENTALE PER LA SETA, COMO

1. Introduzione [1]

L'ampia e variegata gamma di modificazioni superficiali di fibre tessili tramite prodotti preparati con metodo sol-gel fa parte dei moderni effetti di finissaggio tessile connessi alle nanotecnologie. Rispetto all'incorporazione di additivi funzionalizzanti nel polimero fuso o nella soluzione polimerica prima della filatura – propria delle fibre sintetiche e limitata dal massimo quantitativo che salvaguardi la processabilità del filo – e rispetto al *grafting* chimico di specifiche sostanze – in grado di modificare le superfici delle sole fibre reattive – le funzionalizzazioni tramite *coating* di fibre e tessuti sono processi che presentano numerosi vantaggi quali:

- prevedere un'elevata flessibilità in termini di tecnologie impiegate,
 - essere sostanzialmente indipendenti dalla natura chimica del substrato tessile,
 - richiedere ridotte quantità di additivo,
 - consentire facilmente la combinazione di diverse funzionalità.
- Il processo sol-gel, che prevede l'utilizzo di sol inorganiche a base di silice modificata o di altri ossidi metallici (Ti, Zr, Al...) nanoparticolati, permette di ottenere strati sottili di polimeri inorganici o misti inorganico-organici per *cross-linking* sulla superficie della fibra.

1.1 Preparazione di SiO₂ tramite metodo sol-gel [2, 3]

Mediante tecnologia sol-gel è possibile produrre un'ampia varietà di *network* inorganici o organico-inorganici usando come monomeri precursori alcossidi di silicio o di altri

metalli. Attraverso tale tecnica è possibile preparare, in condizioni di pressione e temperatura relativamente blande, materiali a base di ossidi inorganici con le desiderate caratteristiche di durezza, resistenza chimica, resistenza termica e porosità.

Gli alcossidi di silicio, per esempio il tetra-etossi-ortosilicato TEOS di formula Si(OC₂H₅)₄, da noi utilizzato, si idrolizzano sia in ambiente acido sia in ambiente basico, mentre la cinetica di idrolisi in ambiente neutro è molto lenta. L'idrolisi avviene per attacco nucleofilo dell'acqua all'atomo di silicio. Nel primo stadio di idrolisi in soluzione acida (Fig. 1) un atomo di ossigeno del gruppo alcossido viene protonato, rendendo il silicio più elettrofilo e quindi più suscettibile di attacco nucleofilo da parte dell'acqua. Il meccanismo di reazione più probabile prevede la formazione di un intermedio a cinque termini ed è di tipo S_N2:

In base al meccanismo appena proposto, la velocità di idrolisi è aumentata da sostituenti con scarso ingombro sterico e da sostituenti con effetto elettrondonatore: questi ultimi stabilizzano infatti le cariche positive.

Considerando la completa idrolisi si ottiene acido silicico (Fig. 2). I gruppi silanolo formati nel processo di idrolisi tendono a dare reazioni di polimerizzazione con formazione di legami Si-O-Si. La reazione di condensazione (Fig. 3) può avvenire principalmente secondo due meccanismi: attacco di un gruppo silanolo su un atomo di silicio e suc-

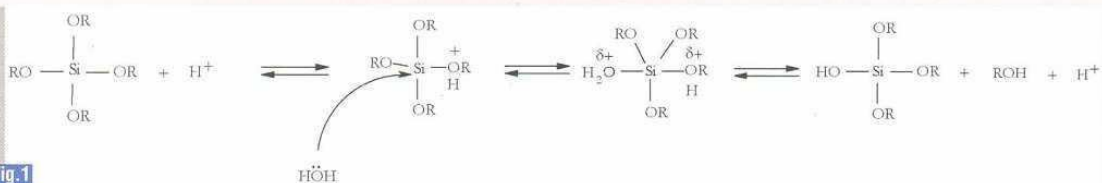


Fig. 1

Fig 1: Idrolisi in catalisi acida

cessiva espulsione di una molecola di acqua ed attacco con eliminazione di una molecola di alcol nel caso di un monomero parzialmente idrolizzato. Grazie alle successive policondensazioni, si forma il *network* di silice rappresentato in Fig. 4. Tramite la modificazione chimica delle sol è inoltre possibile utilizzare, in miscela con il TEOS, anche differenti alchiltriacossilani $R'-Si(OR)_3$; per idrolisi e condensazioni di entrambe le tipologie di precursori si ottengono materiali a base di silice modificata organicamente tali da avere funzionalità specifiche proprie dello stesso gruppo R' legato covalentemente al *network* inorganico (Fig. 5).

Al variare del sostituito R che è legato chimicamente al *coating*, il substrato trattato acquista differenti funzionalizzazioni. La modificazione fisica del *coating* è il metodo più universale, che prevede la semplice aggiunta alla nanosol degli additivi desiderati.

Essi risultano immobilizzati nel *network* di ossido e vengono rilasciati in maniera controllata, conferendo al materiale prodotto specifiche proprietà a seconda del fatto che si tratti di metallo in stato colloidale, pigmenti, coloranti, polimeri organici, biomolecole. Nello schema di Fig. 6 sono riassunte le principali funzionalità dei tessuti ottenute tramite nanosol modificate chimicamente o fisicamente [4].

Inoltre, nel caso di fibre scarsamente reattive, il *coating* con materiali nanostrutturati con adatti gruppi funzionali può essere considerato un trattamento di finissaggio sol-gel per una modificazione superficiale che consenta di ottenere un effetto di colo-

razione superficiale con sostanze coloranti di una allargata gamma di classi tintoriali.

Nel presente lavoro è stato considerato il caso della fibra di poliestere sulla quale è stato applicato un film polimerico ibrido inorganico-organico recante gruppi amminici $-NH_2$ in grado di reagire, nelle opportune condizioni di processo tintoriale, con coloranti appartenenti alla classe dei reattivi.

2. Parte sperimentale

2.1 Preparazione di sol di silice modificata.

La sol di SiO_2 (Sol 1) è stata preparata secondo metodi sol-gel utilizzando come precursore $Si(OEt)_4$ (tetraetilortosilicato o TEOS) sciolto in EtOH.

Si gocciolano lentamente e sotto agitazione 15 ml di TEOS in 67 ml di etanolo.

Alla soluzione così ottenuta vengono aggiunti lentamente 3,0 ml di HCl 0,01 M.

La miscela è quindi mantenuta sotto agitazione per 24 ore a temperatura ambiente .



Fig. 2

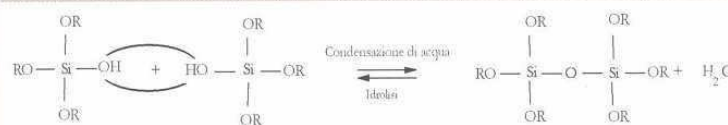


Fig. 3

Fig. 2: Idrolisi acida completa

Fig. 3: Condensazione.

Fig. 4: *Network* di silice

Fig. 5: *Network* di silice modificata

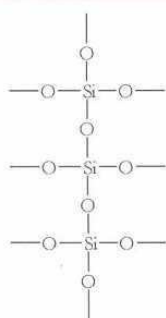
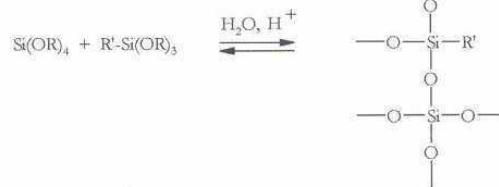


Fig. 4



R' = alchile o fluoroalchile o epossialchile o sostituito cromoforo o componente biologico

Fig. 5

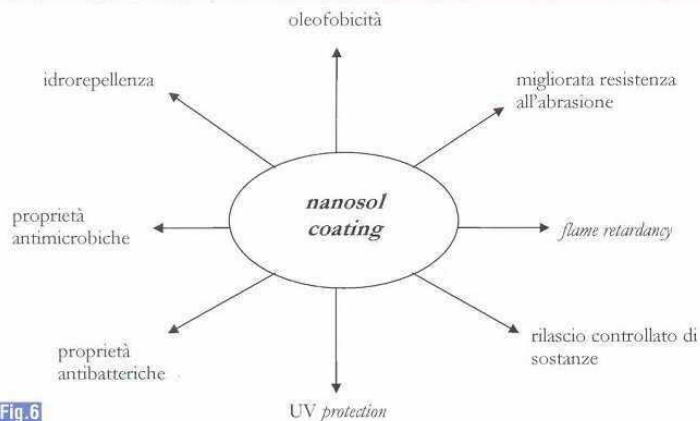


Fig. 6

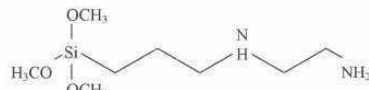


Fig. 7

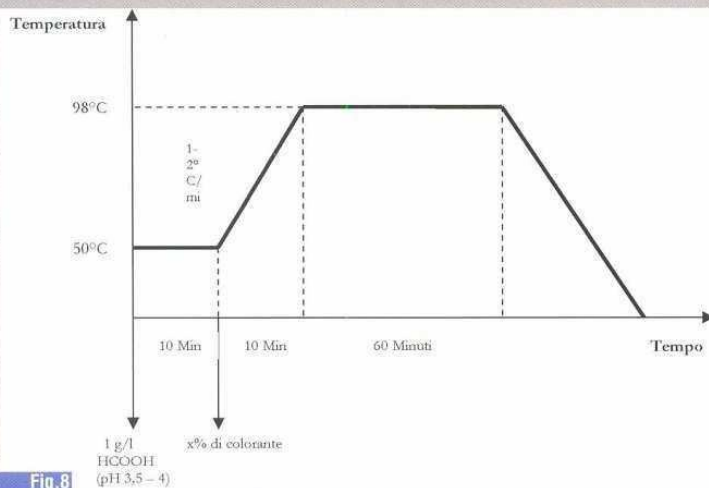


Fig. 8

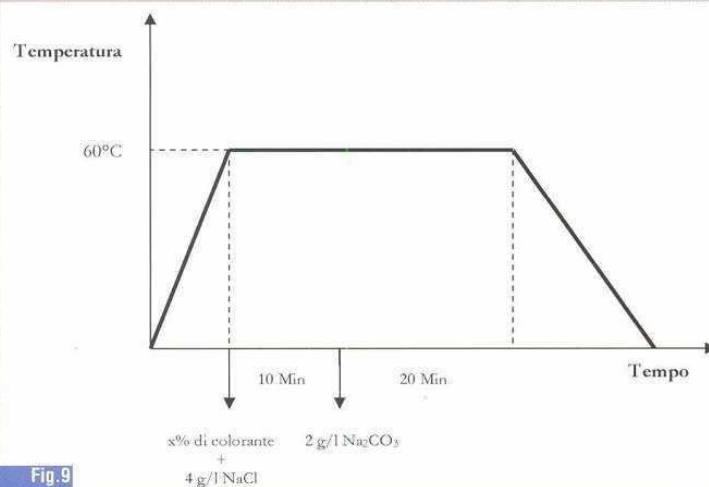


Fig. 9

Successivamente la Sol 1 è diluita 1:10 e a 100 ml della sol così ottenuta sono stati aggiunti 3,4 ml di N-3-trimetossipropilildiammina [5] (identificata con il codice U15 e la cui struttura è riportata in Fig. 7), ottenendo così la Sol 2 MC (Modificata Chimicamente).

