

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria dei Materiali**

Tesi di Laurea Magistrale

**Rivestimenti compositi nanostrutturati per
la funzionalizzazione antibatterica di
materiali tessili**



Relatore

Dr. Balagna Cristina

Correlatore

Dr. Perero Sergio

Candidato

Milano Marinetta

Dicembre 2019

Sommario

| | |
|--|----|
| 1. Introduzione e scopo del lavoro..... | 3 |
| 2. Il problema della colonizzazione batterica dei tessuti | 6 |
| 3. Le nanoparticelle come antibatterico..... | 8 |
| 3.1. "Ag NPs": Le nanoparticelle di argento..... | 10 |
| 3.2 Attività antibatterica delle Ag-NPs..... | 12 |
| 4. Tessili antibatterici | 13 |
| 4.1. Funzionalizzazione del tessuto con NPs..... | 17 |
| 4.1.1. Metodi ad umido..... | 18 |
| 4.2.2. Metodi a secco..... | 21 |
| 4.3. Funzionalizzazione antibatterica dei tessuti attraverso la tecnica dello sputtering. . | 22 |
| 5. Coating nanostrutturato matrice silice e nanoclusters di argento..... | 26 |
| 6. Vantaggi della funzionalizzazione attraverso coatings nanostrutturati ottenuti via co-sputtering..... | 30 |
| 7. Materiali e metodi | 32 |
| 7.1. I substrati | 32 |
| 7.2. Deposizioni via co-sputtering..... | 33 |
| 7.3. Caratterizzazione morfologica, composizionale e strutturale | 35 |
| 7.4. Profilometria | 36 |
| 7.5. Prove di rilascio ionico in acqua..... | 37 |
| 7.6. Prove di resistenza al lavaggio | 37 |
| 7.8. Trasferimento tecnologico..... | 38 |

| | |
|--|----|
| 8. risultati ottenuti | 40 |
| 8.1. Caratterizzazione morfologica, composizionale e strutturale | 40 |
| 8.2. Profilometria | 58 |
| 8.3. Assorbimento UV-Visibile | 59 |
| 8.4. Diffrattometria a raggi x | 62 |
| 8.5. Prove di rilascio ionico in acqua..... | 65 |
| 8.6. Prove di resistenza al lavaggio | 70 |
| 9. Conclusioni..... | 76 |

1. Introduzione e scopo del lavoro

Oggigiorno i materiali tessili non vengono più solamente intesi nel senso tradizionale che li vede come inerti, ma possono anche assumere il ruolo di materiali funzionali. In questo senso un'importante evoluzione è stata determinata dall'avvento delle nanotecnologie. Infatti, attraverso le nuove tecnologie che si sono sviluppate negli anni per la funzionalizzazione con nanomateriali, è possibile ottenere un tessuto con particolari proprietà, come ad esempio caratteristiche schermanti verso la radiazione solare, isolamento termico, conducibilità elettrica o proprietà antibatteriche. Quest'ultima è una caratteristica importante per i materiali tessili, perché sono terreno fertile per la colonizzazione di batteri, funghi, muffe e virus, per via della loro capacità di trattenere umidità e per la presenza di fonti di nutrimento al loro interno. La contaminazione batterica si traduce in un danneggiamento meccanico ed estetico del materiale ed anche nel rischio che questo si comporti come vettore di trasporto per microorganismi potenzialmente dannosi, talvolta mortali.

Le nanoparticelle di argento vengono usate per questo scopo, poiché è nota e comprovata la loro efficacia antibatterica sia verso batteri gram positivi che gram negativi. Il loro utilizzo, negli anni, ha mostrato diversi vantaggi rispetto ad altri agenti tradizionalmente impiegati per conferire proprietà antibatteriche ai tessuti (es. antibiotici), primo fra tutti il fatto che queste risultino essere ancora efficaci verso i "superbugs", ossia microorganismi immuni agli effetti dei tradizionali antibiotici e antibatterici. Il motivo di questo comportamento viene attribuito al fatto che la loro azione biocida non è dovuta ad un solo meccanismo, come avviene per gli altri agenti antibatterici, ma ad una combinazione di effetti, legati sia alla nanoparticella stessa che agli ioni che questa libera.

I metodi generalmente utilizzati per aggiungere le nanoparticelle ai materiali tessili sono per la maggior parte tecniche che richiedono l'impiego di acqua e sostanze chimiche, quindi con un forte impatto ambientale. Inoltre, in molti casi, richiedono l'utilizzo di temperature elevate che possono causare il deterioramento del materiale trattato. In questo lavoro di tesi invece, è stata utilizzata la tecnica del *co-sputtering* per depositare un rivestimento antibatterico. La tecnica del *co-sputtering* è un metodo che, non coinvolgendo acqua e sostanze chimiche, risulta essere "environmental-friendly, non richiede la manipolazione delle nanoparticelle e non ha elevate temperature di esecuzione (max 80°C), il che lo rende adatto anche a materiali termosensibili. La tecnica del *co-sputtering* si basa sull'azione di un plasma che, accelerato verso il target del materiale che si vuole depositare, causa l'estrazione di frammenti molecolari che, andandosi poi a depositare sulla superficie del substrato, formano il rivestimento.

Attraverso questa tecnica, il gruppo di ricerca del Politecnico di Torino, all'interno del quale è stato svolto questo lavoro di tesi, ha studiato e brevettato un coating composito nanostrutturato formato da nanoclusters di argento dispersi all'interno di una matrice di silice. Gli studi svolti su questo coating ne hanno dimostrato le ottime proprietà meccaniche, la resistenza alla temperatura e l'efficacia antibatterica. Tuttavia, è stato evidenziato un problema di scarsa resistenza in ambiente acquoso dovuta al fatto che la silice che forma la matrice, e quindi che è responsabile dell'ancoraggio dei nanoclusters sul substrato, ha una solubilità in acqua piuttosto elevata.

Il presente lavoro di tesi si è articolato in due fasi: un'attività di "trasferimento tecnologico" dallo sputtering precedentemente in uso dal gruppo di ricerca, utilizzato per depositare i coating oggetto dei precedenti studi, al nuovo sputtering utilizzato durante questo lavoro in modo da ottimizzare i parametri di processo per depositare il rivestimento di nanoclusters di argento in una matrice di silice con le stesse caratteristiche del precedente. Mentre la seconda attività è stata la caratterizzazione di coating nanostrutturati compositi per la funzionalizzazione antibatterica dei tessuti, ottenuti con matrici alternative alla silice. Nello specifico si sono studiate matrici di allumina e zirconia che, avendo solubilità in acqua inferiore a quella della silice, dovrebbero conferire al coating una maggior resistenza in ambienti acquosi o per applicazioni a contatto con soluzioni acquose per lungo tempo.

Ai fini dell'attività di trasferimento tecnologico si sono depositati, attraverso co-sputtering con il nuovo strumento, i coating nanocompositi nanoclusters di argento/Silice. Durante le deposizioni sono state utilizzate diverse combinazioni delle potenze di deposizione applicate ai due target, mantenendo invariati gli altri parametri di deposizione. I diversi coating sono quindi stati caratterizzati attraverso spettroscopia di dispersione a raggi-X ed i risultati ottenuti sono stati confrontati con quelli relativi ad un coating di riferimento, depositato attraverso la vecchia strumentazione, in modo da determinare un'equivalenza dei parametri di deposizione.

Per lo studio delle nuove matrici, i tre rivestimenti con le tre diverse matrici sono stati depositati oltre che sul cotone, anche su altri materiali quali vetro soda-lime, acciaio e silicio per analisi specifiche non eseguibili su tessuto. Per la caratterizzazione dei coating si sono impiegate diverse tecniche di analisi. La spettroscopia di dispersione a raggi-X (EDS) ha permesso di ottenere un'analisi elementale semiquantitativa, in modo da confermare che il contenuto relativo di argento nel coating sia tale da permettere la formazione di clusters nanometrici e di garantire l'attività antibatterica.

La microscopia elettronica a scansione con sorgente ad emissione di campo (FESEM) ha permesso di studiare la morfologia dei coating, in modo da confermare l'omogeneità di ricoprimento delle fibre e di osservare la presenza dei nanoclusters, la loro forma,

dimensione e uniformità di dispersione all'interno della matrice. L'analisi elementale accurata e relativa ai soli primi strati atomici, condotta attraverso spettroscopia fotoelettronica a raggi x (XPS), ha determinato gli elementi presenti ed il loro stato di legame, così da confermare la presenza della matrice ossidica e di argento in forma metallica e, di conseguenza, escludere la formazione di composti.

Sono state condotte misure di profilometria per determinare lo spessore dei coating depositati.

Le analisi di assorbimento UV-Visibile e la diffrattometria a raggi x (XRD) sono state effettuate per confermare la presenza di nanoclusters e determinare la natura amorfa o cristallina delle matrici.

I coating depositati su cotone sono stati sottoposti a test di rilascio ionico in acqua, in modo da determinare la concentrazione di ioni argento che dal rivestimento possono passare in soluzione nel tempo. In questo modo è stato possibile avere una prima indicazione del comportamento antibatterico del materiale, in quanto questo dipende proprio dagli ioni che vengono rilasciati dal coating nel suo intorno al contatto con soluzioni. I comportamenti osservati sono stati confrontati anche con i risultati ottenuti in precedenti studi per il coating di riferimento per il trasferimento tecnologico.

Infine, i campioni sono stati sottoposti a prove di resistenza al lavaggio simulando il trattamento di lavaggio a macchina e poi determinando, attraverso spettroscopia di dispersione a raggi-X, la presenza di coating residuo sulla superficie a seguito di un diverso numero di lavaggi.

2. Il problema della colonizzazione batterica dei tessuti

Le fibre tessili, sia naturali che sintetiche, vengono usate per produrre tessuti che trovano applicazione in una vasta gamma di settori, in primis quello dell'abbigliamento, seguito da luoghi pubblici come gli ospedali, i mezzi di trasporto, gli uffici, le scuole e gli hotel, ma anche nel settore dell'agricoltura e non solo. La produzione globale di fibre nel 2013 fu di 85.5 Mt e si stima che, entro il 2025, crescerà fino a raggiungere 130 Mt [1].

I materiali tessili, sia naturali che artificiali, risultano essere un substrato adatto alla colonizzazione e proliferazione di batteri, funghi e muffe, in quanto:

- le fibre offrono un'area superficiale estesa e accessibile [2, 3];
- il materiale trattiene umidità [2, 3], in particolare l'acqua rimane negli spazi vuoti che si formano nell'intreccio tra filamenti della singola fibra e anche in quelli tra trama e ordito. Le fibre sintetiche essendo maggiormente idrofobiche, trattengono una minore quantità di acqua;
- all'interno del tessuto i batteri trovano il nutrimento necessario al loro metabolismo. Nel caso delle fibre naturali si tratta ad esempio delle proteine nelle fibre di cheratina che costituiscono la lana, oppure i carboidrati nelle fibre, cellulosiche per il 95% del cotone [4]. Anche sostanze aggiunte alle fibre, come lubrificanti e antistatici, o semplicemente la sporcizia, possono essere fonte di nutrimento [3], aumentando la probabilità di adesione e proliferazione dei microorganismi anche nei tessuti sintetici.

La formazione di batteri e funghi all'interno di tessuti è un problema bilaterale perchè interessa sia il tessuto stesso che il suo utilizzatore. Dal punto di vista del materiale, si possono riscontrare alterazioni cromatiche, ossia variazione e perdita del colore, alterazioni del comfort, quali l'insorgere di cattivi odori o sgradevoli sensazioni al tatto, come ad esempio una texture viscida, e alterazione o riduzione delle caratteristiche meccaniche, tanto che nel caso di contaminazioni particolarmente aggressive, si può riscontrare, infatti, la rottura delle fibre (ad esempio i microorganismi accelerano l'idrolisi della cellulosa nel cotone) [2].

Per l'utilizzatore, il problema principale riguarda i possibili effetti della proliferazione batterica sulla salute. Bisogna considerare che alcuni batteri come lo *Staphylococcus aureus*, ampiamente diffuso in molti ambienti e normalmente presente sulle mani, innocuo in un individuo sano può in realtà provocare infezioni anche molto pericolose. Lo *S. aureus* è uno tra i principali batteri patogeni che provocano le infezioni batterica negli ospedali con rischi molto alti nei pazienti infetti.

Il fenomeno della contaminazione di tessuti da agenti patogeni ha quindi rilevante importanza:

- in ambito ospedaliero, perché la biancheria per i letti di degenza, gli indumenti del personale o altri tessili riutilizzabili, possono facilmente comportarsi come veicolo di trasmissione batterica da soggetti infetti a soggetti sani;
- in ambienti soprattutto affollati quali luoghi pubblici, come asili, uffici, hotel, centri sportivi, sia nel settore trasporti, dove la quantità di microorganismi è elevata per via dell'elevato numero di persone che li frequentano e per i metodi di pulizia che spesso sono superficiali ed insufficienti per neutralizzarli;
- in paesi o ambienti con accesso scarso o nullo a strutture igienico-sanitarie come le stazioni spaziali orbitanti.

Al fine di contrastare queste problematiche sono stati studiati e commercializzati prodotti tessili antibatterici.

3. Le nanoparticelle come antibatterico

Secondo la Raccomandazione 2011/696/UE, per “nanomateriale” s'intende *un materiale naturale, derivato o fabbricato contenente particelle allo stato libero, aggregato o agglomerato, e in cui, per almeno il 50% delle particelle nella distribuzione dimensionale numerica, una o più dimensioni esterne siano comprese fra 1 nm e 100 nm* [5].

I nanomateriali hanno caratteristiche fisico-chimiche diverse dallo stesso materiale in bulk o e per via delle loro caratteristiche sono stati sfruttati in moltissime applicazioni. Dati aggiornati al 2015 stimano, infatti, che il mercato globale di nanomateriali si aggiri intorno al 11.5 milioni di tonnellate, con un valore commerciale di 20 miliardi di dollari. Questo settore è in rapida espansione, infatti il numero di prodotti commerciali contenenti nanomateriali era di 54 nel 2005 e nel 2013 è cresciuto fino a 1628 prodotti e ci si aspetta che questo numero continui a crescere.

Le nanoparticelle sono generalmente costituite da metalli nobili e/o ossidi metallici: Ag, Au, Cu, Se, Bi, ZnO, CuO, TiO₂, MgO, Al₂O₃ e Fe₂O₃ [6]. Di questi l'argento è quello maggiormente utilizzato, seguito da carbonio, titanio, silice, zinco e oro [7].

Tra le varie applicazioni dei nanomateriali, ha particolare rilevanza il loro effetto antibatterico. Le nanoparticelle metalliche sono infatti interessanti agenti biocidi, perché rispetto alle altre sostanze tradizionalmente utilizzate hanno una serie di vantaggi tra cui [8]:

- maggior stabilità;
- minor impatto ambientale;
- minore costo;
- permettono di mantenere stabilità e maneggevolezza del tessuto;
- permettono di mantenere inalterate le proprietà del tessuto;
- la il maggior rapporto superficie volume è la ragione della elevata reattività chimico-fisica delle nanoparticelle.

È di fondamentale interesse, inoltre, la loro efficacia nei confronti di ceppi batterici resistenti ai tradizionali antibiotici e antibatterici, detti superbugs. La nascita e lo sviluppo di questi microorganismi sta diventando un problema che interessa tutto il mondo, soprattutto i paesi in cui le condizioni igienico-sanitarie sono più scarse: la Figura 1 illustra la situazione delle resistenze batteriche che si sono sviluppate nel mondo.

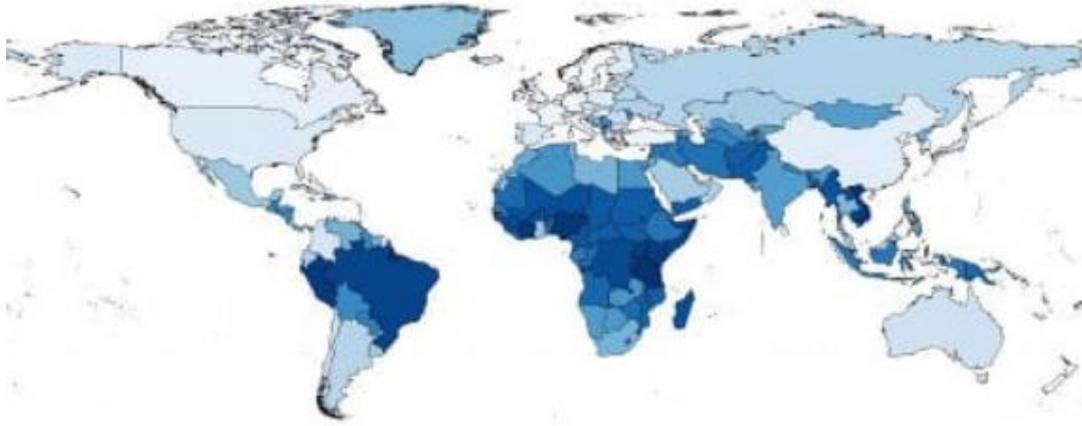


Figura 1 mappa che illustra la presenza di ceppi batterici resistenti nel mondo, secondo una scala cromatica in cui a tonalità più scure corrisponde un maggior numero di superbugs riscontrati [9].

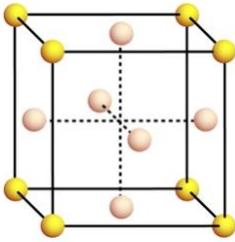
Si stima che negli USA il numero di morti all'anno a causa di batteri resistenti sia di 23000 persone, mentre in Europa di 25000, la situazione è invece più critica in Asia [6], ed inoltre questo panorama sembra destinato ad evolvere in peggio.

L'emergenza "superbugs" ha spinto a cercare altri metodi per combattere i batteri resistenti e per questo la nanotecnologia ha riscosso grande interesse. Sembra infatti che le nanoparticelle siano in grado di eliminare i microorganismi resistenti ed inoltre che causino un minor sviluppo di resistenze. Questo effetto potenziato è probabilmente dovuto al fatto che i tradizionali antibatterici e antibiotici basano la loro efficacia su un solo meccanismo, verso il quale il ceppo batterico riesce a sviluppare, nel tempo, una strategia di difesa, mentre le nanoparticelle hanno il vantaggio di agire su più fronti [10], come verrà spiegato meglio nel seguito.

3.1. “Ag NPs”: Le nanoparticelle di argento

L'argento (Ag) è un metallo duttile caratterizzato dalle proprietà in Tabella 1:

Tabella 1 proprietà chimiche e fisiche dell'argento

| serie | Metalli di transizione | Cella elementare | CFC |
|------------------------|--------------------------|--|------|
| Numero atomico | 47 | Fattore di impacchettamento | 0.74 |
| Peso atomico | 107.87 U |  | |
| Temperatura di fusione | 1 234.93 K | | |
| Densità | 10 490 kg/m ³ | | |
| durezza (Mohs) | 2.5 | | |

Questo metallo è sfruttato in moltissimi campi, uno in particolare è quello della produzione di oggetti preziosi, ma anche nel settore dell'elettronica per produrre circuiti stampati e contatti, oppure in fotografia.

