



Università  
Ca' Foscari  
Venezia

Corso di Laurea magistrale (*ordinamento*  
ex D.M. 270/2004)  
in Chimica e Tecnologie Sostenibile

Tesi di Laurea

—  
Ca' Foscari  
Dorsoduro 3246  
30123 Venezia

Sviluppo di materiali ibridi ed  
innovati per l'utilizzo in  
bioedilizia

**Relatore**

Prof.ssa Michela Signoretto

**Correlatore**

Dott.ssa Elena Ghedini

**Laureando**

Damiano Marchese  
Matricola 826594

**Anno Accademico**  
**2014 / 2015**

# INDICE

1. Introduzione.....	1
1.1 Bioedilizia.....	3
1.2 Volatile Organic Compounds (VOCs).....	5
1.3 Fotocatalisi e abbattimento dei VOCs.....	7
1.4 Biossido di Titanio TiO <sub>2</sub> .....	9
1.5 Il processo SOL-GEL.....	11
1.6 Sostanze naturali per la formazione di ibridi: Chitosano Cellulosa e Glucosio.....	13
2. Scopo.....	16
3. Parte Sperimentale.....	17
3.1 Sintesi Campioni.....	17
3.1.1 Sintesi via SOL-GEL.....	17
3.1.2 Calcinazione.....	18
3.1.3 Campioni Sintetizzati.....	18
3.2 Test di Reattività.....	19
3.3 Caratterizzazioni.....	22
3.3.1 Fisisorbimento di N <sub>2</sub> .....	22
3.3.2 Termogravimetria / Analisi termica differenziale (TG/DTA).....	24
3.3.3 Diffrazione ai raggi X (XRD).....	25
3.3.4 Microscopia Elettronica a Trasmissione (TEM).....	26

3.3.5 Angolo di Contatto.....	26
<b>4. Risultati e discussioni.....</b>	<b>28</b>
4.1 Il reattore.....	30
4.2 Biossido di titanio.....	33
4.3 Campioni ibridi TiO <sub>2</sub> /Organico.....	37
<b>5. Studi ulteriori sui materiali.....</b>	<b>44</b>
<b>6. Conclusioni.....</b>	<b>47</b>
<b>7. Bibliografia.....</b>	<b>49</b>

# 1. Introduzione

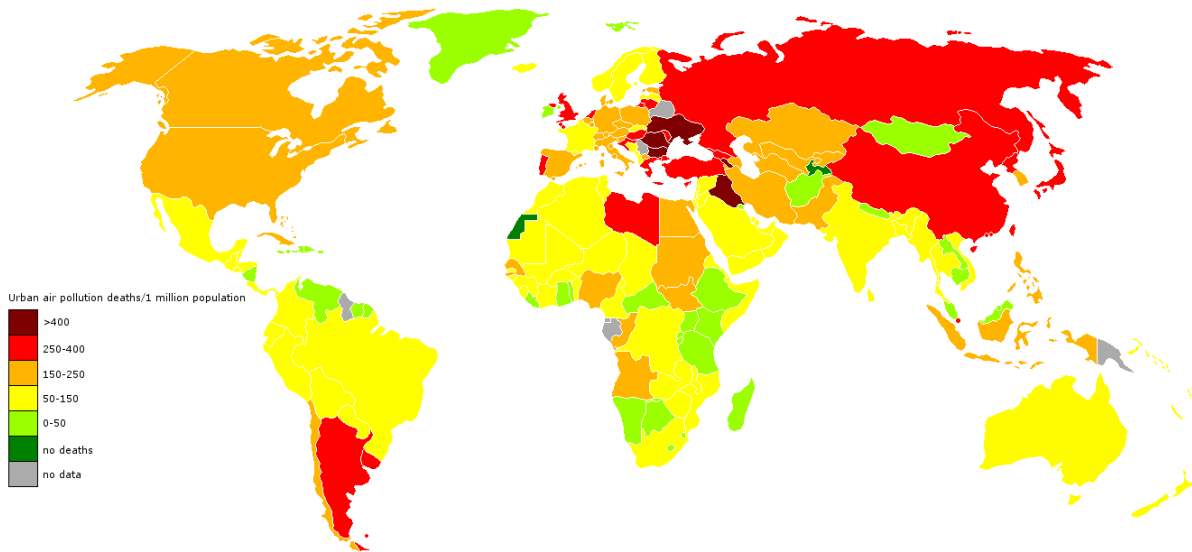
L'industrializzazione e il rapido progresso tecnologico del secondo dopoguerra hanno apportato un miglioramento delle condizioni di vita di una parte della popolazione mondiale. Tuttavia, per molti decenni l'interesse è stato incentrato sul benessere dell'uomo, trascurando la cura dell'ambiente. L'uso indiscriminato delle risorse naturali ha portato a problematiche ingenti quali: il dissesto idrogeologico, il disboscamento, lo sfruttamento minerario nei paesi in via di sviluppo. Tutto ciò ha provocato gravissime ripercussioni economiche, etiche, sociali e soprattutto ambientali.



*Figura 1 Una fabbrica che scarica i suoi fumi in atmosfera.*

Tutto ciò ha portato ad un'alterazione complessiva dell'equilibrio naturale. In questo contesto uno dei problemi più ingenti da risolvere è quello legato alle emissioni di sostanze nocive in atmosfera. Il panorama a riguardo è molto complesso e diversificato: infatti i dati sono strettamente correlati alla zona considerata e le condizioni cambiano da nazione a nazione. Per esempio nei paesi sviluppati la situazione con gli anni è migliorata notevolmente, mentre nei paesi emergenti le emissioni di sostanze nocive sono in continuo aumento<sup>1,2</sup>. Comunque i livelli di queste sostanze inquinanti (VOCs, CO, NO<sub>x</sub> e particolato) restano elevati e preoccupanti in tutto il mondo. Esse non derivano solamente dai grandi impianti industriali ma anche dalle attività antropiche quotidiane. La sensibilità nei confronti di questa tematica non è mai stata così alta: tutto ciò è dimostrato dalle regolamentazioni sempre più

severe e dall'attività delle *governances* mondiali che cercano di trovare accordi e soluzioni efficaci per fronteggiare tale problematica <sup>3-5</sup>.



*Figura 2 Mortalità dovuta all'inquinamento dell'aria. (OMS)*

La ricerca di rimedi contro l'inquinamento è strettamente legata alla necessità di cercare nuove tecnologie per mantenere, se non migliorare, la qualità della vita senza ripercussioni per l'ambiente. A tale scopo è possibile sfruttare al meglio le fonti rinnovabili, ma al tempo stesso evitare gli sprechi energetici e rendendo più efficiente lo sfruttamento delle attuali fonti d'energia.

In quest'ottica, ci dovrebbe essere un'azione coordinata a tutti i livelli sociali, economici e politici per garantire uno sviluppo sostenibile, assicurando un futuro al nostro pianeta. Un ruolo fondamentale, in questo contesto, è rivestito dall'edilizia. Infatti, attraverso interventi volti a ridurre l'inquinamento e ad eliminare gli sprechi energetici, oggi più che mai dovrebbe essere promossa una nuova concezione del costruire all'insegna della sostenibilità, del rispetto dell'ambiente e dell'innovazione tecnologica.

## 1.1 Bioedilizia

Con l'aumentare dell'attenzione nei confronti dell'ambiente e di norme e regolamentazioni sempre più stringenti, sono stati ricercati nuovi approcci anche nel campo dell'edilizia per ridurre l'inquinamento e gli sprechi energetici. Il settore edile in Europa ha un fabbisogno energetico molto elevato: infatti il 45% dell'energia prodotta in Europa viene consumata nel campo edile, inoltre il 50% dell'inquinamento ed il 50% dei rifiuti prodotti ha origine dal settore delle costruzioni.<sup>6</sup>



La bioedilizia (conosciuta anche come *Green Building* o *Architettura Sostenibile*) è un approccio innovativo culturale interdisciplinare all'architettura e alle scienze delle costruzioni in genere, che ha visto i suoi albori negli anni '70 in seguito alla prima crisi petrolifera e che mai come negli ultimi anni è tornata ad essere di attualità. Per bioedilizia si intende quella modalità di progettare, costruire e gestire un edificio ponendo come principio fondamentale la sostenibilità. Essa quindi si prefigge di eliminare l'inquinamento utilizzando materiali di origine naturale, o più in generale dei materiali a basso impatto ambientale, evitando gli sprechi e costruendo edifici più efficienti dal punto di vista energetico usando in maniera più oculata le fonti energetiche e ponendo maggiore attenzione nei confronti dell'isolamento. Queste scelte permettono di migliorare il benessere, la qualità abitativa e contemporaneamente ridurre l'impatto ambientale. Costruire un edificio secondo questi principi, implica l'impiego di sostanze a basso impatto ambientale, possibilmente naturali e facilmente reperibili nel rispetto dell'equilibrio naturale dell'ambiente, la ricerca dell'efficienza

energetica, un elevato grado di automatizzazione per garantire la salubrità ed il comfort degli edifici nel rispetto dell'ambiente. Essa coinvolge più ambiti disciplinari (fra i quali economia, fisica, chimica, ingegneria e architettura) con lo scopo di creare una sinergia che permetta di raggiungere gli obiettivi prefissati.<sup>7</sup>

La bioedilizia quindi è un modo di progettare edifici ed abitazioni focalizzandosi sulla sostenibilità e la compatibilità, valutando attentamente tutto il ciclo di vita di un edificio. Per ciclo di vita di un edificio si intende tutte le fasi che vanno dall'estrazione e produzione dei materiali, passando per la fase di costruzione dell'edificio, l'uso e manutenzione dello stesso, e per finire con l'eventuale dismissione e smaltimento o riciclo dei materiali dismessi. Inoltre è opportuno sottolineare che la bioedilizia, nel contesto della crisi economica globale, che ha colpito pesantemente il settore dell'edilizia, rappresenta un valido spunto per cercare la ripresa attraverso l'innovazione: infatti come riportato dal *Green Building Council*, dall'inizio della crisi, fino ad oggi, la percentuale di aziende che hanno spostato la propria attenzione verso metodologie *green* è aumentata dal 13% del 2009 fino al 51% del 2013<sup>8</sup>. Sebbene l'investimento iniziale sia più alto rispetto all'edilizia tradizionale, esso risulta più vantaggioso a lungo termine.<sup>9</sup> Sia la necessità di rispettare regolamentazioni internazionali sempre più stringenti sia l'attuale crisi economica globale hanno contribuito ad aumentare la sensibilità su questo tema, puntando alla produzione di materiali e tecnologie più innovative in termini di risparmio energetico e di riduzione dell'inquinamento. Per soddisfare queste norme e questi requisiti è necessario innanzitutto tentare di slegarsi dalle fonti fossili per l'approvvigionamento energetico, ma soprattutto ricercare ed utilizzare materiali e tecnologie sostenibili. Ad esempio, Italecementi, come altre ditte nel settore dell'edilizia ha sviluppato una tecnologia sostenibile, dove un materiale tradizionalmente utilizzato in edilizia come il cemento è stato addizionato di biossido di titanio. Questa aggiunta permette di acquisire nuove funzionalità rispetto a quelle classiche e cioè la possibilità di esplicare anche una funzione fotocatalitica per l'abbattimento di sostanze nocive.<sup>10</sup> In bioedilizia sono già impiegati materiali di origine naturale (legno, fibra di legno, cellulosa e argilla) in sostituzione ai materiali tradizionali utilizzati. Tuttavia spesso questi materiali di origine naturale e le tecnologie attualmente proposte risultano meno performanti e più costose di quelle tradizionali, specialmente per quanto riguarda la coibentazione<sup>11</sup>. Per sfruttare al meglio le tecnologie disponibili, l'ideale sarebbe la progettazione di materiali isolanti bifunzionali, che contemporaneamente siano in grado di migliorare le prestazioni energetiche e di abbattere l'inquinamento. Quest'ultimo problema è particolarmente

grave anche all'interno delle abitazioni, dove appunto si trovano i VOCs (Composti Organici Volatili) i quali possono essere eliminati tramite diverse tecnologie.<sup>12</sup>

## 1.2 Volatile Organic Compounds (VOCs)

I Composti organici volatili (indicati con l'acronimo inglese VOCs di *volatile organic compounds*) sono un'ampia classe di composti organici e comprendono gli idrocarburi alifatici e aromatici, composti ossigenati e alogenati: fra i principali si possono annoverare la formaldeide, il benzene e l'etilbenzene. La caratteristica che accomuna questa grande varietà di molecole è una bassa temperatura di ebollizione/sublimazione e conseguentemente un'alta pressione di vapore a temperatura ambiente tutto questo accompagnato da odori caratteristici e spesso fastidiosi. Per la legislazione italiana vengono definiti VOCs tutti quei composti che a 20°C hanno una tensione di vapore pari o superiore a 0,01 kPa<sup>13</sup>. Le principali fonti in ambienti esterni provengono da attività industriali, dall'uso di combustibili fossili per trasporti, elettricità e riscaldamento. Negli ambienti *indoor* invece le sorgenti di VOCs sono varie: le principali sono le vernici e le colle, i prodotti utilizzati nella detergenza, ma rientrano inoltre gli arredamenti, i tessuti, il fumo di sigaretta, stampanti e fotocopiatrici ed inoltre in alcuni casi esistono anche fonti microbiche di composti organici volatili.

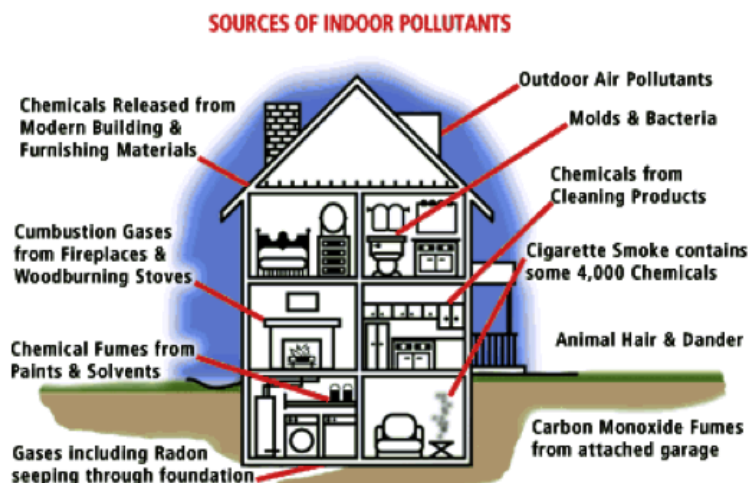


Figura 3 Sorgenti degli inquinanti indoor.<sup>14</sup>

Essendovi una grande varietà di molecole classificate come VOCs anche gli effetti negativi sull'organismo sono vari. Il bersaglio principale sono le mucose: in questo caso si possono verificare irritazioni respiratorie e senso di prurito agli occhi e l'esposizione prolungata a queste sostanze inoltre provoca mal di testa cronici, nausea, difficoltà di concentrazione e senso di affaticamento.



Infine a tutta questa serie di problemi si aggiungono effetti cancerogeni e tossici. La presenza di VOCs e quindi la scarsa qualità dell'aria in ambienti chiusi rientra nelle varie cause della *Sick Building Syndrome* (SBS).