2.2 Applicazione del coating.

E' stato utilizzato un tessuto 100% poliestere (massa areica 156 g/m² e armatura tela).

L'applicazione è stata effettuata per esaurimento utilizzando la Sol 2 MC nelle seguenti condizioni:

4 g di tessuto di poliestere sono stati immersi in 100 ml di Sol 2 MC preventivamente addizionati con 5 ml di imbibente alcolico e posti in apparecchio Linitest (Atlas) a 40°C per 30 minuti. Il substrato è stato passato a foulard con una pressione tra i cilindri di 2,75 kg/cm². L'asciugatura è avvenuta in stufa a 100°C per 10 minuti. Per rendere uniforme la deposizione del coating, il trattamento termico è stato eseguito con il tessuto fissato in tensione su una griglia d'acciaio inossidabile

2.3 Tintura con coloranti reattivi per lana del tessuto modificato.

La tintura con coloranti reattivi per lana è stata possibile grazie al gruppo amminico presente sulla superficie del substrato trattato con silice modificata [6]. I coloranti utilizzati sono stati gli Intrafast CFE e sono stati applicati seguendo le indicazioni della casa produttrice.

In Fig. 8 sono rappresentati il diagramma di tintura e le aggiunte degli ausiliari utilizzati. Il processo è stato effettuato in Linitest (Atlas) con rap-

Fig. 6: Funzionalità ottenibili mediante nanosol coating

Fig. 7: N-[3-(trimetossisilil)propil]-etilendiammina (U15)

Fig. 8: Diagramma di tintura con coloranti Intrafast CFE

Fig. 9: Diagramma di tintura con coloranti Levafix CA

Fig. 10: Confronto fra le tinte con coloranti Intrafast CFE e Levafix CA

porto bagno 1:15 e 2% di colorante sul peso fibra. Si è quindi proceduto alla neutralizzazione con ammoniaca (pH 8,5) ad 80°C per 15 minuti, alla saponatura con soluzione 1 g/l di sapone liquido industriale a 80°C per 15 minuti e al lavaggio finale.

2.4 Tintura con coloranti reattivi per cotone del tessuto modificato.

Il tessuto è stato tinto anche con coloranti reattivi per cotone allo scopo di evidenziare la presenza di silanoli liberi con reattività simile agli ossidrili del cotone. Per ciò sono stati utilizzati coloranti Levafix CA seguendo le indicazioni della casa produttrice. In Fig. 9 sono rappresentati il diagramma di tintura e le aggiunte degli ausiliari utilizzati. Il processo è stato effettuato in Linitest (Atlas) con rapporto bagno 1:15 e 2% di colorante sul peso fibra. Si è quindi proceduto alla saponatura (1 g/l di sapone liquido industriale) a 80°C per 15 minuti e al lavaggio finale.

2.5 Prove di solidità.

I campioni di poliestere tinti sono state sottoposti a prove di solidità del colore a vari agenti chimici e fisici secondo le corrispondenti norme UNI EN ISO:

- solidità del colore al sudore acido ed alcalino (UNI EN ISO 105-E04);
- solidità del colore al lavaggio domestico e commerciale (UNI EN ISO 105-C06);
- solidità alla luce artificiale con lampada ad arco allo xeno (UNI EN ISO 105-B02);
- solidità allo sfregamento (UNI EN ISO 105-X12);
- solidità agli alcali (UNI 5140) ed agli acidi (UNI 5139);
- solidità ai solventi organici (UNI EN ISO 105-X05);
- solidità del colore alla stiratura a caldo (UNI EN ISO 105-X11).

3. Risultati e discussione

3.1 Preparazione di SiO₂ modificata chimicamente.

Lo studio della preparazione della Sol 2 MC ha previsto la valutazione dell'effetto del rapporto TEOS/U15

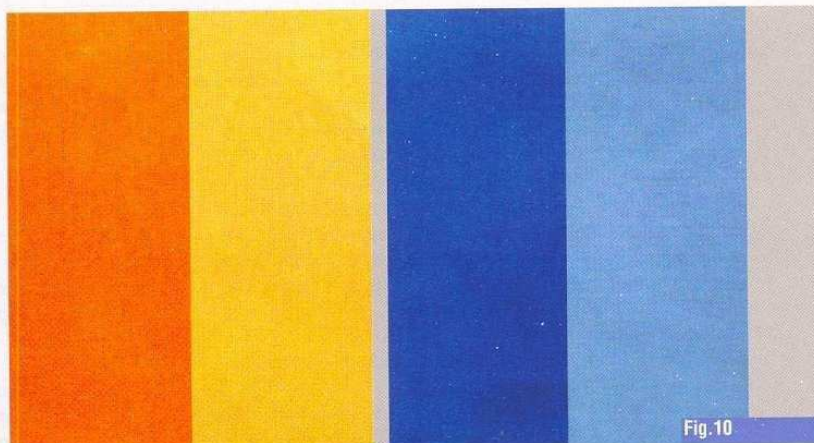


Fig. 10

Tab. 1: indici di solidità del colore per i campioni tinti con coloranti Intrafast CFE

Solidità del colore		Intrafast Blue CFE		Intrafast Golden Yellow CFE	
		Degradaz.	Scarico	Degradaz.	Scarico
al sudore	acido	5	4-5	5	4-5
	alcalino	5	4-5	5	4-5
al lavaggio	40°C	5	5	5	5
	60°C	5	5	5	5
alla luce		4-5	-	1	-
allo sfregamento	secco	-	4-5	-	4
	umido	-	3-4	-	3-4
agli acidi	CH ₃ COOH	5	-	5	-
	H ₂ SO ₄	1	-	1	-
alle basi		5	-	5	-
allo stiro	110°C	5	5	5	5
	200°C	5	5	4-5	4-5
ai solventi organici		5	5	5	5

Tab. 2: indici di solidità del colore per i campioni tinti con coloranti Levafix CA

Solidità del colore		Blu Levafix CA		Giallo Levafix CA	
		Degradaz.	Scarico	Degradaz.	Scarico
al sudore	acido	5	4-5	5	4-5
	alcalino	5	4-5	5	4-5
al lavaggio	40°C	5	5	5	5
	60°C	5	5	5	5
alla luce		4-5	-	1	-
allo sfregamento	secco	-	4	-	4-5
	umido	-	3	-	4
agli acidi	CH ₃ COOH	5	-	5	-
	H ₂ SO ₄	1	-	1	-
alle basi		5	-	5	-
allo stiro	110°C	5	5	5	5
	200°C	5	5	4-5	4-5
ai solventi organici		5	5	5	5

sulla stabilità della sol etanolica finale. Mantenendo costanti la quantità di U15 addizionato e la sua concentrazione finale, la quantità di TEOS presente nelle Sol 1 diluita 1:2 e 1:5 si è dimostrata eccessiva per garantire l'ottenimento di una sol stabile. In tali casi, infatti, i tempi di gelazione della miscela si sono ridotti a pochi minuti rendendo quindi la nanosol inutilizzabile ai fini dell'applicazione su tessuto. Solo effettuando una diluizione 1:10 della Sol 1 l'aggiunta dell' U15 non ha provocato la gelazione immediata: tali condizioni sono state selezionate per la successiva sperimentazione.

3.2 Applicazione del coating.

L'applicazione del coating è risultata essere la fase più delicata di tutta la sperimentazione.

Essendo lo scopo ultimo quello di tingere il substrato chimicamente modificato ed ottenere un colore omogeneo, la messa a punto del sistema di deposizione della Sol 2 ha richiesto una serie di accorgimenti: solo applicando ad esaurimento, passando a foulard e asciugando sotto tensione è stato possibile ottenere risultati omogenei nel successivo processo di tintura.

3.3 Tinture con coloranti reattivi.

La tintura con coloranti reattivi per lana è stata possibile grazie al gruppo amminico presente sulla superficie del substrato modificato che lo rende tingibile come se fosse lana.

Il tessuto è stato tinto anche con coloranti reattivi per cotone con il preciso scopo di valutare se durante le reazioni descritte fossero rimasti degli ossidrili liberi. Tingendo dunque con questi coloranti, il tessuto è stato considerato come se fosse cotone, assimilando i silanoli ai gruppi OH della fibra cellulosa. Questa tintura ha dato esiti meno soddisfacenti; ciò è dovuto al fatto che solo pochi gruppi ossidrilici hanno reagito con il colorante.

Riportiamo i nomi commerciali dei coloranti utilizzati e le percentuali di esaurimento ottenute nelle condizioni descritte nella Parte Sperimentale e misurate per differenza di concentrazione del colorante tra bagno iniziale e dopo tintura.

I coloranti per lana utilizzati sono stati:

- Intrafast Golden Yellow CFE con esaurimento del 41,07%;
- Intrafast Blue CFE con esaurimento del 52,07%.

I coloranti per cotone utilizzati sono stati:

- Giallo Levafix CA con esaurimento del 29,40%;
- Blu Levafix CA con esaurimento del 32,70%.

In Fig. 10 sono riportate le fotografie di confronto tra i campioni tinti ottenuti.

3.4 Solidità del colore.

Nelle Tab. 1 e 2 sono riportati gli indici delle prove di solidità del colore. I risultati ottenuti con i coloranti Intrafast sono stati soddisfacenti. Punto di debolezza è stata la solidità alla luce e già dopo 50 ore di esposizione i campioni sono risultati degradati (grado 1). Una possibile motivazione potrebbe essere l'applicazione stessa del materiale nano strutturato, che risulta essere solo superficiale.