L'azione antibatterica dell'argento è ben nota e sfruttata fin dall'antichità, nella storia sono conosciuti soprattutto gli utilizzi del nitrato di argento in campo medico. Una review [11] riporta come principali esempi di utilizzo: la cura di malattie veneree, fistole e ascessi, il trattamento di ustioni e ferite chirurgiche su cui veniva applicato in forma di crema, cioè emulsione con diverse percentuali di principio attivo, ed anche in forma di collirio per il trattamento di patologie oculari, come l'*ophthalmia neonatorum*. Con la scoperta e l'introduzione della penicillina, l'utilizzo dell'argento come agente antibatterico venne abbandonato, ma recentemente, a causa dello sviluppo di ceppi batterici resistenti agli antibiotici, la ricerca clinica è tornata ad interessarsi alle sue proprietà.

Oltre ad applicazioni in campo medico, l'argento fu utilizzato nella depurazione delle acque, al fine di renderle potabili, pratica in uso già nel 1000 A.C. [11]

In forma nanometrica i prodotti più comuni sono nanoparticelle e nanofilamenti, ma le prime sono le più sfruttate e sono applicate come antibatterico in una vasta gamma di settori, come ad esempio:

- 1) in campo medico, come [11]
 - rivestimento di attrezzature chirurgiche e cateteri;
 - usati nella medicazione delle ferite;

- miscelati al PMMA usato come cemento osseo;
- in materiali tessili come biancheria, divise, mascherine ed altro.

2) nell'industria alimentare come [7]

- rivestimenti di strumenti utilizzati per la produzione del cibo;
- rivestimenti di celle frigorifere e container;
- all'interno dei materiali costituenti i packaging;

3) nel settore dell'allevamento, vista l'ingente quantità di microorganismi associata alla presenza di animali, è usato in diverse varianti [8]

- aggiunto a disinfettanti per le superfici;
- per la disinfezione dell'acqua;
- nelle terapie antibiotiche del bestiame;

Sono anche commercializzati beni di consumo contenenti Ag-NPs, ossia nanoparticelle di argento, di cui il grafico riportato in Figura 2 dà una panoramica e pone in evidenza l'importanza del loro utilizzo nel settore tessile:

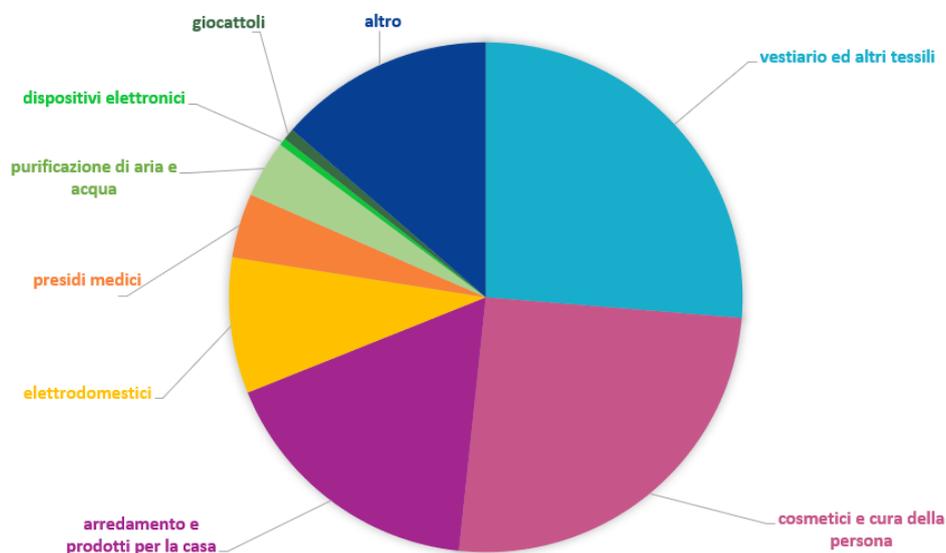


Figura 2 grafico a torta che mostra i settori in cui vengono impiegate le nanoparticelle come antibatterico [8].

A livello globale, l'argento usato come antibatterico è lo 0.5% di quello complessivamente utilizzato e quello impiegato nel tessile è lo 0.1% di cui il 10% è in forma di NPs [8].

L'argento in forma nanoparticellare viene preferito ad altre sue forme per diversi motivi, per esempio un coating di argento bulk risulta avere minori proprietà meccaniche [12]. Inoltre, le NPs sono caratterizzate dall'aver un'area superficiale complessiva molto estesa, questo fa sì che il rilascio di ioni, responsabili dell'attività antibatterica, dalla superficie sia superiore a quanto avviene nel caso del materiale in bulk. Come verrà spiegato nel seguito, inoltre, la nanoparticella stessa ha un ruolo nell'effetto antibatterico. Questi due fattori rendono l'attività battericida del materiale in forma nanometrica più efficace rispetto a quanto avviene per il materiale bulk [13]. Mentre invece, rispetto a composti dell'argento, come ad esempio i sali, i quali rilasciano gli ioni subito nei primi stadi della loro attività, esaurendo quindi l'effetto molto velocemente, la nanoparticella funge da riserva, rilasciando ioni nel tempo e garantendo in questo modo un comportamento più costante e prolungato [13].

3.2 Attività antibatterica delle Ag-NPs

Nonostante non sia chiara l'esatta dinamica è stata dimostrata l'efficacia antibatterica dell'argento sia nei confronti di batteri gram-negativi [14] che gram-positivi [15].

Molti articoli sul tema [16] spiegano come l'attività battericida delle NPs di argento sia dovuta non ad un solo meccanismo di azione, ma ad una combinazione di più processi, alcuni legati agli ioni Ag^+ rilasciati dalla particella, altri alla nanoparticella stessa. Gli ioni Ag si legano soprattutto ai gruppi tiolici contenuti in:

- proteine costituenti la membrana cellulare, le alterano e di conseguenza compromettono la struttura della membrana cellulare;
- enzimi, in questo modo ne neutralizzano l'azione poiché non hanno più i siti attivi con cui legarsi;
- DNA, così interferiscono nella corretta riproduzione cellulare [11, 17].

La nanoparticella è, invece, in grado di attaccare e rompere la membrana cellulare penetrando al suo interno e alterando, come gli ioni Ag, le funzioni vitali della cellula stessa [18].

L'attività antibatterica è strettamente legata a forma e dimensione delle NPs: al diminuire delle dimensioni della particella aumenta la superficie specifica esposta e di conseguenza si verifica un maggior rilascio di Ag^+ . Inoltre, la particella di dimensioni minori riesce a penetrare con più facilità la membrana cellulare dei batteri. È dimostrato che Ag-NPs di dimensioni comprese tra 1 nm e 10 nm abbiano la maggior attività antibatterica [18].

Anche la forma ha un'influenza sull'attività antibatterica, si è infatti riscontrato che particelle con forma di triangolo tronco siano maggiormente efficaci su e-coli rispetto che quelle sferiche o cilindriche [18].

4. Tessili antibatterici

Per prodotto tessile antibatterico si intende un materiale composto da fibre, naturali o sintetiche, funzionalizzato con un agente antimicrobico capace di impedire, o quantomeno limitare, la colonizzazione e proliferazione di microorganismi all'interno del materiale in questione.

Il vantaggio di utilizzare tessuti antibatterici è duplice, da una parte impedisce la colonizzazione di batteri, funghi e muffe evitando quindi i problemi correlati, che sono stati affrontati nel primo capitolo. Inoltre, è stato dimostrato che permette di ridurre il numero di lavaggi, diminuendo i consumi di energia elettrica, acqua e detersivi, riducendo quindi l'impatto ambientale fino al 30%, come mostrato in Figura 3.

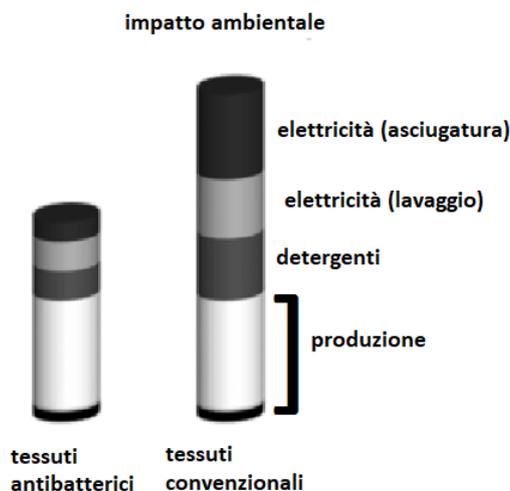


Figura 3 riduzione dell'impatto ambientale di tessuti antibatterici (sinistra) rispetto a quelli non funzionalizzati (destra) [13].

Materiali di questo tipo vengono impiegati sia nei tessuti di uso privato, come indumenti e tessuti per la casa, sia in quelli per uso pubblico.

L'attività antibatterica si ottiene funzionalizzando il tessuto con un agente antibatterico. Il quale deve soddisfare una serie di requisiti, quali [4]:

- capacità di neutralizzare o inibire un'ampia varietà di batteri e funghi;
- resistenza a lavaggi, sia umidi che secchi, ed anche alla stiratura;
- innocuo e non deve provocare effetti avversi a chi lo utilizza, cioè non deve produrre reazioni allergiche o irritazioni cutanee e deve anche avere un impatto quanto più possibile ridotto sui microorganismi costituenti la flora batterica;
- non deve alterare o ridurre le proprietà del tessuto, sia meccaniche che estetiche;
- limitato e aumento del costo del materiale;
- minimo impatto ambientale.

Esistono diversi *agenti antibatterici* che rispondono, almeno in parte, alle richieste; questi si differenziano tra loro non solo per la composizione chimica, ma anche per il metodo con il quale vengono aggiunti al materiale, per l'impatto sull'uomo e l'ambiente ed anche per il costo. Un agente antibatterico può essere definito [19, 20]:

- *biocida*, cioè in grado di uccidere batteri e funghi. La minima concentrazione richiesta per avere questo effetto è detta MIC (minimum inhibitory concentration);
- *biostatico*, vale a dire in grado di inibire la crescita di batteri e funghi e si verifica ad una concentrazione minima detta MBC (minimum biocidal concentration);

Queste sostanze possono essere classificate principalmente in base al tipo di interazione tra l'agente stesso e il tessuto come [19, 20]:

- **"leaching antimicrobials"**, questi non hanno un legame chimico con il substrato, ma sono legati fisicamente, e svolgono il loro effetto antibatterico attraverso un meccanismo di rilascio graduale nell'ambiente circostante, in presenza di acqua (Figura 4.a).
- **"bound antimicrobials"**, sono invece chimicamente legati al substrato, quindi è richiesta la presenza di gruppi funzionali sulla superficie della fibra. L'attività antibatterica è dovuta al fatto che questi si comportano come una sorta di barriera che neutralizza i microorganismi quando ne entrano in contatto (Figura 4.b).

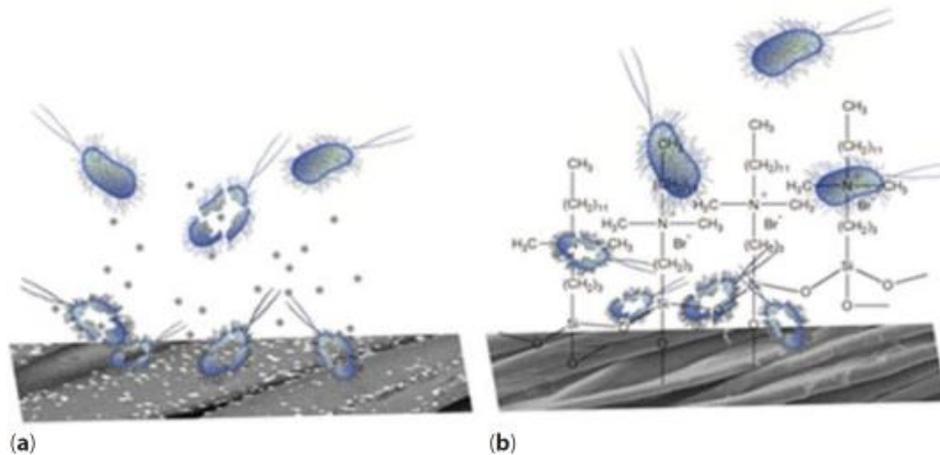


Figura 4 schematizzazione dell'attività di rilascio controllato tipico dei "leaching antimicrobials" (a) e dell'effetto barriera dei "bound antimicrobials" [20].

Esistono diversi svantaggi correlati ai "leaching antimicrobials" [20]. Il primo è legato al loro meccanismo di attività: per via del rilascio continuo di agente antibatterico, la concentrazione di sostanza attiva diminuisce nel tempo fino a diventare inferiore alla soglia di efficacia. Questo aspetto non accade con le sostanze chimicamente legate. Gli agenti legati fisicamente, inoltre, vengono facilmente rimossi durante i lavaggi aumentando il rischio di effetti dannosi per l'ambiente circostante. Al contrario, gli agenti antimicrobici chimicamente legati non vengono rilasciati facilmente durante i lavaggi, ma la loro attività può essere compromessa dalla formazione di complessi tra i gruppi cationici della sostanza e quelli anionici presenti nei detergenti ed inoltre, la loro rimozione può avvenire per abrasione della fibra.

Infine, un problema che riguarda soprattutto i tessuti per indumenti, risiede nel fatto che quando entrano in contatto con la pelle i leaching antimicrobials vengono rilasciati e possono avere effetto negativo anche sulla flora batterica e, talvolta, causare irritazioni. Questo non accade con i "bonded", poiché la neutralizzazione batterica è unicamente riservata ai microorganismi che vengono adsorbiti sulla superficie della fibra, cioè la sostanza non può superare la barriera della pelle.

I metodi con i quali gli agenti antibatterici vengono incorporati al tessuto sono molteplici e quale sia meglio adottare dipende dal tipo di fibra e dal tipo di sostanza attiva. È possibile raggruppare i metodi in due macrofamiglie, ossia:

- metodi per incorporare l'agente antibatterico all'interno della fibra. Si può applicare a fibre sintetiche (I → Inclusivo);
- applicazione sottoforma di trattamento superficiale, che può essere prodotto sulla fibra, prima che venga tessuta o sul materiale finito (TS → Trattamento Superficiale).

Gli agenti antibatterici più comunemente usati, i tipi di fibre a cui vengono principalmente applicati ed il metodo usato per la loro applicazione, sono brevemente descritti in Tabella 2 principali tipologie di sostanze antibatteriche per tessuti.

Tabella 2 principali agenti antibatterici in uso, tipi di fibre a cui possono essere applicati e relativo metodo di incorporazione (TS = trattamento superficiale; I = incluso).

| categoria | esempi | Tipi di fibre su cui vengono applicati | Metodo di applicazione |
|-------------------------|--|---|---------------------------------|
| Leaching antimicrobials | Triclosano | Poliestere Nylon Polipropilene Acetato di cellulosa Fibre acriliche | T.S./I T.S./I I I I |
| | Composti di ammonio quaternario | Cotone Poliestere Lana | T.S. T.S. T.S. |
| | N -alamina | Poliestere Nylon Cotone lana | T.S. T.S. T.S. T.S. |
| | chitosano | poliestere Cotone Lana | T.S. T.S. T.S. |
| | Poli-esametilenebiguanide | Poliestere Nylon Cotone | T.S. T.S. T.S. |
| | Nanoparticelle metalliche | Poliestere Nylon lana | T.S./I |
| Bound antimicrobials | Trialcossilano funzionalizzato con ammonio quaternario | cotone | T.S. |
| | Coloranti funzionalizzati con ammonio quaternario | cotone | T.S. |
| | Chitosano quaternizzato | cotone | T.S. |

4.1. Funzionalizzazione del tessuto con NPs

Le nanoparticelle (NPs) di metalli e ossidi metallici con potere antibatterico, possono essere utilizzate per funzionalizzare un materiale tessile attraverso la loro incorporazione nella fibra, cioè miscelandole ai precursori prima dell'estrusione, oppure applicandole alla fibra o al materiale finito attraverso un trattamento superficiale.

I due metodi portano a una differenza di prestazioni: ad esempio le NPs di argento inserite all'interno della fibra, eserciteranno un'attività antibatterica inferiore a quelle depositate sulla superficie delle fibre in quanto molte di esse non verranno mai a contatto con l'ambiente esterno [21]. Per compensare il potere antibatterico ridotto si dovrebbe quindi aumentare il contenuto di nanoparticelle. Tuttavia, una frazione in volume eccessiva delle NPs può portare a un deterioramento delle caratteristiche meccaniche della fibra stessa, come la riduzione della resistenza a trazione e del modulo e della resistenza all'abrasione, e una variazione significativa delle proprietà estetiche [21].

Per quanto riguarda i materiali tessili rivestiti superficialmente con le NPs, la criticità chiave è la durata nel tempo delle proprietà antibatteriche, la quale dipende dalla capacità delle NPs di rimanere adese al tessuto. Per questa ragione è di grande interesse lo studio di tecniche di graffaggio, che migliorino l'adesione delle NPs al tessuto e quindi la durata dell'effetto antibatterico, ed di pretrattamenti in grado di creare sulla superficie dei gruppi funzionali utili per migliorare l'interazione tessuto-particelle [22]. Uno studio di *Wagener, S. et al.* [23], ha dimostrato che la quantità di argento rilasciata in sudore artificiale da materiali tessili ottenuti con i due metodi sopra descritti è inferiore nei tessili con le NPs incorporate nella fibra in fase di estrusione rispetto a quella rilasciata dalle fibre rivestite superficialmente.

Il metodo utilizzato in questa tesi per conferire attività antibatterica consiste nel depositare sulla superficie del materiale un rivestimento nanostrutturato, per questo motivo nel seguito vengono brevemente descritti i principali metodi di funzionalizzazione mediante trattamento superficiale, classificandoli in due famiglie: metodi ad umido, o "wet" e metodi a secco, cioè "dry".

4.1.1. Metodi ad umido

I metodi ad umido sono quelli maggiormente utilizzati per funzionalizzare materiali tessili. Consistono nell'utilizzo di un liquido come mezzo per la deposizione di NPs. Esistono diversi metodi, in alcuni casi le particelle vengono create ex-situ e poi disperse in un liquido creando una sospensione stabile grazie ad additivi che ne evitano agglomerazione. In altri casi le particelle possono essere invece create in-situ, cioè nel mezzo liquido che viene poi applicato al tessuto, oppure direttamente sulla superficie del substrato immerso nella soluzione dei precursori delle NPs.

Nel seguito vengono brevemente descritti alcuni dei metodi più usati, riportando le loro caratteristiche ed alcuni esempi.

Metodi "pad-dry-cure" o dip coating

Il metodo per immersione o "pad dry cure" o "dip coating" è la tecnica più diffusa, utilizzata in letteratura per molti studi, dato che non richiede particolari apparecchiature per essere condotta ed è facilmente sfruttabile anche a livello di laboratorio.

I metodi per immersione consistono nel creare una sospensione di NPs all'interno di una soluzione acquosa con agenti stabilizzatori, necessari ad evitare la sedimentazione delle particelle, e agenti fissanti o leganti, in grado invece di legare le particelle alle fibre. Il tessuto viene immerso in questa sospensione, dove viene mantenuto per un periodo di tempo stabilito, poi viene estratto e sottoposto a una strizzatura per eliminare il liquido in eccesso, successivamente viene asciugato e sottoposto a trattamenti di curing in temperatura ed infine ad eventuali lavaggi [24-26].