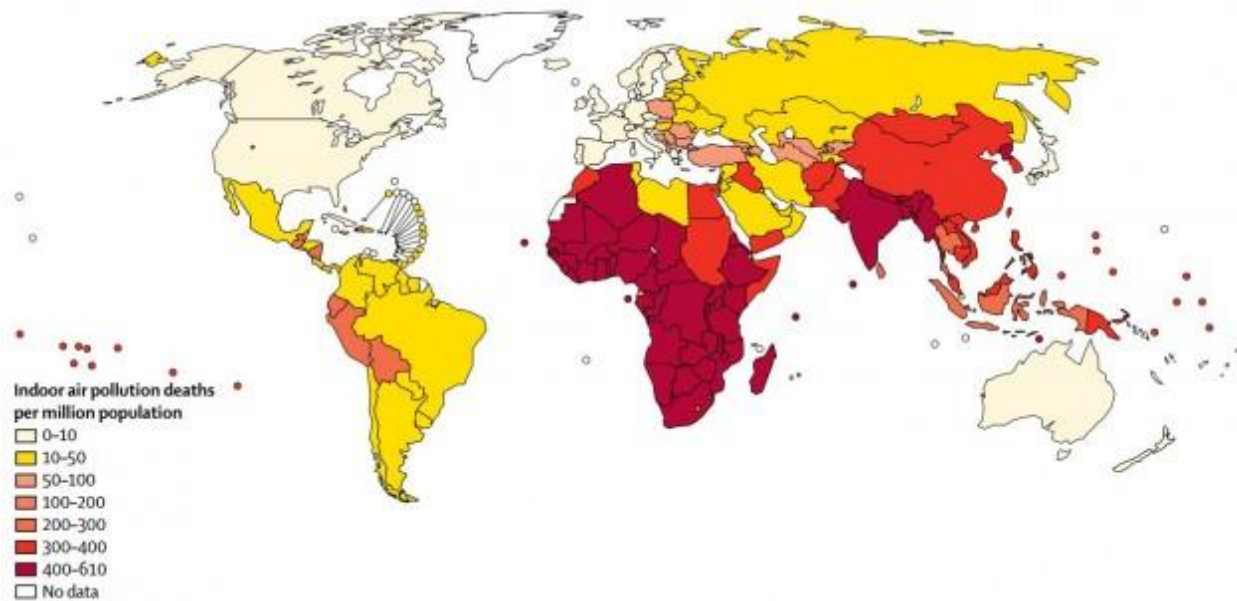


Figura 4 Mortalità dovuto all'inquinamento indoor nel mondo. (OMS)

Questa malattia, che colpisce specialmente chi passa molta parte della giornata in ambienti chiusi, è associata ad una serie di sintomi quali: irritazione delle mucose, mal di gola, secchezza di occhi e fauci, senso di fatica e mal di testa cronici. Le cause della SBS sono varie, in queste rientrano, illuminazione inadeguata, inquinamento acustico, cattiva manutenzione dell'edificio, scarsa pulizia, cattiva ventilazione. Queste ultime tre cause possono essere ricollegate alla presenza di VOCs negli ambienti *indoor*<sup>15</sup>.

Risulta quindi che la presenza di sostanze organiche volatili all'interno degli ambienti chiusi, come i luoghi di lavoro e le abitazioni, dove generalmente viene trascorsa la maggior parte della propria giornata, è un problema di notevole importanza: la progettazione di spazi salubri adatti alla vita dell'uomo rientra nei principi della bioedilizia e la necessità di trovare tecnologie adeguate, innovative ed efficaci è un tema attuale. La fotocatalisi rappresenta una metodologia promettente e compatibile con la bioedilizia per abbattere queste sostanze.<sup>16</sup> Questa tecnologia infatti permette di abbattere le sostanze inquinanti, attraverso l'impiego di tecnologie sostenibili e materiali naturali utilizzando sistemi non invasivi, che si adattano all'abitazione e materiali non inquinanti che possono essere sintetizzati utilizzando sostanze naturali. Inoltre, nella fotocatalisi l'input energetico primario proviene da una radiazione luminosa: come fonte luminosa potrebbe essere utilizzata l'illuminazione interna o addirittura la luce

solare, rendendo praticamente nullo il dispendio energetico per attuare questa tecnologia.<sup>17</sup>

### 1.3 Fotocatalisi e abbattimento dei VOCs

Nella fotocatalisi eterogenea, come nella catalisi eterogenea, le reazioni hanno luogo sulla superficie del catalizzatore dove le specie reagenti vengono adsorbite.<sup>18</sup> A differenza della catalisi eterogenea, nella fotocatalisi l'attivazione del sistema avviene grazie all'assorbimento di fotoni sufficientemente energetici da una radiazione incidente<sup>19</sup>. Nella fotocatalisi eterogenea vengono utilizzati semiconduttori che possiedono proprietà elettroniche intermedie tra materiali isolanti e conduttori. Secondo la teoria delle bande, in un solido, gli orbitali molecolari si trovano ad energie molto ravvicinate fra loro e questo susseguirsi di orbitali può essere approssimato ad una banda continua di energia.

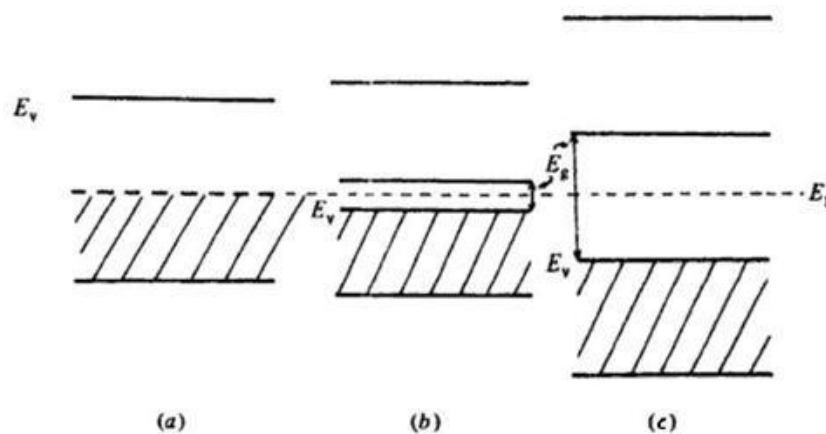


Figura 5 a) Conduttore; b) Semiconduttore; c) Isolante

La struttura elettronica (figura 5) può essere rappresentata attraverso due bande: una formata dagli orbitali di legame e l'altra formata dagli orbitali di antilegame. Gli elettroni occupano prima la banda a più bassa energia, che verrà chiamata banda di valenza (VB dall'inglese *valence band*) essa può essere parzialmente o completamente riempita. La banda formata dagli orbitali di antilegame, chiamata banda di conduzione (CB dall'inglese *conduction band*) che si trova ad energie più elevate. In un isolante, le due bande sono separate e la differenza energetica, chiamata *band gap*, è maggiore di 9 eV ed è tale da rendere quasi impossibile il salto energetico di un elettrone da una banda all'altra<sup>20</sup>. Di contro in un conduttore le due

bande sono parzialmente sovrapposte o anche separate da una distanza molto piccola (inferiore a  $k_B T$ ), e questo permette la conduzione della corrente elettrica se sul materiale viene applicato un campo elettrico e questo è il caso dei metalli. In un semiconduttore la situazione è intermedia: le due bande di valenza sono separate ma il *band gap* è abbastanza piccolo da permettere l'eccitazione di un elettrone dalla banda di valenza a quella di conduzione se ad esso viene fornita una quantità di energia sufficiente, ad esempio, sotto forma di radiazione di luminosa, cioè sotto forma di fotoni ad una determinata lunghezza d'onda. L'elettrone eccitato che si trova nella banda di conduzione lascia una lacuna elettronica nella banda di valenza, chiamata buca positiva, che ha un comportamento analogo ad una particella carica positivamente. Questa promozione dell'elettrone nella banda di conduzione genera una coppia buca-elettrone che ha un tempo di vita di qualche nanosecondo, oltre il quale si ha la ricombinazione di buca ed elettrone, nell'ordine dei nanosecondi, che è sufficiente a permettere il trasferimento di carica alle molecole adsorbite sul materiale semiconduttore<sup>21</sup>. Infatti gli adsorbati possono essere ridotti se ricevono un elettrone dal semiconduttore oppure ossidati se esse interagiranno con la buca positiva: in questo modo viene esplicitata l'attività catalitica.<sup>22</sup> In figura 6 viene riportato il meccanismo di azione di un fotocatalizzatore nella fotoossidazioni di composti organici.

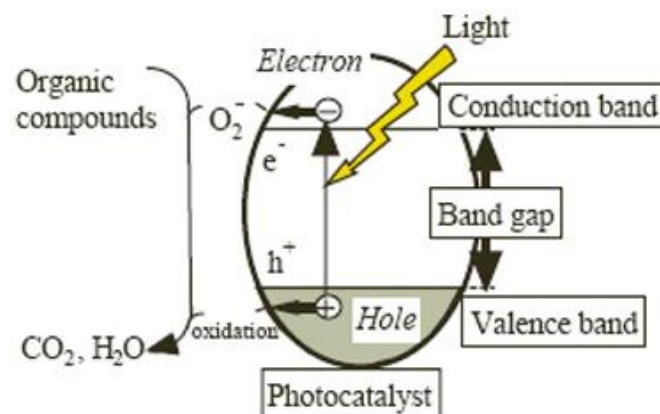


Figura 6 Meccanismo fotocatalitico

Tanto più fortemente sono adsorbite le sostanze sulla superficie, tanto esse sono degradate più velocemente. L'efficienza fotocatalitica dipende da diversi parametri:

- La morfologia del catalizzatore, in particolare l'area superficiale e la dimensione delle particelle, un'elevata area superficiale indica una

maggiore presenza di siti attivi e quindi di una maggiore efficienza catalitica;

- Il *band gap*, che nel caso del biossido di titanio, in fase anatasio, vale 3,2 eV, corrispondente ad una radiazione di 388 nm;
- La velocità di ricombinazione buca-elettrone.

## 1.4 Biossido di titanio TiO<sub>2</sub>

Il biossido di titanio (comunemente chiamato titania), è un semiconduttore, si trova allo stato solido in forma di polvere bianca cristallina, è poco costoso e stabile chimicamente.<sup>23</sup>



*Figura 7 Biossido di Titanio.*

La fotocatalisi però non è l'unica applicazione del biossido di titanio: infatti è un materiale molto versatile che viene impiegato in molti campi. Uno di questi è la cosmesi e la farmacia, grazie alla sua atossicità e biocompatibilità esso viene utilizzato in formulati di questo genere soprattutto nella sintesi di materiali per il rilascio graduale di principi attivi<sup>24</sup>, e sempre in campo medico viene utilizzato nella costruzione di protesi ossee e dentarie.<sup>25</sup>

Per spiegare le proprietà catalitiche della titania è utile descrivere le tre possibili fasi cristalline in cui essa si può trovare (figura 8), queste sono:

- Rutile (tetragonale)
- Anatasio (tetragonale)
- Brookite (romboedrico)

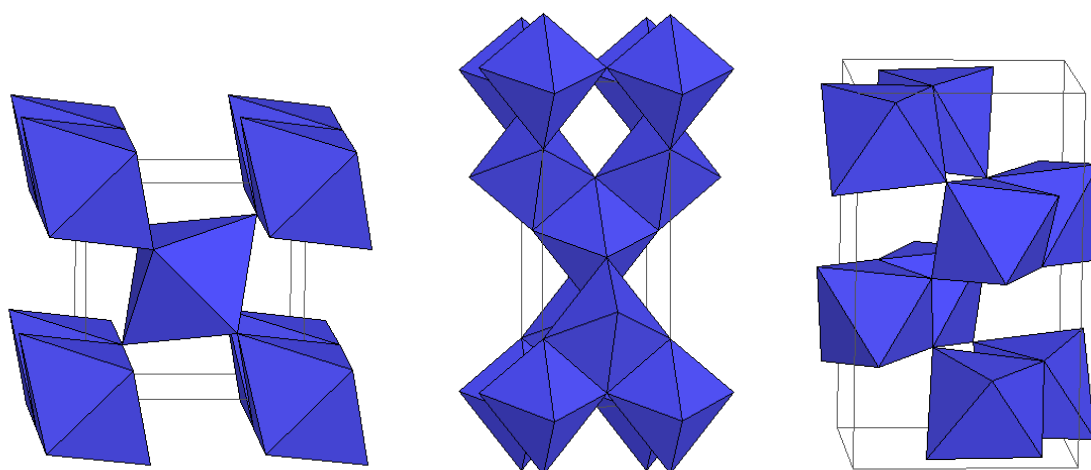


Figura 8 Strutture cristalline della titania: Rutilo, Anatasio e Brookite.

La struttura più stabile dal punto di vista termodinamico è il rutilo<sup>26,27</sup>. Tuttavia la stabilità delle varie fasi dipende molto anche dalle dimensioni delle particelle, che sono strettamente correlate alle diverse energie libere superficiali<sup>28</sup>. Risulta che l'anatasio è la fase più stabile quando le particelle hanno dimensioni inferiori agli 11 nm, mentre per dimensioni comprese fra gli 11 nm e i 35 nm, la fase più stabile è la brookite, oltre i 35 nm è il rutilo la struttura cristallina prevalente. È evidente quindi che la metodologia di sintesi è fondamentale in quanto permette il controllo della morfologia e indirettamente il controllo della fase cristallina. Il controllo della fase cristallina è a sua volta cruciale, in quanto l'attività fotocatalitica è ad essa strettamente correlata. Il band gap varia leggermente tra le tre fasi: l'anatasio ha un BG di 3.2 eV (corrispondente a 388 nm), il rutilo 3.02 eV (409 nm) e la brookite 3.26 eV (380 nm)<sup>29</sup>, l'altro parametro fondamentale per l'attività fotocatalitica è il tempo di vita della specie buca elettrone (sinteticamente indicata come  $h^+-e^-$ ) che dev'essere il più alto possibile<sup>30</sup>. Considerando le tre fasi, la fase anatasio rappresenta il miglior compromesso tra valore di band gap e tempo di vita buca-elettone<sup>31</sup>.

Un altro settore dove trova largo impiego la titania è l'edilizia: infatti esso è il bianco più ampiamente usato globalmente, in virtù delle sue proprietà. Il suo elevato indice di rifrazione (2.72 per il rutilo e 2.50 per l'anatasio) e l'elevato potere coprente lo rendono il materiale prediletto in questo genere di applicazioni. In questo caso, la fase dal miglior effetto coprente, il rutilo, non possiede le migliori proprietà fotocatalitiche a causa dell'elevata velocità di ricombinazione.

Una applicazione innovativa della titania nell'edilizia è quella relativa al suo uso come fotocatalizzatore.

Infatti, se applicato sotto forma di film sottile sulle pareti o pavimentazioni esso può contribuire alla eliminazione degli inquinanti atmosferici, e negli ambienti chiusi in particolare può contribuire all'abbattimento dei VOCs. Le proprietà del biossido di titanio dal punto di vista morfologico, strutturale e chimico fisico possono essere modulate attraverso l'identificazione della tecnica sintetica più opportuna e attraverso una modulazione accorta delle variabili di sintesi. In questo modo è possibile massimizzarne le proprietà fotocatalitiche e conseguentemente implementarne la *performance* del materiale. Tra i parametri che rivestono un ruolo fondamentale vi sono: area superficiale, cristallinità e band gap. È possibile agire su questi parametri attraverso varie vie e una particolarmente promettente risulta essere il dopaggio in fasi di sintesi con vari elementi organici e inorganici. L'aggiunta di sostanze organiche di origine naturale in fase di sintesi, attraverso un approccio sintetico a singolo stadio potrebbe essere la soluzione. In questo senso, l'approccio sintetico più adatto potrebbe essere il processo sol-gel. Esso risulta funzionale a questa idea anche nell'ottica di formulare un materiale bifunzionale da usare con la duplice funzione di fotocatalizzatore ed isolante, unendo le proprietà di materiali già usati in bioedilizia e rendendoli più performanti.

## 1.5 Il processo SOL-GEL

La tecnica sol-gel è un approccio sintetico che permette di sintetizzare il biossido di titanio con un elevato controllo delle proprietà morfologico-strutturali<sup>32</sup>. Il controllo e la modulabilità durante la sintesi dei materiali è un aspetto fondamentale, in quanto le proprietà morfologiche sono strettamente connesse all'attività fotocatalitica ed all'isolamento. Essa permette di sintetizzare una vasta gamma di ossidi metallici come, polveri fini, vetri e ceramiche, rivestimenti per film sottili ed aerogel.

Il primo passaggio di questo processo è la formazione di una sospensione colloidale, le cui particelle in fase liquida, grazie ad una serie di reazioni chimiche tendono ad aggregarsi formando un reticolo polimerico tridimensionale rigonfio di solvente che è la fase gel<sup>33</sup>.

Nella pratica, si utilizza come precursore un alcossido metallico che è coinvolto in due diverse reazioni: l'idrolisi (figura 9) e la sua condensazione (figura 10). Nell'idrolisi si ha l'attacco nucleofilo dell'acqua sul precursore

metallico e questo porta alla sostituzione dei gruppi alcossido con dei gruppi ossidrilici.

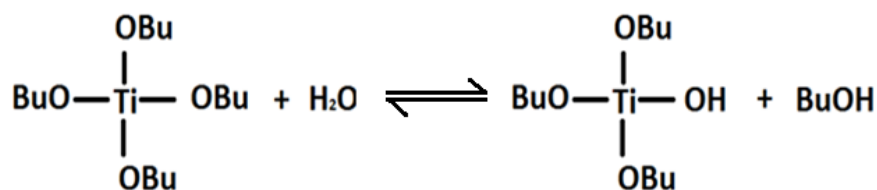


Figura 9 Reazione di idrolisi del butossido di titanio.

L'altra reazione che avviene in contemporanea è la condensazione, in essa si ha l'attacco nucleofilo di un gruppo ossidrilico sul centro metallico, essa porta alla formazione di legami M – O – M e di due sottoprodotti, che sono acqua oppure un alcool, a seconda che l'attacco nucleofilo sia avvenuto su un ossidrile o su un alcossido.