Sebbene la tintura con i coloranti Levafix CA sia risultata

essere la meno soddisfacente in termini di resa tintoriale, giustificata dalla scarsità di gruppi ossidrilici rimasti liberi, e dunque disponibili a legarsi covalentemente con il colorante, i risultati di solidità sono paragonabili a quelli ottenuti con i coloranti Intrafast.

4. Conclusioni

Nella presente sperimentazione di laboratorio è stato messo a punto un processo di tintura della fibra di poliestere alternativo al tradizionale utilizzo di coloranti dispersi in condizioni di elevata temperatura, sotto pressione.

Tramite metodo sol-gel sono stati preparati materiali nanostrutturati a base di SiO₂ modificata, applicati su tessuti di poliestere e sottoposti a tintura con coloranti reattivi.

La fase iniziale del lavoro ha previsto la preparazione della sol di silice nanostrutturata utilizzando tetraetilortosilicato (TEOS) ed N-3-trimetossipropiletildiammina in una miscela tale da formare un network organico-inorganico con funzionalità amminiche reattive. La successiva fase è consistita nell'applicazione del film di silice modificata su tessuto di poliestere mediante esaurimento.

Il materiale tessile così funzionalizzato è stato sottoposto a processo di tintura con classi di coloranti comunemente non affini al poliestere tal quale. In particolare la sperimentazione ha previsto l'utilizzo di coloranti reattivi con diverse funzionalità per i quali le condizioni di processo risultano a minore impatto ambientale (temperatura < 100°C).

I tessuti tinti prodotti sono stati infine sottoposti a prove di solidità del colore a vari agenti chimici e fisici. I risultati ottenuti sono promettenti in termini di uniformità e brillantezza della tinta, nonché di solidità del colore ad umido (lavaggi, sudore). La tecnologia di applicazione che prevede la deposizione di un sottile strato superficiale giustifica la bassa solidità alla luce ed allo sfregamento. Modifica alle condizioni di applicazione, atte a rendere commercialmente più interessanti i materiali prodotti, sono in corso di sperimentazione e saranno oggetto di prossime comunicazioni tecniche.

Questo articolo è un estratto del lavoro di tesi di laurea discusso da Valeria Marangoni nel febbraio 2009 per il conseguimento della laurea triennale in Chimica della Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali dell'Università degli Studi dell'Insubria

Bibliografia

1. W. D. Schindler, P. J. Hauser: "Chemical finishing of textiles", Woodhead Publishing Ltd, 2004
2. B. Mahltig, H. Haufe, H. Böttcher; *J. Mater. Chem.*, 15, 4385-4398, 2005
3. B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, C. J. O'Connor; *Chem. Rev.*, 104 (9), 3893-3946, 2004
4. B. Mahltig, H. Böttcher; *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 27, 43-52, 2003
5. A. Andrzejewska, A. Kryztafkievicz, T. Jesionowski; *Dyes and Pigments*, 62, 121-130, 2004
6. J. Tjeppe, H. Böttcher; *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 19, 691-694, 2000

A series of silica-based porous materials was synthesized through the sol-gel process from Tetraethylortosilicate (TEOS) as SiO₂ precursor, under acidic conditions, with different H₂O:TEOS ratios. The sol to gel transition was induced by neutralization (with NaOH 0.1 M or 1 M) followed by ageing and drying at 45°C.

In the first part, two model organic molecules were incorporated in the silica matrix:
 1) Rhodamine B (RhoB), a xanthenic dye;
 2) Permethrine (Pmt), a bioactive substance (insect resist agent).

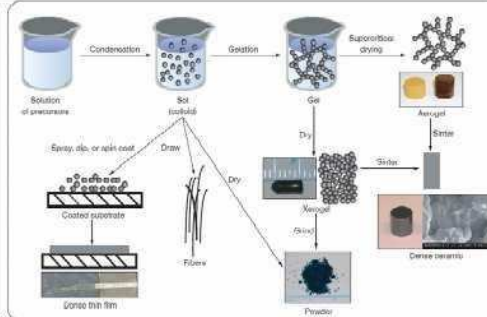
Figure 2 shows a series of xerogels derived from silica sols with [H₂O]/[TEOS] = 5, doped with different concentrations of RhoB and finally neutralized with NaOH 0.1M.

After drying, milling and grinding, the undoped xerogels were characterized using N₂ adsorption measurements to obtain pore size, pore distribution and BET surface area; the series of doped monoliths were investigated through release tests in aqueous or alcoholic solutions.

In the second part, the silica sols containing RhoB or Pmt were applied on different fabrics by dip-coating/pad roll method.

The sol containing RhoB was considered as a dyeing finishing and was applied on polyester and cotton fabrics with and without the 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GLYMO) as an adhesion promoter. The functionalized textiles were tested to assess the colour fastness to water, perspiration and rubbing. In the case of cotton, it was produced an homogeneous dyeing on the fabric's surface due to the high absorption capacity of the cellulosic fiber. The technological tests results showed a good colour fastness of the GLYMO doped sol-gel treated fabric.

The GLYMO-silica sol, after adding Pmt, was applied on a wool fabric: the effect of the silica film on the fastness performances to washing and dry cleaning was investigated in comparison with usual industrial finishing.

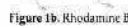


2. Experimental procedure:

- Precursor: Tetraethylortosilicate (TEOS) Si(OCH₂CH₃)₄
- pH = 2 (HCl)
- Colloidal suspension under vigorous magnetic stirring: 24 h, T_{amb}.

Used TEOS:EtOH:H₂O molar ratios and corresponding sols labels:

R mol	TEOS	EtOH	H ₂ O
SOL-A	1	5	5
SOL-C	1	15	25
SOL-E	1	25	125



- Adding of Rhodamine B (RhoB) or Permethrine (Pmt)
- Sol → Gel transition by neutralization with:
 - i) NaOH 0,1M
 - or
 - ii) NaOH 1 M
- Ageing: 45 °C, 24 h
- Drying to xerogel: 45 °C, 24 h
- Grinding and meshing



Figure 2. Silica xerogels (H₂O/TEOS=5 molar ratio) doped with different amounts of RhoB.

3. Microstructural characterization

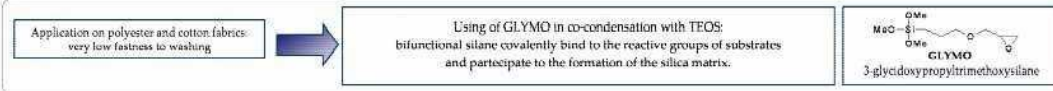
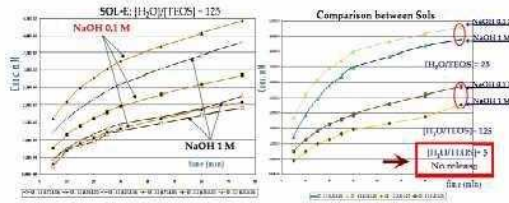
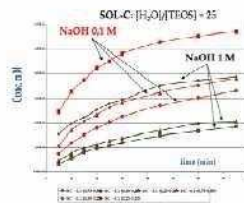
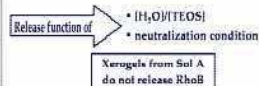
N₂-adsorption measurements to obtain pore size, pore distribution and BET surface area of samples neutralized with NaOH 0.1 M:



4. Functional characterization

Release tests of RhoB in alcoholic solutions:

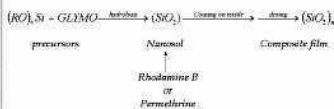
- 30 mg of xerogel in 10 ml of EtOH
- Sonication
- Centrifugation (2000 rpm, 1 min.)
- Absorbance (λ = 514 nm)



5. Application

5.1 Preparation and chemical modification of sols:

Sol-A modification
 The molar ratio is → TEOS:GLYMO:H₂O:EtOH = 1:0,1:5:5



5.2 Application process:

- Dip-coating
- Foulard
- Heating treatment (105°C, 1h)

5.3. Fabrics:

- cotton
- polyester
- wool

5.4. Fastness tests results

Categorie	Solidità del Colore (EN ISO 105) dopo il trattamento con il prodotto	Altri trattamenti										Alloggiamento (S1)	
		Saponi in soluzione					Alcali						
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5		
Cotone + (TEOS + GLYMO)	Stirato	4	5	5	5	5	4	5	5	5	5	4	5
	Dip-coating	4	5	5	5	5	4	5	5	5	5	4	5
PES + (TEOS + GLYMO)	Stirato	4	5	5	5	5	4	5	5	5	5	4	5
	Dip-coating	4	5	5	5	5	4	5	5	5	5	4	5

Considering the permethrine/silica composite film coated on the wool fabric, results of the fastness test to washing and dry cleaning, performed by Soxhlet extraction method and liquid chromatography, showed that the insect resist agent is not retained in the silica matrix.

Conclusions: Porosity of sol-gel silica materials is a function of H₂O/TEOS molar ratio. The release of Rhodamine B incorporated into silica matrix also depends on neutralization conditions. Our experimental data show that silica xerogels prepared from Sol-A (TEOS : H₂O : EtOH = 1 : 5 : 5) do not release the organic dye in ethanol. To obtain acceptable color fastness performances of the padded fabrics, the RhoB-doped sols require the addition of GLYMO as a cross-linking agent. To increase the color fastness to rubbing, the most critical factor, a larger spectrum of sol formulations should be tested.