Questo metodo ha lo svantaggio di richiedere un grande numero di passaggi, aumentando il lavoro manuale richiesto ed il tempo impiegato; inoltre il processo prevede fasi di riscaldamento anche a temperature piuttosto elevate, che comportano un elevato consumo di energia e possibili limitazioni del materiale da trattare. Inoltre, l'utilizzo di una modesta quantità di acqua, che al termine del trattamento è contaminata da agenti chimici anche pericolosi per l'uomo e l'ambiente, implica problematiche relative allo smaltimento dei prodotti di scarto.

Al fine di limitare l'impiego di prodotti chimici dannosi, sono stati studiati a livello di laboratorio delle varianti che prevedono l'utilizzo di prodotti naturali come stabilizzatori delle particelle e come leganti. Un esempio viene riportato da Raza, Z.A. et al. [27], i quali hanno utilizzato il chitosano sia come agente disperdente che legante.

Gli svantaggi di queste tecniche sono riscontrabili anche da un punto di vista morfologico e prestazionale del coating stesso. Attia, N.F. et al. [28] utilizzano questo metodo per depositare NPs di TiO₂ e ZnO su un tessuto formato da un blend di fibre cotone/poliestere. Osservano la morfologia attraverso microscopia elettronica a scansione mostrano la non uniformità del coating, dovuta a zone in cui le NPs risultano agglomerate per una ridotta azione dell'agente

stabilizzante. Inoltre, la caratterizzazione meccanica mette in evidenza come questo tipo di trattamento abbia avuto un impatto sulle proprietà di bulk del materiale, riscontrando una variazione sia del modulo di Young che della resistenza a trazione, in funzione della quantità di NPs aggiunte.

Un altro problema della funzionalizzazione ottenuta attraverso questo metodo è la scarsa adesione delle NPs al substrato. Tuttavia, in letteratura sono riportati studi relativi all'aumento dell'adesione delle NPs attraverso dei pretrattamenti sul tessuto. Per esempio, in un recente articolo, *Ibrahim, N. et al* [29] dimostrano che un trattamento enzimatico prima della deposizione può attivare la superficie del tessuto, nel caso specifico un denim 100% cotone, portando ad un miglioramento dell'adesione del coating. Si riscontra, infatti, che le funzionalità impartite al tessuto permangono anche a seguito di 15 cicli di lavaggio. Allo stesso scopo, *Nadiger, V.G. & Shukla, S.R* [30] non utilizzano un pretrattamento, ma producono una sospensione aggiungendo alla fase liquida un agente cross-linkante e un catalizzatore di questo agente, al fine di creare dei cross link tra le molecole che formano le fibre della seta: in questo modo, si aumenta la ritenzione delle NPs all'interno degli interstizi, a discapito però delle proprietà meccaniche del tessuto, prima tra tutte la flessibilità che viene ridotta.

I tessuti di origine sintetica invece vengono sottoposti tipicamente a pretrattamenti per aumentarne la bagnabilità. *Timoshina, Y. et al.* [31] sfruttano il plasma per creare sulla superficie del tessuto di fibre di polipropilene dei gruppi funzionali che lo rendano maggiormente bagnabile e che quindi migliorino l'impregnazione da parte della sospensione.

La tecnica di deposizione può essere usata per depositare le NPs durante la fase di colorazione, come nello studio del 2016 condotto da *Pulit-Prociak, J. et al.* [32] in cui il materiale viene immerso in un bagno contenente sia il colorante che le nanoparticelle ed i vari additivi, successivamente viene lasciato asciugare e poi si ripete il trattamento per tre volte. Il vantaggio di unire i due processi è una riduzione del tempo rispetto al condurli separatamente, ed anche un minor consumo di energia e di acqua.

SPRAY coating

La tecnica dello "spray coating" consiste nel creare una sospensione di NPs che viene vaporizzata sulla superficie del materiale attraverso una pistola vaporizzatrice. Questo metodo ha il vantaggio di ridurre l'utilizzo di acqua e di agenti chimici, ma al momento non risulta essere ottimizzato per l'impiego su larga scala, in quanto è possibile ricoprire solo una superficie per volta, il che richiede maggiori tempi di esecuzione e la manipolazione del tessuto quando deve essere capovolto per ricoprire il lato non interessato dalla prima deposizione. Si trovano poche evidenze sperimentali dell'applicazione di questa tecnica su materiali tessili [33, 34]

SOL-GEL coating

La tecnica sol-gel permette di ottenere sul tessuto un coating formato da una matrice con NPs inglobate all'interno. Consiste nel creare un sol, cioè una sospensione colloidale ottenuta sciogliendo in acqua i precursori alcoxidi metallici della matrice, al quale vengono aggiunte le NPs. Quando i precursori vengono messi in acqua si idrolizzano e poi condensano formando un network tridimensionale all'interno del quale sono inglobate le particelle; in seguito, il sol viene depositato sul tessuto attraverso immersione [35] o con altre tecniche come lo spin coating [36], successivamente asciugato e trattato termicamente in modo da indurre prima la formazione del network e successivamente l'evaporazione dei residui liquidi. La temperatura a cui viene condotto il trattamento termico influenza le proprietà del gel: maggiore è la temperatura maggiore è il crosslink e quindi le proprietà meccaniche del coating. Questo comporta un maggior consumo di energia, ma anche limitazioni sul tipo di materiale a cui può essere applicato, in quanto molti tessuti non sono in grado di resistere a temperature elevate. In questi casi, utilizzando temperature inferiori, si otterrà un coating meno legato, quindi con minor durezza, ma maggior elasticità [35, 36].

Funzionalizzazione attraverso la creazione in situ delle NPs

I metodi descritti nel paragrafo precedente coinvolgono la produzione *ex-situ* delle NPs e richiedono processi complessi vista la loro forte tendenza all'agglomerazione e il rischio di disperderle nell'ambiente dove costituiscono un pericolo per la salute. Per risolvere queste problematiche sono stati proposti metodi di produzione *in-situ* delle NPs, in cui la fase di produzione e di incorporazione al substrato avvengono contemporaneamente.

All'interno di questa categoria, si possono dividere i metodi in due famiglie: chimici e fisici. I metodi chimici sono generalmente meno costosi e possono essere utilizzati anche a livello di laboratorio, ma coinvolgono una varietà di prodotti chimici che creano difficoltà di gestione e smaltimento. Per questo motivo, negli ultimi anni sono state sviluppate tecniche che utilizzano reagenti di origine naturale e con un minore impatto sull'uomo e sull'ambiente. A questo proposito è interessante citare il lavoro di *Raza, Z.A. et al* [37], nel corso del quale vengono sintetizzate *in-situ* NPs di argento su cotone sfruttando l'amido come agente legante e stabilizzante. Il cotone viene immerso in una soluzione acquosa di AgNO_3 e amido, il cui effetto di stabilizzante è dovuto all'estensione delle sue catene in soluzione che si vanno a interporre tra le nanoparticelle, evitandone l'agglomerazione e la sedimentazione. La deposizione delle NPs avviene a seguito di un trattamento in autoclave a pressione e temperatura controllata, grazie all'effetto legante dell'amido che si lega ai gruppi ossidrilici presenti nelle molecole di cellulosa formando una sorta di template per la deposizione dell'argento. Questo metodo permette di avere una deposizione omogenea delle NPs, elevata resistenza al lavaggio, grazie al legame delle particelle con la superficie delle fibre di cotone

ed inoltre non influisce sulle caratteristiche meccaniche del tessuto. Successivamente, lo stesso gruppo di ricerca ha pubblicato uno studio in cui è stato utilizzato, come agente stabilizzante e legante, il chitosano, sostanza biocompatibile, naturale e poco costosa [27], mentre *Velmurugan, P. et al.* [38] hanno sviluppato un metodo basato sull'utilizzo di un estratto di foglie di ginko biloba.

I metodi fisici sfruttano una quantità ridotta di prodotti chimici, con un conseguente impatto su ambiente e salute inferiore, e permettono di ottenere la formazione e deposizione di NPs di alta qualità. Hanno però lo svantaggio di avere alti costi d'investimento iniziale ed anche di gestione. Alcune di queste tecniche si basano sull'impregnazione del tessuto con una soluzione di precursori delle NPs e successivamente, attraverso una fonte di energia, viene indotta la trasformazione delle nanoparticelle, come ad esempio nel caso della sintesi radiochimica usata da *Seino, S. et al* [22] per funzionalizzare la superficie di diversi tessuti naturali e sintetici con NPs di argento. Per farlo creano una soluzione acquosa contenente il precursore di Ag in cui viene immerso il tessuto, applicando il vuoto per 15 minuti. Al termine il tessuto viene estratto e strizzato in modo da eliminare l'eccesso di soluzione, viene posto in una busta sigillata e irradiato con raggio elettronico ad alta energia inducendo la formazione delle particelle. Successivamente vengono condotti lavaggi, per eliminare i reagenti, strizzature e asciugature (si ottengono nanoparticelle di 2 nm – 5 nm alcune al massimo 10 nm).

Altri metodi fisici, invece, permettono di non utilizzare reagenti chimici precursori, come ad esempio la tecnica "spark discharge" utilizzata da *Shahidi, S. et al.* [39] in uno studio del 2018, in cui vengono depositate NPs di ossido di rame sulla superficie di cotone.

4.2.2. Metodi a secco

Esistono diversi metodi a secco per la deposizione di NPs su un substrato, tra cui: electrospray deposition [40] pulsed laser deposition [41, 42] arc plasma deposition [43] cold spraying [44]. In letteratura, tuttavia, si trovano esempi applicativi relativi a substrati ceramici, metallici e polimerici in bulk, ma non su tessuti.

Una delle tecniche di deposizione a secco che invece nell'ultimo decennio è stata applicata anche ai tessuti è la tecnica di sputtering. Nelle sezioni successive di questo paragrafo, si tratterà la tecnica dello sputtering descrivendo brevemente gli aspetti tecnici del metodo, mostrando alcuni esempi della sua applicazione sui materiali tessili e sottolineando i vantaggi di questa tecnica di funzionalizzazione rispetto alle altre.

4.3. Funzionalizzazione antibatterica dei tessuti attraverso la tecnica dello sputtering.

Lo sputtering fa parte delle tecniche di deposizione fisica (PVD, Physical Vapour Deposition), le quali permettono di creare film sottili sulla superficie di un substrato. Un film sottile può essere definito come uno strato di materiale con uno spessore nell'ordine di grandezza dei nanometri, il quale viene depositato sulla superficie di un materiale al fine di conferire determinate proprietà come ad esempio la riflettività, la conducibilità elettrica e termica, idrofilicità o idrofobicità oppure, come nel caso specifico di questa tesi, proprietà antibatteriche.

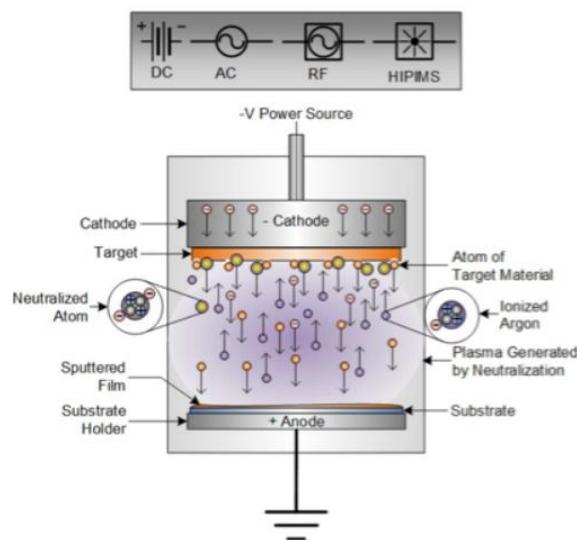


Figura 5 rappresentazione schematica dell'apparato e del processo di sputtering [45].

Come mostrato in Figura 5, lo strumento è essenzialmente costituito da una camera al cui interno sono presenti un catodo, collegato ad un alimentatore, e un anodo, collegato a terra. In corrispondenza del catodo viene posto il target del materiale che si vuole depositare, invece all'anodo viene posizionato il substrato che deve essere ricoperto. All'interno della camera viene fatto il vuoto e poi insufflato un gas, che nella maggior parte dei casi è Argon, ma possono essere utilizzati anche ossigeno, azoto o altri gas reattivi.

Quando viene azionata l'alimentazione, una corrente di elettroni fluisce dal catodo verso l'anodo, attraversando il gas nella camera. Durante il loro percorso, gli elettroni collidono con gli atomi del gas e se l'urto è abbastanza energetico provoca l'estrazione di un elettrone da una shell esterna con conseguente ionizzazione dell'atomo. Questo meccanismo porta alla creazione del plasma, cioè un gas ionizzato, costituito da ioni ed elettroni e complessivamente quasi neutro, definito anche come il quarto stato della materia.

A questo punto, gli ioni del gas, attratti dalla carica negativa del target al catodo, vengono accelerati e colpiscono il target e cedendo la loro energia cinetica provocano l'estrazione di atomi del materiale bersaglio.

La Figura 6 mostra i meccanismi che intervengono nell'estrazione di atomi dal target del materiale oggetto della deposizione.

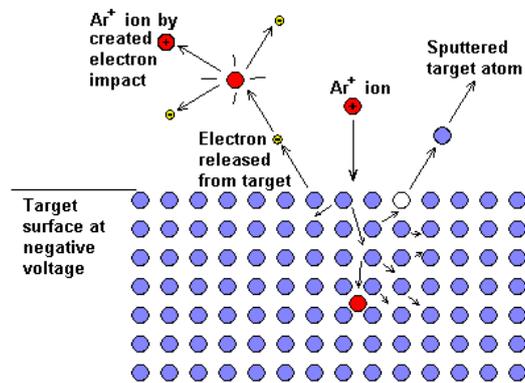


Figura 6 meccanismo di estrazione atomica dal materiale target [46]

Gli atomi estratti hanno sufficiente energia per attraversare la camera fino a raggiungere la superficie del substrato, dove si depositano, portando alla formazione di uno strato di materiale che formerà il rivestimento, atomo dopo atomo.

L'apparato appena descritto è la prima versione di questo strumento, che veniva utilizzato a livello di laboratorio es ora è utilizzato negli sputtering più semplici utilizzati per altri scopi, nei sistemi industriali e in quello utilizzato in questo lavoro di tesi, anodo e catodo risiedono entrambi sull'anodo dove è ubicato il target. Il plasma, infatti è confinato sulla sola superficie del target ed il substrato è libero e svincolato da plasmi e campi.

La forma più tradizionale di sputtering è quella in corrente diretta (DC, Direct Current), in cui al catodo viene applicata una corrente continua; una variante è quella in radio frequenza (RF, Radio Frequency), in cui la corrente è alternata con una frequenza nel campo delle radiofrequenze. La prima tecnica permette esclusivamente la deposizione di materiali conduttivi, mentre il secondo caso è adatto anche alla deposizione di materiali non conduttivi. Questo perché, se il target è conduttivo, quando gli ioni arrivano sulla sua superficie cedendo la loro carica positiva (o più correttamente acquisendo elettrone), all'interno del materiale può avvenire un moto di elettroni che ne vanno a colmare le lacune elettroniche neutralizzandone la carica. Al contrario, se il target non è conduttivo, questo moto elettronico è assente o limitato, non può avvenire la neutralizzazione della carica positiva ceduta. Conseguentemente la superficie del target si carica positivamente fino ad avere un campo elettrico pari a quello che accelera gli ioni. Raggiunto tale valore gli ioni stessi non possono più raggiungere la superficie del target e quindi l'estrazione si ferma.

IL sistema RF permette di effettuare una sorta di “pulizia” del target dalla carica superficiale accumulata.

Questo avviene grazie agli elettroni che essendo molto più leggeri degli ioni possono seguire le inversioni di polarità del campo in radiofrequenza applicato. Si avrà oltre al campo DC sempre presente un campo oscillante che in un semi-ciclo attira gli ioni, nell'altro gli elettroni. Gli ioni molto “pesanti” rispetto agli elettroni non riescono per via della loro inerzia a seguire tali oscillazioni e quindi di fatto sentono solo il campo medio statico, mentre gli elettroni seguono le oscillazioni e possono neutralizzare la carica di superficie del target.

L'efficienza di deposizione, cioè lo spessore del coating che si ottiene in un certo intervallo di tempo, dipende dal numero di ioni che colpiscono il target e dalla loro energia: nelle tecniche riportate la resa di estrazione non è molto elevata, rendendo la deposizione lenta.

Per migliorare questo aspetto, viene introdotta la variante del “**magnetron sputtering**”. In questo caso, vengono posti dei magneti dietro al catodo, come mostrato in Figura 7, allo scopo di creare la cosiddetta “trappola magnetica”: il loro campo magnetico devia le traiettorie degli ioni e degli elettroni in modo da confinarli in una zona prossima alla superficie del target, dove la densità elettronica e di conseguenza anche quella del plasma sono maggiori. Un plasma più denso significa maggior presenza di ioni gassosi e quindi un maggior numero di urti con la superficie del target e una maggior emissione atomica.

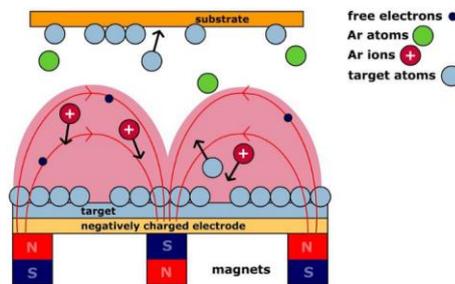


Figura 7 rappresentazione schematica dei magneti al disotto del target e del plasma che si origina [47].

La Figura 8 mostra un'immagine reale del plasma denso toroidale che si forma nella tecnica del magnetron sputtering.



Figura 8 immagine reale del plasma toroidale che si origina all'interno del magnetron sputtering [48].

Applicazioni della tecnica di sputtering per la funzionalizzazione dei materiali tessili

La tecnica di sputtering viene impiegata per depositare coating di diversa natura. I materiali che vengono depositati come rivestimenti possono essere metalli o ossidi metallici, non metalli come grafite [49] [50] e silicio [51] ed anche polimeri [52]. La tecnica permette di ottenere dei coating nanostrutturati come ad esempio quelli a multilayer [53] o coating nanocompositi [54], come ad esempio quello argomento di questa tesi e di cui si parlerà più avanti. Il cotone è il substrato tessile verso il quale si è rivolto l'interesse nel corso di questa attività di tesi ed è anche il tessuto con la letteratura più diffusa in tema di deposizione di film sottili, in quanto si trovano moltissimi studi su applicazioni di coating di diversi materiali e con diversi scopi. Ad esempio, le NPs di argento non sono le uniche a mostrare attività antibatterica, ed in letteratura si possono trovare esempi di deposizioni via sputtering di rame [55, 56] e biossido di titanio [57, 58] in forma nanometrica. Le deposizioni via sputtering sul cotone non sono state condotte al solo scopo di renderlo antibatterico: rivestimenti in TiO₂ su tessuti sono stati anche studiati per essere applicati nella fabbricazione di celle fotovoltaiche indossabili [59], deposizioni di argento sono state usate per renderlo elettricamente conduttivo [60] e invece per aumentarne la conducibilità termica si è depositato alluminio [61]. Un'altra applicazione di cui si trovano molti esempi in letteratura è la formazione di coating su cotone al fine di ottenere un materiale che funga da schermo nei confronti della radiazione solare [62] [63].

Oltre al cotone, in letteratura si trovano molti altri esempi di rivestimenti su materiali tessili. La Tabella 3 ne riporta alcuni esempi per conoscenza.