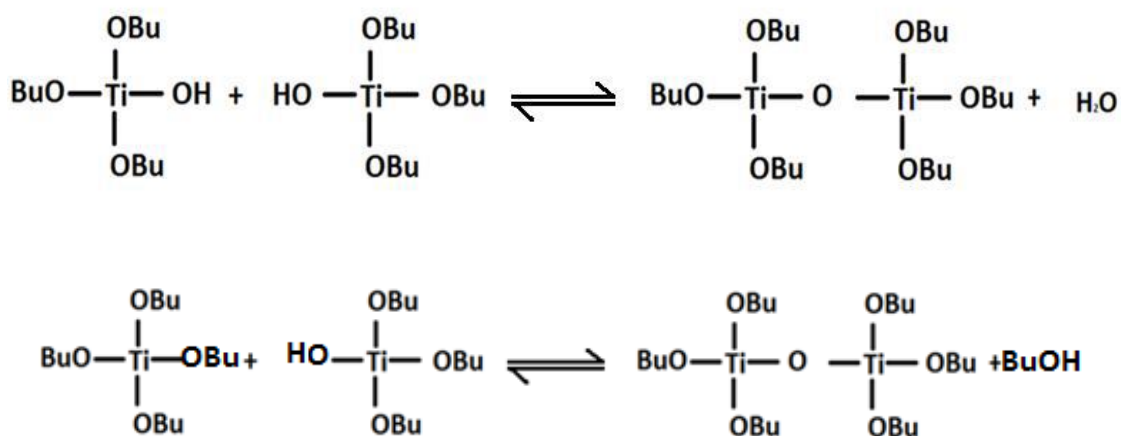


Figura 10 Reazioni di condensazione del butossido di titanio

L'alta elettropositività del titanio<sup>34</sup> in questo caso agevola l'attacco nucleofilo dell'acqua, la reazione di idrolisi dunque è molto veloce, però per garantire la formazione del network polimerico è necessario che le due reazioni che avvengono in contemporanea abbiano una velocità paragonabile, di modo da evitare la formazione e la precipitazione dell'idrossido. Utilizzando un agente ritardante di gelazione, come per esempio l'acetilacetone che è un legante chelante e che coordina sul titanio è possibile rallentare la reazione di idrolisi<sup>35</sup>.

Tale tecnica è versatile in quanto permette di operare in condizioni blande ad al tempo stesso permette di ottimizzare approcci sintetici a singolo stadio (*one pot*) introducendo in un unico ambiente di reazione il precursore dell'ossido metallico ed eventuali agenti promotori o altri componenti necessari a migliorare la *performance* del materiale finale. In particolare tale tecnica si presta molto bene alla preparazione di materiali ibridi organo-inorganici; nel caso specifico della titania l'aggiunta di polimeri di derivazione naturale all'ossido metallico permetterebbe direttamente in fase di sintesi di massimizzarne sia le proprietà fotocatalitiche che le proprietà morfologiche, migliorando le proprietà del materiale in termini di isolamento termo-acustico. In questo modo sarebbe potenzialmente possibile ottenere un materiale più sostenibile e capace di esplicare una duplice funzione, abbattitore di inquinanti fotocatalitico e isolante termico acustico.

## 1.6 Sostanze naturali per la formazione di ibridi: Chitosano Cellulosa e Glucosio

Data l'applicazione finale prevista per questi materiali e il rispetto dei principi della sostenibilità è auspicabile usare per la formazione degli ibridi delle sostanze di derivazione naturale che siano reperibili, a basso costo e possibilmente già usate in bioedilizia. Le sostanze che rispondo a questi requisiti sono diverse:

- Isolanti di origine vegetale, per esempio materiali in fibre di cocco, mais, canna palustre, lino, legno e cellulosa;
- Isolanti di origine minerale, i materiali più comuni sono lana di roccia, lana di vetro, argilla espansa e vetro riciclato;
- Isolanti di origine animale, come la lana di pecora e piume animali.

In questo lavoro ci si è voluti concentrare: sulla cellulosa che è un polisaccaride già utilizzato in bioedilizia; sul chitosano, già usato da questo gruppo di ricerca e che deriva dalla chitina, il secondo polimero naturale per diffusione subito dopo la cellulosa; infine il glucosio.

La cellulosa è il primo polimero naturale per diffusione, è un polisaccaride ed è costituito da lunghe catene di molecole di glucosio legate fra loro da legami  $\beta(1\rightarrow4)$  glicosidici ed è insolubile in acqua e nei comuni solventi organici. Essa si trova nelle piante, in particolare nella parete cellulare. Le catene polimeriche lineari si dispongono le une accanto alle altre formando dei legami ad idrogeno (figura 11), tali interconnessioni fra le catene permettono di avere una struttura ordinata e cristallina.



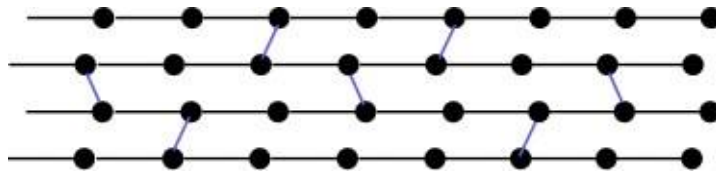


Figura 11 Struttura e interconnessioni fra le catene di cellulosa.

La cellulosa si ricava dal legno ed esistono diversi processi per ottenerla: il passaggio cruciale è la separazione della cellulosa dalla lignina, questa separazione avviene attraverso un trattamento chimico in soluzione acida o alcalina dove si sfrutta la scarsa propensione della cellulosa a sciogliersi. Ciò che si produce da questo trattamento è la polpa di cellulosa. La maggior parte della cellulosa è destinata alla produzione della carta e di fibre tessili, come per esempio il rayon e il diacetato di cellulosa. Inoltre trova impiego anche nella produzione di plastiche e nel cellofan. Data la grande disponibilità e la derivazione naturale la cellulosa sta ampliando i suoi impieghi ed anche in bioedilizia ha iniziato a trovare impiego come isolante. Tuttavia essa al momento risulta ancora più costosa dei degli isolanti attuali e fornisce prestazioni inferiori. In questo lavoro di tesi l'idea è di cercare di sfruttare la cellulosa sintetizzando materiali ibridi, in modo che le sue prestazioni in termini di isolamento possano essere migliorate.

Il chitosano è un polimero naturale ottenuto per deacetilazione parziale della chitina<sup>36</sup> (come mostrato in figura 12) la quale a sua volta è un polimero naturale ed è il principale costituente dell'esoscheletro di insetti, crostacei e funghi. Il chitosano in particolare è un polisaccaride lineare contenente una distribuzione casuale di unità N-acetil- D- glucosammina e D-glucosammina, le quali sono legate da un legame  $\beta$  (1-4) glicosidico<sup>37</sup>.

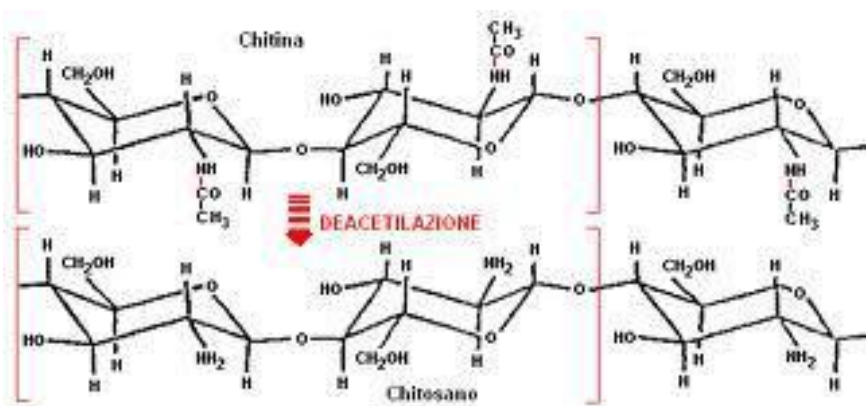


Figura 12 Reazione di deacetilazione della chitina.

Il chitosano viene impiegato principalmente nella cosmesi e in campo farmaceutico, dove la sua grande densità di sostituenti ossidrilici e amminici

permette di formare molti legami ad idrogeno con il principio attivo, i quali vengono sfruttati anche nei formulati cosmetici a rilascio controllato. Viene utilizzato anche nelle diete dimagranti<sup>38</sup>. Il suo utilizzo in bioedilizia può essere conveniente, in quanto oltre le sue funzioni durante la sintesi è una sostanza di origine naturale quindi il suo impatto ambientale è pressoché nullo ed è uno dei polimeri naturali più diffusi, ciò lo rende economico.

Esso viene impiegato nella sintesi della titania via sol-gel: viene sfruttata la sua caratteristica di formare un idrogel in presenza di acqua. Questa caratteristica ha una duplice funzione: da un lato viene rallentata la velocità di idrolisi della titania, dall'altro permette la formazione di ponti a idrogeno con i gruppi amminici e ossidrilici presenti sul chitosano con i gruppi ossidrilici della titania favorendo la reticolazione.

Il glucosio (figura 13), è la molecola organica più diffusa in natura, è un monosaccaride aldoso.

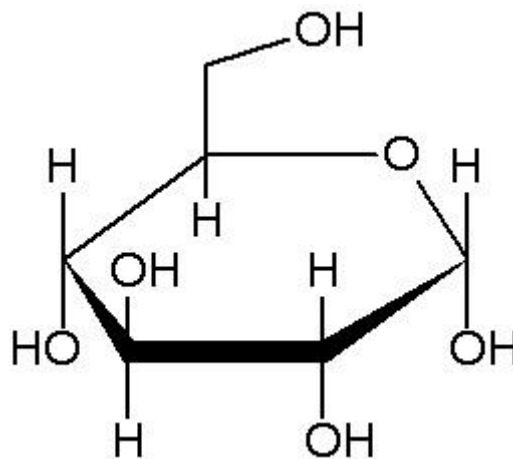


Figura 13 Il glucosio.

Questa molecola è la forma di “vettore energetico” più importante per gli organismi viventi sia animali che vegetali. Infatti essa entra a far parte delle principali vie metaboliche, come per esempio nella respirazione cellulare. Nella forma disaccaridica forma il saccarosio, il comune zucchero da cucina, ed è il monomero costituente della cellulosa. Esso viene ricavato principalmente dalla cellulosa e più in generale dalle biomasse. Il glucosio come il chitosano, è in grado di agire da agente direzionale di struttura, e agendo sulla sua quantità è possibile modulare l'area superficiale e la porosità della titania. Come per il chitosano anche il glucosio è una molecola di origine naturale, può essere un modo per sfruttare le biomasse anche in edilizia ed essendo la sua disponibilità molto elevata risulta anch'esso economico.

## 2. Scopo

Lo scopo di questo lavoro di tesi è l'ottimizzazione di un materiale innovativo da utilizzare nel settore delle costruzioni che risponda ai parametri della bioedilizia. L'idea è quella di formulare un sistema che permetta di migliorare le prestazioni degli edifici sia dal punto di vista della salubrità e dell'impatto ambientale agendo quindi sul fronte dell'inquinamento. L'attenzione verrà concentrata sull'ottimizzazione di un additivo da utilizzare per il rivestimento esterno ed interno degli edifici che assolva alla duplice funzione di abbattitore di inquinanti e di isolante termico-acustico. Attualmente, in commercio non esiste, al meglio della nostra conoscenza, nessun materiale con queste caratteristiche. Per raggiungere tale obiettivo verrà ottimizzato un approccio sostenibile a singolo stadio per la formulazione di materiali ibridi a base di titania e polimeri naturali. Tali sistemi verranno caratterizzati dal punto di vista chimico-fisico, morfologico strutturale e dal punto di vista delle *performance* come fotocatalizzatori e come isolanti.

## 3. Parte Sperimentale

### 3.1 Sintesi campioni

#### 3.1.1 Sintesi via SOL-GEL

Per la preparazione dei campioni, come già introdotto nel primo capitolo è stata scelta la tecnica sol-gel, in quanto permette la preparazione di campioni ibridi costituiti da una parte inorganica, nel caso specifico di questo lavoro, il biossido di titanio e una parte organica costituita da sostanze di derivazione naturale (chitosano, glucosio e cellulosa).

Di seguito è riportata la lista dei reagenti utilizzati e la descrizione della procedura sintetica:

- Butossido di titanio(IV), 97% Aldrich;
- Butanolo, 94.4%, Sigma Aldrich;
- Acetilacetone, 99%, Sigma Aldrich;
- Acido acetico, 100%, VWR;
- Chitosano, medio peso molecolare, Aldrich;
- Cellulosa, Fluka;
- Glucosio alimentare.

In un becher contenente una soluzione di acido acetico al 2%v/v viene aggiunta la componente organica. Contemporaneamente in un altro becher è presente l'alcoossido di titanio, il  $Ti(OBu)_4$ , il tetrabutossido di titanio, butanolo, ed infine l'acetilacetone, il quale viene utilizzato come agente ritardante per la reazione di idrolisi dell'alcoossido di titanio.

La soluzione dell'alcoossido di titanio e alcol viene fatta gocciolare, con l'ausilio di una pompa peristaltica con una velocità di 1.4mL/min, nel becher dove è contenuta la sospensione acida contenente il precursore della componente organica. Al termine del gocciolamento, il quale dura all'incirca 40 minuti, la sospensione viene mantenuta sotto agitazione a temperatura ambiente per altre 3 ore. Successivamente la sospensione viene versata all'interno di un contenitore in teflon chiuso ermeticamente con tappo a vite il quale viene immerso in un bagno a glicole termostato a 90 °C. Il processo di invecchiamento dura 42 ore al termine della quali la soluzione viene versata in un cristallizzatore e lasciata una notte in stufa a 90 °C ad essiccare. Il biossido di titanio essiccato, viene macinato e ridotto in polvere. Per confronto, è stato preparato anche un campione seguendo la stessa metodologia senza l'aggiunta della componente organica.

### 3.1.2 Calcinazione

La calcinazione è un trattamento ossidativo condotto ad alta temperatura. I motivi per i quali viene effettuata sono diversi:

- Permette di modulare il grado di cristallinità della parte inorganica e favorire la formazione di una determinata fase cristallina;
- È necessaria perché permette di controllare l'eliminazione dei composti organici modulandone e ottimizzandone la quantità residua
- Serve ad aumentare la stabilità termica e meccanica del materiale;
- Alla temperatura di calcinazione e alle modalità di riscaldamento è indirettamente correlata l'area superficiale: esse devono essere scelte in modo da impedire il collasso o la sinterizzazione della struttura.

La calcinazione viene condotta in un forno orizzontale in vetro e ad una temperatura di 300 °C per 4h utilizzando una velocità di riscaldamento di 2 °C/min.

La temperatura è stata scelta sulla base delle analisi termiche TG/DTA effettuate sui campioni.

### 3.1.3 Campioni sintetizzati

Tutti i campioni sono stati sintetizzati con la tecnica sol-gel e calcinati ad una temperatura di 300°C. In tabella 1 è riportato l'elenco di tutti i campioni utilizzati.

Campione	Descrizione
TiO <sub>2</sub>	Campione di riferimento, assente la componente organica
MIRKAT 211	Campione di riferimento, titania commerciale
TiO <sub>2</sub> /Chitosano	Ibrido con aggiunta di chitosano
TiO <sub>2</sub> /Cellulosa	Ibrido con aggiunta di cellulosa
TiO <sub>2</sub> /Glucosio	Ibrido con aggiunta di glucosio
TiO <sub>2</sub> /Glucosio <sub>x2</sub>	Ibrido con aggiunta di una quantità doppia di glucosio

*Tabella 1 Elenco e sigle dei campioni studiati.*

## 3.2 Test di reattività

L'attività fotocatalitica dei campioni è stata valutata nella reazione di ossidazione dell'etilbenzene, scelto come molecola modello. La reazione è stata condotta utilizzando l'impianto riportato in figura 14.