1 2 I N D I C E D E L L E F I G U R E

Figura 1.	Coppa di Licurgo (<i>British Museum</i> , Londra).	22
Figura 2.	Immagini STM registrati prima e dopo l'ossidazione di nanoparticelle di Mo depositate su Au(111).	30
Figura 3.	Struttura cristallina dell'anatasio (sinistra), del rutilo (centro), e della brookite (destra).	34
Figura 4.	Schema dell'occupazione delle bande di energia per un conduttore, per un semiconduttore e per un isolante.	41
Figura 5.	Schematizzazione dei livelli energetici in un semiconduttore: (a) intrinseco, (b) di tipo "n", (c) di tipo "p".	43
Figura 6.	Schema della formazione di una giunzione tra un semiconduttore di tipo "n" e una soluzione di elettrolita: (a) prima del contatto, (b) all'equilibrio.	44
Figura 7.	Schema della formazione di una giunzione tra un semiconduttore di tipo "p" e una soluzione di elettrolita: (a) prima del contatto, (b) all'equilibrio.	45
Figura 8.	Schema del processo di formazione della coppia buca-elettrone (eccitone) promosso da radiazione elettromagnetica di opportuna energia in un semiconduttore di tipo "n" (a) e di tipo "p" (b).	46
Figura 9.	Schema degli stadi relativi al processo sol-gel e dei possibili materiali che posso essere ottenuti da esso.	51
Figura. 10.	Profilo della velocità di reazione di idrolisi $\text{RSi(OR)}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RSi(OR)}_2\text{OH} + \text{ROH}$ in funzione del pH per il γ -glicidossipropiltrimetossisilano in soluzioni a base acquosa.	54
Figura 11.	Effetti induttivi dei sostituenti.	56

Figura 12.	Rappresentazione schematica della dipendenza dal valore di pH delle velocità di reazione di idrolisi (H), condensazione (C) e dissoluzione (D) per un arbitrario valore di r	60
Figura 13.	A sinistra: schematizzazione di una struttura ottenuta in condizioni di reazione acide; a destra: in condizioni basiche.	61
Figura 14.	Schematizzazione del processo di trasporto di materia nel corso dell'invecchiamento. Il risultato tende a ridurre il raggio di curvatura netto della fase solida: le particelle di piccole dimensioni tendono a scomparire e i piccoli pori ad essere riempiti, con riduzione dell'area interfacciale ed aumento della dimensione media della porosità.	63
Figura 15.	Illustrazione schematica del processo di essiccamento. La tensione capillare sviluppa un flusso della fase liquida, per prevenire l'esposizione della fase solida, a causa dell'evaporazione ed il reticolo messo in compressione si ritrae all'interno del liquido. Inizialmente sono sufficienti piccoli sforzi per deformare il reticolo e mantenerlo sommerso, così la tensione nel liquido è bassa e il raggio del menisco r è grande (2). All'aumentare della rigidità del reticolo la tensione cresce e r decresce. Al punto critico il raggio del menisco diventa uguale al raggio del poro, pertanto, termina la fase a velocità costante e il fronte liquido recede all'interno del gel (3).	65
Figura 16.	Il reticolo nella zona A è libero di rilassarsi liberamente (contrazione) in risposta alla compressione applicata dal liquido, ma il reticolo davanti alla cricca nella regione B è vincolato. Lo stress σ_x risultante dal gradiente in P è relativamente uniforme lontano dalla cricca.	66
Figura 17.	Schema che illustra la formazione di cricche determinata dall'instaurarsi di tensioni diverse tra le pareti di pori di differente dimensione adiacenti.	67
Figura 18.	Diffrattogrammi relativi ai materiali nanocompositi derivanti da procedura di sintesi A.1 ottenuti dai diversi trattamenti termici. ● A.1.1 - ● A.1.2 - ● A.1.3 - ● A.1.4	74
Figura 19.	Diffrattogrammi relativi ai materiali nano compositi derivanti da procedura di sintesi A.2 ottenuti dai diversi trattamenti termici. ● A.2.1 - ● A.2.2 - ● A.2.3 - ● A.2.4	75
Figura 20.	Diffrattogrammi relativi ai materiali nanocompositi derivanti da procedura di sintesi A.3 ottenuti dai diversi trattamenti termici. ● A.3.1 - ● A.3.2 - ● A.3.3 - ● A.3.4	75
Figura 21.	Diffrattogrammi relativi ai materiali nanocompositi derivanti da procedura di sintesi B.1 ottenuti dai diversi trattamenti termici. ● B.1.1 - ● B.1.2 - ● B.1.3 - ● B.1.4.....	76

Figura 22.	Diffrattogrammi relativi ai materiali nanocompositi derivanti da procedura di sintesi B.2 ottenuti dai diversi trattamenti termici. ● B.2.1 - ● B.2.2 - ● B.2.3 - ● B.2.4	76
Figura 23.	Diffrattogrammi relativi ai materiali nanocompositi derivanti da procedura di sintesi B.3 ottenuti dai diversi trattamenti termici. ● B.3.1 - ● B.3.2 - ● B.3.3 - ● B.3.4	77
Figura 24.	Isoterme di adsorbimento presentate dai campioni A.1.	78
Figura 25.	Isoterme di adsorbimento presentate dai campioni A.2.	79
Figura 26.	Isoterme di adsorbimento presentate dai campioni A.3.	80
Figura 27.	Isoterme di adsorbimento presentate dai campioni B.1.	81
Figura 28.	Isoterme di adsorbimento presentate dai campioni B.2.	82
Figura 29.	Isoterme di adsorbimento presentate dai campioni B.3.	83
Figura 30.	Diagramma della distribuzione della dimensione dei pori presenti nei campioni A.1 in relazione con il volume (a sinistra) e con l'area superficiale specifica (a destra).	84
Figura 31.	Diagramma della distribuzione della dimensione dei pori presenti nei campioni A.2 in relazione con il volume (a sinistra) e con l'area superficiale specifica (a destra)	85
Figura 32.	Diagramma della distribuzione della dimensione dei pori presenti nei campioni A.3 in relazione con il volume (a sinistra) e con l'area superficiale specifica (a destra).	86
Figura 33.	Diagramma della distribuzione della dimensione dei pori presenti nei campioni B.1 in relazione con il volume (a sinistra) e con l'area superficiale specifica (a destra).	87
Figura 34.	Diagramma della distribuzione della dimensione dei pori presenti nei campioni B.2 in relazione con il volume (a sinistra) e con l'area superficiale specifica (a destra).	88
Figura 35.	Diagramma della distribuzione della dimensione dei pori presenti nei campioni B.3 in relazione con il volume (a sinistra) e con l'area superficiale specifica (a destra).	89
Figura 36.	Diagramma riportante l'area superficiale specifica presentata dai campioni nanocompositi SiO ₂ /TiO ₂ ottenuti, nelle varie condizioni, da strategia di sintesi A.	90
Figura 37.	Diagramma riportante l'area superficiale specifica presentata dai campioni nanocompositi SiO ₂ /TiO ₂ ottenuti, nelle varie condizioni, da strategia di sintesi B.	90
Figura 38.	Cartoon del sistema impiegato per la valutazione delle proprietà fotocatalitiche dei materiali.	93

Figura 39.	Spettro di emissione della lampada OSRAM ULTRALITALUX usata come sorgente di radiazione elettromagnetica per tutte le prove di fotocatalisi.	93
Figura 40.	Decolorazione della soluzione di blu di metilene nel tempo promossa da materiali ibridi S/T del tipo B.1.	96
Figura 41.	Decolorazione della soluzione di blu di metilene nel tempo promossa da materiali ibridi S/T del tipo B.2.	96
Figura 42.	Decolorazione della soluzione di blu di metilene nel tempo promossa da materiali ibridi S/T del tipo B.3.	97
Figura 43.	Decolorazione della soluzione di blu di metilene nel tempo promossa da materiali ibridi S/T del tipo A.1.	97
Figura 44.	Decolorazione della soluzione di blu di metilene nel tempo promossa da materiali ibridi S/T del tipo A.2.	98
Figura 45.	Decolorazione della soluzione di blu di metilene nel tempo promossa da materiali ibridi S/T del tipo A.3.	98
Figura 46.	Andamento della decolorazione della soluzione di blu di metilene nel tempo promossa da materiali ibridi S/T del tipo B.3.2, A.3.2 e dal materiale di riferimento P25. È presenta anche curva relativa alla prova in bianco.	99
Figura 47.	Diagramma riportante la concentrazione residua dopo 180 minuti di esposizione promossa dai materiali ibridi S/T sia della serie A che delle serie B.	99
Figura 48.	Diagramma riportante le costanti cinetiche del processo fotodegradativo promossa dai materiali nanocompositi ibridi S/T sia della serie A che delle serie B.	100
Figura 49.	Andamento della variazione di concentrazione di iodio promossa da materiali ibridi silice/titania da sintesi A.1.	103
Figura 50.	Andamento della variazione di concentrazione di iodio promossa da materiali ibridi silice/titania da sintesi A.2.	104
Figura 51.	Andamento della variazione di concentrazione di iodio promossa da materiali ibridi silice/titania da sintesi A.3.	104
Figura 52.	Andamento della variazione di concentrazione di iodio promossa da materiali ibridi silice/titania da sintesi B.1.	105
Figura 53.	Andamento della variazione di concentrazione di iodio promossa da materiali ibridi silice/titania da sintesi B.2.	105
Figura 54.	Andamento della variazione di concentrazione di iodio promossa da materiali ibridi silice/titania da sintesi B.3.	106

Figura 55.	Diagramma riportante la concentrazione finale (mmol/l) di iodio dopo 150 minuti di esposizione promossa dai materiali ibridi S/T sia della serie A che della serie B.	106
Figura 56.	Andamento della formazione di iodio promossa da materiali ibridi S/T del tipo B.3.2, A.3.2 e dal materiale di riferimento P25. È presente anche la curva relativa alla prova in bianco.	107
Figura 57.	Immagini SEM di xerogel ottenuti da nanosol di silice in ambiente acido (sinistra) e in ambiente basico (destra).	109
Figura 58.	Diffrattogrammi della titania ottenuta in ambiente acido (per acido solforico 2 M) per diversi tempi e temperature di invecchiamento: ● TAS11 - ● TAS12 - ● TAS13 - ● TAS15.	112
Figura 59.	Diffrattogrammi della titania ottenuta in ambiente acido (per acido solforico 1 M) per diversi tempi e temperature di invecchiamento: ● TAS21 - ● TAS22 - ● TAS23 - ● TAS24 - ● TAS25.	113
Figura 60.	Diffrattogrammi della titania ottenuta in ambiente acido (per acido solforico 0.01 M) per diversi tempi e temperature di invecchiamento: ● TAS31 - ● TAS32 - ● TAS33 - ● TAS34 - ● TAS35.	113
Figura 61.	Diffrattogrammi della titania ottenuta in ambiente acido (per acido nitrico 2 M) per diversi tempi e temperature di invecchiamento: ● TAN11 - ● TAN12 - ● TAN13 - ● TAN14 - ● TAN15.	114
Figura 62.	Diffrattogrammi della titania ottenuta in ambiente acido (per acido nitrico 1 M) per diversi tempi e temperature di invecchiamento: ● TAN21 - ● TAN22 - ● TAN23 - ● TAN24 - ● TAN25.	114
Figura 63.	Diffrattogrammi della titania ottenuta in ambiente acido (per acido nitrico 0.01 M) per diversi tempi e temperature di invecchiamento: ● TAN31 - ● TAN32 - ● TAN33 - ● TAN34 - ● TAN35.	115
Figura 64.	Diffrattogrammi della titania ottenuta in ambiente acido (per acido acetico 3 M) con rapporto molare di idrolisi 25 e per diversi tempi di invecchiamento: ● 24h - ● 48h - ● 120h.	115
Figura 65.	Diffrattogrammi della titania ottenuta in ambiente acido (per acido acetico 3 M) con rapporto molare di idrolisi 100 e per diversi tempi di invecchiamento: ● 24h - ● 48h - ● 120h.	116
Figura 66.	Diffrattogrammi della titania ottenuta in ambiente acido (per acido acetico 3 M) con rapporto molare di idrolisi 325 e per diversi tempi di invecchiamento: ● 24h - ● 120h.	116
Figura 67.	Diffrattogrammi relativi alla titania ottenuta dai diversi trattamenti termici. ● T.1 - ● T.2 - ● T.3 - ● T.4.	117
Figura 68.	Isoterme di adsorbimento presentate dai campioni T.	118