Tabella 3 alcuni esempi di coating su materiali tessili ottenuti attraverso la tecnica di sputtering.

| Tessuto | Tipo di coating e sua funzione | Riferimento |
|---------------------------------|--|-------------|
| Lana | Coating di ZnO e coating di TiO ₂ al fine di ottenere l'attività fotocatalitica per rendere il tessuto autopulente | [64] |
| | Deposizione di tre diversi coating: ITO (Indium Tin Oxide), Pt e WO ₃ per produrre un dispositivo elettrocromico flessibile | [65] |
| Seta | Coating di ZnO, MoSe, NbN per conferire proprietà semiconduttive, superconduttive e di emissione luminosa | [66] |
| Poli Etilene Tereftalato | Coating TiO e studio della sua influenza sull'aumento dell'idrofobicità | [67] |
| | Coating trilayer Ti/Ag/Ti e coating lega Ti-Ag per ottenere tessuti con elevate conducibilità elettrica | [53] |
| Poliestere | Coating mono e multilayer a base Ag per ottenere schermi protettivi verso UV e IR | [63]. |
| | Coating Al/TiO ₂ che conferisce colorazione e rende il tessuto schermante verso gli UV | [68] |
| | Coating di 200 nm di Cu che viene poi trattato con benzotriazolo per aumentarne la stabilità | [69] |
| Nylon | Coating Al/TiO ₂ che conferisce colorazione e rende il tessuto schermante verso gli UV | [68] |
| | Rivestimento in Cu su singola fibra per renderla conduttiva ed impiegarla nei sistemi a LED | [70] |
| Poliuretano | Coating Al/TiO ₂ che conferisce colorazione e rende il tessuto schermante verso gli UV | [68] |
| Kevlar™ | Coating compost da nanoparticelle Ag in una matrice di silice per conferire proprietà antibatteriche | [71] |

5. Coating nanostrutturato matrice silice e nanoclusters di argento

Una variante della tecnica di sputtering è il co-sputtering, che permette la deposizione simultanea di due o più elementi o composti.

Attraverso questa tecnica è stato prodotto il coating con funzione antibatterica che è argomento centrale di questo lavoro di tesi; si tratta di un film sottile nanocomposito formato da nano-clusters di argento in una matrice vetrosa/ceramica, come rappresentato graficamente in Figura 9.

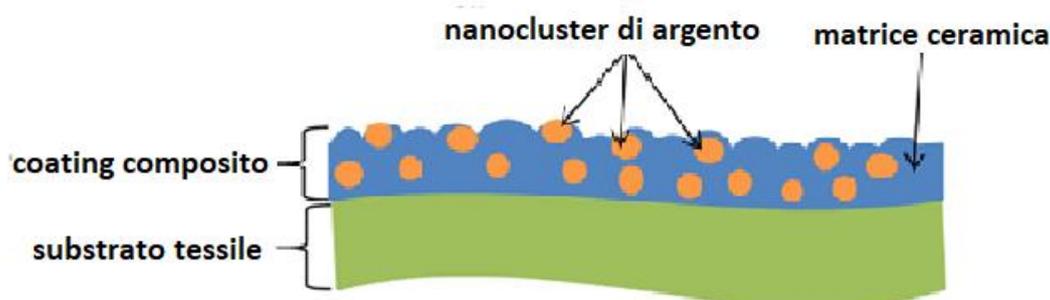


Figura 9 rappresentazione grafica del coating nanocomposito [72].

Questo tipo di coating è stato sviluppato per la prima volta da *Ferraris M. et al.* [73], i quali utilizzano come matrice la silice. Lo strumento di deposizione utilizzato in questo caso consisteva in uno sputtering equipaggiato di un solo catodo, ed al fine di ottenere la deposizione contemporanea di due materiali, venne utilizzato un target ottenuto incollando con un adesivo conduttivo una piccola piastra di argento (diametro 10 mm) sulla superficie del target di silice (150 mm). Si è osservato che applicando al catodo con una potenza di 100 W, la deposizione richiedeva 6 ore per ottenere un coating con uno spessore variabile tra 25 nm -150 nm.

Successivamente lo stesso gruppo di ricerca ha sviluppato e brevettato un coating nanostrutturato di composizione analoga, ma sfruttando un sistema di co-sputtering equipaggiato di due catodi, uno per il target di silice e l'altro per quello di argento, come illustrato in Figura 10 [12]. Il target di argento è stato alimentato con una corrente continua ed una potenza di 1 W, mentre il target di silice, essendo un materiale non conduttivo, è alimentato in RF con una potenza di 200 W. Con questi parametri, si riesce ad ottenere un coating nanocomposito dello spessore di 300 nm, con una deposizione di 80 minuti.

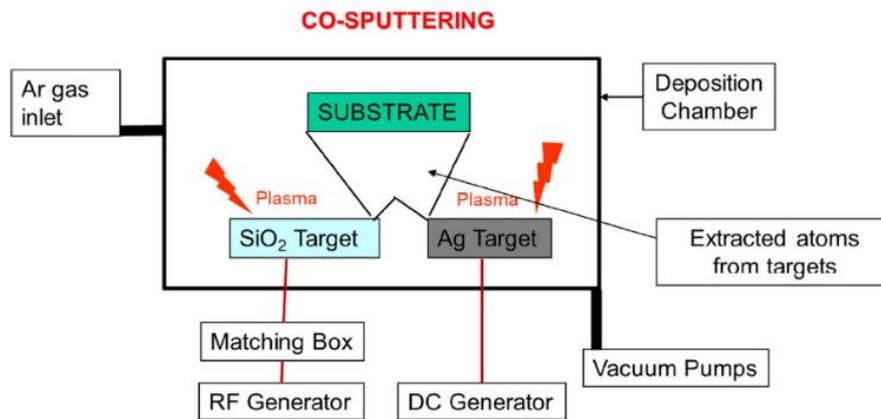


Figura 10 schematizzazione dello sputtering usato per la deposizione del coating nanocluster di argento/matrice silice [72].

Il rivestimento, attraverso questa tecnica, può essere depositato su qualsiasi tipo di substrato senza che sia necessario un pretrattamento per ottenere una funzionalizzazione. Infatti il gruppo di ricerca del Politecnico di Torino, ha studiato il rivestimento, depositandolo su diversi materiali ottimizzato i parametri di processo a seconda delle applicazioni: , su vetri a base silice e vetri soda–lime utilizzati come substrati modello [73] [12, 74, 75], su metalli, quali silicio (substrato modello) e acciaio per contenitori per formaggio e [76], su polimeri come film multistrato per il contenimento dell’aria per le strutture aerospaziali [77] o dispositivi biomedici impiantabili [71, 78] o materiali tessili, sia di fibre naturali come il cotone [72], sia di fibre sintetiche come Kevlar™ [71] e Vectran™ [79].

A differenza di altri metodi di deposizione, questo rivestimento garantisce un’ottima adesione al substrato, dimostrata attraverso la prova di cross–cut tape test, che non evidenzia residui di coating sulla superficie dell’adesivo[12]. Inoltre, il rivestimento dimostra un’ottima resistenza alle temperature fino a 450 °C senza variarne le caratteristiche [48]. Sperimentalmente i campioni, dopo la deposizione, sono stati sottoposti ad un trattamento termico a diverse temperature, fino a 600 °C e poi caratterizzati attraverso diverse tecniche. Morfologicamente si è osservato che all’aumentare della temperatura del trattamento la matrice di silice, inizialmente porosa, si densifica e i nanoclusters diminuiscono in numero ma aumentano in dimensione, passando da 7 nm a 20 nm – 60 nm, in quanto tendono a coalescere e formare degli aggregati di dimensione maggiore. Questa variazione si riflette sulle proprietà antibatteriche del coating: all’aumentare della temperatura del trattamento termico, l’alone di inibizione antibatterico che si forma attorno al campione testato nei confronti dello *S.aureus* si riduce in dimensione e a 600 °C non si forma. In un altro lavoro del medesimo gruppo [75], viene invece dimostrato che il materiale ha resistenza allo scratch fino 20 N, e che questa diminuisce all’aumentare della temperatura raggiungendo un minimo in corrispondenza della massima temperatura di trattamento, che in questo caso è di 450 °C. Per queste ragioni si può affermare che questo tipo di coating è stabile fino a 450 °C.

Come accennato nel precedente capitolo la tecnica di sputtering può anche essere usata per depositare film sottili di argento o dei coating di sole nanoparticelle, ma questi rivestimenti hanno minore stabilità chimica e meccanica rispetto a quello oggetto della presente tesi.

Le particelle, inoltre, in tali rivestimenti, non sono vincolate al substrato, e di conseguenza possono essere facilmente rilasciate nell'ambiente circostante, causando una significativa riduzione dell'attività antibatterica e costituendo anche un rischio per la salute e per l'ambiente vista la loro pericolosità. Al contrario, la presenza della matrice nel rivestimento proposto in questa tesi ingloba e ancora i nanoclusters di argento, evitandone il rilascio e, grazie alla sua porosità, morfologia tipica della deposizione di silice via sputtering, permette che avvenga un rilascio di ioni antibatterici controllato, cioè entro un range di concentrazioni tale da avere efficacia antibatterica, ma sotto il livello di tossicità. Le caratteristiche del rivestimento nanocomposito discusso sono schematicamente elencate in figura 11.

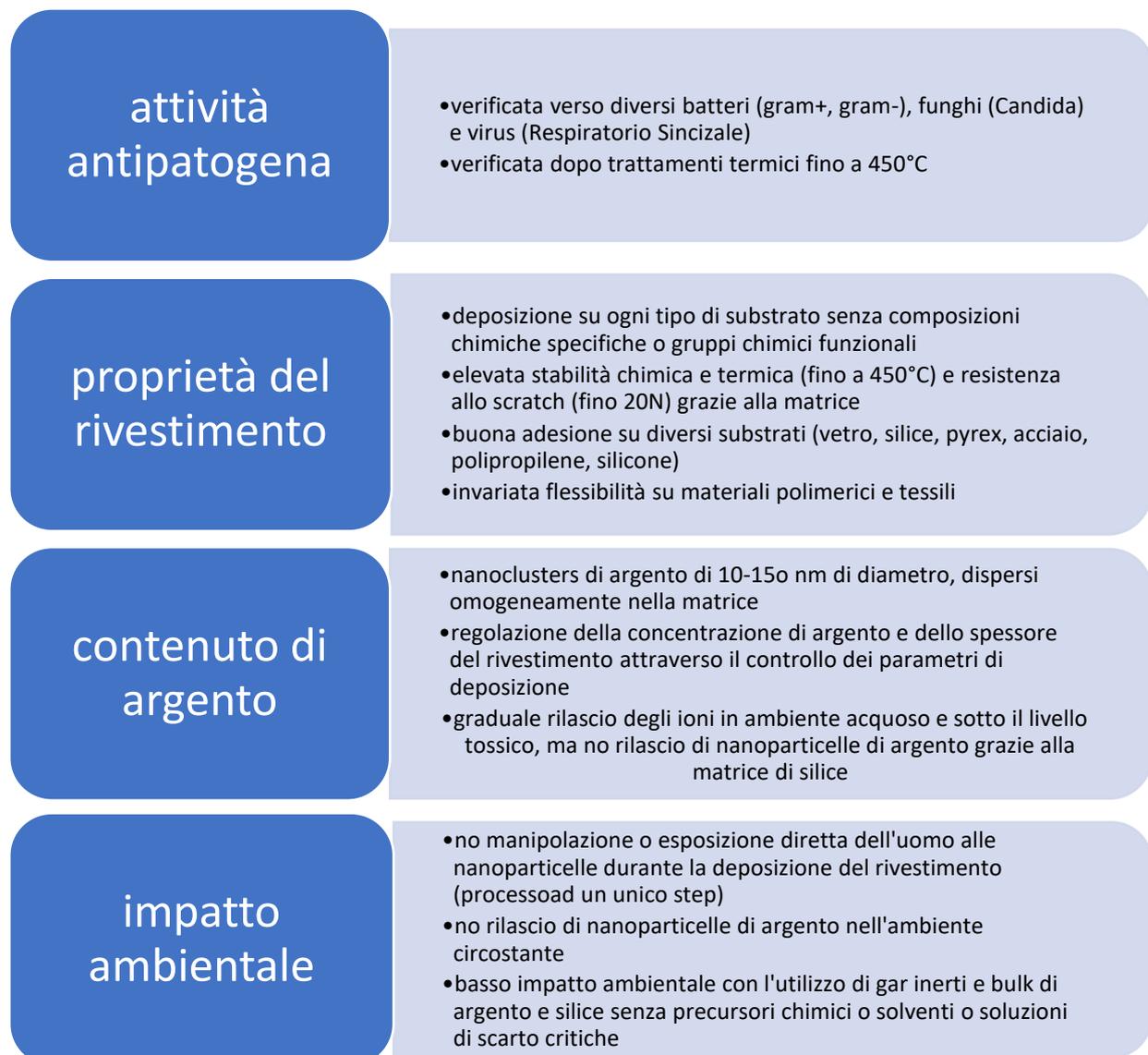


Figura 11 caratteristiche del coating nanocomposito formato da nanoclusters di argento in matrice di silice.

Gli studi finora svolti su coating nanocompositi ottenuti con la tecnica del co-sputtering sono stati concentrati utilizzando come matrice la silice. Il problema della silice è la sua solubilità che rende il coating poco resistente al contatto prolungato con acqua e soluzioni acquose. Questo limite è particolarmente rilevante nel caso dei tessuti, poiché questi non solo vengono a contatto con l'umidità, ma durante la loro vita in esercizio vengono sottoposti a moltissimi cicli di lavaggio: il rivestimento può essere facilmente rimosso dal tessuto con il risultato che l'attività antibatterica viene persa e le NPs vengono rilasciate nell'ambiente.

Al fine di migliorare le performance di durabilità del coating anche in applicazioni in cui si prevede il contatto prolungato con acqua e soluzioni, in questo lavoro di tesi si sono sviluppati due nuovi rivestimenti sostituendo la silice con l'allumina e la zirconia come matrici. Sono state scelte queste matrici alternative per via della loro scarsa solubilità in acqua, infatti l'allumina ha una solubilità di 0.001 g/L, inferiore rispetto a quella della silice che è di 0.15 g/L ed invece la zirconia è insolubile in acqua. Ed inoltre, come la silice entrambi hanno scarsa affinità con l'argento, questo fa sì che l'argento tenda a formare i nanoclusters piuttosto che entrare nel reticolo della matrice formando una soluzione solida.

Sono già stati depositati via sputtering i coating nanocompositi formati da nanoclusters di argento in matrice di allumina [80] o zirconia [81, 82], ma su substrati ceramici e metallici, mai su materiali tessili. Inoltre, in entrambi i casi la deposizione è stata condotta attraverso sputtering, ma non per atomizzazione del target ossidico, ma di un target metallico in presenza di un gas composto da argon e ossigeno. In questo modo il metallo reagisce con il gas, ossidandosi prima di raggiungere il substrato.

In contemporanea e come confronto, il rivestimento utilizzando silice come matrice è stato studiato nuovamente a seguito dell'utilizzo di un nuovo strumento di sputtering, effettuando così un trasferimento tecnologico dallo sputtering inizialmente utilizzato dal gruppo di ricerca, al nuovo sputtering attualmente in uso.

6. Vantaggi della funzionalizzazione attraverso coatings nanostrutturati ottenuti via co-sputtering

Ottenere la funzionalizzazione attraverso rivestimenti compositi nanostrutturati depositati mediante co-sputtering è un'evoluzione rispetto agli altri metodi adottabili. Questa tecnica ha vantaggi sia dal punto di vista dell'implementazione del metodo stesso che da quello delle caratteristiche del materiale finale che si ottiene.

Innanzitutto, questo processo richiede meno step in quanto la funzionalizzazione avviene in un singolo passaggio, diversamente dai metodi tradizionali che coinvolgono diversi passaggi come immersioni, strizzature, asciugature, risciacqui e trattamenti termici che rendono la tecnica lunga e laboriosa.

È, inoltre, una tecnica a secco a basso impatto ambientale, che non utilizza prodotti chimici e acqua, annullando il problema della gestione e smaltimento di sostanze pericolose reflue, al contrario di quanto accade nei processi ad umido. In aggiunta, la formazione dei nanoclusters avviene in-situ, evitando così le difficoltà e i potenziali pericoli legati alla salute e all'ambiente che derivano dalla manipolazione delle nanoparticelle prodotte ex-situ.

Le temperature di processo sono contenute, rendendo la deposizione adatta a qualsiasi tipo di substrato, al contrario di altre tecniche che possono richiedere trattamenti termici a temperature alle quali i materiali più sensibili, come i polimeri, degradano.

Nella maggior parte dei casi le tecniche tradizionali, soprattutto quelle che prevedono l'utilizzo di un legante, comportano alterazioni delle caratteristiche meccaniche e aggiungendo una grande quantità di materiale causano un aumento di peso ed una diminuzione della permeabilità del tessuto. Il rivestimento composito nanostrutturato presentato in questo lavoro di tesi, invece, è costituito solo da uno strato sottile (nell'ordine di qualche centinaio di nanometri) ed in questo modo non causa alcuna alterazione delle caratteristiche di bulk, quali proprietà meccaniche e flessibilità, particolarmente sensibile nel caso di tessuti.

Infine, i costi di esecuzione sono contenuti (ad esclusione dell'acquisto della strumentazione) ed ha la possibilità di essere impiegata anche a livello industriale.

Il coating nanocomposito è formato da nanoclusters omogeneamente disperse all'interno di una matrice vetrosa/ceramica. Attraverso i metodi tradizionali è difficile ottenere una distribuzione omogenea delle particelle, poiché queste hanno forte tendenza all'agglomerazione, praticamente impossibile da evitare nonostante l'utilizzo di agenti disperdenti.

Inoltre, questo rivestimento è caratterizzato da un'ottima adesione al substrato, e la presenza della matrice ha l'effetto di vincolare e inglobare i nanoclusters sul tessuto evitando che queste vengano rilasciate nell'ambiente [83]. Depositando le nanoparticelle con i metodi tradizionali si riscontra una minor adesione, per questa ragione sono spesso necessari dei pretrattamenti

alla superficie del substrato. Alcune delle tecniche tradizionali permettono di ottenere matrici polimeriche, ma la matrice vetrosa/ceramica ottenibile attraverso questo processo conferisce una maggior stabilità termica e meccanica senza modificare la flessibilità del substrato.

Le caratteristiche del coating, possono essere controllate agendo sui parametri che possono essere variati durante la deposizione: potenza elettrica, pressione del gas composizione del gas, forma e intensità del campo magnetico [84].

7. Materiali e metodi

7.1. I substrati

Il substrato di centrale interesse in questo lavoro è il cotone, il materiale tessile ottenuto dalla tessitura delle fibre ricavate dalla bambaia che avvolge i semi delle piante della famiglia delle *Gossypium* [85].

Queste fibre sono composte per la maggior parte da cellulosa e, in misura minore, da altre sostanze dette incrostanti. Nel dettaglio la composizione media è riportata in Tabella 4

Tabella 4 composizione media della fibra di cotone [2]

| | |
|-----------------------|--------------|
| Cellulosa | 95,30 |
| Carboidrati | 0,18 |
| Zuccheri | 0,04 |
| Sostanze azotate | 0,17 |
| Cere | 0,73 |
| Pectine | 1,20 |
| Sostanze idrosolubili | 3,07 |
| Acidi organici | 0,20 |
| ceneri | 0,86 |

Come mostrato in Figura 12, la fibra, in generale, è composta da quattro sezioni concentriche, che a partire da quella più interna, prendono il nome di cuticola, parete primaria, parete secondaria e lume, le quali differiscono tra loro per composizione chimica, struttura e spessore.