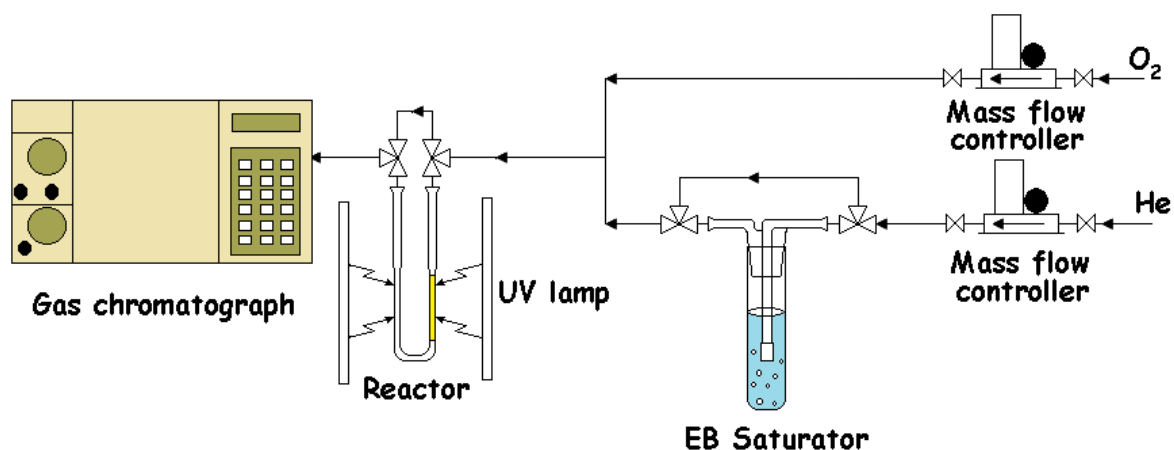


Figura 14 Impianto Etilbenzene.

La molecola scelta è stata l'etilbenzene (EB), il quale si trova in un saturatore termostato con bagno a ghiaccio a 0°C e il quale viene attraversato da un flusso di 4 mL/min di He, che trasporta l'etilbenzene al reattore: questi accorgimenti permettono di avere una concentrazione di 1000ppm. La miscela di etilbenzene ed elio si unisce all'ossigeno (12 mL/min), gas utilizzato come ossidante, prima di entrare al reattore all'interno del quale è presente il catalizzatore. Di fronte al reattore è posta una lampada a vapori di mercurio, il quale si vaporizza ed emette luce nelle frequenze dell'ultravioletto (315-400 nm). Per misurare l'irradianza, si utilizza una sonda posta in prossimità del reattore. Per questa reazione sono stati utilizzati due differenti tipi di reattore, uno a letto fisso e uno a film sottile (figura 15). Nel caso del reattore a letto fisso, il campione è stato introdotto come polvere di dimensione controllata (50-70 mesh), mentre nel caso del reattore a film sottile è stata sfruttata l'evaporazione controllata di una sospensione del fotocatalizzatore in isopropanolo. L'utilizzo del reattore film permette di ridurre la quantità di cat da 150 a 20 mg



Figura 15 Reattori utilizzati: a dx letto fisso; a sx film sottile.

È stato scelto questo approccio per studiare gli effetti della geometria del reattore e la differente forma in cui si trova il catalizzatore.

La miscela di gas in uscita dal reattore è inviata ad un gascromatografo tramite valvola autocampionatrice (che inietta 250  $\mu\text{L}$  di miscela di reazione) dotato di una colonna Porapak Q 80-100 mesh (colonna composta di polivinilbenzene ed polietildivinilbenzene) ed un detector a termoconducibilità che permette di rivelare la quantità di etilbenzene non convertito oltre ai prodotti della reazione che sono  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .

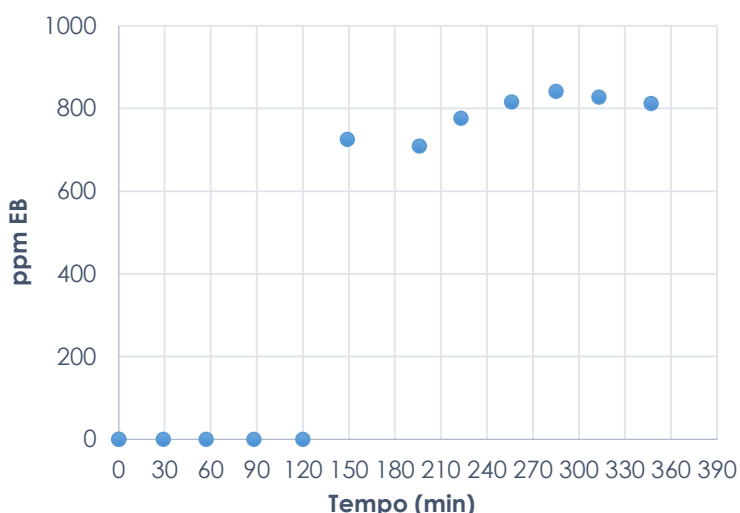


Figura 16 Andamento della reazione nel tempo.

In un grafico come quello in figura 16, riportando la concentrazione di EB in funzione del tempo è possibile osservare il profilo di reazione. Inizialmente la concentrazione è pari a 0: questo indica un assorbimento pressoché totale dell'EB sulla superficie del catalizzatore. È possibile dire che l'EB è solo adsorbito e non convertito perché, in questa fase della reazione, non si osserva la formazione dei prodotti, anidride carbonica ed acqua. Il catalizzatore in queste condizioni di assorbimento inizia ad assumere una colorazione giallastra, dovuta al cracking dell'EB adsorbito. Successivamente alla fase di assorbimento, si osserva un aumento della concentrazione di etilbenzene in uscita dal reattore e si raggiunge l'ultima fase dove viene rivelata la presenza di etilbenzene, infatti a questo punto, quando la

concentrazione di EB rimane costante nel tempo ed esiste un equilibrio tra il fenomeno di adsorbimento e conversione, è possibile calcolare la conversione secondo la formula:

$$\text{Conversione EB}\% = \frac{\text{ppmEB}_{iniz} - \text{ppmEB}_{fin}}{\text{ppmEB}_{iniz}} * 100$$

Per confrontare i due reattori, è stato deciso di misurare l'attività anche in termini di TON (TurnOver Number). Per TON si intendono le moli di EB convertito normalizzate per la quantità di catalizzatore utilizzato. Per il calcolo TON è stata usata la formula:

$$\text{TON}(\text{mol}_{EB}/\text{g}_{CAT}) = \frac{\text{Portata EB} \left( \frac{\text{mL}}{\text{min}} \right) * t(\text{min})}{m_{CAT}(\text{g}) * 22414(\text{mL}/\text{mol})} * \frac{\text{Conversione EB}}{100}$$



## 3.3 Caratterizzazioni

I materiali sintetizzati sono stati caratterizzati con varie tecniche al fine di determinarne le proprietà chimico fisiche, morfologiche e strutturali e di correlarle alle performance (fotocatalitica ed isolante) dei materiali preparati.

### 3.3.1 FISISORBIMENTO di N<sub>2</sub>

In un fotocatalizzatore, come in un qualsiasi altro catalizzatore eterogeneo, le caratteristiche fisiche superficiali (area superficiale, volume e dimensione dei pori) rivestono grande importanza ed influenzano l'attività catalitica. Queste grandezze fisiche inoltre sono importanti anche nella valutazione delle proprietà isolanti sia termiche che acustiche: tanto maggiore è l'area superficiale tanto migliori saranno le proprietà isolanti del materiale.

I materiali porosi vengono classificati dalla IUPAC in base al diametro dei pori e vengono divisi in:

- Microporosi, quando il diametro è inferiore a 2nm
- Mesoporosi, il diametro è compreso fra i 2nm e i 50nm
- Macroporosi, il diametro è oltre i 50nm

La tecnica più utilizzata per la determinazione di queste caratteristiche morfologiche è il fisisorbimento di azoto, alla temperatura di condensazione dell'azoto liquido (77K). Durante queste misure, viene misurato il volume di gas adsorbito e desorbito a diverse pressioni relative: da questi dati è possibile ottenere un'isoterma che dà informazioni sulla morfologia superficiale del campione. Da queste isoterme classificate in diverse categorie dalla IUPAC è possibile, a seconda della loro forma, distinguere se essi siano microporosi, mesoporosi o macroporosi. Un'altra informazione che si può ricavare dall'isoterma di adsorbimento, è la forma e la struttura dei pori, a seconda della forma dell'isteresi si può ipotizzare la morfologia dei pori e la distribuzione del loro diametro.

Grazie al fisisorbimento di azoto, si può calcolare l'area superficiale di un solido qualora sia noto lo spazio occupato da ogni molecola di azoto sulla superficie: questo sarebbe possibile se il gas formasse solamente uno strato. Nella realtà a causa della non specificità dell'interazione, si formano più strati di molecole fisisorbite, e per tenere conto di questo fenomeno è necessario utilizzare la teoria BET ( sigla indicante i cognomi di, Stephen Brunauer, Paul H. Emmett ed Edward Teller)<sup>39</sup> che con le dovute approssimazioni, permette di calcolare l'area superficiale grazie a questa equazione:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m * C} + \frac{C - 1}{V_m * C} \frac{P}{P_0}$$

Dove V è il volume di gas adsorbito alla pressione P, P<sub>0</sub> è la tensione di vapore dell'adsorbato, V<sub>m</sub> corrisponde al volume di gas adsorbito sufficiente a formare uno strato monomolecolare e C è una costante che dipende dalla differenza tra il calore di adsorbimento e il calore di condensazione.

C a sua volta è data da:

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$$

E<sub>1</sub> è entalpia di adsorbimento del primo strato, mentre E<sub>L</sub> è entalpia per tutti gli altri strati e corrisponde all'entalpia di liquefazione.

Riportando in un diagramma  $\frac{P}{V(P_0 - P)}$  in funzione di  $\frac{P}{P_0}$  è possibile determinare una retta per cui, conoscendo la costante C, si calcola il volume di gas adsorbito come monostrato (V<sub>m</sub>). Da questo, mediante l'equazione fondamentale dei gas, si determinano le moli di gas adsorbite, che moltiplicate per il numero di Avogadro permettono di determinare il numero totale di molecole. L'area superficiale del solido viene quindi calcolata moltiplicando il numero di molecole gassose adsorbite per l'area di ogni molecola (per l'Azoto circa 16,2 Å<sup>2</sup>).

Per la determinazione del volume dei pori vengono effettuate misure di adsorbimento di azoto in condizioni in cui si verifica il fisisorbimento e condensazione capillare di azoto (p/p<sub>0</sub>>0.4) con metodo BJH (sigla indicante i cognomi di, Barret, Joyner, Halenda)<sup>40</sup>. Questo è un procedimento matematico il quale permette di ricavare la curva di distribuzione del diametro dei pori a partire dall'equazione di Kelvin, che mette in relazione il diametro (d) con la pressione relativa P/P<sub>0</sub>, in corrispondenza della quale si verifica la condensazione capillare di azoto molecolare all'interno dei pori di quella determinata grandezza. L'equazione è la seguente:

$$d = \frac{-4\sigma V_l}{RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} + 2t$$

Dall'equazione, σ corrisponde alla tensione superficiale del liquido, V<sub>l</sub> è il volume molare del liquido ed infine t è lo spessore dello strato di adsorbimento sulle pareti dei pori.

Prima di ogni misura i campioni sono pretrattati in vuoto alla temperatura di 200 °C per 2h. Tale trattamento è finalizzato a rimuovere l'umidità e gli altri contaminanti adsorbiti sulla sua superficie. Lo strumento utilizzato è l'ASAP 2010 della Micrometrics.

### 3.3.2 TERMOGRAVIMENTRIA / ANALISI TERMICA DIFFERENZIALE (TG/DTA)

Le analisi termiche sono tecniche analitiche che permettono di studiare come variano le proprietà fisiche di un campione in funzione della temperatura. Nel nostro caso particolare sono state la termogravimetria (TG) e l'analisi termica differenziale (DTA). Esse sono state effettuate per determinare la migliore temperatura di calcinazione per i campioni sintetizzati in relazione alle quantità finali di organiche residue e l'area superficiale.

La termogravimetria è una tecnica quantitativa che fornisce una curva termogravimetrica che pone sull'asse delle ascisse la temperatura mentre sull'asse delle ordinate la perdita in peso percentuale. Tale tecnica permette di determinare un eventuale perdita in peso dal materiale quando esso è sottoposto ad un riscaldamento con una rampa di temperatura programmata. Dalla curva termogravimetrica si possono ottenere informazioni di tipo quantitativo in merito alle perdite in peso e relativamente alla stabilità termica del materiale esaminato. Per ottenere informazioni dettagliate sulla natura delle specie che evolvono dal materiale durante il riscaldamento tale tecnica deve essere accoppiata con l'analisi termica differenziale (DTA).

L'analisi termica differenziale invece è una tecnica che permette di registrare, in funzione della temperatura, gli scambi di calore; sottoponendo il campione e il riferimento alla stessa rampa di temperatura, è possibile registrare una differenza di temperatura fra i due quando il campione analizzato cede o assorbe calore. Il riferimento dovrà essere, per questo motivo, inerte fino alla temperatura finale. Il grafico in questo caso riporta in ascissa la temperatura, mentre in ordinate gli scambi di calore del materiale; si osservano quindi picchi endotermici o esotermici, a seconda della perdita o assorbimento di calore da parte del campione. In particolare è possibile ottenere informazioni relative alle specie desorbite e a trasformazioni fisiche come le transizioni di fase quando non ci sono perdite in peso accompagnate ai picco esotermici ed endotermici.

Queste analisi sono state effettuate presso il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Ferrara, nel laboratorio del Prof. G. Cruciani. Lo strumento utilizzato è Netzsch STA 409. L'analisi è condotta in flusso d'aria; si utilizzano crogioli di Pt-Rh; il materiale di riferimento è l'allumina. I dati sono quindi analizzati con software Netzsch TA 3.5.

### 3.3.3 DIFFRAZIONE AI RAGGI X (XRD)

La diffrazione ai raggi X viene usata sui campione calcinati per determinare il tipo di fasi cristalline presenti, in che percentuale esse sono presenti e le dimensioni dei cristalliti. La determinazione di queste proprietà è fondamentale in quanto la fase cristallina, nel caso della titania utilizzata come fotocatalizzatore, è direttamente legata alla sua attività, dato che è la fase anatasio ad essere la migliore per la fotocatalisi.

Questa tecnica sfrutta la capacità dei raggi X di penetrare in profondità la materia; l'interazione della radiazione con gli atomi più interni genera delle oscillazioni da parte degli elettroni, queste oscillazioni generano onde sferiche la cui intensità è tanto maggiore tanto maggiore è il numero di elettroni che circonda il nucleo dell'atomo. Queste onde, nel caso dei solidi cristallini, danno interferenze che sono all'origine del fenomeno della diffrazione, la viene descritta dall'equazione di Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

Dove  $\lambda$  è la lunghezza d'onda utilizzata,  $d_{hkl}$  è la separazione tra i piani cristallografici con indici di Miller hkl che generano la riflessione mentre  $\theta$  è l'angolo d'incidenza del fascio di raggi X ed n è l'ordine della diffrazione. In un diffrattogramma viene riportata l'intensità in funzione dell'angolo solido  $2\theta$ . La posizione angolare dei picchi dà informazioni sulle dimensioni dei parametri di cella, l'intensità invece da informazioni sulla posizione degli atomi nella cella, tanto è più stretto il picco tanto maggiore è la cristallinità complessiva del campione. Lo strumento utilizzato è un diffrattometro automatico Philips PW 1829/00, dotato di monocromatore sul raggio diffratto ed operante a 40kV e 30mA, l'analisi è stata condotta presso il dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Ferrara nel laboratorio del Prof. G. Cruciani.

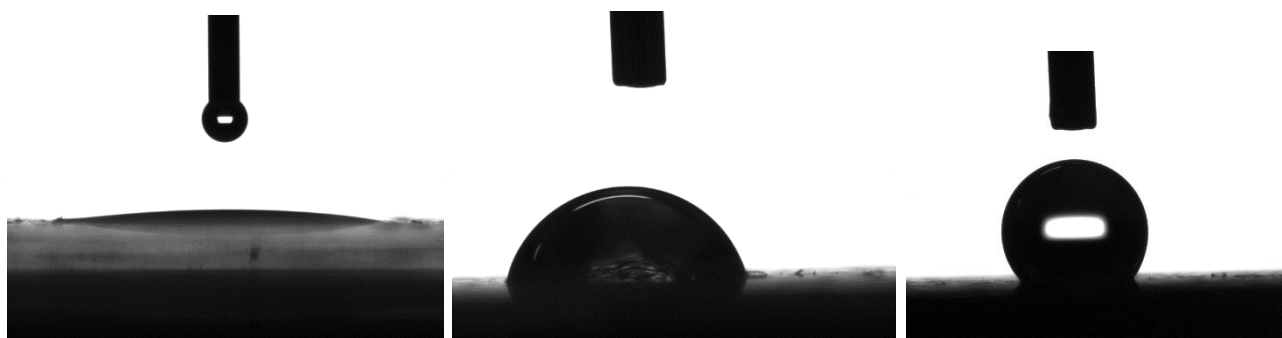
### 3.3.5 MICROSCOPIA ELETTRONICA A TRASMISSIONE AD ELEVATA TRASMISSIONE (TEM)

Questa tecnica permette di ottenere delle micrografie, ovvero delle immagini ad elevata risoluzione della superficie di un materiale: in questo modo è possibile osservare oggetti di dimensioni nanometriche. In questa tecnica, un fascio di elettroni ad elevato voltaggio, emesso da una sorgente catodica ed opportunamente focalizzato con lenti magnetiche ed elettrostatiche, attraversa la superficie del campione. Tale fenomeno permette di ottenere informazioni ad elevata risoluzione spaziale sulle dimensioni e la forma delle nanoparticelle di biossido di titanio, nonché sulla forma cristallina del materiale.