Figura 69. Diagramma della distribuzione della dimensione dei pori presenti nei campioni T in relazione con il volume (a sinistra) e con l'area superficiale specifica (a destra).....	119
Figura 70. Diagramma riportante l'area superficiale specifica presentata dai campioni di biossido di titanio (T).	120
Figura 71. Andamento della decolorazione della soluzione di blu di metilene nel tempo promossa dai campioni di titania.....	120
Figura 72. Diffrattogrammi della titania ottenuta in ambiente basico per ammoniaca (2 M) dopo 120 ore a 80 °C. ● TIA15.....	122
Figura 73. Diffrattogrammi della titania ottenuta in ambiente basico per idrossido di sodio (2 M) dopo 120 ore a 80 °C. ● TIS15.....	123
Figura 74. Diffrattogrammi della titania ottenuta in ambiente basico per idrossido di sodio (pH 12) con rapporto molare di idrolisi 25 a diverse temperatura e tempi di invecchiamento. ● TIS21 - ● TIS22 - ● TIS23 - ● TIS24 - ● TIS25.....	123
Figura 75. Diffrattogrammi della titania ottenuta in ambiente basico per idrossido di sodio (pH 12) con rapporto molare di idrolisi 125 a diverse temperature di invecchiamento per 24 h. ● TIS31 - ● TIS32 - ● TIS33.	124
Figura 76. Diffrattogrammi della titania ottenuta in ambiente basico per idrossido di sodio (pH 12) con rapporto molare di idrolisi 250 a diverse temperatura e tempi di invecchiamento. ● TIS41 - ● TIS42 - ● TIS43 - ● TIS44 - ● TIS45.....	124
Figura 77. Diffrattogrammi della titania ottenuta in ambiente basico per idrossido di sodio (pH 9) a diverse temperatura e tempi di invecchiamento. ● TIS51 - ● TIS52 - ● TIS53 - ● TIS54 - ● TIS55.....	125
Figura 78. Diffrattogramma della titania usata come materiale start-up. ..	129
Figura 79. Diffrattogramma della titania cresciuta in etanolo dopo 120 h di invecchiamento a 80°C.....	129
Figura 80. Diffrattogrammi della titania amorfa cresciuta in acqua a 80°C per tempi di invecchiamento crescenti: ● 24h - ● 48h - ● 120h.....	130
Figura 81. Diffrattogrammi relativi alla titania fatta crescere in ambiente basico (pH 9) per idrossido di sodio a 80°C per tempi di invecchiamento crescenti: ● 24h - ● 48h - ● 120h.	131
Figura 82. Diffrattogrammi relativi alla titania fatta crescere in ambiente basico (pH 12) per idrossido di sodio a 80°C dopo 120 h di invecchiamento.	132
Figura 83. Diffrattogrammi relativi alla titania fatta crescere in ambiente acido (3 M) per acido acetico a 80°C per tempi di invecchiamento crescenti: ● 24h - ● 48h - ● 120h.....	132

Figura 84.	Diffrattegrammi relativi alla titania fatta crescere in soluzione di acido cloridrico (1,4 M) a 80 °C a diversi tempi di invecchiamento. ● 24h - ● 48h - ● 120h.	133
Figura 85.	Diffrattegrammi relativi alla titania fatta crescere in soluzione di cloruro di sodio (rapporto in peso NaCl/titania=15) a diversi tempi di invecchiamento. ● 24h - ● 48h - ● 120h.	134
Figura 86.	Diffrattegrammi relativi alla titania fatta crescere in soluzione di cloruro di sodio (rapporto in peso NaCl/titania=5) a diversi tempi di invecchiamento. ● 24h - ● 48h - ● 120h.	134
Figura 87.	Diffrattegrammi relativi alla titania fatta crescere in soluzione di cloruro di sodio (rapporto in peso NaCl/titania=1) a diversi tempi di invecchiamento. ● 24h - ● 48h - ● 120h.	135
Figura 88.	Diffrattegrammi relativi alla titania fatta crescere in soluzione di acetato di sodio (● 0.1 M - ● 1 M - ● 3 M) a 80°C per tempi di invecchiamento pari a 120 h.	135
Figura 89.	Diagramma riportante il miglior fit tra il dato sperimentale (curva nera) e il dato calcolato (curva verde) relativo al campione A.1. Indici R_{wp}/GoF rispettivamente di 2.44/3.00.	143
Figura 90.	Distribuzione, in nm, delle dimensioni dei nanocristalli lungo il piano ab (D_{ab} , asse orizzontale) e lungo c (L_c , asse verticale) relativa alle fasi anatasio (sinistra) e brookite (destra) presenti nel campione A1. Distribuzione in massa.	143
Figura 91.	Diagramma riportante il miglior fit tra il dato sperimentale (curva nera) e il dato calcolato (curva verde) relativo al campione A2. Indici R_{wp}/GoF rispettivamente di 2.75/3.69.	144
Figura 92.	Distribuzione, in nm, delle dimensioni dei nanocristalli lungo il piano ab (D_{ab} , asse orizzontale) e lungo c (L_c , asse verticale) relativa alle fasi anatasio (sinistra) e brookite (destra) presenti nel campione A2. Distribuzione in massa.	144
Figura 93.	Diagramma riportante il miglior fit tra il dato sperimentale (curva nera) e il dato calcolato (curva verde) relativo al campione B1. Indici R_{wp}/GoF rispettivamente di 2.59/3.56	145
Figura 94.	Distribuzione, in nm, delle dimensioni dei nanocristalli lungo il piano ab (D_{ab} , asse orizzontale) e lungo c (L_c , asse verticale) relativa alle fasi anatasio (sinistra) e brookite (destra) presenti nel campione B1. Distribuzione in massa.	145
Figura 95.	Diagramma riportante il miglior fit tra il dato sperimentale (curva nera) e il dato calcolato (curva verde) relativo al campione B2. Indici R_{wp}/GoF rispettivamente di 2.37/3.19.	146

Figura 96.	Distribuzione, in nm, delle dimensioni dei nanocristalli lungo il piano ab (D_{ab} , asse orizzontale) e lungo c (L_c , asse verticale) relativa alle fasi anatasio (sinistra) e brookite (destra) presenti nel campione B2. Distribuzione in massa.	146
Figura 97.	Diagramma riportante il miglior fit tra il dato sperimentale (curva nera) e il dato calcolato (curva verde) relativo al campione B3. Indici R_{wp}/GoF rispettivamente di 2.77/2.84.	147
Figura 98.	Distribuzione, in nm, delle dimensioni dei nanocristalli lungo il piano ab (D_{ab} , asse orizzontale) e lungo c (L_c , asse verticale) relativa alle fasi anatasio (sinistra) e brookite (destra) presenti nel campione B3. Distribuzione in massa.	147
Figura 99.	Andamento della dimensione media dei nanocristalli dei due polimorfi, lungo il piano ab e lungo l'asse c , in funzione del tempo di invecchiamento dei campioni B1, B2 e B3.	151
Figura 100.	Andamento della costante cinetica, normalizzata alla percentuale di anatasio, in funzione del diametro della sfera equivalente dei domini di diffrazione.	151
Figura 101.	Isoterme di adsorbimento presentate dai campioni B1, B2 e B3.	153
Figura 102.	Processo sol-gel nel caso di biossido di titanio.	157
Figura 103.	Modificazioni chimiche delle nanosol. $M = Ti, Zr, Al, etc.$ $R =$ alchile, fluoroalchile, epossialchile, cromoforo, componente biologico	158
Figura 104.	Proprietà dei tessuti sottoposti a finissaggio con nanosol modificate.	159
Figura 105.	Immagini al microscopio ottico dei tessuti di poliestere oggetto dello studio. A sinistra il PES1 a destra il PES2.	160
Figura 106.	Foulard automatico da laboratorio FL 300 Gavazzi utilizzato per il coating funzionale dei substrati tessili.	162
Figura 107.	Reattore per valutazione dell'attività foto catalitica dei tessuti funzionalizzati.	163
Figura 108.	Retta di calibrazione per la determinazione mediante spettrofotometro della formaldeide.	170
Figura 109.	Grafico relativo alla prova di tenuta del sistema confinato impiegato per la caratterizzazione funzionale dei substrati tessili modificati.	172
Figura 110.	Grafico relativo alla prova di inerzia del substrato tessile PES1 tal quale al processo fotodegradativo dell'inquinante organico.	173
Figura 111.	Andamento del processo fotodegradativo di H_2CO in presenza del substrato PES1 modificato con nanosol da meccanismo B.	175