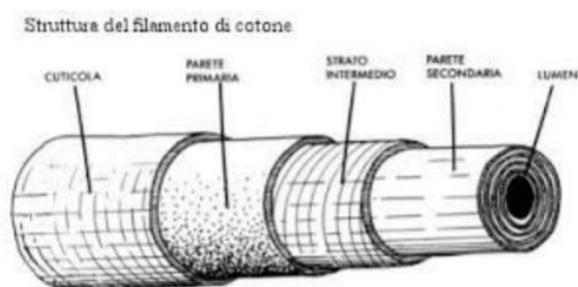


Figura 12 struttura schematica della fibra di cotone [86]

Le caratteristiche chimico fisiche (Tabella 5), il comfort e il costo contenuto fanno sì che la fibra di cotone sia la fibra naturale più utilizzata in una vasta gamma di applicazioni. Vengono infatti prodotti filati che poi vengono tessuti per ottenere tessuti di abbigliamento e arredamento, ma anche reti da pesca e banconote.

Tabella 5 caratteristiche chimico-fisiche del cotone [3]

| | |
|-------------------------|--|
| Peso specifico | $1,4-1,5 \frac{g}{cm^3}$ |
| Allungamento a rottura | A secco 3-7 % |
| | A umido 110-120% |
| igroscopicità | Gli ossidrili delle molecole di cellulosa lo rendono una fibra altamente igroscopica |
| Comportamento al calore | Fino a 100°C non subisce alterazioni Mantenuto a 120°C per lunghi periodi vira il colore verso l'ocra A 150°C si verifica la decomposizione delle molecole di cellulosa ed imbrunisce A 200°C carbonizza Esposto alla fiamma brucia facilmente |

Per via della sua capacità di trattenere l'umidità, dovuta alla presenza di gruppi idrossilici, e per la presenza di sostanze nutritive nella sua composizione, il cotone risulta essere un ottimo substrato per la colonizzazione e proliferazione di microorganismi. Questo fa degli oggetti costituiti in questo materiale un potenziale vettore per il trasporto di batteri. Ed è per questa ragione che i rivestimenti antibatterici argomento di questa tesi vengono studiati utilizzando il cotone come principale substrato. Il cotone utilizzato come substrato in questo studio è stato prodotto dall'azienda Tessitura F.lli Ballesio e viene solitamente utilizzato per i camici ospedalieri dei medici.

Il coating è stato depositato anche su altri substrati (vetro soda-lime, acciaio e silicio) al fine di poter svolgere analisi di caratterizzazione che non sarebbero state possibili sul tessuto.

7.2. Deposizioni via co-sputtering

Sui substrati precedentemente descritti sono stati depositati coating composti nanostrutturati costituiti da nanoclusters di argento dispersi in tre diverse matrici:

- 1) SiO₂
- 2) Al₂O₃
- 3) ZrO₂

Le deposizioni sono state effettuate via co-sputtering (Kenositec™), utilizzando due target: uno di argento per formare i nanoclusters e uno di vetro/vetroceramico per formare una delle matrici elencate in precedenza. Le deposizioni sono state condotte con le stesse modalità ossia, portando in vuoto la camera di deposizione fino alla pressione di $7 \cdot 10^{-6}$ Pa (70 μPa), poi insufflando argon alla pressione di 0,73 Pa e quindi avviando la deposizione con durata di 1 ora. Al target di argento è sempre stata applicata una potenza continua, mentre a quello

ceramico una potenza alternata nel campo delle radiofrequenze. Sono stati depositati diversi rivestimenti con potenze differenti al fine di ottenere uno strato con una composizione/proprietà confrontabili con il rivestimento nanostrutturato di silice e nanoclusters di argento riportato in precedenti studi [72]. Infatti, come riportato nel capitolo 5 i rivestimenti studiati in questo lavoro di tesi servono a migliorare la resistenza al contatto prolungato delle soluzioni acquose (matrici di Al_2O_3 e ZrO_2) e a effettuare un trasferimento di processo da uno strumento di sputtering a un altro per la matrice di SiO_2 . In Tabella 6 vengono riportate tutte le combinazioni di potenze di deposizione ipotizzate in base a studi precedenti. Come verrà riportato nel dettaglio nei paragrafi successivi, è stato effettuato un preliminare screening di queste deposizioni tramite analisi composizionali e morfologiche: alcuni rivestimenti sono stati esclusi mentre altri sono state analizzati in maniera completa.

Tabella 6 combinazioni delle potenze di deposizione utilizzate per la deposizione dei coating compositi

| Rivestimento | Matrice vetro/vetroceramica [w] | Nanoclusters Ag[w] |
|-------------------------------------|---------------------------------|--------------------|
| $\text{SiO}_2 + \text{Ag}$ | 200 | 3 |
| | | 5 |
| | | 10 |
| | 290 | 3 |
| | | 5 |
| | | 10 |
| $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ag}$ | 200 | 5 |
| | | 10 |
| | | 3 |
| | 250 | 5 |
| | | 10 |
| | | 3 |
| | 290 | 5 |
| | | 10 |
| | | 3 |
| $\text{ZrO}_2 + \text{Ag}$ | 200 | 3 |
| | | 5 |
| | | 3 |
| | 250 | 5 |
| | | 3 |
| | | 5 |
| | 290 | 3 |
| | | 5 |
| | | 7 |

7.3. Caratterizzazione morfologica, composizionale e strutturale

Al fine di determinare la quantità relativa di argento e del metallo il cui ossido costituisce la matrice, si è svolta l'analisi elementale semiquantitativa attraverso la tecnica di spettroscopia di dispersione a raggi-X (EDS, Energy Dispersive X-ray Spectrometry, EDAX PV 990™). Sperimentalmente per ogni campione sono state effettuate misure di area ad ingrandimenti di 150X su tre diverse zone della superficie e per gli elementi interessati si è fatta una media tra i valori ottenuti.

Da questi dati si è poi ricavata la quantità relativa di argento in ognuno dei campioni, calcolata come:

$$\frac{\%at. Ag}{\%at. Ag + \%at. M} \quad \text{Eq. 1}$$

Dove

%at.Ag=percentuale atomica di argento

%at.M=percentuale atomica di metallo il cui ossido costituisce la matrice

In base a questo rapporto si sono individuate, tra quelle elencate in Tabella 1 Tabella 6 le combinazioni di potenze di deposizione che permettono di ottenere un contenuto di argento idoneo all'interno del coating. Le composizioni scelte sono poi state sottoposte alle successive caratterizzazioni. I campioni ritenuti idonei sono quelli aventi un rapporto compreso tra 0,3 e 0,5, poiché è noto che al di sotto di questa soglia minima non si verifichi una sufficiente attività antibatterica, mentre al di sopra non si osserva la formazione di clusters di dimensioni nanometriche, ma superiori.

La morfologia del coating è stata studiata mediante microscopia elettronica a scansione con sorgente ad emissione di campo (FESEM= Field Emission Scanning Electron Microscope, Quanta Inspect 200, Zeiss Supratm 40™). La superficie dei campioni è stata osservata a diversi ingrandimenti in modo da determinare l'effettiva deposizione del rivestimento sulle fibre di cotone (o sugli altri substrati utilizzati come modello) e la presenza dei nanoclusters, osservandone caratteristiche morfologiche, dimensionali e la loro dispersione all'interno della matrice.

Un'analisi composizionale approfondita è stata condotta attraverso spettroscopia fotoelettronica a raggi x (XPS, X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Phi 5000 Versa Probe™). Questa tecnica permette di studiare i primi strati atomici e in questo caso interessa esclusivamente il coating determinando gli elementi presenti e il loro stato di legame. Per l'analisi è stata usata sorgente di raggi x monocromatica Al K α con energia dei fotoni di 1486,6 eV a 15 kV. Per la calibrazione della scala di binding energy si è attribuita a C1s (C-C) 284,5 eV.

L'analisi è stata eseguita sul cotone tal quale, su campioni costituiti da cotone rivestito dalle sole matrici e campioni su cui è stato depositato il coating.

Ulteriori analisi tramite l'assorbimento UV-visibile e di diffrattometria a raggi x sono state condotte su campioni costituiti da vetro soda-lime come substrato, sul quale è stato depositato sia il coating composito nanostrutturato che la sola matrice per confronto.

Al fine di confermare la presenza di nanoclusters si è utilizzata la tecnica di spettrofotometria ad assorbimento UV-visibile (Shimadzu, UV 2600), analizzando un range di lunghezze d'onda compreso tra 700 e 200 nm.

La diffrattometria a raggi x, invece, permette di rilevare la presenza di fasi cristalline, con la possibilità in questo lavoro di individuare la presenza dei nanoclusters metallici e della presenza di una matrice completamente amorfa o cristallina. Attraverso un diffrattometro Bragg-Brentano (X'pert Philips diffractometer) è stata effettuata la misura nella modalità "a raggi x radenti", in cui il raggio incidente viene mantenuto con un angolo fisso e molto basso, nel caso specifico 1° , durante tutta la misura. In questo modo l'analisi interessa solo i primi strati della superficie del campione, cosa fondamentale nel nostro caso perché il rivestimento è così sottile che i suoi segnali verrebbero facilmente nascosti da quelli del substrato.

7.4. Profilometria

L'analisi di profilometria permette di stabilire lo spessore medio del rivestimento depositato. La prova è stata condotta solo su un campione per tipologia, nello specifico: matrice $\text{SiO}_2 + \text{Ag}$ 3W, Matrice $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ag}$ 3W, Matrice $\text{ZrO}_2 + \text{Ag}$ 3W. Questo perché lo spessore del coating dipende maggiormente dal tipo di matrice e dalla potenza usata per la sua deposizione, piuttosto che dalla quantità di argento presente.

I campioni utilizzati per questa prova sono costituiti da un substrato di silicio su cui viene depositato il coating. Il ricoprimento con il film però, non interessa tutta la superficie del substrato: una porzione viene infatti schermata attraverso il posizionamento di nastro adesivo che al termine della deposizione viene rimosso ottenendo così una zona ricoperta dal coating e una invece libera. La differenza di altezza tra le due zone viene misurata attraverso il profilometro a contratto (Taylor&Hobson, Intra), il quale è costituito da uno stilo che scorrendo sulla superficie del materiale subisce variazioni di posizione che vengono rilevate dal software. Si determina l'altezza del coating facendo la differenza tra le altezze medie registrate in una porzione prima e in una dopo allo scalino di materiale, come mostrato in Figura 13. La misura viene ripetuta tre volte in punti diversi per ognuno dei campioni e il valore medio viene assunto come spessore del coating.

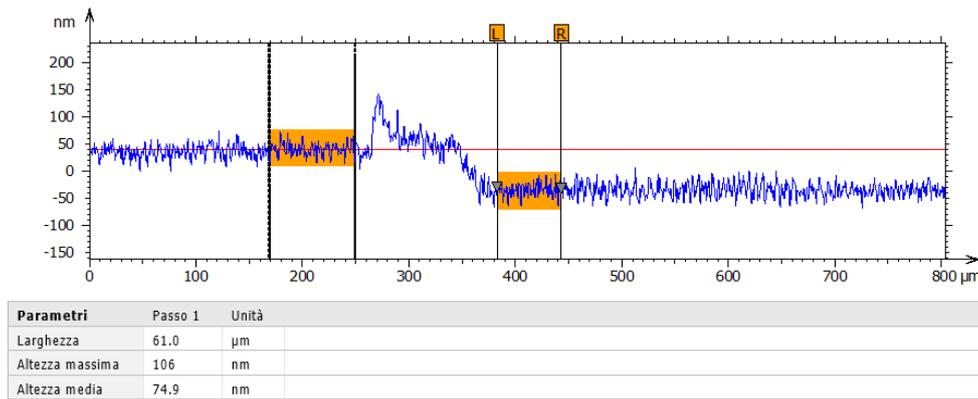


Figura 13 esempio di misura profilometrica in cui viene evidenziata la selezione delle due porzioni di superficie dalla differenza tra le quali si ottiene lo spessore del rivestimento

7.5. Prove di rilascio ionico in acqua

Siccome l'attività antibatterica dipende dagli ioni argento liberati, è importante stabilire la quantità di ioni argento che passano in soluzione. Per avere indicazioni di questo comportamento vengono condotti i test di rilascio ionico in soluzione (in questo caso acqua) dopo un certo intervallo di tempo.

La prova è stata condotta utilizzando campioni di cotone con dimensione di 1x1 cm², sui quali è stato depositato il rivestimento.

I campioni sono stati immersi in 30 ml di acqua deionizzata a temperatura ambiente, per un periodo di tempo di 1 ora, 3 ore, 1 giorno, 7 giorni, 14 giorni. Al decorrere del lasso temporale, la soluzione è stata prelevata e sottoposta a spettrofotometria con il fotometro Hanna Instruments™, attraverso il quale si determina la concentrazione in ppm di ioni argento rilasciati in acqua.

Al fine di ampliare la base statistica dei dati, la prova di rilascio viene ripetuta tre volte per ciascun tempo di prova.

7.6. Prove di resistenza al lavaggio

Dato che i materiali tessili vengono sottoposti a lavaggi a macchina o a mano moltissime volte durante la loro vita, diventa quindi importante stabilire quale sia la resistenza del rivestimento antibatterico a questi trattamenti. Inoltre, in questo studio sono stati sviluppati due nuovi rivestimenti con due matrici diverse dalla silice per aumentare la resistenza al contatto prolungato con soluzioni acquose in quanto è noto da studi precedenti che la silice non ha una resistenza a lunga durata per applicazioni che prevedono l'uso di soluzioni acquose.

Le prove di resistenza al lavaggio vengono condotte utilizzando dei campioni di cotone rivestiti di dimensioni 2x2cm². Il campione viene immerso in una soluzione ottenuta sciogliendo 0,2g di detergente in 100 ml di acqua milliQ a temperatura ambiente. Al fine di simulare le condizioni del lavaggio a macchina, il sistema viene posto all'interno di un bagno termico ad una temperatura di 50°C ed un'oscillazione con frequenza di 130 rpm. Trascorsi 30

minuti il campione viene estratto e sciacquato in acqua milliQ in modo da eliminare i residui di detergente. Questa procedura viene ripetuta su diversi campioni per 1, 5 e 10 cicli di lavaggio.

I campioni sottoposti a lavaggio sono poi stati caratterizzati attraverso l'analisi EDS, in modo da determinare come il contenuto di argento e di matrice vari in conseguenza di un diverso numero di lavaggi. In particolare, viene fatta un'analisi elementare di area ad ingrandimenti di 50x su tre diverse aree della superficie di ogni campione.

La Tabella 7 riassume le analisi di caratterizzazione che sono state svolte, ed evidenzia per ciascuna il materiale su quale substrato è stato depositato il film sottile in esame

Tabella 7 riassunto delle tecniche di analisi svolte e dei substrati su cui sono stati depositati i coating al fine di sottoporlo alla misura in questione

| Tecnica di analisi | substrato |
|----------------------------|-------------------|
| FESEM-EDS | Cotone |
| | acciaio |
| XRD | Vetrino soda-lime |
| UV | Vetrino soda-lime |
| XPS | cotone |
| Profilometria | silicio |
| Prove di rilascio in acqua | Cotone |
| Prove di lavaggio | Cotone |

7.8. Trasferimento tecnologico

Come anticipato nel capitolo 5, nel caso del rivestimento nanostrutturato costituito dalla matrice di silice, è stato condotto un trasferimento tecnologico dallo strumento sputtering precedentemente utilizzato dal gruppo di ricerca a quello attualmente in uso. Si sono quindi determinati e ottimizzati i parametri operativi di processo che, applicati durante la deposizione con il nuovo strumento, permettano di ottenere un coating con caratteristiche analoghe a quelle del coating ottenuto attraverso il procedimento consolidato condotto con il vecchio strumento. Le caratteristiche delle due apparecchiature sono descritte in Tabella 8

Tabella 8 caratteristiche dei due modelli di sputtering oggetto del trasferimento tecnologico. A sinistra il vecchio modello e a destra quello attualmente in uso

| caratteristiche di processo | Microcoat™ MS 450 (Vecchio strumento) | | Kenositec™, custom made (nuovo strumento) |
|--|---|--|---|
| Dimensioni della camera di deposizione | Ø= 70 cm h=50cm | | Ø= 30 cm h=50cm |
| Numero di catodi | 2 | | 3 |
| Diametro dei catodi | 6 " | 1" | 3" RF, DC, PLUSED DC |
| Potenza applicabile ai catodi [W] | 300 (RF) 1,5 (DC) | 75 (RF) 100W (DC) 100W (Pulsed DC) | 300 RF 500 DC |
| Pressione di vuoto | 10 ⁻⁵ Pa | | 10 ⁻⁵ Pa |
| Pressione di deposizione | 1 Pa | | 1 Pa |

Il coating preso come modello per il trasferimento tecnologico è stato studiato da *Irfan et al.* [72] e nel corso di questa tesi verrà indicato come "old_300nm". Si tratta di un coating composito nanostrutturato n formato da nanoclusters di argento in matrice di silice, con uno spessore di 300 nm. Si ottiene attraverso deposizione via co-sputtering della durata di 80 minuti. Dato che la differenza tra i due strumenti è soprattutto nella dimensione dei catodi e delle potenze applicabili, i parametri di processo maggiormente influenzati sono state le potenze da applicare ai due target di argento e di vetro/vetroceramico per la matrice. Per effettuare il confronto tra il coating ottenuto con il vecchio strumento e quelli ottenuti con il nuovo sputtering, si è sottoposto il campione "old_300nm" ad analisi elementale con spettroscopia di dispersione a raggi-X e alle prove di rilascio. Ulteriori proprietà del rivestimento su cotone "old_300nm" sono state valutate dal precedente studio [72].

8. risultati ottenuti

In questo capitolo vengono mostrati i risultati ottenuti nel corso dell'attività sperimentale svolta, e la loro interpretazione.

8.1. Caratterizzazione morfologica, composizionale e strutturale

L'analisi elementare viene svolta attraverso EDS su tutti i coating con le composizioni elencate in tabella (Tabella 6) depositati sia su cotone che su acciaio. In questo modo si sono potuti selezionare i coating che, depositati su cotone, risultano avere un rapporto $Ag/(Ag+M)$ ottimale, cioè compreso tra 0,3 e 0,5 (per le motivazioni riportate nel capitolo 7). In Tabella 9 vengono riportati i coating ottenuti attraverso combinazioni di potenze di deposizione risultate idonee a seguito dell'analisi EDS ed i relativi acronimi con cui verranno indicati nel corso della discussione dei risultati ottenuti. Mentre in Tabella 10 vengono riportate le composizioni selezionate, insieme ai rispettivi contenuti atomici assoluti di argento, di metallo il cui ossido forma la matrice ed il rapporto $Ag/(Ag+M)$ in %at.