Le misure HRTEM sono state effettuate presso il Dipartimento di Chimica dell'università di Torino utilizzando uno strumento JEOL JEM 3010 UHR con una tensione di accelerazione di 300 KeV, utilizzando un filamento catodico di LaB<sub>6</sub> come sorgente elettronica ed un detector EDX Oxford INCA Energy TEM 200. Per ogni misura, una minima quantità di materiale (0,5 mg circa) è stata finemente macinata e dispersa in alcol isopropilico e successivamente depositata su un retino di rame rivestito di un film poroso di carbone.

### 3.3.5 ANGOLO DI CONTATTO

Per angolo di contatto si intende quell'angolo che viene a formarsi all'intersezione di una interfaccia solido-liquida<sup>41</sup>. Questo angolo può essere misurato con gli appositi strumenti ed è importante perché può fornire delle informazioni riguardo alle caratteristiche e proprietà superficiali di un materiale, quali tensione superficiale e bagnabilità. Queste caratteristiche sono importanti in un materiale che viene utilizzato come pittura per superfici perché possono essere utili a definire le interazioni tra superficie e gas.



*Figura 17 A sx superficie idrofila; Al centro superficie parzialmente idrofoba; A dx superficie idrofoba.*

Sono riportate tre fotografie (figura 17) che mostrano i tre possibili comportamenti di una superficie, nella prima figura è possibile vedere un materiale idrofilico, infatti la goccia d'acqua a contatto con la superficie si allarga mostrando una grande affinità con la superficie stessa. La seconda immagine mostra un comportamento intermedio, il materiale qui ha un grado idrofobicità maggiore ed infatti il l'angolo di contatto risulta minore e visivamente si può notare la goccia tende a mantenere la sua forma sferica. Infine nell'ultima immagine è possibile vedere un materiale estremamente idrofobico, dove l'angolo di contatto è minore rispetto al precedente e la goccia è quasi completamente sferica.



*Figura 18 Strumento per la misura dell'angolo di contatto.*

Lo strumento utilizzato è un Easydrop della Krus (figura 18). Le analisi sono state condotte nel dipartimento di chimica dell'Università di Milano per gentile concessione della Prof.ssa Claudia Bianchi.

## 4. Risultati e discussioni

L'obiettivo di questa tesi è lo sviluppo di materiali destinati alla bioedilizia. Essi sono stati formulati per assolvere ad una duplice funzione: da un lato quella di isolanti termici ed acustici, dall'altro quella di fotocatalizzatori per la decomposizione di inquinanti organici. Nel complesso il raggiungimento di questi obiettivi permetterebbe di rendere gli edifici, che utilizzano questi materiali, più efficienti dal punto di vista energetico, più confortevoli per l'uomo ed allo stesso tempo più salubri. Nella valutazione delle *performances* come abbattitori dei VOCs sono stati effettuati dei test catalitici per la fotossidazione dell'etilbenzene, molecola che è stata presa come modello per i VOCs. Parallelamente questi materiali sono stati attentamente caratterizzati per determinare le proprietà morfologico-strutturali e chimico-fisiche, le quali non solo sono strettamente legate all'attività catalitica, ma anche alle performance isolanti, aspetto che verrà preso in esame successivamente.

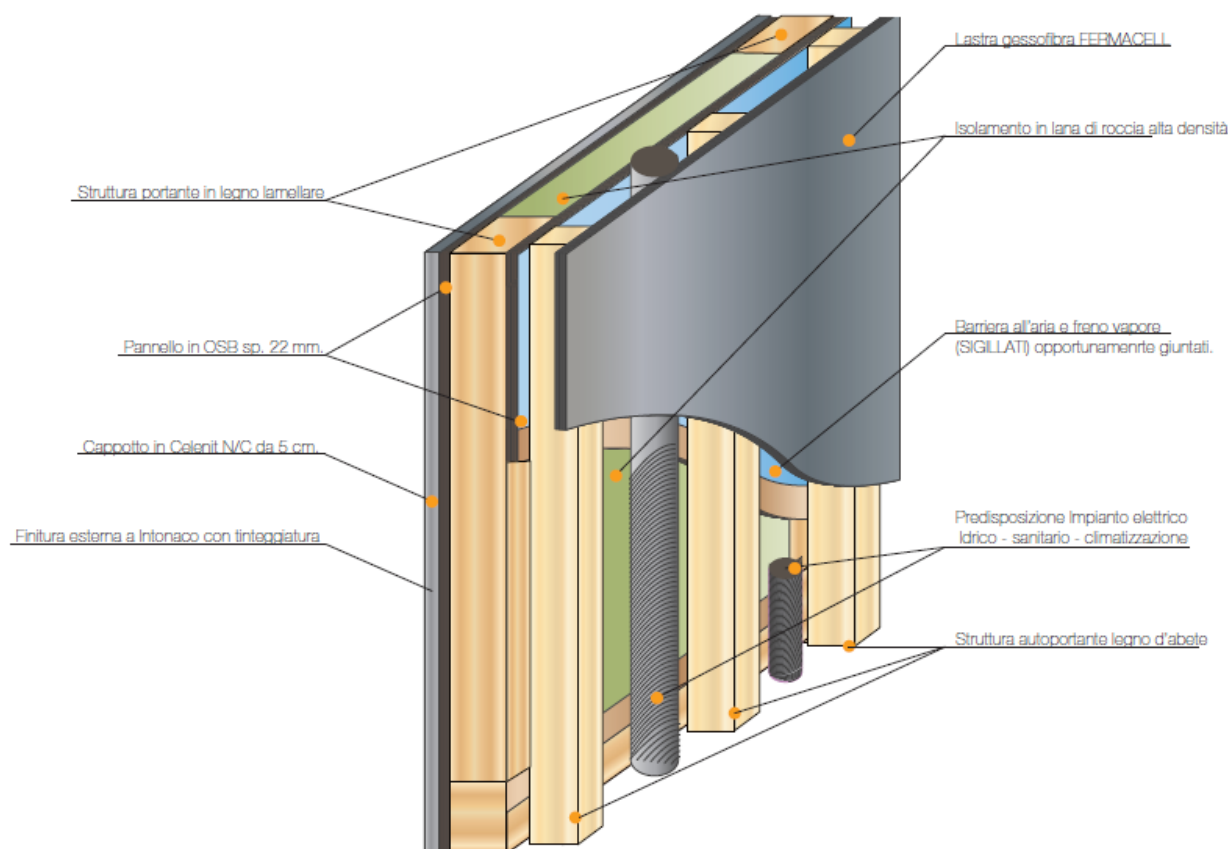


Figura 19 Sezione di parete in bioedilizia

In figura 19 è riportato un esempio di una sezione della parete a pannelli strutturata secondo i principi della bioedilizia. Esso è costituito da una parte

strutturale interna solitamente in legno ed acciaio additivato di un materiale isolante che può essere a base di lana di roccia, fibra di juta, di lino, di mais e cellulosa. Quest'ultima è più sostenibile ma risulta meno performante e più costosa, soprattutto perché essa non viene inserita come pannello preformato ma dev'essere insufflata tra i pannelli. Oltre a questi elementi, la parete è costituita da un cappotto esterno e da un rivestimento esterno in gesso fibra. Dati gli obiettivi di questo lavoro di tesi, la nostra attenzione si è concentrata sul rivestimento esterno di questa parete. In particolare con l'obiettivo di implementarne la *performance* (di un materiale, che al momento ha solo azione strutturale) attraverso l'addizione di un materiale con una duplice funzione, fotocatalizzatore per l'abbattimento di inquinanti, ed isolante termico-acustico. Per quanto riguarda la coibentazione, uno degli obiettivi che si vuole raggiungere è quello che gli additivi da applicare come una pittura, e quindi spalmabili, siano in grado di fornire delle *performance* tali da permettere la riduzione dello spessore della sezione della parete, con tutti i vantaggi che ne conseguono in termini di risparmio economico ed utilizzo sostenibile delle materie prime.

Per la sintesi di questi materiali (come già detto in dettaglio nel capitolo 3) è stata scelta la tecnica sol-gel, la quale permette la grande modulabilità delle proprietà morfologiche, le quali sono importanti sia per l'attività fotocatalitica che per l'efficienza isolante.

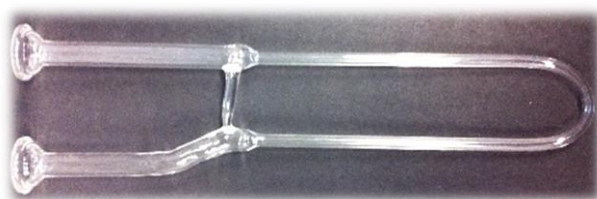
In un primo step l'attenzione è stata focalizzata sulle proprietà fotocatalitiche del materiale, aspetto nel quale il gruppo di ricerca dove è stato svolto questo lavoro ha esperienza e competenza comprovata dagli anni di studi <sup>42-45</sup>. I test fotocatalitici in primo luogo sono stati condotti su un reattore a letto fisso dove il catalizzatore si trova sotto forma di polvere con dimensioni ben definite. Tuttavia questa configurazione, se si pensa all'applicazione finale di questo materiale che dev'essere spalmabile su una superficie, non rispecchia in pieno le effettive condizioni di lavoro nell'applicazione finale. Successivamente ci si è concentrati sull'ottimizzazione della geometria del reattore attraverso lo sviluppo di una nuova formulazione del materiale che sia più vicina alla reale applicazione prevista.



## 4.1 IL REATTORE

Il primo aspetto preso in considerazione è la geometria del reattore di conseguenza il metodo di introduzione del fotocatalizzatore. Il metodo è stato ottimizzato in modo da avere un test di reattività che simuli più verosimilmente le reali applicazioni dei materiali sintetizzati con la possibilità di ottenere dei dati che possano rappresentare in maniera più significativa e corretta il comportamento fotocatalitico del biossido di titanio. Da questo punto di vista è stata fondamentale l'ottimizzazione del metodo di deposizione del film sottile.

Le prove catalitiche preliminari sono state condotte in un reattore a letto fisso in vetro boro silicato permeabile alla radiazione UV, all'interno del quale vengono caricati 150mg di catalizzatore preventivamente pastigliato e setacciato in 50-70 mesh (corrispondenti ad un diametro compreso fra gli 0.2 e gli 0.3mm) al fine di evitare l'impaccamento del catalizzatore e la formazione di percorsi preferenziali per il flusso di gas.



*Figura 20 Reattore a letto fisso.*

Nel reattore a letto fisso (figura 20) la polvere si trova all'interno di un tubo con un diametro di 2mm, e tutta la sezione del reattore è riempita dal fotocatalizzatore. Durante la reazione la lampada, posizionata davanti al reattore, irradia, solamente i granuli direttamente esposti mentre l'altra parte del letto catalitico non subisce l'irraggiamento la conseguenza di ciò è che solo parte del catalizzatore risulta attivo per la fotoossidazione. Inoltre, nel reattore con questa geometria non vengono simulate le effettive condizioni di esercizio del materiale nella sua applicazione finale, ovvero quando esso viene utilizzato come additivo in pitture, pitture ceramiche e cementi.

Per ovviare a questi limiti e tenendo conto degli obiettivi del presente lavoro, ossia, è stato deciso di sviluppare un reattore a film sottile (figura 21). In questo reattore, il catalizzatore non è più presente in polvere di dimensioni ben definite, ma viene utilizzato in polvere fine che è stesa sotto forma di film sottile sulla parete del reattore, di forma cilindrica. Questa geometria del reattore permette a tutto il catalizzatore depositato di essere irraggiato dalla radiazione luminosa: perciò tutto il catalizzatore viene attivato e sfruttato nella reazione di degradazione dei VOCs, con il duplice vantaggio: ridurre

notevolmente la quantità di catalizzatore impiegato mimando al tempo stesso le reali condizioni d'impiego.



Figura 21 Reattore a film sottile.

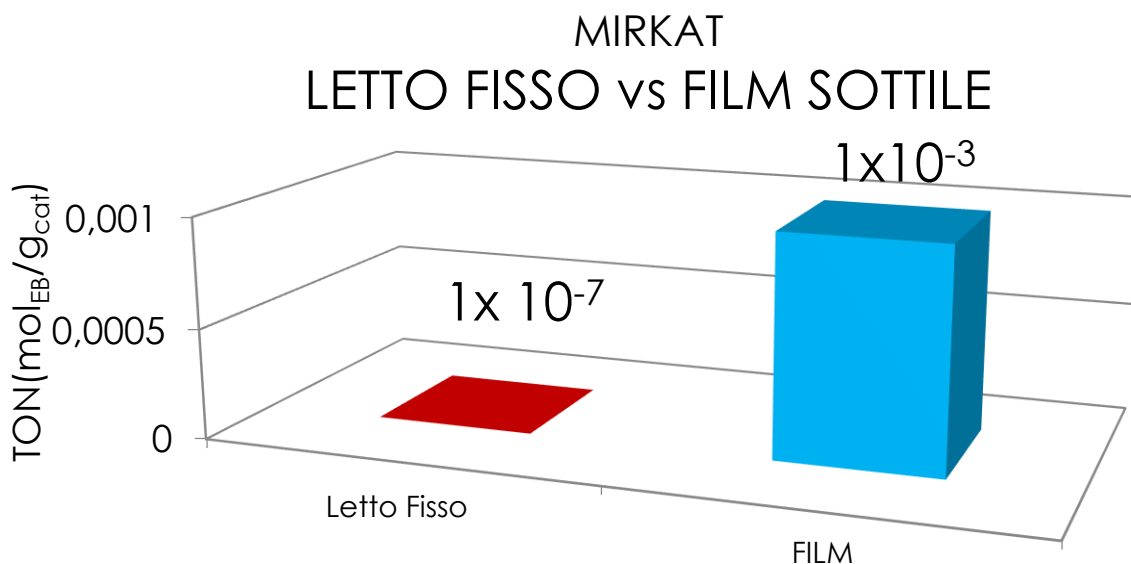


Figura 22 Confronto reattività: letto fisso vs film sottile.

Dal punto di vista pratico, l'impianto e le condizioni di lavoro sono le medesime per entrambi i reattori utilizzati (come riportato nel Cap.3 Parte Sperimentale). In questa prima fase, per confrontare l'efficienza dei due reattori i test reattivi sono stati effettuati su un biossido di titanio già presente in commercio, il MIRKAT 211. Questo biossido di titanio è caratterizzato da un'elevata area superficiale ( $217 \text{ m}^2/\text{g}$ ) e la fase cristallina anatasio.

I dati ottenuti mostrano come nel reattore a film sottile la conversione in etilbenzene sia del 46% contro il 31% ottenuto con il reattore a letto fisso.

Nel grafico mostrato in figura 22, confrontando il TON (ovvero il *Turn Over Number*, inteso come il numero di molecole convertite per grammi di catalizzatore utilizzato), la differenza tra i due reattori risulta ancora più significativa: infatti per il reattore a letto fisso essa è  $1 \times 10^{-7}$  mol<sub>EB</sub>/g<sub>cat</sub>, mentre per il reattore a film sottile è  $1 \times 10^{-3}$  mol<sub>EB</sub>/g<sub>cat</sub>, dunque l'efficienza del fotocatalizzatore nel reattore a film sottile è di quattro ordini di grandezza superiore allo stesso catalizzatore nel reattore a letto fisso. Questo dimostra come la geometria del reattore e la disposizione del catalizzatore in esso può modificare ed influenzare l'efficienza del processo. Infatti, nonostante la quantità di TiO<sub>2</sub> inferiore di quasi un ordine di grandezza nel reattore a film sottile rispetto al reattore a letto fisso la conversione risulta nettamente superiore. La spiegazione può essere ricercata nel fatto che nel reattore a film sottile tutto il catalizzatore viene irradiato e quindi attivato per la reazione di degradazione ossidativa, diversamente da quanto accade invece non succede nel reattore a letto fisso, e questo perché esiste ovviamente una relazione diretta tra attività e superficie esposta alla radiazione.