Figura 112.	Andamento del processo fotodegradativo di H ₂ CO in presenza del substrato PES1 modificato con nanosol da meccanismo A.....	176
Figura 113.	Andamenti dei processi fotodegradativi per diversi cicli di esposizione (cinque) relativi al substrato PES1 modificato con nanosol da meccanismo B con rapporto equimolare dei precursori.....	177
Figura 114.	Andamenti dei processi fotodegradativi di H ₂ CO in presenza del substrato PES1 modificato con sospensione colloidale di silice e di titania...	178
Figura 115.	Grafico relativo alla prova di fotodegradativo di H ₂ CO in presenza del substrato tessile PES2 tal quale.....	179
Figura 116.	Andamenti dei processi di fotodegradazione di H ₂ CO in presenza dei substrati PES2 modificati con nanosol da meccanismo A e B con rapporto equimolare dei precursori.....	180
Figura 117.	Andamento fotodegradativo di H ₂ CO in presenza del substrato PES2 modificato con sospensione colloidale di titania.	181
Figura 118.	Andamenti dei processi fotodegradativi per diversi cicli di esposizione (cinque) relativi al substrato PES2 modificato con nanosol da meccanismo B con rapporto equimolare dei precursori.....	183
Figura 119.	Andamenti dei processi di degradazione promossi dai substrati PES1 e PES2 modificati con sospensioni colloidali composite da meccanismo B con rapporto equimolare dei precursori e sottoposti a lavaggio e riscaldamento in stufa.	184
Figura 120.	Fascio di raggi X incidente su un piano reticolare.....	190
Figura 121.	Riflessione di raggi X da una serie di piani reticolari paralleli. ...	190
Figura 122.	Esempi delle possibili isoterme promosse da materiali porosi.	198
Figura 123.	Esempi di cicli di isteresi per materiali mesoporsi.	199
Figura 124.	Porosimetro AUTOSORB-1MP (Quantachrome).....	200
Figura 125.	Confronto tra i campi visivi di alcune tecniche microscopiche. ...	202
Figura 126.	Processo di scansione in un microscopio a scansione di sonda....	205
Figura 127.	Scanner piezoelettrici: A) tripode , B) tubolare	205
Figura 128.	Schema del microscopio a forza atomica.	205
Figura 129.	Fibre di PES lucido (a sinistra), ed opacizzato (a destra)	211

13 RINGRAZIAMENTI

A questo traguardo sono giunto accompagnato da diverse persone che, a vario titolo e contributo, tutti importanti, mi hanno aiutato a raggiungere la meta.

A tutti loro va il mio sincero grazie!

Gian Maria Colonna
Norberto Masciocchi
Antonella Guagliardi
Simona Galli
Federico Rusconi
Lorenzo Gamba
Luca Bergna
Elena De Franco

Alla fine di questo percorso il mio pensiero e la mia gratitudine vanno alla mia famiglia, che da sempre mi sostiene e mi incoraggia in ogni mia decisione e progetto.

Ringrazio la Stazione Sperimentale per la Seta per il supporto scientifico, tecnico ed economico.

Il presente lavoro è stato parzialmente finanziato da Fondazione CARIPL0 nell'ambito del progetto "Nanocristalli di interesse tecnologico e biomedicale: aspetti strutturali e funzionali". (Progetto

num. 2009-2446).



fondazione
cariplo



1 4 B I B L I O G R A F I A

-
- [1] N. Taniguchi, "On the Basic Concept of 'Nano-Technology'," Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II, Japan Society of Precision Engineering, 1974.
- [2] Eric Drexler, "Engines of Creation The Coming Era of Nanotechnology".
- [3] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, "Tunneling through a controllable vacuum gap", Appl. Phys. Lett, 1982, 40, 178.
- [4] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, "Scanning tunneling microscopy", Helv. Phys. Acta 1982, 55, 726.
- [5] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, "Atomic Force Microscope", Phys. Rev. Lett. 1986, 56, 930.
- [6] Osamu Sato, Shoichi Kubo, and Zhong-Ze Gu, "Structural Color Films with Lotus Effects, Superhydrophilicity, and Tunable Stop-Bands", Accounts of Chemical Research, 2009, 42, 1.
- [7] Bharat Bhushan, "Biomimetics: lessons from nature – an overview", Phil. Trans. R. Soc. A, 2009, 367, 1445.
- [8] Julian F.V Vincent, Olga A Bogatyreva, Nikolaj R Bogatyrev, Adrian Bowyer and Anja-Karina Pahl, "Biomimetics: its practice and theory", J. R. Soc. Interface, 2006, 3, 471.
- [9] F. E. Wagner, S. Haslbeck, L. Stievano, S. Calogero, Q. A. Pankhurst & K. P. Martinek, "Before striking gold in gold-ruby glass" Nature 407, 691-692

-
- [10] Guandong Zhang, Yifeng Liao and Ian Baker, "Surface engineering of core/shell iron/iron oxide nanoparticles from microemulsions for hyperthermia", *Materials Science and Engineering: C*, 2010, 30, 1, 92.
- [11] Albert Figuerola, Riccardo Di Corato, Liberato Manna and Teresa Pellegrino, "From iron oxide nanoparticles towards advanced iron-based inorganic materials designed for biomedical applications", *Pharmacological Research*, 2010, 62, 2, 126.
- [12] Elena A. Rozhkova, Ilya Ulasov, Barry Lai, Nada M. Dimitrijevic, Maciej S. Lesniak and Tijana Rajh, "A High-Performance Nanobio Photocatalyst for Targeted Brain Cancer Therapy", *Nano Lett.*, 2009, 9 (9), 3337.
- [13] Marie Morille, Tristan Montier, Pierre Legras, Nathalie Carmoy, Priscille Brodin, Bruno Pitard, Jean-Pierre Benoît and Catherine Passirani, "Long-circulating DNA lipid nanocapsules as new vector for passive tumor targeting", *Biomaterials*, 2010, 31, 2, 321.
- [14] C. Liu, Z. Xia and J.T. Czernuszka, "Design and Development of Three-Dimensional Scaffolds for Tissue Engineering", *Chemical Engineering Research and Design*, 2007, 85, 7, 1051.
- [15] Catherine P. Barnes, Scott A. Sell, Eugene D. Boland, David G. Simpson and Gary L. Bowlin, "Nanofiber technology: Designing the next generation of tissue engineering scaffolds", *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2007, 59, 14, 1413.
- [16] Molamma P. Prabhakaran, J. Venugopal and S. Ramakrishna, "Electrospun nanostructured scaffolds for bone tissue engineering", *Acta Biomaterialia*, 2009, 5, 8, 2884.
- [17] Arvind Sinha and Avijit Guha, "Biomimetic patterning of polymer hydrogels with hydroxyapatite nanoparticles" *Materials Science and Engineering: C*, 2009, 29, 4, 1330-1333
- [18] Peter X. M, "Biomimetic materials for tissue engineering", *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2008, 60, 2, 184.
- [19] Geun Yeol Bae, Byung Gil Min, Young Gyu Jeong, Sang Cheol Lee, Jin Ho Jang and Gwang Hoe Koo, "Superhydrophobicity of cotton fabrics treated with silica nanoparticles and water-repellent agent" *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 337, 1, 170.
- [20] Torsten Textor and Boris Mahltig, "A sol-gel based surface treatment for preparation of water repellent antistatic textiles", *Applied Surface Science*, 2010, 256, 6, 1668.
- [21] Chensha Li, Tongxiang Liang, Weizhe Lu, Chunhe Tang, Xiaoqing Hu, Maosheng Cao and Ji Liang, "Improving the antistatic ability of polypropylene fibers by inner antistatic agent filled with carbon nanotubes", *Composites Science and Technology*, 2004, 64, 13-14, 2089.
- [22] A.R. Horrocks, B.K. Kandola, P.J. Davies, S. Zhang and S.A. Padbury, "Developments in flame retardant textiles – a review", *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 88, 1, 3.

-
- [23] Wiyong Kangwansupamonkon, Vichuta Lauruengtana, Suvimol Surassmo and Uracha Ruktanonchai, "Antibacterial effect of apatite-coated titanium dioxide for textiles applications", *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 2009, 5, 2, 240.
- [24] Stephan T. Dubas, Panittamat Kumlangdudsana and Pranut Potiyaraj, "Layer-by-layer deposition of antimicrobial silver nanoparticles on textile fibers", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, 289, 1-3, 105.
- [25] Usuki, A., Kawasumi, M., Kojima, Y., Okada, A., Kurauchi, T. and Kamigaito, O.J., "Swelling Behavior of Montmorillonite Cation Exchanged for V-amino Acids by E-caprolactam", *Mater. Res.*, 1993, 8(5) 1174.
- [26] Oriakhi, C.O, "Nano Sandwiches", *Chem. Br.*, 1998, 34: 59.
- [27] Sheng Zhang, Richard Horrocks, Richard Hull and Baljinder K. Kandola; "Flammability, degradation and structural characterization of fibre-forming polypropylene containing nanoclay–flame retardant combinations"; *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91, 4, 719.
- [28] Lova Razafimahefa, Sabine Chlebicki, Isabelle Vroman and Eric Devaux, "Effect of nanoclay on the dyeing ability of PA6 nanocomposite fibers", *Dyes and Pigments*, 2005, 66, 1, 55.
- [29] Roya Dastjerdi and Majid Montazer, "A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: Focus on anti-microbial properties", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2010, 79, 1, 5.
- [30] S. Kang, M. Pinault, L.D. Pfefferle and M. Elimelech, "Single-walled carbon nanotubes exhibit strong antimicrobial activity", *Langmuir*, 2007, 23, 8670.
- [31] S. Kang, M. Herzberg, D.F. Rodrigues and M. Elimelech, "Antibacterial effects of carbon nanotubes: size does matter!", *Langmuir* 2008, 24, 6409–6413.
- [32] M.J. Tsafack and J. Levalois-Grützmacher, "Towards multifunctional surfaces using the plasma-induced graft-polymerization (PIGP) process: Flame and waterproof cotton textiles", *Surface and Coatings Technology*, 2007, 201, 12, 5789.
- [33] Dirk Hegemann, M. Mokbul Hossain and Dawn J. Balazs, "Nanostructured plasma coatings to obtain multifunctional textile surfaces", *Progress in Organic Coatings*, 2007, 58, 2-3, 237.
- [34] Alberto Ceria and Peter J. Hauser, "Atmospheric plasma treatment to improve durability of a water and oil repellent finishing for acrylic fabrics", *Surface and Coatings Technology*, 2010, 204, 9-10, 1535.
- [35] "Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties", *The Royal Society & The Royal Academy of Engineering Nanoscience and nanotechnologies July*, 2004.