Tabella 9 acronimi dei coating risultati idonei, a seguito dell'analisi EDS E relative potenze di deposizione applicate ai target di matrice e argento.

| acronimo | Potenza di deposizione matrice [W] | Potenza di deposizione Ag [W] |
|-------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|
| SiO ₂ _Ag3 | 200 | 3 |
| SiO ₂ _Ag5 | | 5 |
| Al ₂ O ₃ _Ag3 | 290 | 3 |
| Al ₂ O ₃ _Ag5 | | 5 |
| ZrO ₂ _Ag3 | 290 | 3 |
| ZrO ₂ _Ag5 | | 5 |

Tabella 10 contenuto di argento, di metallo il cui ossido forma la matrice (M) e rapporto $Ag/(Ag+M)$, rilevati attraverso EDS sui campioni ottenuti depositando i coating di composizione selezionata su cotone e su argento.

| campione | elemento | %at. media su cotone | $\frac{Ag}{Ag + M}$ | %at. media su acciaio | $\frac{Ag}{Ag + M}$ |
|--|----------|----------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|
| SiO₂_Ag3 | Si | 2,18±0,02 | 0,34 | 7,37±0,2 | 0,25 |
| | Ag | 1,11±0,02 | | 2,45±0,3 | |
| SiO₂_Ag5 | Si | 2,60±0,07 | 0,52 | 7,67±0,09 | 0,42 |
| | Ag | 2,81±0,05 | | 5,61±0,01 | |
| Al₂O₃_Ag3 | Al | 1,10±0,05 | 0,47 | 8,83±0,5 | 0,37 |
| | Ag | 0,98±0,02 | | 5,25±0,25 | |
| Al₂O₃_Ag5 | Al | 1,51±0,09 | 0,48 | 5,71 ± 0,44 | 0,45 |
| | Ag | 1,37±0,05 | | 4,65±0,56 | |
| ZrO₂_Ag3 | Zr | 0,95 ± 0,02 | 0,37 | 3,11 ± 0,07 | 0,23 |
| | Ag | 0,56 ± 0,03 | | 0,92 ± 0,02 | |
| ZrO₂_Ag5 | Zr | 1,17 ± 0,03 | 0,49 | 2,94 ± 0,03 | 0,42 |
| | Ag | 1,14 ± 0,08 | | 2,11 ± 0,04 | |

Ai fini del trasferimento tecnologico tra lo strumento utilizzato negli studi precedenti e lo strumento utilizzato in questo lavoro, la composizione del coating di riferimento “old_300nm” viene confrontata con le composizioni dei coating a base silice. Il coating “old_300nm” ha un rapporto $Ag/(Ag+Si)$ pari a $0,41 \pm 0,006$ [72], cioè risulta essere intermedio tra SiO₂_Ag3 e SiO₂_Ag5.

Di seguito vengono riportati gli spettri EDS di "cotone TQ", ossia del cotone non ricoperto (Figura 14) e del cotone su cui sono stati depositati i coating di composizione selezionata (Figura 15, Figura 16 e Figura 17).

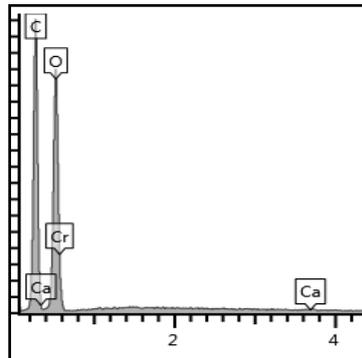


Figura 14 spettro EDS di cotone TQ

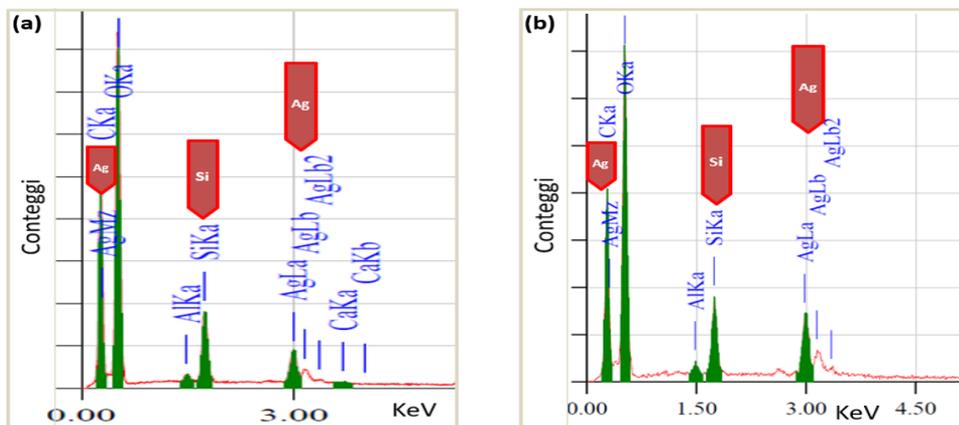


Figura 15 spettri EDS dei coating SiO₂_Ag3 (a) e SiO₂_Ag5 (b) depositati su cotone

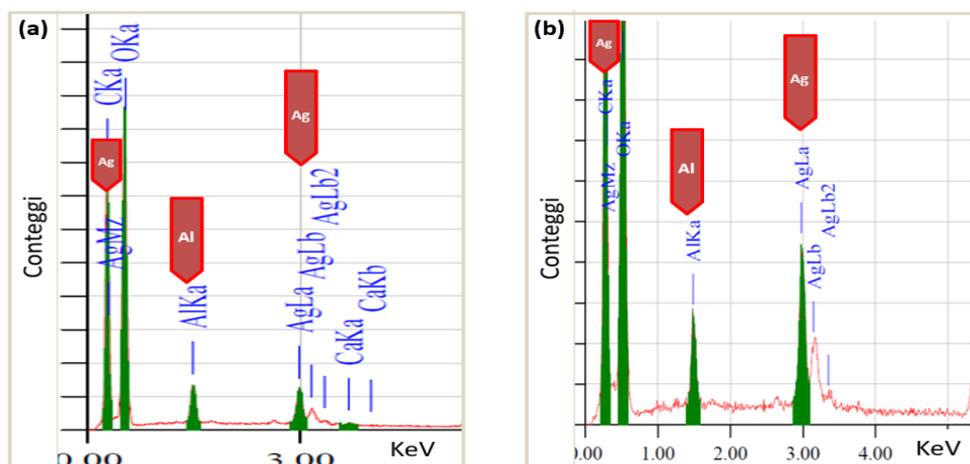


Figura 16 spettri EDS dei coating Al₂O₃_Ag3 (a) e Al₂O₃_Ag5 (b) depositati su cotone

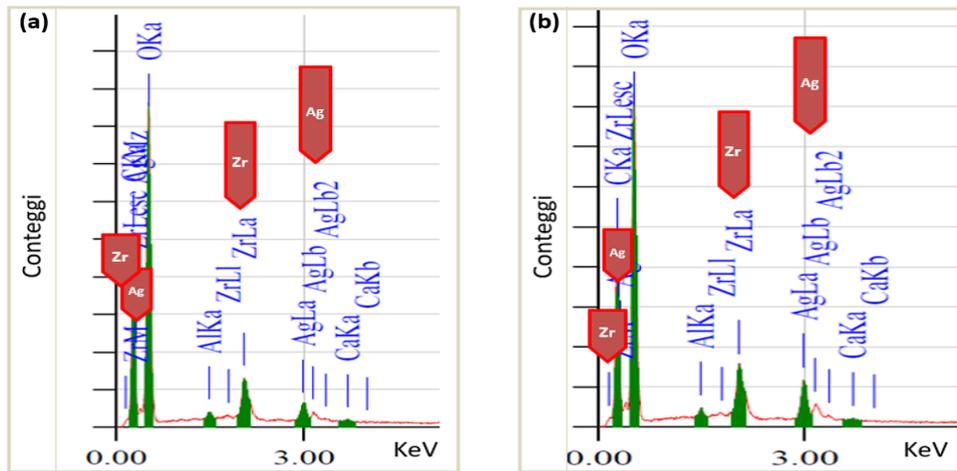


Figura 17 spettri EDS dei coating $ZrO_2_Ag_3$ (a) e $ZrO_2_Ag_5$ (b) depositati su cotone

Dall'analisi composizionale effettuata tramite EDS sul cotone TQ, mostrata in Figura 14, si osservano picchi relativi ad ossigeno e carbonio, che sono i principali elementi che formano la cellulosa che compone le fibre di cotone, e delle tracce di Ca. La presenza del cromo è dovuta al coating di metallizzazione che viene depositato in modo da rendere il campione conduttivo ai fini dell'analisi.

Mentre invece, a seguito della deposizione dei rivestimenti, negli spettri sono presenti i picchi degli elementi caratteristici del coating stesso: nei coating $SiO_2_Ag_3$ e $SiO_2_Ag_5$ (Figura 15) si osserva la presenza di picchi relativi a silicio e argento; per i campioni $Al_2O_3_Ag_3$ e $Al_2O_3_Ag_5$ (Figura 16) si osserva la presenza di alluminio e di argento; per $ZrO_2_Ag_3$ e $ZrO_2_Ag_5$ (Figura 17) si osserva invece la presenza di zirconio e argento. Le tracce di alluminio che vengono riscontrate nei coating a base zirconia possono derivare da contaminazioni presenti nella camera di deposizione a causa di deposizioni precedenti.

In tutti i casi si osserva che l'aumento della potenza di deposizione dell'argento, e quindi il passaggio da 3 a 5 W, corrisponde ad un incremento dell'altezza del picco e della sua percentuale atomica all'interno del coating e di conseguenza un aumento del rapporto $Ag/Ag+M$ come da Tabella 10.

Lo spettro relativo all'acciaio TQ, ossia dell'acciaio privo di coating, utilizzato come substrato per la deposizione dei coating durante l'analisi EDS, è mostrato in Figura 18, mentre nelle figure (Figura 19, Figura 20 e Figura 21) vengono mostrati gli spettri EDS dei coating selezionati, depositati su acciaio.

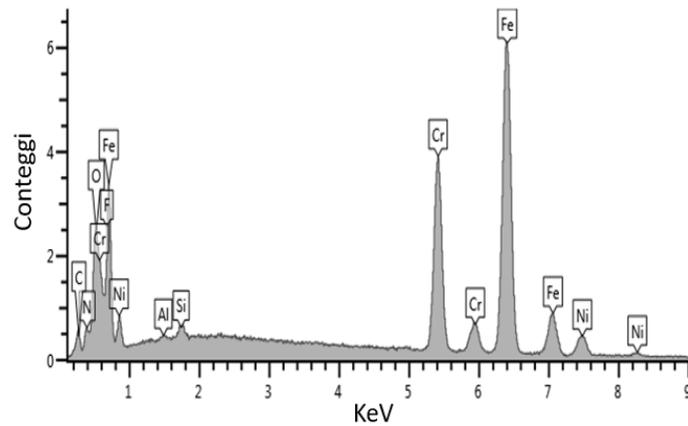


Figura 18 spettro EDS dell'acciaio usato come substrato (acciaio TQ)

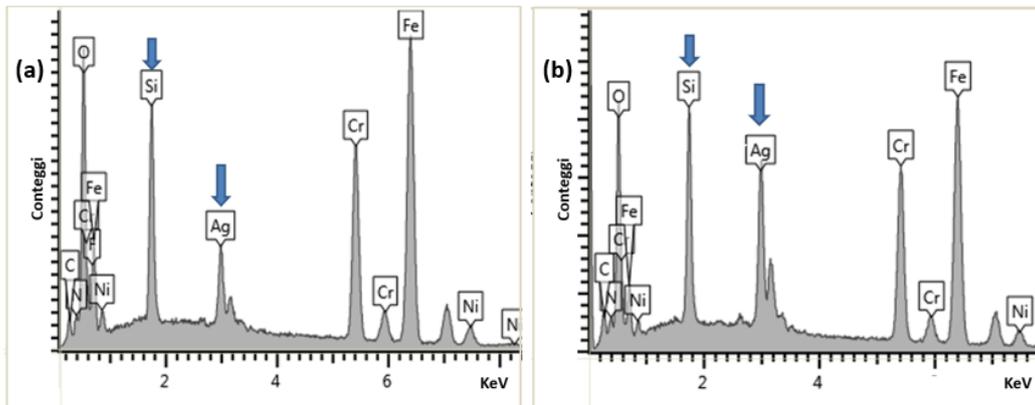


Figura 19 spettri EDS dei coating $\text{SiO}_2\text{-Ag}_3$ (a) e $\text{SiO}_2\text{-Ag}_5$ (b), depositati su acciaio

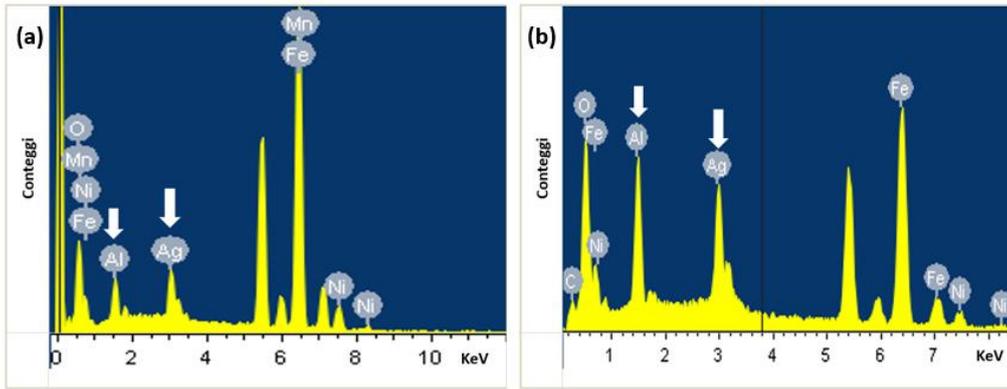


Figura 20 spettri EDS dei coating $Al_2O_3_Ag_3$ (a) e $Al_2O_3_Ag_5$ (b), depositati su acciaio

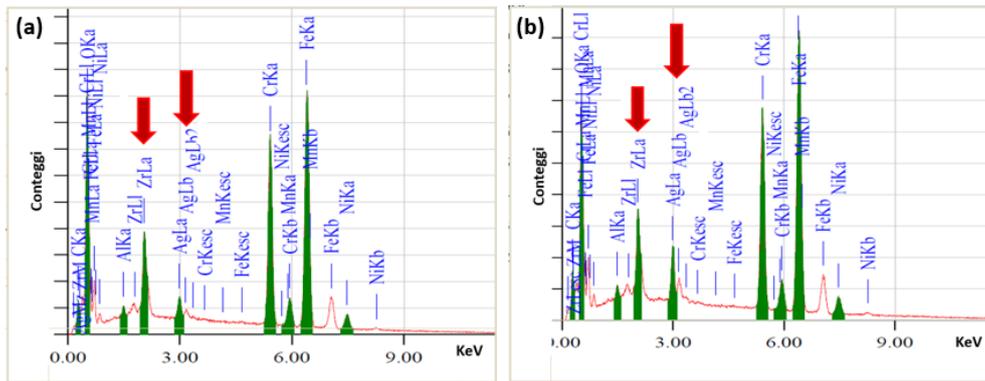


Figura 21 spettri EDS dei coating $ZrO_2_Ag_3$ (a) e $ZrO_2_Ag_5$ (b), depositati su acciaio

La composizione dell'acciaio utilizzato come substrato presenta principalmente ferro e carbonio ed, in misura minore, altri elementi alliganti. Tra questi elementi si riscontrano anche tracce di silicio e alluminio, ma in misura molto minore rispetto a quanto accade per il silicio in $SiO_2_Ag_3$ e $SiO_2_Ag_5$ e per alluminio in $Al_2O_3_Ag_3$ e $Al_2O_3_Ag_5$. In questi casi la maggiore percentuale atomica è dovuta alla presenza del coating sulla superficie dell'acciaio. Similmente, la composizione dell'acciaio TQ, non mostra la presenza di zirconio che invece si osserva nei campioni $ZrO_2_Ag_3$ e $ZrO_2_Ag_5$ per via della presenza del coating a matrice zirconia.

La morfologia del cotone TQ e del cotone ricoperto con i rivestimenti nanostrutturati sono state osservate attraverso la tecnica FESEM e viene mostrata a diversi ingrandimenti nelle figure seguenti (da Figura 22 a Figura 30).

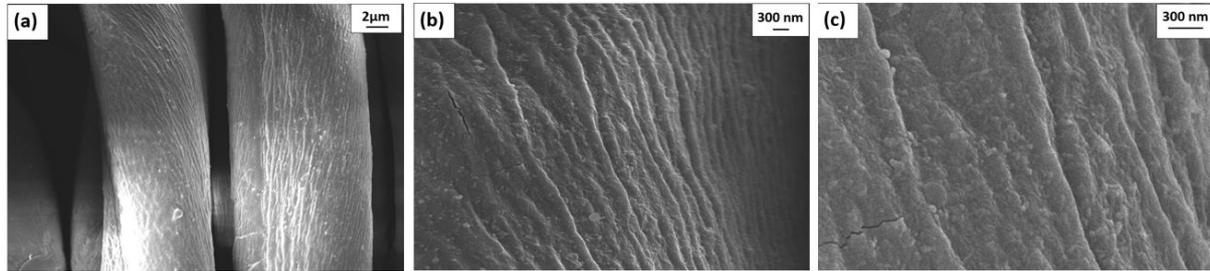


Figura 22 micrografie SEM del cotone TQ a diversi ingrandimenti: (a)10'000X (b) 50'000X (c) 100'00X

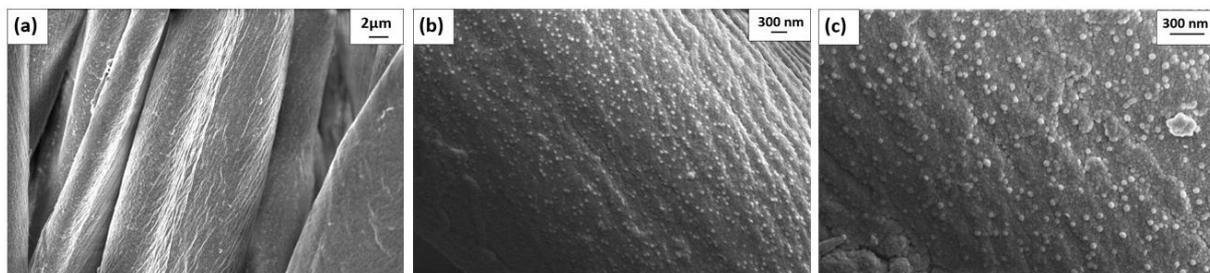


Figura 23 micrografie SEM del coating $\text{SiO}_2\text{-Ag}_3$ depositato su cotone, a diversi ingrandimenti: (a)10'000X (b) 50'000X (c) 100'00X



Figura 24 micrografie SEM del coating $\text{SiO}_2\text{-Ag}_5$ depositato su cotone, a diversi ingrandimenti: (a)10'000X (b) 50'000X (c) 100'00X

Dal confronto tra le micrografie a bassi ingrandimenti del substrato tal quale (Figura 22) e dei rivestimenti a matrice silice (Figura 23 (a)Figura 24 (a)) non si riscontrano differenze. Ad ingrandimenti maggiori però, sui campioni in cui è stato depositato il coating (Figura 23 (b),(c)Figura 24 (b),(c)) , si osserva la presenza dello strato depositato costituito della matrice porosa formata da granuli sferici che ricopre omogeneamente le fibre, all'interno della quale sono presenti i nanoclusters che appaiono come punti più luminosi. Per entrambe le composizioni a matrice silice i nanoclusters hanno forma sferica e sono omogeneamente dispersi: all'aumentare della potenza di deposizione dell'argento, aumenta la dimensione dei nanoclusters passando da circa 50 nm a circa 100 nm.