Questa modifica nel design del reattore, oltre ad un notevole miglioramento in termini di attività fotocatalitica, permette di avere un altro grande vantaggio dal punto di vista pratico e applicativo. Esso permette di mimare in maniera più verosimile la reale applicazione che è stata ipotizzata per questi materiali ed i dati sperimentali risultano, quindi, più completi e significativi. In conclusione, questo reattore ha permesso di avere un duplice vantaggio, il catalizzatore si trova in una forma più vicina alla reale applicazione, e tale forma inoltre permette di ottenere performance catalitiche migliorate.

## 4.2 BIOSSIDO di TITANIO

Dopo aver ottimizzato il metodo di deposizione del catalizzatore e la geometria del reattore, l'attenzione è stata concentrata sulla natura del catalizzatore stesso. È stato confrontato un campione commerciale usato come riferimento ed un campione a base di solo biossido di titanio sintetizzato in laboratorio con la tecnica sol-gel. Tale tecnica è stata utilizzata anche per la sintesi di campioni ibridi a base di titania ai quali viene aggiunta la componente organica naturale (chitosano, cellulosa, glucosio) al fine di valutare l'effetto dell'aggiunta di tale componente sulla *performance* degli stessi. Il campione commerciale scelto è stato il MIRKAT 211, scelto per la sua elevata area superficiale e la sua cristallinità (anatasio).

### 4.2.1 REATTIVITÀ e CARATTERIZZAZIONI BIANCHI

Di seguito vengono riportati in grafico (figura 23) i valori di conversione ottenuti nei test di reattività sui campioni MIRKAT e TiO<sub>2</sub>.

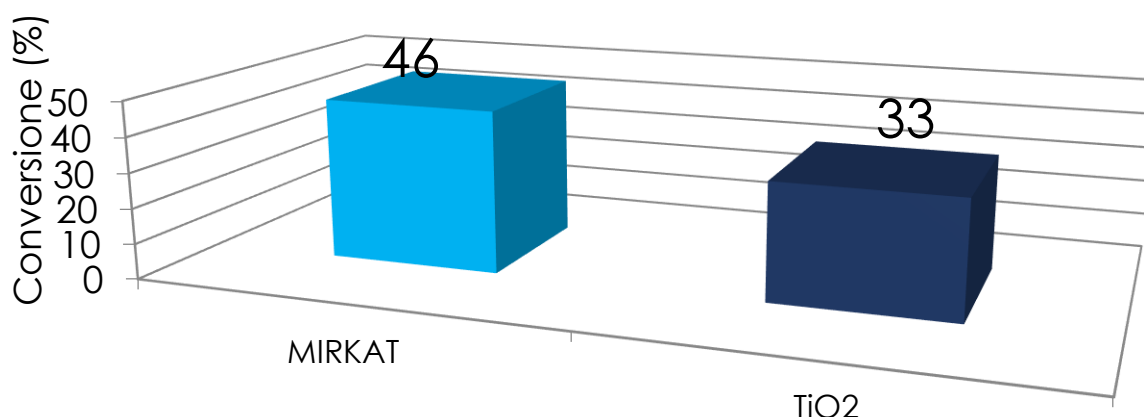


Figura 23 Confronto reattività bianchi.

Quello che si nota principalmente è la differenza di conversione fra il campione commerciale MIRKAT 211 rispetto al campione sintetizzato utilizzando la tecnica sol-gel: il campione preparato risulta essere meno attivo del campione commerciale di riferimento.

Allo scopo di spiegare la diversa attività dei catalizzatori sono state effettuate delle misure di fisisorbimento di gas e diffrazione ai raggi X (XRD) e microscopia elettronica in trasmissione (TEM). Tali caratterizzazioni servono a

determinare rispettivamente le caratteristiche fisico-morfologiche del catalizzatore intese come area superficiale e porosità e la struttura cristallina ed il grado di cristallinità.

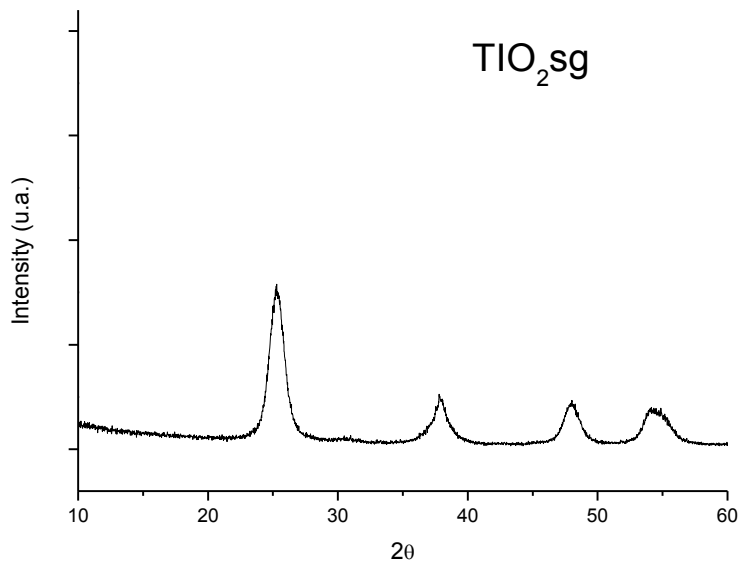


Figura 24 Spettro XRD TiO<sub>2</sub>

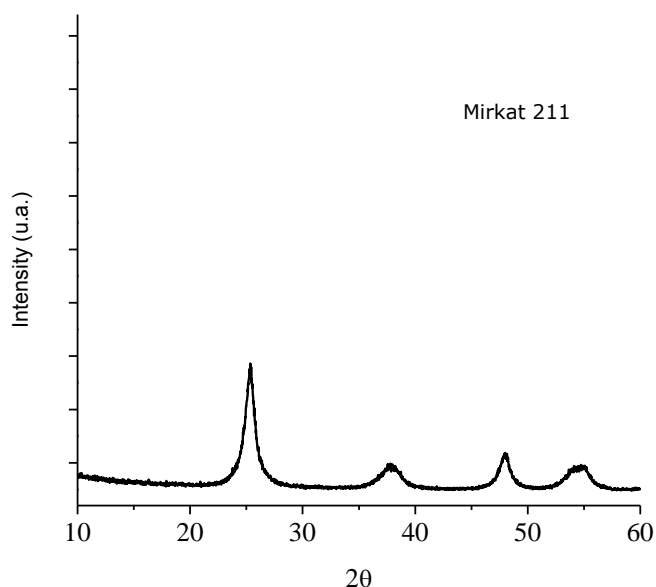


Figura 25 Spettro XRD Mirkat 211

Un parametro importante per il biossido di titanio utilizzato come fotocatalizzatore è la fase cristallina e il grado di cristallinità. Come riportato dal brevetto<sup>46</sup>, il MIRKAT 211 presenta come fase cristallina l'anatasio, ovvero la migliore per i processi fotocatalitici. Dall'analisi XRD del biossido di titanio sintetizzato via sol-gel (figura 24), quello che si può riscontrare è che la fase

cristallina è sempre anatasio, quindi il materiale da questo punto di vista è del tutto paragonabile al biossido di titanio commerciale.

La presenza della fase anatasio è stata confermata anche dalle misure TEM (figura 26).

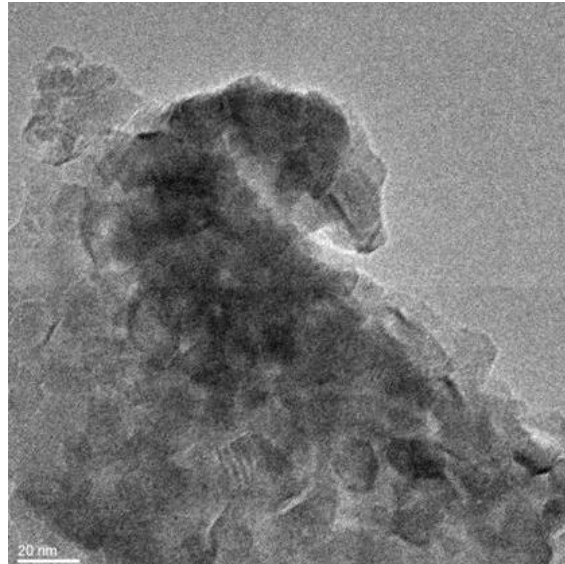


Figura 26 TEM  $\text{TiO}_2$

Nel campione sono, infatti, evidenti caratteristiche tipiche di sistemi cristallini (ovvero, si osservano frange di interferenza molto nette). La distanza tra le frange di interferenza risulta essere caratteristica della fase anatasio.

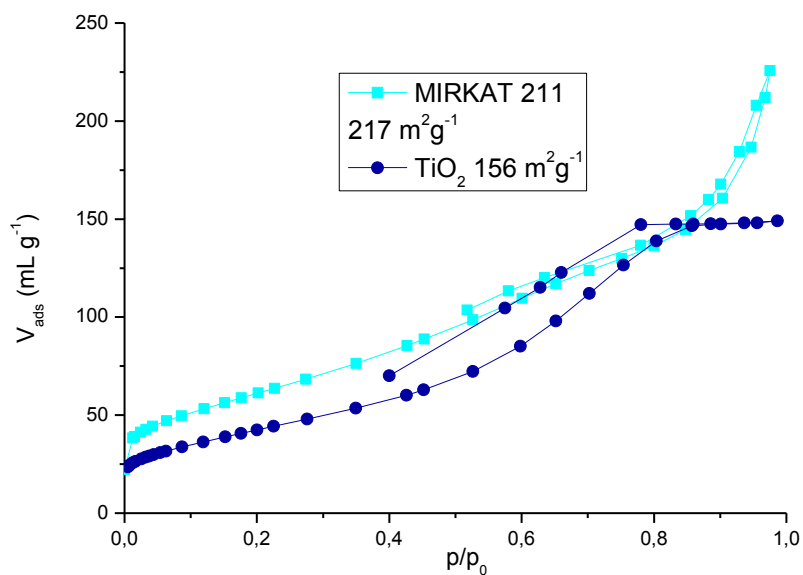


Figura 27 Isotherme BET dei bianchi

In figura 27 vengono riportate le isoterme di adsorbimento. Si può osservare che entrambe le isoterme sono caratteristiche di un sistema mesoporoso, tuttavia si può notare che il campione preparato con la tecnica sol-gel presenta un loop d'isteresi unico e allargato, ad indicare una distribuzione dei pori unimodale con un diametro medio di circa 6 nm. Al contrario l'isoterma del MIRKAT 211 mostra un loop d'isteresi più complesso corrispondente ad una distribuzione dei pori bimodale e molto allargata. Ulteriore differenza significativa è rappresentata dall'area superficiale, nettamente più elevata nel caso del campione commerciale. L'area superficiale riveste un ruolo determinante in questo tipo di reazione e anche nel caso di un materiale che dovrebbe avere proprietà isolanti. Risulta quindi necessario incrementare l'area superficiale per l'ottimizzazione del lavoro ed il raggiungimento degli obiettivi.

	Area Superficiale(m <sup>2</sup> /g)
MIRKAT	217
TiO <sub>2</sub>	155

Tabella 2 Tabella riassuntiva sulle aree superficiali dei bianchi.

Il MIRKAT 211, che ha l'area superficiale maggiore è il biossido di titanio che presente la maggiore conversione. Questo può essere spiegato dalla reazione che ha luogo sulla superficie del biossido di titanio. Infatti l'etilbenzene per essere degradato deve essere adsorbito sulla superficie del fotocatalizzatore. Questo implica che tanto è maggiore l'area superficiale tanto maggiore sarà la quantità di EB assorbita e quindi degradata. Alla luce dei risultati ottenuti sembra esistere una correlazione tra area superficiale e attività. A questo punto gli studi successivi si sono concentrati su dei sistemi ibridi in cui sarà variata la componente organica naturale. Sarà valutato quindi l'effetto di questa seconda componente sull'area superficiale e conseguentemente sulla fotoattività nell'ossidazione dell'etilbenzene

## 4.3 CAMPIONI IBRIDI TiO<sub>2</sub>/ORGANICO

Come osservato nel paragrafo precedente, l'area superficiale rappresenta uno dei parametri fondamentali nel determinare l'efficienza e l'attività di un fotocatalizzatore per la fotossidazione dell'etilbenzene. Questo ha spinto lo studio nel cercare di incrementare l'area superficiale: a tal fine la tecnica sol-gel, già potenzialmente adatta alla preparazione di materiali ad elevata area superficiale è stata implementata con l'aggiunta in fase di sintesi, attraverso un approccio *one-step* di componenti di derivazione naturale. Pensando poi all'applicazione finale del prodotto, tale approccio ha numerosi vantaggi: maggiore riproducibilità, minore quantità di scarti ed una migliore interazione fra la componente inorganica e quella organica. La scelta è ricaduta su tre componenti organiche: la cellulosa, che viene già impiegata in bioedilizia ed è il polimero naturale più diffuso al mondo; il chitosano, secondo polimero naturale dopo la cellulosa e le cui proprietà sono già note da conoscenze pregresse del gruppo di ricerca; infine il glucosio, molecola organica più diffusa nel mondo, molecola fondamentale per la respirazione cellulare e che molti usi in vari campi dell'industria.

Questo lavoro inizialmente si è concentrato sull'utilizzo del chitosano. Questo polimero è stato scelto per le conoscenze pregresse del gruppo di ricerca su sistemi ibridi a base di chitosano<sup>47</sup>. Infatti è stato osservato che la sua introduzione in fase di sintesi permette di modificare la struttura del biossido di titanio. Oltre al chitosano, è stato studiato l'effetto di altre componenti organiche di derivazione naturale come la cellulosa ed il glucosio. La cellulosa è stata scelta in quanto, come il chitosano, è un polimero naturale e viene già utilizzata in bioedilizia come isolante; inoltre, risulta particolarmente appetibile dal punto di vista economico ed è il polimero naturale più diffuso al mondo. In aggiunta a questi due polimeri è stato utilizzato un carboidrato semplice quale il glucosio. *Kew-Ho Lee et al.* hanno utilizzato il saccarosio come agente direzionale di struttura durante la sintesi via sol-gel del biossido di titanio<sup>48</sup>, esso come il chitosano è in grado di incrementare l'area superficiale in maniera molto pronunciata. Considerata l'acidità dell'ambiente di sintesi è probabile che la specie effettivamente attiva sia il destrosio. Alla luce di queste informazioni si è deciso di utilizzare il destrosio. Vista la diversa natura dei diversi componenti organici le quantità di chitosano cellulosa e glucosio variano da campione a campione.

Al fine di ottenere il miglior compromesso tra area superficiale, cristallinità e quantità di organico residuo, parametri fondamentali per garantire la buona performance dei materiali, sono state condotte sui campioni non calcinati analisi termiche (TG/DTA) finalizzate a determinare la temperatura di



calcinazione ottimale per raggiungere tale obiettivo. In figura è riportata l'analisi termica relativa al campione  $\text{TiO}_2/\text{Chitosano}$  non calcinato (figura 28).

La curva termogravimetrica, in nero, rappresenta la perdita in peso percentuale del campione; la curva blu si riferisce invece all'analisi termica differenziale, con picchi riconducibili a scambi di calore endotermici (picco verso l'alto) ed esotermici (picco verso il basso) del campione.