-
- [36] Andre Nel, Tian Xia, Lutz Mädler, Ning Li, "Toxic Potential of Materials at the Nanolevel", *Scienze*, 2006, 311, 5761, 622.
- [37] Zhen Song, Tanhong Cai, Zhipeng Chang, Gang Liu, Jose A. Rodriguez, and Jan Hrbek, "Molecular Level Study of the Formation and the Spread of MoO₃ on Au (111) by Scanning Tunneling Microscopy and X-ray Photoelectron Spectroscopy", *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 8060.
- [38] G. Pfaff and P. Reynders, "Angle-Dependent Optical Effects Deriving from Submicron Structures of Films and Pigments", *Chem. Rev.* 1999, 99, 1963.
- [39] R. Zallen, M.P. Moret, "The optical absorption edge of brookite TiO₂", *Solid State Commun.* 2006, 137, 154.
- [40] A. Salvador, M. C. Pascual-Martí, J. R. Adell, A. Requeni, J. G. March, "Analytical methodologies for atomic spectrometric determination of metallic oxides in UV sunscreen creams", *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2000, 22, 301.
- [41] Juergen H. Braun, Andrejs Baidins, Robert E. Marganski, "TiO₂ pigment technology: a review", *Prog. Org. Coat.* 1992, 20, 105.
- [42] Shuai Yuan, Wanhua Chen, Shengshui Hu, "Fabrication of TiO₂ nanoparticles/surfactant polymer complex film on glassy carbon electrode and its application to sensing trace dopamine", *Mater. Sci. Eng. C* 2005, 25, 479.
- [43] Fujishima, A.; Honda, K., "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode", *Nature* 1972, 238, 37.
- [44] D. A. Tryk, A. Fujishima, K. Honda, "Recent topics in photoelectrochemistry: achievements and future prospects", *Electrochim. Acta* 2000, 45, 2363.
- [45] Marla L. Frank, Matthew D. Fulkerson, Bruce R. Patton, Prabir K. Dutta, "TiO₂-based sensor arrays modeled with nonlinear regression analysis for simultaneously determining CO and O₂ concentrations at high temperatures," *Sensors Actuators B* 2002, 87, 471.
- [46] Nancy Savage, Brian Chwieroth, Arwa Ginwalla, Bruce R. Patton, Sheikh A. Akbar, Prabir K. Dutta, "Composite n-p semiconducting titanium oxides as gas sensors", *Sensors Actuators B* 2001, 79, 17.
- [47] Akira Fujishima, Tata N. Rao, Donald A. Tryk, "Titanium dioxide photocatalysis", *J. Photochem. Photobiol. C*, 2000, 1, 1.
- [48] Amy L. Linseigler, Guangquan. Lu, John T. Yates, "Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results", *Chem. Rev.* 1995, 95, 735.

-
- [49] Andrew Mills, Stephen Le Hunte, "An overview of semiconductor photocatalysis", *J. Photochem. Photobiol. A*, 1997, 108, 1.
- [50] Samuel S. Mao, "Nanolasers: lasing from nanoscale quantum wires", *Int. J. Nanotechnol.* 2004, 1, 42.
- [51] Michael Grätzel, "Photoelectrochemical cells", *Nature* 2001, 414, 338.
- [52] Anders Hagfeldt, Michael Graetzel, "Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems", *Chem. Rev.* 1995, 95, 49.
- [53] Michael Grätzel, "Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells", *J. Photochem. Photobiol., A* 2004, 164, 3.
- [54] Michael Grätzel, "Theme Article - Dye-Sensitized Solid-State Heterojunction Solar Cells", *MRS Bull.* 2005, 30, 23.
- [55] Y. X. Leng, N. Huang, P. Yang, J. Y. Chen, H. Sun, J. Wang, G. J. Wan, X. B. Tian, R. K. Y. Fu, L. P. Wang, P. K. Chu, "Structure and properties of biomedical TiO₂ films synthesized by dual plasma deposition", *Surf. Coat. Technol.*, 2002, 156, 295.
- [56] D. E. MacDonald, N. Deo, B. Markovic, M. Stranick, P. Somasundaran, "Adsorption and dissolution behavior of human plasma fibronectin on thermally and chemically modified titanium dioxide particles", *Biomaterials* 2002, 23, 1269.
- [57] G. C. Bond, P. Forzatti, J. C. Védrine, "General introduction: origins and objectives of the study", *Catalysis Today*, 2000, 56, 339.
- [58] Roland Weber, Takeshi Sakurai, Hanspaul Hagenmaier, "Low temperature decomposition of PCDD/PCDF, chlorobenzenes and PAHs by TiO₂-based V₂O₅-WO₃ catalysts", *Appl. Catal. B*, 1999, 20, 249.
- [59] M. Angeles Larrubia, Guido Busca, "An FT-IR study of the conversion of 2-chloropropane, o-dichlorobenzene and dibenzofuran on V₂O₅-MoO₃-TiO₂ SCR-DeNO_x catalysts", *Appl. Catal. B*, 2002, 39, 343.
- [60] Jinlin Li, Gary Jacobs, Tapan Das, Burtron H. Davis, "Fischer-Tropsch synthesis: effect of water on the catalytic properties of a ruthenium promoted Co/TiO₂ catalyst", *Appl. Catal. A*, 2002, 233, 255.
- [61] Changrong Li, Zhihong Zheng, Fuming Zhang, Shiqi Yang, Huiming Wang, Lizhi Chen, Feng Zhang, Xianghui Wang, Xianghuai Liu, "TiO_{2-x} films prepared by ion beam assisted deposition", *Nucl Instrum Meth Phys Res B*, 2000, 169, 21.

-
- [62] Yuji Matsumoto, Makoto Murakami, Tomoji Shono, Tetsuya Hasegawa, Tomoteru Fukumura, Masashi Kawasaki, Parhat Ahmet, Toyohiro Chikyow, Shin-ya Koshihara, and Hideomi Koinuma, "Room-Temperature Ferromagnetism in Transparent Transition Metal-Doped Titanium Dioxide", *Science*, 2001, 291, 854.
- [63] Ladislav Kavan, Dina Fattakhova, and Petr Krtil, "Lithium Insertion into Mesoscopic and Single-Crystal TiO₂ (Rutile) Electrodes", *J. Electrochem. Soc.* 1999;146, 1375.
- [64] J. F. Banfield e D.R. Veblen, "Conversion of perovskite to anatase and TiO₂ (B): a TEM study and the use of fundamental building blocks for understanding relationships among the TiO₂ minerals", *Am. Mineral.* 1992, 77, 545.
- [65] Simons P.Y. and Dachille F., "The structure of TiO₂II, a high-pressure phase of TiO₂", *Acta Cryst.* 1967, 23, 334.
- [66] M. Latroche, L. Brohan, R. Marchand, M. Tournoux, "New hollandite oxides: TiO₂(H) and K_{0.06}TiO₂", *Journal of Solid State Chemistry*, 1989, 81, 1, 78.
- [67] John C. Jamieson and Bart Olinger, "Pressure-temperature studies of anatase, brookite, rutile, and TiO₂(II); A discussion", *American Mineralogist* 1969, 54, 1447.
- [68] J. G. Li e T. Ishigaki, "Brookite vs rutile phase transformation of TiO₂ studied with monodispersed particles", *Acta Mat.* 2004, 52, 5143.
- [69] J. Ovenstone e K. Yanagisawa, "Effect of hydrothermal treatment of amorphous titania on the phase change from anatase to rutile during calcinations", *Chem. Mater.*, 1999, 11, 2770.
- [70] Hengzhong Zhang and Jillian F. Banfield, "Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania", *J. Mater. Chem.*, 1998, 8, 2073.
- [71] Hengzhong Zhang and Jillian F. Banfield, "Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂", *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104, 3481.
- [72] K. Yanagisawa, Y. Yamamoto, Q. Feng e N. Yamasaki, "Formation mechanism of fine anatase crystals from amorphous titania under hydrothermal conditions", *J. Mater. Res.*, 1998, 13, 825.
- [73] M. Inagaki, Y. Nakazawa, M. Hirano, Y. Kobayashi e M. Toyoda, "Preparation of stable anatase-type TiO₂ and its photocatalytic performance", *J. Inorg. Mater.*, 2001, 3, 809.
- [74] D.S. Lee e T.K. Liu, "Preparation of TiO₂ sol using TiCl₄ as a precursor", *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 2002, 25, 121.
- [75] H.K. Park, Y.T. Moon, D.K Kim e C.H. Kim, "Formation of monodisperse spherical TiO₂ powders by thermal hydrolysis of Ti(SO₄)₂", *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, 79, 2727.

-
- [76] C.K. Chan, J.F. Porter, Y.G. Li, W. Guo e C.-M. Chan, "Effects of calcination on the microstructures and photocatalytic properties of nanosized titanium dioxide powders prepared by vapor hydrolysis", *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, 82, 566.
- [77] K.R. Lee, S.J. Kim, J.S. Song, J.H. Lee, Y.J. Chung e S. Park, "Photocatalytic characteristics of nanometer-sized titania powders fabricated by a homogeneous-precipitation process", *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, 85, 341.
- [78] M.A. Fox e M.T. Dulay, "Heterogeneous photocatalysis", *Chem. Rev.*, 1993, 93, 341.
- [79] J. Augustynski, "The role of the surface intermediates in the photoelectrochemical behaviour of anatase and rutile TiO₂", *Electrochim. Acta*, 1993, 38, 43.
- [80] A. Fujishima, X. Zhang e D.A. Tryck, "TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena", *Surf. Sci. Rep.*, 2008, 63, 515.
- [81] S Karvinen e R.-J. Lamminmäki, "Preparation and characterization of mesoporous visible-light-active anatase", *Solid State Sci.*, 2003, 5, 1159.
- [82] R. Dholam, N. Patel, M. Adami, A. Miotello, "Hydrogen production by photocatalytic water-splitting using Cr- or Fe-doped TiO₂ composite thin films photocatalyst", *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34, 5337.
- [83] M. Hirano, T. Joji e M. Inagaki, "Direct formation of iron(III)-doped titanium oxide (anatase) by thermal hydrolysis and its structural property", *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, 87, 35.
- [84] J. Lin e J.C. Yu, "An investigation on photocatalytic activities of mixed TiO₂-rare earth oxides for the oxidation of acetone in air", *J. Photoch. Photobio. A*, 1998, 116, 63.
- [85] A.W. Xu, Y. Gao e H.Q. Liu, "The preparation, characterization, and their photocatalytic activities of rare-earth-doped TiO₂ nanoparticles", *J. Catal.*, 2002, 207, 151.
- [86] W. Zhao, W. Ma, C. Chen, J. Zhao e Z. Shuai, "Efficient degradation of toxic organic pollutants with Ni₂O₃/TiO_{2-x}B_x under visible irradiation", *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 4782.
- [87] S. Sakthivel e H. Kisch, "Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide", *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2003, 42, 4908.
- [88] Juan Matos, Andreína García, Li Zhao, Maria Magdalena Titirici, "Solvothermal carbon-doped TiO₂ photocatalyst for the enhanced methylene blue degradation under visible light", *Applied Catalysis A: General*, 2010, 390, 175.
- [89] S. Yang e L. Gao, "New method to prepare nitrogen-doped titanium dioxide and its photocatalytic activities irradiates by visible light", *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, 87, 1803.