In entrambi i casi la morfologia della matrice è analoga a quella che si osserva per old_300nm (Figura 25), però i nanoclusters in quel caso risultano di dimensioni minori e nella micrografia riportata non sono facilmente distinguibili.

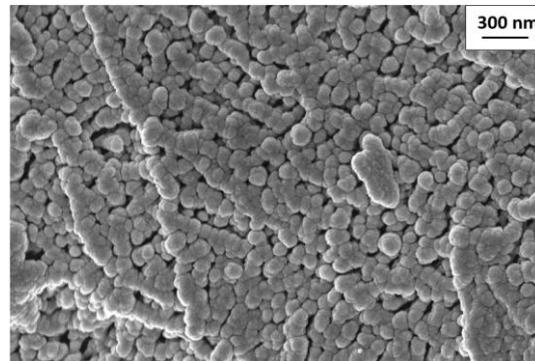


Figura 25 micrografia SEM del coating old_300nm

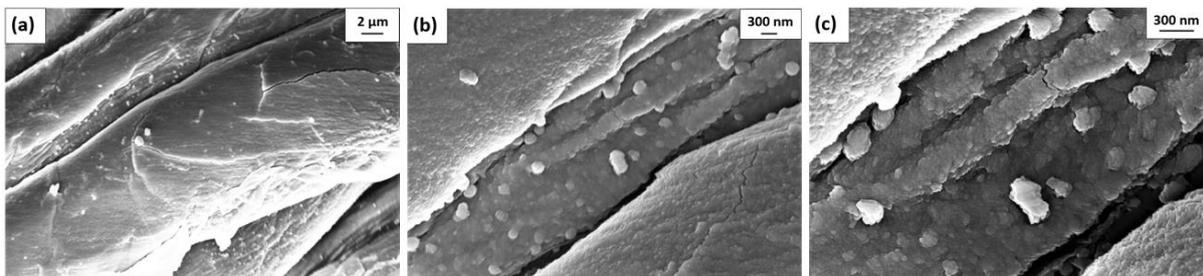


Figura 26 micrografie SEM del coating $Al_2O_3_Ag_3$ depositato su cotone, a diversi ingrandimenti: (a)10'000X (b) 50'000X (c) 100'00X

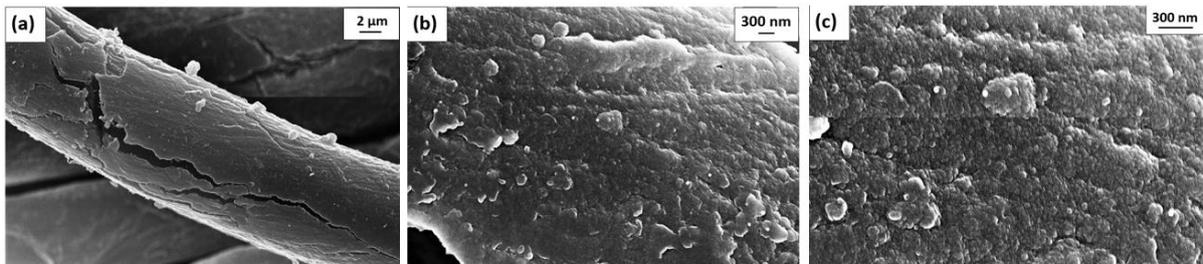


Figura 27 micrografie SEM del coating $Al_2O_3_Ag_5$ depositato su cotone, a diversi ingrandimenti: (a)10'000X (b) 50'000X (c) 100'00X

Per i coating a matrice allumina si nota la presenza del rivestimento già a bassi ingrandimenti (Figura 26(a) Figura 27 (a)). Si osserva che la matrice di allumina ricopre completamente le fibre, ma il coating sembra essere meno regolare rispetto a quelli a matrice silice, si notano infatti delle zone con una presenza maggiore di rivestimento. Inoltre, si ipotizza una maggior fragilità di questa matrice, poiché si è osservato durante l'analisi morfologica che la fibra di cotone si gonfiava leggermente a causa della carica elettrica del fascio, andando a provocare delle cricche sul coating, come mostrato in Figura 27(a), questo ha creato difficoltà nell'osservazione della morfologia. All'interno del coating $Al_2O_3_Ag_3$ si distingue la presenza dei nanoclusters (Figura 26 (b),(c)) che, rispetto a quelli ottenuti nei coating a matrice silice,

risultano più grandi, intorno ai 150 nm e si osserva anche la presenza di aggregati di dimensioni maggiori come mostrato in Figura 26 (c).

Per il coating $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}_5$ non è possibile individuare, in maniera distinta la presenza di nanoclusters all'interno del coating depositato sul substrato di cotone, questo a causa delle difficoltà nell'osservazione dovuta al rigonfiamento delle fibre. La loro presenza però è stata confermata dall'osservazione del coating depositato su acciaio (Figura 28).

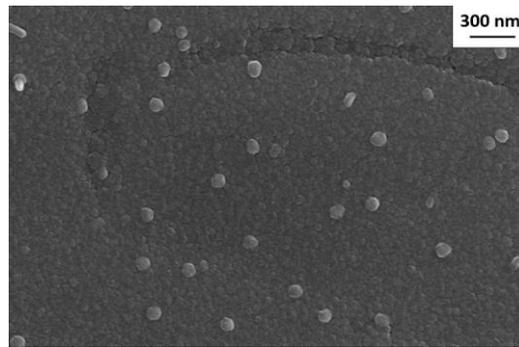


Figura 28 coating di composizione $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}_5$ depositato su acciaio

Per i coating, depositati su cotone, a matrice zirconia si è osservato un comportamento fragile simile a quello della matrice allumina, anche se in misura minore. come mostrato in Figura 29 (b) e (c) il coating $\text{ZrO}_2\text{-Ag}_3$ sembra costituito esclusivamente dai grani colonnari della zirconia, non si osservano infatti nanoclusters di argento, per questo motivo la conferma della loro presenza viene demandata alle analisi di caratterizzazione successive. nel coating $\text{ZrO}_2\text{-Ag}_5$ invece si osserva distintamente la presenza dei nanoclusters, sono molti ed omogeneamente dispersi all'interno della matrice ed hanno dimensioni intorno a 100 nm.

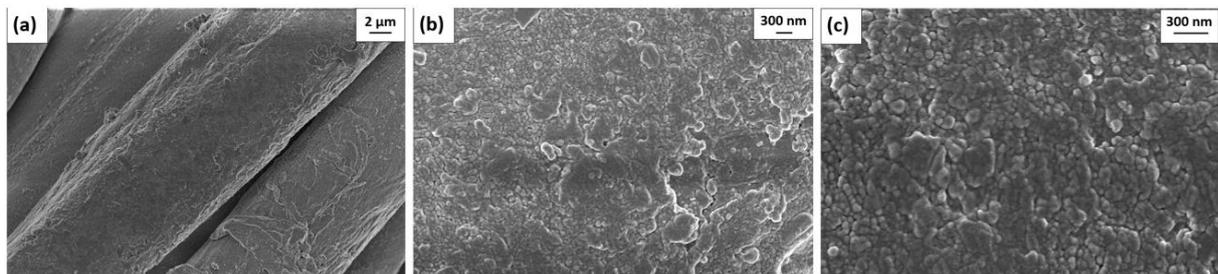


Figura 29 micrografie SEM del coating $\text{ZrO}_2\text{-Ag}_3$ depositato su cotone, a diversi ingrandimenti: (a)10'000X (b) 50'000X (c) 100'000X

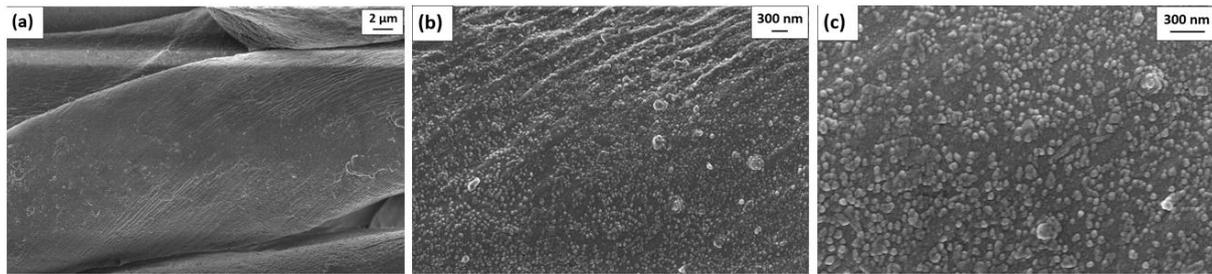


Figura 30 micrografie SEM del coating ZrO_2 -Ag5 depositato su cotone, a diversi ingrandimenti: (a) 10'000X (b) 50'000X (c) 100'000X

Koev et al. [80] e Huang et al. [81, 82] hanno studiato coating di nanoclusters di argento in matrici rispettivamente di allumina e zirconia, depositati attraverso la tecnica del “reactive-sputtering”. Hanno trovato risultati analoghi in termini di dimensioni e dispersione dei nanoclusters all’interno della matrice, ma in entrambi i casi l’argento di cui sono costituiti non è in forma metallica, come nel caso di questo lavoro, e come verrà confermato nel seguito dall’analisi XPS, ma durante il processo di deposizione si è ossidato a causa dell’atmosfera ossidante dovuta alla tecnica del reactive sputtering.

L'analisi della composizione superficiale è stata condotta attraverso XPS a bassa risoluzione. Le figure (Figura 31, Figura 32 e Figura 33) mostrano gli spettri survey relativi alla superficie del substrato di cotone non ricoperto (cotone TQ), al substrato su cui sono stati depositati i coating formati dalla sola matrice (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2) e con il coating nanocomposito ($\text{SiO}_2_Ag_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3_Ag_3$, $\text{ZrO}_2_Ag_3$). Le tabelle (Tabella 11, Tabella 12 e Tabella 13) mostrano nel dettaglio le percentuali atomiche degli elementi contenuti in ciascuno dei campioni analizzati.

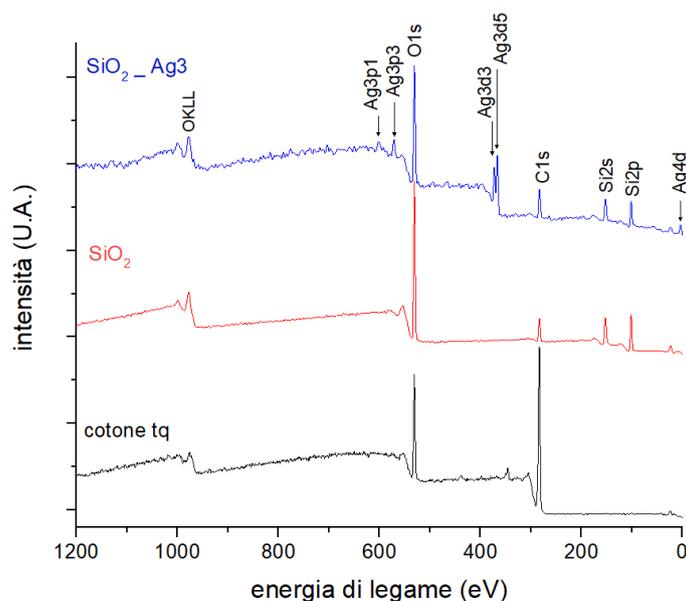


Figura 31 spettri survey del substrato non ricoperto (cotone tq) del substrato ricoperto con coating di sola matrice (SiO_2) e con coating nanocomposito ($\text{SiO}_2_Ag_3$)

Tabella 11 composizione elementare determinata attraverso XPS di substrato non ricoperto (cotone tq) del substrato ricoperto con coating di sola matrice (SiO_2) e con coating nanocomposito ($\text{SiO}_2_Ag_3$)

| | % atomica | | | | |
|---------------------------------------|-----------|-------|------|------|-----|
| | C1s | O1s | Si2p | Ag3d | S2p |
| Cotone tq | 78,7 | 20,02 | - | - | - |
| SiO₂ | 20,6 | 53,4 | 21,4 | - | 4,6 |
| SiO₂_Ag₃ | 29,2 | 49,1 | 17,7 | 4 | - |

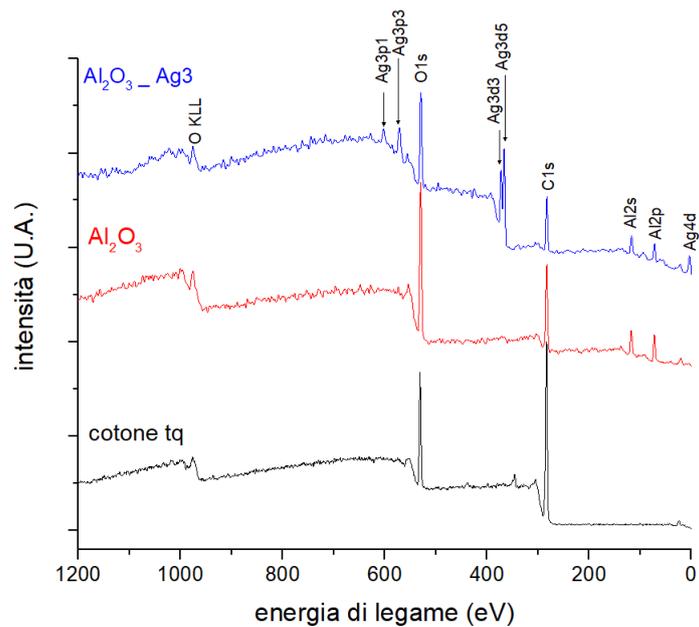


Figura 32 substrato non ricoperto (cotone tq) del substrato ricoperto con coating di sola matrice (Al_2O_3) e con coating nanocomposito ($Al_2O_3_Ag_3$)

Tabella 12 composizione elementare determinata attraverso XPS di substrato non ricoperto (cotone tq) del substrato ricoperto con coating di sola matrice (Al_2O_3) e con coating nanocomposito ($Al_2O_3_Ag_3$)

| | % atomica | | | |
|-----------------------------------|-----------|-------|------|------|
| | C1s | O1s | Al2p | Ag3d |
| Cotone tq | 78,7 | 20,02 | - | - |
| Al_2O_3 | 48,0 | 38,4 | 13,6 | - |
| $Al_2O_3_Ag_3$ | 44,1 | 36,0 | 14,7 | 5,2 |

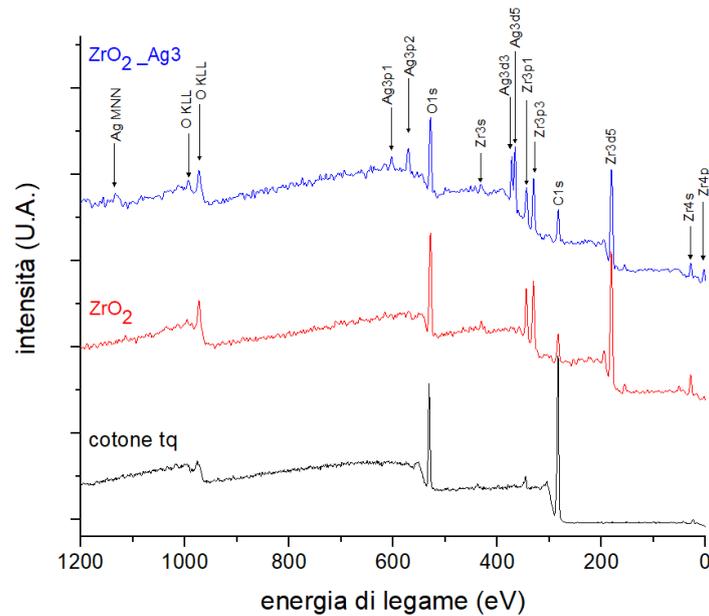


Figura 33 spettri survey del substrato non ricoperto (cotone tq) del substrato ricoperto con coating di sola matrice (ZrO_2) e con coating nanocomposito ($ZrO_2_Ag_3$)

Tabella 13 composizione elementare determinata attraverso XPS di substrato non ricoperto (cotone tq) del substrato ricoperto con coating di sola matrice (ZrO_2) e con coating nanocomposito ($ZrO_2_Ag_3$)

| | % atomica | | | |
|---------------------------------------|-----------|-------|------|------|
| | C1s | O1s | Zr3d | Ag3d |
| Cotone tq | 78,7 | 20,02 | - | - |
| ZrO₂ | 34,2 | 50,5 | 15,3 | - |
| ZrO₂_Ag₃ | 39,5 | 41,7 | 13,8 | 5,0 |

Lo spettro relativo al cotone su cui non è stato depositato il coating (cotone tq) presenta picchi relativi a ossigeno (O-1s) e carbonio (C1s) che si trovano ad energie di legame rispettivamente di 284eV e 532 eV [71]. Questo è dovuto al fatto che il cotone è costituito essenzialmente da cellulosa, composta principalmente da carbonio, idrogeno ed ossigeno [72].

In tutti i casi, a seguito della deposizione della sola matrice, si osservano anche i picchi relativi metallo il cui ossido forma la matrice, ed una conseguente diminuzione di intensità di quelli relativi a carbonio e ossigeno. Nello specifico per i campioni in cui è stata depositata solo la matrice vetrosa/vetroceramica, si osserva la comparsa dei picchi relativi al silicio (Si-2p e Si-2s) ad energie di 102 eV e 150 eV per SiO_2 , picchi a 117 eV e 71 eV che sono attribuibili all'alluminio per Al_2O_3 e picchi dello zirconio a 3,83 eV (Zr-4p), 29 eV (Zr-4s), 180 eV (Zr-3d5), 330 (Zr-3p3), 344 eV (Zr-3p1), 342 (Zr-3s) per ZrO_2 .

Infine, ciascuno dei campioni con coating compositi nanostrutturati formati dalle diverse matrici, mostra anche i picchi relativi all'argento, ossia: due relativi ad Ag-3p a 570 eV e 602 eV, due relativi ad Ag-3d a 370 e 367 eV ed uno a 3,83 eV dovuto a Ag-4d.

L'analisi XPS ad alta risoluzione stata condotta al fine di determinare lo stato di legame degli elementi individuati. Nelle figure (Figura 34, Figura 35 e Figura 36) sono mostrati per ciascun coating selezionato e per il cotone TQ i picchi relativi agli elementi individuati attraverso l'analisi survey a bassa risoluzione. Le tabelle (Tabella 14, Tabella 15 e Tabella 16) invece mostrano, per ciascun picco individuato, l'energia di legame in corrispondenza della quale viene rilevato ed il legame a cui corrisponde.