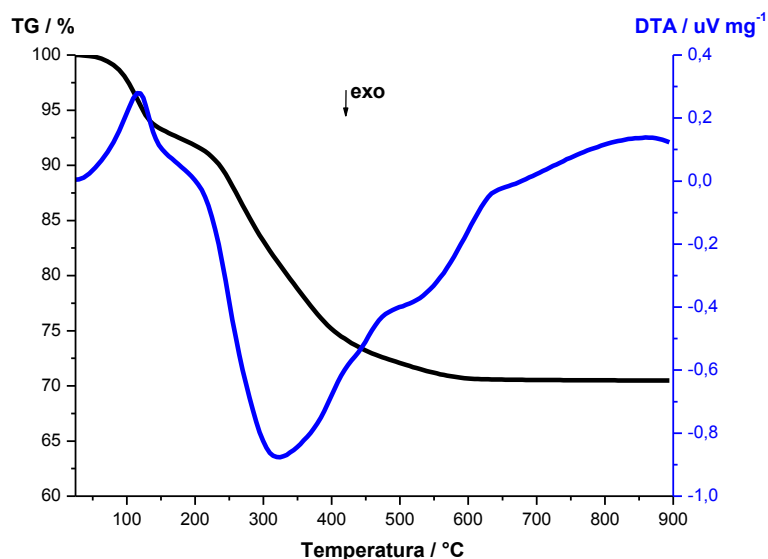


Figura 28 TG/DTA del campione  $\text{TiO}_2/\text{Chitosano}$  non calcinato

Nella curva blu, tra i 50 °C e i 150 °C, si osserva, un picco endotermico, associato nella curva nera ad una perdita in peso del 7 %; questo è imputabile all'eliminazione dell'acqua. Dai 150 °C ai 650 °C si osservano due bande associate, invece, ad una perdita in peso pari al 20% imputabili alla progressiva decomposizione delle componenti organiche (amminiche e carboniose) derivanti dal chitosano. In accordo con lavori precedenti tra i 300 e i 400 °C avviene inoltre la transizione di fase da amorfo a titania cristallina in forma anatasio<sup>49</sup>, che in questo caso è probabilmente mascherata dall'ossidazione delle specie organiche. Inoltre a partire dai 700 °C è osservabile un picco endotermico non associabile a perdite in peso probabilmente attribuibile alla transizione di fase da anatasio a rutilo<sup>50</sup>. Alla luce di tali evidenze sperimentali, i campioni sono stati calcinati alla temperatura di 300 °C. Quest'ultima dovrebbe infatti garantire area superficiale elevata, fase cristallina anatasio ed il mantenimento di una certa percentuale di organico. Per analogia e per renderli confrontabili, tutti i

campioni ibridi e, come mostrato precedentemente, anche il riferimento ( $\text{TiO}_2$  sg) sono stati trattati termicamente alla stessa temperatura.

Sono stati effettuati dei test di reattività quindi sui campioni ibridi titania/organico. Di seguito sono riportate le conversioni di EB dei migliori campioni ibridi sintetizzati (figura 29).

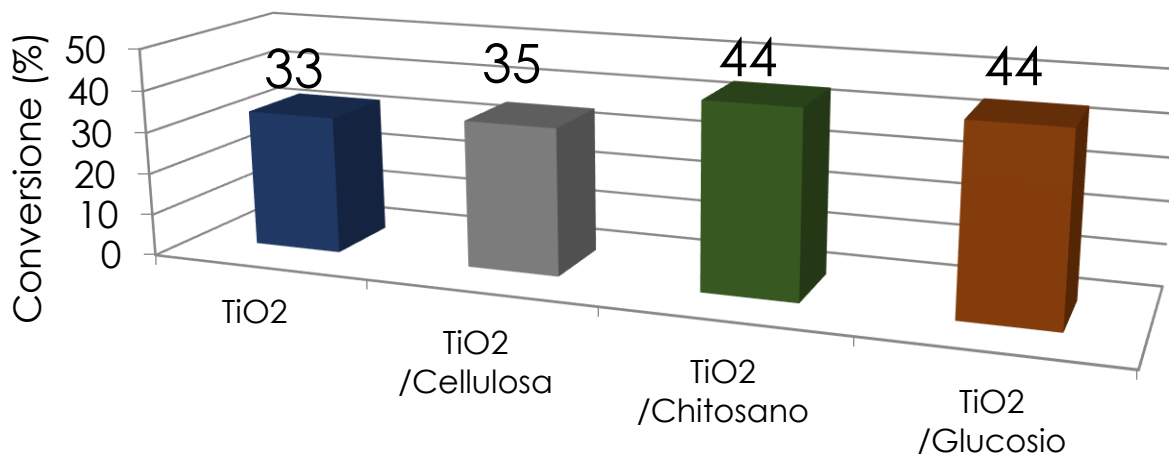


Figura 29 Confronto reattività dei campioni ibridi.

Essi presentano comportamenti differenti in termini di conversione. Il campione preparato con cellulosa ha una conversione paragonabile a quella del campione di riferimento: questo indica una bassa influenza del polimero organico in questione sul catalizzatore e la sua attività, questo può essere spiegato dal fatto che la cellulosa non è solubile nell'ambiente acido della sintesi e questo non ha permesso di creare delle interazioni con il biossido di titanio. Per i campioni chitosano/titania e glucosio/titania i dati di conversione sono identici e si attestano al 44%. La differenza rispetto al campione non ibrido è notevole, pari al 30% circa, e questo indica che l'uso di queste due sostanze nella sintesi ha avuto un effetto positivo sull'attività della titania.

Per verificare se l'incremento di conversione di questi catalizzatori fosse dovuto ad un incremento di area superficiale dovuto all'aggiunta di queste sostanze naturali in fase di sintesi, sono state condotte delle analisi di fisisorbimento di azoto sui diversi campioni sintetizzati (figura 30).

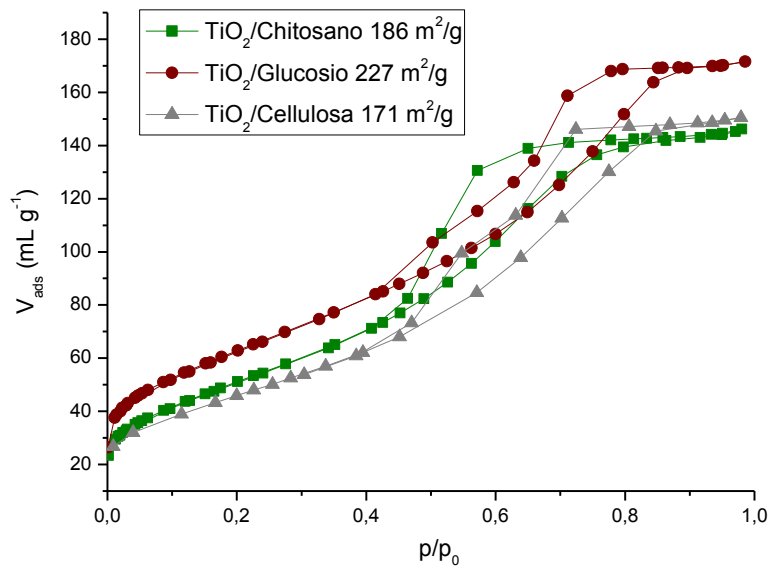


Figura 30 Isotherme BET dei campioni ibridi.

Nell'osservare le isoterme di assorbimento dei tre campioni ibridi riportati è possibile notare che esse hanno tutto un andamento simile, infatti esse sono tutti isoterme classificate di tipo IV. Delle isoterme con questa forma sono caratteristiche di materiali mesoporosi, inoltre è importante notare la forma dell'isteresi, essa è classificata dalla IUPAC come di tipo H1.

	Area Superficiale(m <sup>2</sup> /g)
TiO <sub>2</sub>	155
TiO <sub>2</sub> /Chitosano	186
TiO <sub>2</sub> /Cellulosa	171
TiO <sub>2</sub> /Glucosio	227

Tabella 3 Tabella riassuntiva delle aree superficiali dei campioni ibridi.

Dalle analisi di fisorbimento è possibile osservare come l'area superficiale subisca un incremento in seguito all'uso di chitosano e glucosio. Sembra, che effettivamente, l'introduzione dei polimeri naturali in fase di sintesi influisca nel processo di reticolazione del materiale. Tale ipotesi nel caso del campione

preparato con il glucosio è in linea con quanto riportato in letteratura **Errore. Il segnalibro non è definito.** Misure TEM (figura 31), eseguite sul campione  $\text{TiO}_2/\text{Chitosano}$  sembrano avvalorare ulteriormente tale ipotesi. Dal confronto tra le microscopie, riportate in figura 31, e quelle relative al bianco ( $\text{TiO}_2$ , figura 26) è possibile concludere che per quanto concerne la morfologia esterna dei cristalliti la presenza del chitosano induce la ritenzione di bordi un poco più disordinati e tondeggianti (figura 31 a sinistra). Sembra, quindi, che l'organico intervenga nel meccanismo di accrescimento delle particelle di  $\text{TiO}_2$  e che vada ad instaurare delle interazioni con la titania, in accordo con quanto osservato, attraverso misure FTIR, su campioni simili <sup>47</sup>. L'organico, pur garantendo, la presenza della fase anatasio (vedi frange d'interferenza caratteristiche in figura 31 a destra) induce la presenza di una maggiore componente di amorfo. Tale risultato è coerente con l'area superficiale più elevata riscontrata nel campione ibrido. Per quanto riguarda il sistema preparato con la cellulosa, sembra esserci comunque un effetto, seppur moderato, sull'area superficiale a seguito dell'aggiunta del polisaccaride, ma la conversione resta pressoché invariata. Probabilmente in questo caso non s'instaura una vera interazione tra l'organico ed il reticolo di titania, come nel caso degli altri sistemi ibridi, e quindi la performance catalitica non viene in alcun modo implementata.

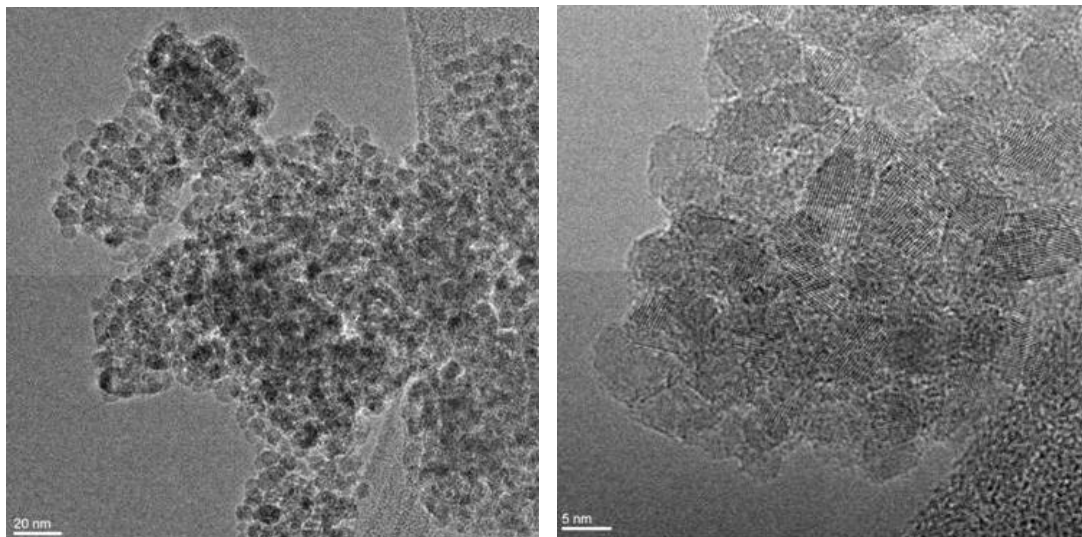


Figura 31 Micrografie HRTEM del campione  $\text{TiO}_2/\text{Chitosano}$  utilizzando due diversi ingredienti

Confrontando i dati di conversione con quelli di area superficiale si vede che in seguito ad aumento di essa la conversione per i campioni preparati con chitosano e glucosio subisce un netto miglioramento. Tuttavia nonostante l'area di  $\text{TiO}_2/\text{Glucosio}$  sia maggiore rispetto al campione  $\text{TiO}_2/\text{Chitosano}$  la conversione è la medesima.

Il notevole aumento di area superficiale riscontrato utilizzando il glucosio ha portato alla preparazione di un ulteriore campione con glucosio aumentandone la quantità in sede di sintesi con rapporti Glucosio/Titania pari a 0.6/1 molare. Come ci si poteva aspettare un aumento della quantità di glucosio ha provocato un aumento dell'area superficiale, arrivando a valori superiori perfino a quelli del MIRKAT 211 (figura 32).

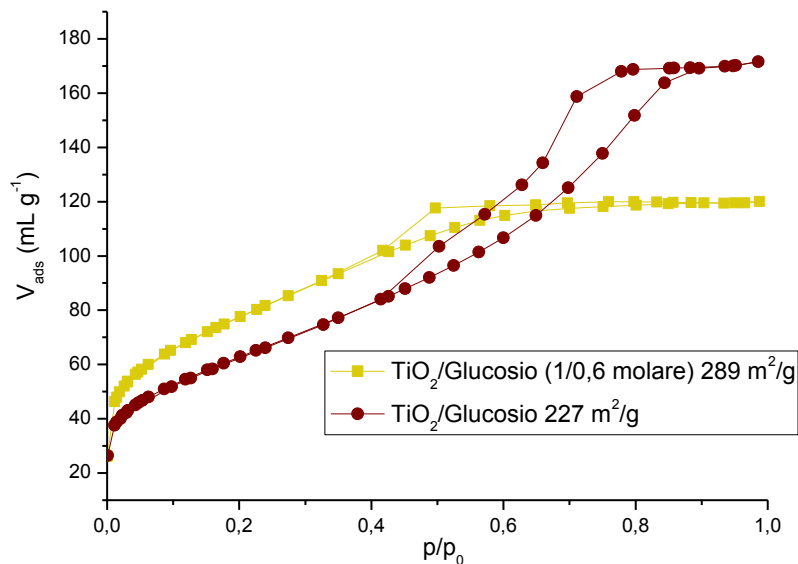


Figura 32 Isotherme BET campioni  $\text{TiO}_2/\text{Glucosio}$  a differenti rapporti molari.

	Area Superficiale( $\text{m}^2/\text{g}$ )
$\text{TiO}_2$	186
$\text{TiO}_2/\text{Glucosio}$	227
$\text{TiO}_2/\text{Glucosio}0,6$	278

Tabella 4 Tabella riassuntiva aree superficiali dei campioni con  $\text{TiO}_2/\text{Glucosio}$ .

Tuttavia i test catalitici relativi all'utilizzo di questo campione vanno in contraddizione con le evidenze sperimentali ottenute in precedenza, infatti in questo caso la conversione subisce una brusca diminuzione arrivando a

valori pari a quelli del campione bianco (figura 33). Perciò l'area superficiale è un parametro fondamentale per avere fotocatalizzatori attivi, ma tuttavia non è sufficiente.

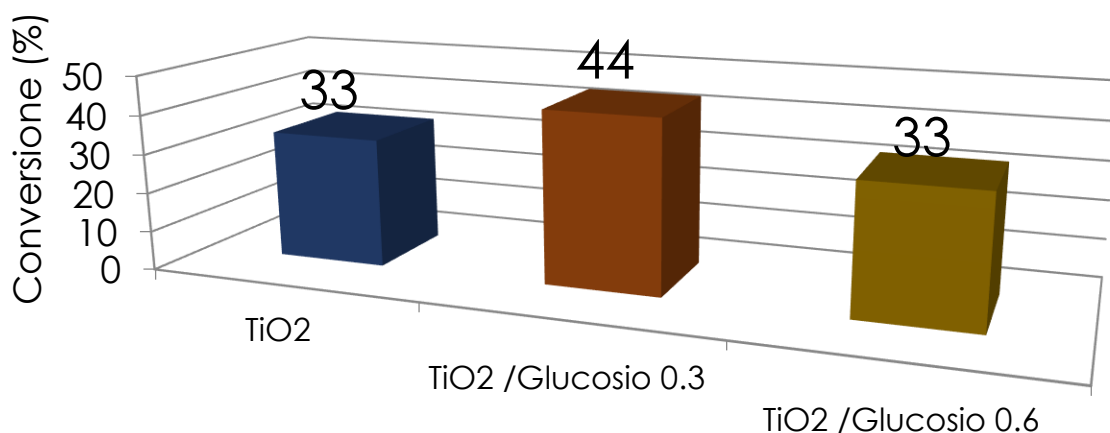


Figura 33 Confronto delle conversione dei campioni ibridi TiO<sub>2</sub>/Glucosio.

Seguendo l'andamento dei dati e correlandoli fra di loro si può ipotizzare che nonostante l'aumento di area superficiale in seguito all'aggiunta di una quantità maggiore di glucosio, la conversione e l'attività del catalizzatore viene soppressa a causa di una eccessiva presenza di sostanze organiche. Esse infatti in fase di sintesi vanno a ricoprire i siti attivi sulla superficie, e la successiva calcinazione condotta a 300°C non è sufficiente ad ossidare ed eliminare in maniera completa i componenti organici residui.

A questo scopo viene riportato il grafico ottenuto dall'ossidazione in temperatura programmata (figura 34), TPO, effettuata sui campioni calcinati ed essi mostrano come rispetto al campione bianco la quantità di organico sia di molto maggiore, questo potrebbe spiegare come l'attività risulti soppressa.