-
- [90] Anna Lisowska-Oleksiak, Katarzyna Szybowska, Vitalija Jasulaitienė, "Preparation and characterisation of visible light responsive iodine doped TiO₂ electrodes", *Electrochimica Acta*, 2010, 55, 5881.
- [91] Run Long, Ying Dai, Baibiao Huang, "Structural and electronic properties of iodine-doped anatase and rutile TiO₂", *Computational Materials Science*, 2009, 45, 223.
- [92] Teruhisa Ohno, Naoya Murakami, Toshiki Tsubota, Hitoshi Nishimura, "Development of metal cation compound-loaded S-doped TiO₂ photocatalysts having a rutile phase under visible light", *Applied Catalysis A: General*, 2008, 349, 70.
- [93] Yanmin Liu, Jingze Liu, Yulong Lin, Yanfeng Zhang, Yu Wei, "Simple fabrication and photocatalytic activity of S-doped TiO₂ under low power LED visible light irradiation", *Ceramics International*, 2009, 35, 3061.
- [94] J.C. Yu, J.G. Yu, W.K. Ho, Z.T. Jiang e L.Z. Zhang, "Effects of F-doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO₂ powders", *Chem. Mater.*, 2002, 14, 3808.
- [95] Q. Li e J.K. Shang, "Heavily nitrogen-doped dual-phase titanium oxide thin films by reactive sputtering and rapid thermal annealing", *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, 91, 3167.
- [96] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki e Y. Taga, "Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides", *Science*, 2001, 293, 269.
- [97] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi e T. Watanabe, "Light-induced amphiphilic surfaces", *Nature*, 1997, 388, 431.
- [98] A. Fujishima e X. Zhang, "Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches"; *C. R. Chim.*, 2006, 9, 750.
- [99] E. Pelizzetti, C. Minero, "Metal oxides as photocatalysts for environmental detoxification" *Comm. Inorg. Chem.* 1994, 15, 297.
- [100] R.M. Rose, L.A. Shepard e J. Wulff: *Struttura e proprietà dei materiali*, vol. 4, Proprietà elettroniche, 1975, p. 92, Casa Editrice Ambrosiana, Milano, IT.
- [101] H. Gerischer, in H. Eyring, D. Henderson e W. Jost (editori), *Physical Chemistry. An Advanced Treatise*, Vol. IX, Academic Press, New York, 1970.
- [102] A. Fujishima, K. Hashimoto e T. Watanabe: *TiO₂ photocatalysis, fundamentals and applications*, 1999, p. 124, BKC, Inc. Tokyo, JP.
- [103] M.R. Hoffman, S.T. Martin, W. Choi e D.W. Bahnemann: *Environmental application of semiconductor photocatalysis. Chem. Rev.*, 95, 1995, 69.

-
- [104] E. Pelizzetti, C. Minero, M. Vincenti, Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants pag. 101 in "Technologies for Environmental clean-up", A. Avogadro, R.C. Ragaini eds., Kluwer, Dortrecht, 1994.
- [105] Q. Zhang, L. Gao e J. Guo: Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized TiO₂ powders prepared by TiCl₄ hydrolysis. *App. Catal. B-Environ.*, 26, 2000, 207.
- [106] T. Kawahara, Y. Konishi, H. Tada, N. Tohge, J. Nishii e S. Ito, "A patterned TiO₂ (anatase)/TiO₂ (rutile) bilayer-type photocatalyst: effect of the anatase/rutile junction on the photocatalytic activity". *Angew. Chem. Int. Edit.*, 41, 2002, 2811.
- [107] T. Alapi, P. Sipos, I. Ilisz, G. Wittman, Z. Ambrus, I. Kiricsi, K. Mogyorósi e A. Dombi: Synthesis and characterization of titania photocatalysts: the influence of pretreatment on the activity. *App. Catal. A-Gen.*, 303, 2006, 1.
- [108] J. Seo, S. Kato, Y. Ataka e S. Chino, "Performance test for evaluating the reduction of VOCs in rooms and evaluating the lifetime of sorptive building materials", *Build. Environ.*, 2009, 44, 207.
- [109] C. Minero, "Kinetic analysis of photoinduced reactions at the water semiconductor interface", *Catalysis Today*, 1999, 54, 205.
- [110] C. J. Brinker; G. W. Scherer, "Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press, San Diego (1990).
- [111] Larry L. Hench, Jon K. West, "The sol-gel process", *Chem. Rev.*, 1990, 90, 33.
- [112] D. Avnir, V. R. Kaufman, "Alcohol is an unnecessary additive in the silicon alkoxide sol-gel process", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1987, 92, 180.
- [113] R. K. Iler, "The Chemistry of Silica", Wiley, New York, 1979.
- [114] I. Artaki, T.W. Zerda, J. Jonas, "Solvent effects on the condensation stage of the sol-gel process", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1986, 81, 381.
- [115] David Levy and Luis Esquivias, "Sol-gel processing of optical and electrooptical materials", *Advanced Materials*, 1995, 7, 120.
- [116] Rubia F. S. Lenza , Wander L.Vasconcelos; Synthesis of Titania-Silica Materilas by Sol-Gel; *Materials Research*, 2002, 45, 497.
- [117] S.S. Hong, M.S. Lee, S.S. Park, G.D. Lee; Synthesis of nanosized TiO₂/SiO₂ particles in the microemulsion and their photocatalytic activity on the decomposition of nitrophenol; *Catalysis Today*, 2003, 87, 99.

-
- [118] E. Pabon, J. Retuert, R. Quijada, A. Zarate, "TiO₂-SiO₂ mixed oxides prepared by a combined sol-gel and polymer inclusion method", *Microporous and mesoporous materials*, 2004, 67, 195.
- [119] R. W. Cheary and A. Coelho, "A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting", *Journal of Applied Crystallography*, 1992, 25, 109.
- [120] A. Cervellino and A. Guagliardi, "Turning the Debye function into an efficient Total Scattering method for nanocrystals" in A. Guagliardi and N. Masciocchi, "Diffraction at the Nanoscale, 2010, Insubria University Press.
- [121] A. Guagliardi, A. Cedola, C. Giannini, M. Ladisa, A. Cervellino, A. Sorrentino, S. Lagomarsino, R. Cancedda, M. Mastrogiacomo, "Debye function analysis and 2D imaging of nanoscaled engineered bone", *Biomaterials*, 2010, 31, 8289.
- [122] V. Luca, "Comparison of Size-Dependent Structural and Electronic Properties of Anatase and Rutile Nanoparticles", *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 6367.
- [123] A. Cervellino, C. Giannini and A. Guagliardi, "DEBUSSY: a Debye user system for nanocrystalline materials", *Journal of Applied Crystallography*, 2010, 43, 1543.
- [124] W. S. Perkins, "Textile Coloration and Finishing", Durham, North Carolina, Carolina, Academic Press, 1996.
- [125] Federico Rusconi, "Modificazione superficiale di materiali tessili con biossido di titanio nanostrutturato", Tesi di Dottorato dell'Università degli Studi dell'Insubria, 2007.
- [126] W. D. Schindler, P. J. Hauser, "Chemical finishing of textile", Woodhead Publishing, 2004.
- [127] Boris Mahltig, Helfried Haufe and Horst Böttcher, "Functionalisation of textiles by inorganic sol-gel coatings", *J. Mater. Chem.*, 2005, 15, 4385.
- [128] Atsunori Matsuda, Tatsuo Matoda, Toshihiro Kogure, Kiyoharu Tadanaga, Tsutomu Minami and Masahiro Tatsumisago, "Formation of Anatase Nanocrystals-Precipitated Silica Coatings on Plastic Substrates by the Sol-Gel Process with Hot Water Treatment", *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2003, 27, 61.
- [129] N. Abidi, E. Hequet, S. Tarimala, and L. Dai., "Cotton Fabric Surface Modification for Improved UV-radiation Protection Using Sol-Gel Process", *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 104, 111.
- [130] B. Mahltig and H. Böttcher, "Modified Silica Sol Coatings for Water-Repellent Textiles", *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2003, 27, 43.

-
- [131] A. Strini, S. Cassese, L. Schiavi, "Measurement of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene gas phase photodegradation by titanium dioxide dispersed in cementitious materials using a mixed flow reactor", *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, 61, 90.
- [132] A. R. West, "Solid State Chemistry and its Applications", John Wiley & Sons, 1985.
- [133] M. M. Woolfson, "An Introduction to X-ray Crystallography", Cambridge University Press, 1970.
- [134] S. Lowell, Joan E. Shields, Martin A. Thomas and Matthias Thommes, "Characterization of Porous Solid and Powders: Surface Area, Pore Size and Density", Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [135] G. Friedbacher, P. K. Hansma, E. Ramli, G. D. Stucky, "Imaging Powders with the Atomic Force Microscope: From Biominerals to Commercial Materials", *Science* 1991, 253, 1261.
- [136] B. Drake, C. B. Prater, A. L. Weisenhorn, S. A. C. Gould, T. R. Albrecht, C. F. Quate, D. S. Cannel, H. Hansma, P. K. Hansma, "Imaging crystals, polymers, and processes in water with the atomic force microscope", *Science* 1989, 243, 1589.
- [137] C. Quaglierini, "Manuale di Mercologia Tessile", II edizione, Zanichelli, 1992.
- [138] F. Corbani, "Nobilitazione dei Tessili", Vol. II, Centro Tessile Cotoniero, 1990.
- [139] G. Tetzlaff, M. Dahmen, B. Wulforst, *Chemiefasern/Textilindustrie*, 1993, 43, 110.