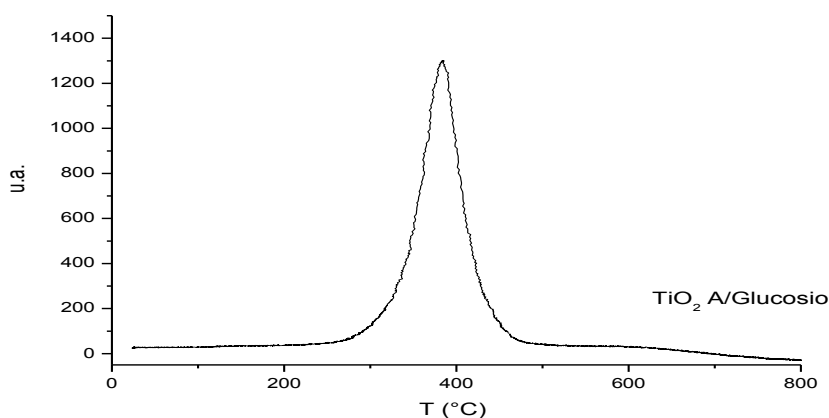


Figura 34 TPO del campione ibrido TiO<sub>2</sub>/Glucosio.

## 5. Studi ulteriori sui materiali

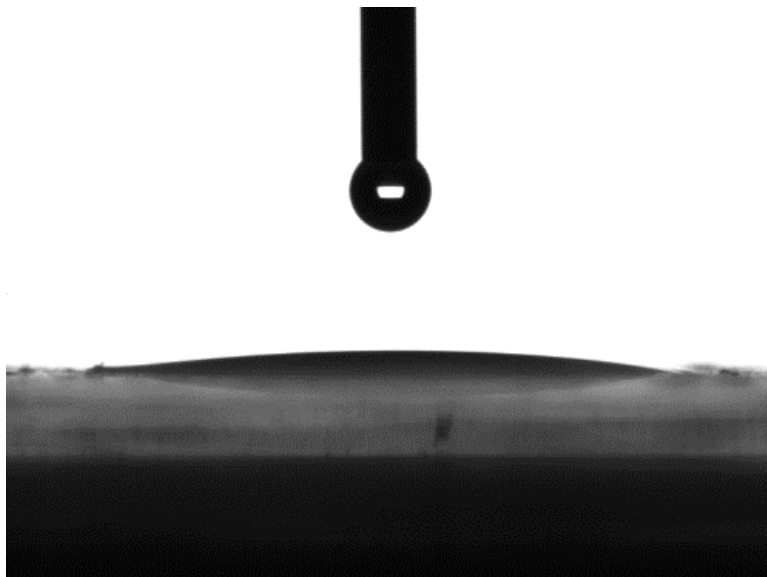
Dopo aver studiato approfonditamente le proprietà morfologico strutturali e l'attività fotocatalitica dei materiali sintetizzati, l'attenzione è stata rivolta allo studio delle proprietà isolanti. In particolare, come è stato riportato all'inizio di questo capitolo, sui pannelli più esterni di una tipica parete utilizzata in bioedilizia.

Mimando l'applicazione reale che prevede il diretto contatto con ambienti a diversa percentuale di umidità e che dovrebbero garantire il migliore compromesso tra isolamento e traspirazione. La traspirazione dei muri è sempre auspicabile e per un elevato comfort ambientale e salubrità delle pareti, è preferibile utilizzare materiali con bassa resistenza di diffusione al vapore " $\mu$ ". Quando si parla di traspirazione della parete, si intende la capacità che i vari strati che la compongono hanno di assorbire e poi ricedere all'ambiente una certa quantità di umidità. Tale parametro è legato alla idrofilicità/idrofobicità delle pareti e alla porosità delle pareti stesse. Tanto più il materiale è poroso tanto esso sarà in grado di cedere l'umidità che ha assorbito. L'ideale sarebbe un materiale che si adatta al meglio alle condizioni termo-igrometriche, quindi idrofilicità ed idrofobicità dovrebbero essere modulate ad hoc a seconda del sito d'azione, che sia esso esterno o interno. I materiali da noi preparati possiedono sia proprietà idrofiliche che oleofiliche. Essi sono versatili ed è possibile modulare queste proprietà attraverso la funzionalizzazione della titania oppure con l'aggiunta di altri componenti come la silice e soprattutto modulando la quantità di organico. Misure di densità del coefficiente di diffusione al vapore saranno fondamentali per chiarire meglio quest'aspetto.

Innanzitutto si è voluta studiare la bagnabilità dei nostri materiali stesi su una superficie, replicando le condizioni di reazione e mimando il metodo di applicazione reale per questi materiali. Come descritto nel capitolo 3, queste analisi sono state condotte attraverso la misura dell'angolo di contatto formato tra una goccia e la superficie in esame. L'analisi è stata eseguita utilizzando due solventi: un solvente polare, l'acqua; un solvente organico, il diiodometano.

Le analisi sono state condotte su tutti i campioni preparati in questo lavoro di tesi. Le analisi volte a determinare l'idrofilicità hanno mostrato un risultato uguale per tutti i campioni, la goccia di acqua messa a contatto con la superficie si è allargata a tal punto da rendere impossibile una misura di un angolo di contatto e mostrando un comportamento super idrofilico. Allo stesso modo l'analisi condotta col diiodometano, ha mostrato risultati

analoghi, anche in questo caso la goccia ha occupato la maggior superficie disponibile non permettendo la misura di un angolo e definendo il materiale come oleofilico. Viene riportata di seguito un'immagine esempio di una superficie con un comportamento di questo tipo (figura 35).



*Figura 35 Foto angolo di contatto.*

I materiali analizzati con questa tecnica mostrano un comportamento sia idrofilico che oleofilico. Tale caratteristica può essere sfruttata a nostro vantaggio in quanto attraverso l'opportuna funzionalizzazione del materiale può essere possibile modularne le proprietà e massimizzandone l'una o l'altra caratteristica.

Questo comportamento indica una grande affinità dei materiali in esame con l'acqua e con dei solventi organici, e tale affinità può essere sfruttata.

Per lo studio delle proprietà isolanti, si è passati ad una prova di applicazione reale dei nostri materiali su dei pannelli che vengono già attualmente utilizzati in bioedilizia. Per fare ciò sono state miscelati il materiale ibrido e la titania commerciale in rapporto 1 : 10, corrispondenti a 10 mg del campione  $\text{TiO}_2$ /Chitosano e 100 mg di  $\text{TiO}_2$  commerciale (MIRKAT 211) il tutto disperso in 10 mL di isopropanolo. Successivamente sono stati stesi due strati di questa pittura sul pannello. La scelta di questo rapporto si è basata su un prodotto commerciale, recentemente brevettato<sup>51</sup>, il quale viene venduto come additivo in polvere da aggiungere a vernici e smalti col fine di migliorare le proprietà isolanti ma che tuttavia non possiede proprietà fotocatalitiche.





*Figura 36 Pannelli prima e dopo l'applicazione della pittura.*

In figura 36 è mostrato il pannello di gesso fibra prima e dopo la stesura della nostra pittura, si nota che c'è un ricoprimento della superficie e questa pittura risulta omogenea. Questi provini verranno analizzati presso l'Università di Roma Tre nel dipartimento di ingegneria del lavoro, gruppo Prof. Alessandra Bianco per la valutazione delle proprietà isolanti termico acustiche. Tali proprietà verranno valutate attraverso prove di conducibilità termica, di trasmittanza, misure di fono-resistenza e densità.

## 6. Conclusioni

Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato quello di sviluppare materiali innovativi e sostenibili da utilizzare in bioedilizia. L'idea era quella di formulare un sistema bicomponente con la duplice funzione di abbattitore di inquinanti e di isolante. Al momento, in commercio, non esiste nessun materiale in grado di assolvere contemporaneamente ad entrambe le funzioni. La possibilità di rendere un'abitazione più salubre e contemporaneamente più efficiente dal punto di vista energetico, attraverso l'impiego di un unico materiale performante, sostenibile e possibilmente economico rappresenta una sfida ambiziosa ma che contribuirebbe a dare un notevole impulso al progresso tecnologico nel settore delle costruzioni. L'attenzione è stata focalizzata sullo sviluppo di sistemi ibridi a base di  $\text{TiO}_2$  e sostanze di derivazione naturale (chitosano, glucosio e cellulosa) preparati attraverso un approccio sintetico a singolo stadio sostenibile e potenzialmente scalabile industrialmente. I materiali preparati mostrano alta area superficiale, proprietà necessaria per un materiale isolante, e possiedono inoltre proprietà morfologico-strutturali tali da garantire una buona performance fotocatalitica nell'abbattimento di VOC.

Lo studio delle proprietà isolanti dei materiali è attualmente in corso e prevede test volti ad investigare la conducibilità termica, la trasmittanza, la fono-resistenza e la conducibilità al vapore dei materiali preparati.

Uno possibile sviluppo del lavoro potrà essere la realizzazione di pannelli isolanti a base di silice addizionata con polimeri naturali ad elevata area superficiale (vicina a quella degli aerogel, ma preparati con metodologie più sostenibili ed economiche), rivestiti con uno smalto fotocatalitico (partendo proprio da quello sviluppato in questo lavoro di tesi) al fine implementare ulteriormente l'aspetto relativo alla coibentazione degli edifici e agendo contemporaneamente sul fronte dell'inquinamento.



## 7. Bibliografia

- <sup>1</sup> Sito ufficiale della Environmental Protection Agency (EPA) [www.epa.gov/air-emissions-inventories/air-pollutant-emissions-trends-data](http://www.epa.gov/air-emissions-inventories/air-pollutant-emissions-trends-data)
- <sup>2</sup> Q. Lu, J. Zheng, S. Ye, X. Shen, Z. Yuan, S. Yin, *Atmospheric Environment* 76 (2013) 11–20
- <sup>3</sup> Sito ufficiale della United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC) [www.unfccc.int/kyoto\\_protocol/items/2830.php](http://www.unfccc.int/kyoto_protocol/items/2830.php)
- <sup>4</sup> Sito ufficiale della Conferenza di Parigi (COP21) [www.cop21paris.org/](http://www.cop21paris.org/)
- <sup>5</sup> Sito ufficiale della Comunità Europea [www.ec.europa.eu/programmes/horizon2020/](http://www.ec.europa.eu/programmes/horizon2020/)
- <sup>6</sup> Energy Agency, *World Energy Outlook 2008*, 1<sup>a</sup> ed. Tupin Distribution, Londra (Regno Unito) 2008
- <sup>7</sup> Sito ufficiale del World Green Building Council [www.worldgbc.org/](http://www.worldgbc.org/)
- <sup>8</sup> Sito ufficiale Green Building Council Italia, <http://gbcitalia.org>
- <sup>9</sup> Green Building Council, *World Green Building Trends 2013*, 1<sup>a</sup> ed. McGraw-Hill, Bradford (Stati Uniti d'America) 2013
- <sup>10</sup> N. Pernicone, F. Pinna, V. Trevisan, L. Cassar, G.L. Guerrini, L. Bottalico, "*Process for the preparation of carbon-doped titanium dioxide*", WO 2011045031 A1
- <sup>11</sup> F. Pacheco-Torgal, S. Jalali, *Construction and Building Materials* 29 (2009) 512-519
- <sup>12</sup> R.M. Alberici, W.F. Jardim, *Applied Catalysis B: Environmental* 14 (1997) 55-68
- <sup>13</sup> Direttiva 2004/42/CE Parlamento Europeo 21 aprile 2004
- <sup>14</sup> [www.inquinamentoindoor.info](http://www.inquinamentoindoor.info)
- <sup>15</sup> A. Thorn, *Social Science and Medicine* 47(1998) 1307-1312
- <sup>16</sup> J. Chen, C. Poon, *Building and Environment* 44 (2009) 1899–1906 C
- <sup>17</sup> T-D. Pham, B-K. Lee, *Journal of Hazardous Materials* 300 (2015) 493-503
- <sup>18</sup> A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 238 (1972) 37-38
- <sup>19</sup> J.M. Hermann, *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (2010) 461-468

- 
- <sup>20</sup> A.R. West, Basic State Solid Chemistry, 2<sup>a</sup> ed. Wiley, New York (Stati Uniti d'America) (1988)
- <sup>21</sup> A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, Chemistry Review 95 (1995) 753-758
- <sup>22</sup> V. Augugliaro, L. Palmisano, A. Sclafani, C. Minero, E. Pelizzetti, Environmental Toxicology and Chemistry 16 (1988) 89-109
- <sup>23</sup> S. Hager, R. Bauer, G. Kudielka, Chemosphere 41 (2000) 1279-1225
- <sup>24</sup> H. H. Behrei, K.R. Mohamed, G. T. El-Bassyouni, Ceramics International 35 (2009) 1991-1997
- <sup>25</sup> A Fujishima, X.T. Zhang, Comptes Rendus Chimie 9 (5-6) (2006) 750-760
- <sup>26</sup> A. Narotsky, J.C. Jamieson, O.J. Kleppa, Science 158 (1967) 338
- <sup>27</sup> M.A. Barteau, Journal of Vacuum Science and Technology A 11 (1993) 2162-2168
- <sup>28</sup> H.Z. Hang, J.F. Banfield, Journal of Materials Chemistry 8 (1998) 2073-2076
- <sup>29</sup> T. Shibata, H. Irie, M. Ohmori, A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto, Physical Chemistry Chemical Physics 6 (2004) 1359-1362
- <sup>30</sup> A. Kubacka, M. Fernández-García, G. Colón, Chemical Reviews 112 (2012) 1555-1614
- <sup>31</sup> K. Yanagisawa, J. Ovenstone, Journal of Physical Chemistry B, 103 (1999) 7781-7787
- <sup>32</sup> C. C. Jeffrey Brinker, G.W.Scherer, Sol-Gel Science, 1<sup>a</sup> ed. Academic Press, San Diego (Stati Uniti d'America) 1990
- <sup>33</sup> L. L. Hench, J. K. West, Chemical Reviews, 90 (1990) 33-72
- <sup>34</sup> F.A. Cotton, G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 3<sup>a</sup> ed. Wiley, New York (Stati Uniti d'America) 1972
- <sup>35</sup> C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, Journal of Non-Crystalline Solids 100 (1988) 65-76
- <sup>36</sup> M. Dasha, F. Chiellini, R.M. Ottenbriteb, E. Chiellini, Progress in Polymer Science 36 (2011) 981-1014
- <sup>37</sup> T. Jiang, R. James, S. G. Kumbar, C. T. Laurencin, Natural and Synthetic Biomedical Polymers Chapter 5 (2014)

- 
- <sup>39</sup> S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, *Journal of American Chemical Society* 60 (1938) 309-319
- <sup>40</sup> E.P. Barret, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *Journal of American Chemical Society*, 73 (1951) 373-380
- <sup>41</sup> G. Bracco, B. Holst (eds.), *Surface Science Techniques*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2013)
- <sup>42</sup> M. Signoretto, E. Ghedini, V. Trevisan, C.L. Bianchi, M. Ongaro, G. Cruciani, *Applied Catalysis B: Environmental* 95 (2010) 130–136
- <sup>43</sup> A. Olivo, V. Trevisan, E. Ghedini, F. Pinna, C.L. Bianchi, A. Naldoni, G. Cruciani, M. Signoretto, *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* 12 (2015) 86–94
- <sup>44</sup> V. Trevisan, E. Ghedini, M. Signoretto, F. Pinna, C.L. Bianchi, *Microchemical Journal* 112 (2014) 186–189
- <sup>45</sup> V. Trevisan, A. Olivo, F. Pinna, M. Signoretto, F. Vindigni, G. Cerrato, C.L. Bianchi, *Applied Catalysis B: Environmental* 160–161 (2014) 152–160
- <sup>46</sup> Sito ufficiale di Euro Supports s.r.o. [www.eurosupports.nl](http://www.eurosupports.nl)
- <sup>47</sup> M. Signoretto, E. Ghedini, V. Nichele, F. Pinna, D. Casotti, G. Cruciani, Valentina Aina, G. Martra, G.A. Cerrato, *Formulation of Innovative Hybrid Chitosan/TiO<sub>2</sub> and Chitosan/SiO<sub>2</sub> based Drug Delivery Systems*, Multi-Volume SET (I-V) "Therapeutic Nanostructures, Volume 2: Drug Delivery", Editor: Alexandru Mihai Grumezescu, Bucharest, (2016)
- <sup>48</sup> D. Lee, K. Lee, *Microporous and Mesoporous Materials* 142 (2011) 98–103
- <sup>49</sup> V. Stengl, S. Bakardjieva, N. Murafa, *Materials Chemistry and Physics* 114 (2009) 217-226
- <sup>50</sup> D. A. H. Hanaor, C. C. Sorrell, *Review of the anatase to rutile phase transformation* *J Mater Sci* 46 (2011) 855–874
- <sup>51</sup> Sito ufficiale di Nanoceramix s.p.a. [www.nanoceramix.com](http://www.nanoceramix.com)