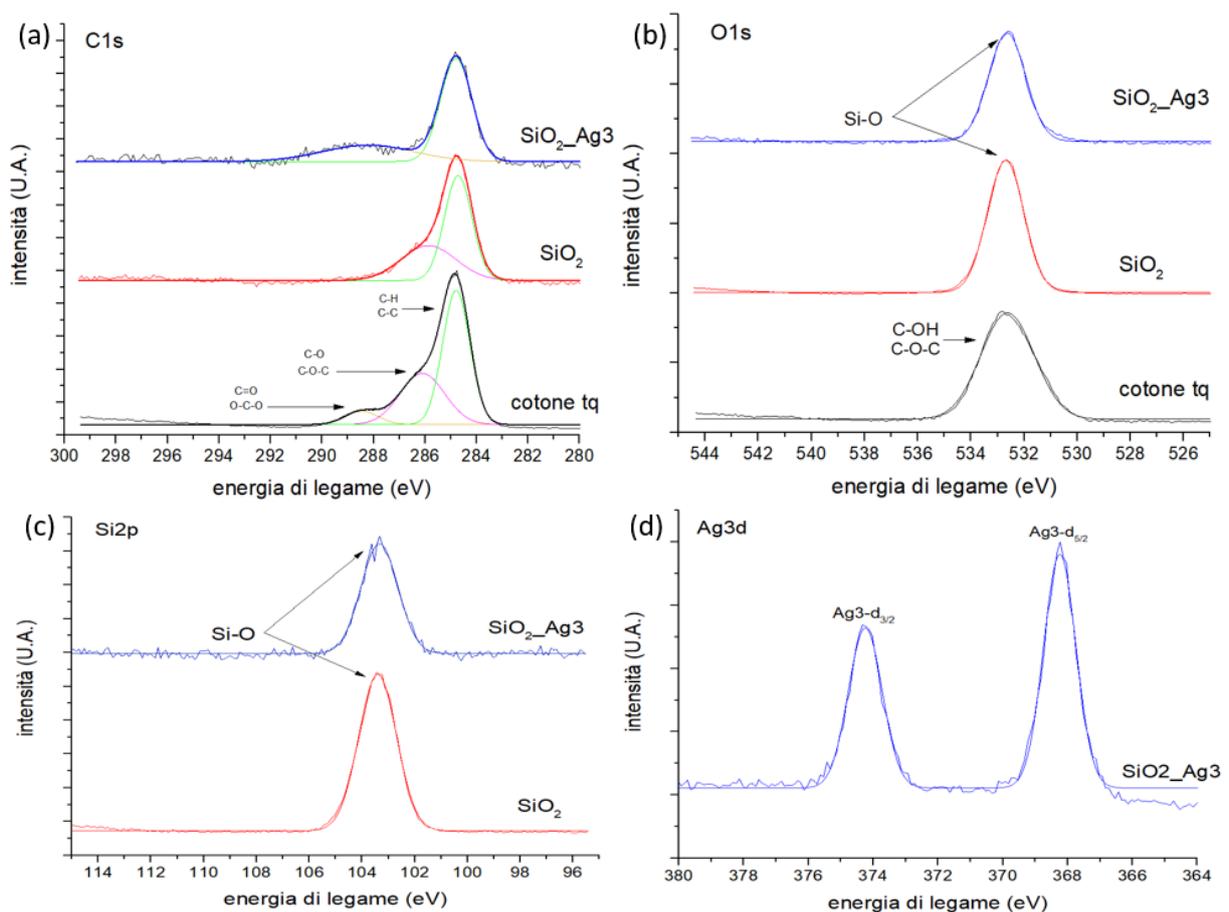


Figura 34 spettri XPS HR degli elementi principali presenti sulla superficie del substrato non ricoperto (cotone tq), ricoperto da coating di sola matrice (SiO₂) e coating nanocomposito (SiO₂_Ag3): Carbonio (a) ossigeno (b) silicio (c) argento (d).

Tabella 14 assegnazione dei legami a ciascuno dei picchi determinati attraverso analisi XPS HR.

| picco | legame | Energia di legame (eV) | | |
|----------------------|-----------------|------------------------|------------------|-----------------------------------|
| | | Cotone tq | SiO ₂ | SiO ₂ _Ag ₃ |
| C-1s | C-C/C-H | 248,79 | 284,71 | 284,8 |
| | C-OH/C-O-C | 286,2 | 285,86 | - |
| | O-C-O/C=O | 288,47 | - | 288,21 |
| O-1s | C-OH/C-O-C | 532,62 | - | - |
| | Si-O | - | 532,64 | 532,69 |
| Si-2p | Si-O | - | 103,4 | 103,34 |
| Ag-3d _{3/2} | Ag ⁰ | - | - | 374,2 |
| Ag-3d _{5/2} | Ag ⁰ | - | - | 368,2 |

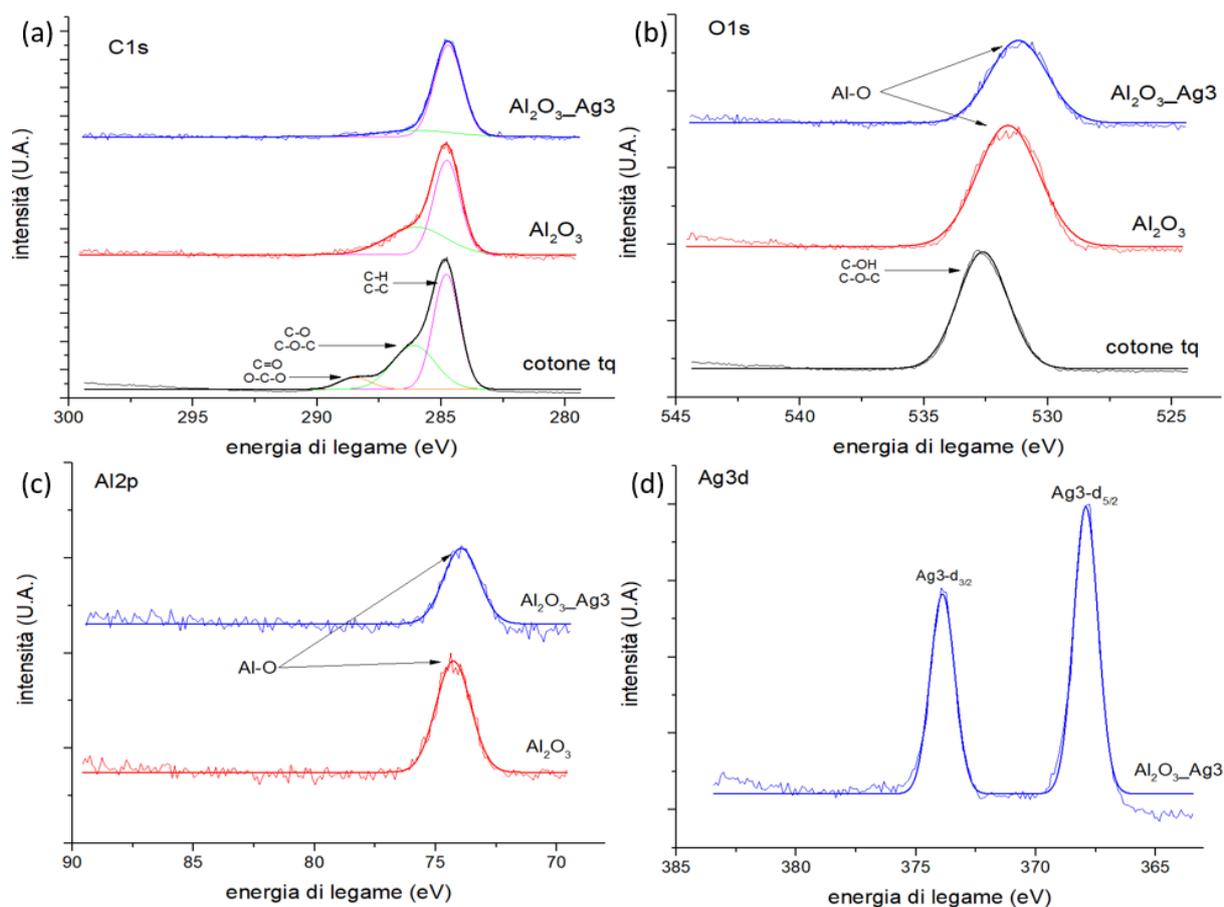


Figura 35 spettri XPS HR degli elementi principali presenti sulla superficie del substrato non ricoperto (cotone tq), ricoperto da coating di sola matrice (Al_2O_3) e coating nanocomposito ($Al_2O_3_Ag_3$): Carbonio (a) ossigeno (b) alluminio (c) argento (d).

Tabella 15 assegnazione dei legami a ciascuno dei picchi determinati attraverso analisi XPS HR.

| picco | legame | Energia di legame eV | | |
|----------|-----------------|----------------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| | | Cotone tq | Al ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ _Ag3 |
| C-1s | C-C/C-H | 248,79 | 284,77 | 284,72 |
| | C-OH/C-O-C | 286,2 | 286,00 | 286,00 |
| | O-C-O/C=O | 288,47 | - | - |
| O-1s | C-OH/C-O-C | 532,62 | - | - |
| | Al-O | - | 531,61 | 531,2 |
| Al-2p | Al-O | - | 74,27 | 74,94 |
| Ag-3d3/2 | Ag ⁰ | - | - | 373,89 |
| Ag-3d5/2 | Ag ⁰ | - | - | 367,91 |

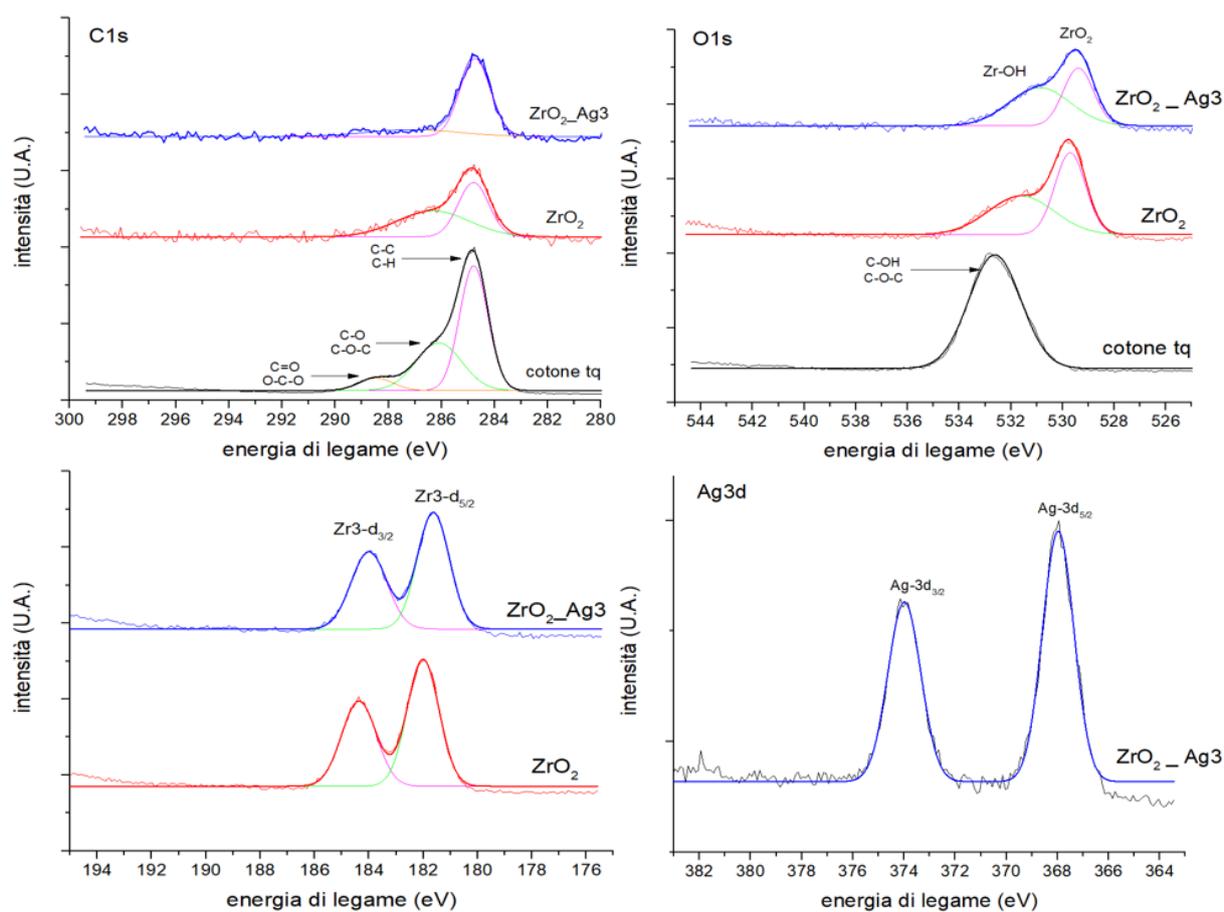


Figura 36 spettri XPS HR degli elementi principali presenti sulla superficie del substrato non ricoperto (cotone tq), ricoperto da coating di sola matrice (ZrO₂) e coating nanocomposito (ZrO₂_Ag3): Carbonio (a) ossigeno (b) zirconio (c) argento (d).

Tabella 16 assegnazione dei legami a ciascuno dei picchi determinati attraverso analisi XPS HR

| picco | legame | Cotone tq | ZrO ₂ | ZrO ₂ _Ag ₃ |
|----------|-----------------|-----------|------------------|-----------------------------------|
| C-1s | C-C/C-H | 248,79 | 284,79 | 284,73 |
| | C-OH/C-O-C | 286,10 | 286,32 | 287,1 |
| | O-C-O/C=O | 288,47 | - | - |
| O-1s | C-OH/C-O-C | 532,62 | 531,6 | 530,9 |
| | Zr-OH | - | 531,6 | 530,9 |
| | Zr-O | - | 529,7 | 529,4 |
| Zr3-d3/2 | Zr-O | - | 184,37 | 184 |
| Zr3-d5/2 | Zr-O | - | 182 | 181,64 |
| Ag-3d3/2 | Ag ⁰ | - | - | 373,99 |
| Ag-3d5/2 | Ag ⁰ | - | - | 367,97 |

Dalle figure (Figura 34(a), Figura 35(a), Figura 36(a)) si osserva che il picco C1s del Cotone TQ, in realtà è composto da più picchi relativi a diversi stati di legame del carbonio. La deconvoluzione del picco permette di individuare 3 diversi sotto-picchi: quello a 284,8 eV viene attribuito a C-C e C-H, quello a 286,2 eV è dovuto ai legami C-O e C-O-C, mentre il picco relativo a C=O e O-C-O è centrato attorno ad un'energia di legame pari a 287,9 eV. I legami C-O, O-C-O e C-O-C sono quelli presenti all'interno delle catene di cellulosa, mentre i picchi C-C e C-H sono probabilmente dovuti ad impurità o ad additivi aggiunti come trattamenti superficiali alle fibre di cotone [72, 87]. Nei campioni rivestiti dai coating di sola matrice e dai coating compositi, i picchi relativi a C1s sono attribuibili a legami formati con il carbonio che si adsorbe sulla superficie dei materiali a causa dell'esposizione all'atmosfera [72, 87].

Per quanto riguarda l'ossigeno, i picchi O1s, del cotone TQ (figure Figura 34(b), Figura 35(b), Figura 36(b)) sono attribuiti ai legami C-OH e C-O-C [72, 88], mentre quelli dei campioni rivestiti sia dalla sola matrice che da matrice e nanoclusters, sono dovuti ai legami O-M, cioè tra ossigeno e il metallo il cui ossido forma la matrice.

Nello specifico, nel caso dei campioni SiO₂ e SiO₂_Ag, il picco di O1s è rappresentativo dei legami Si-O presenti nella silice che costituisce la matrice [72, 89, 90]. Similmente, nel caso dei coating a matrice allumina si osservano per i campioni ricoperti Al₂O₃ e Al₂O₃_Ag₃ i picchi O1s (Figura 35(b)) rispettivamente alle energie di legame di 531,61 eV e 531,2 eV, che corrispondono ai legami Al-O presenti nella matrice.

A conferma di ciò, il picco Si1p (Figura 34(c)), rappresentativo del legame Si-O è presente nei campioni rivestiti SiO₂ e SiO₂_Ag₃, ma non è invece individuabile sul substrato tal quale [72, 89, 90]. Ed analogamente, il picco Al2p che si osserva per i campioni Al₂O₃ e Al₂O₃_Ag₃ alle

energie rispettivamente di 74,3 eV e 74,9 eV (Figura 35(c)) è dovuto al legame Al-O e non è presente nello spettro del cotone TQ [91].

Nel caso dei campioni con coating a base zirconia si osserva un comportamento diverso. Dalla Figura 36(a) si può infatti osservare come il picco O1s possa essere deconvoluto in due diversi sottopicchi. Il picco ad energia maggiore è relativo al legame Zr-OH, dovuto dall'adsorbimento di molecole di acqua sulla superficie, mentre quello ad energia minore è attribuibile al legame Zr-O nell'ossido che forma la matrice di zirconia [92-95]. Invece, il picco di Zr3d può essere deconvoluto in due componenti che corrispondono ai due stati di spin: entrambi i picchi di zirconia sono relativi ai legami dello zirconio con ossigeno nell'ossido ZrO₂ e nell'idrossido Zr-OH infatti viene dimostrato che ognuno dei picchi è a sua volta composto da due picchi più piccoli, che in questi spettri non sono individuabili, dei quali quello a energia minore è relativo al legame nell'ossido, mentre quello a energia maggiore è relativo al legame idrossido Zr-OH [82, 96-98].

In tutti i casi lo spettro di Ag mostra due picchi a valori intorno a 374 e 368 eV i quali questi vengono assegnati a Ag3d-3/2 e Ag3d-5/2 che corrispondono ad argento allo stato di ossidazione zero (Ag⁰). Questo conferma la presenza di Ag metallico in forma di nanoclusters [72, 99, 100].

Diversamente, come già accennato in precedenza, Koev et al.[80] e Huang et al.[81, 82] dopo la deposizione di coating nanostrutturati compositi con la tecnica del reactive sputtering, hanno riscontrato la presenza di argento costituente i nanoclusters in forma di ossido a causa dell'ambiente ossidante durante la deposizione.

8.2. Profilometria

L'analisi con il profilometro ha permesso di determinare lo spessore dei coating depositati. In Tabella 17 vengono riportati i risultati ottenuti, dai quali si può osservare che in tutti i casi avviene l'effettiva formazione di un film sottile, che per definizione ha uno spessore non superiore ai 100 nm. Il più sottile è il coating SiO₂_Ag₃, mentre quello con lo spessore maggiore è ZrO₂_Ag₃. Inoltre, una maggior deviazione standard può essere correlata ad una maggior rugosità superficiale, di conseguenza si può assumere che il coating Al₂O₃_Ag₃ sia quello con maggior irregolarità superficiale.

Il coating old_300nm, ottenuto con la vecchia strumentazione, ha uno spessore di 300nm, di conseguenza i coating ottenuti con il nuovo strumento risultano essere più sottili. Ma questo dipende anche dal fatto che le precedenti deposizioni erano di una durata di 80 minuti, quelle attuali di 60 minuti.

Tabella 17 risultati delle misure di profilometria eseguite su un coating per tipologia di matrice

| | Zona 1 | Zona 2 | Zona 3 | Media nm |
|---|--------|--------|--------|--------------|
| SiO₂_Ag₃ | 66,7 | 70,1 | 71,3 | 69,37 ± 2,39 |
| Al₂O₃_Ag₃ | 74,9 | 87,3 | 118 | 93,4 ± 22,19 |
| ZrO₂_Ag₃ | 84,8 | 85,1 | 97,4 | 89,1 ± 7,19 |

8.3. Assorbimento UV-Visibile

In Figura 37, Figura 38 e Figura 39 sono riportati gli spettri di assorbimento UV-Visibile dei coating di composizione selezionata e dei coating costituiti dalla sola matrice. Le tabelle (Tabella 18, Tabella 19 e Tabella 20) mostrano per ogni coating le lunghezze d'onda in corrispondenza delle quali si osservano i picchi di assorbimento UV-VIS per ciascun coating.

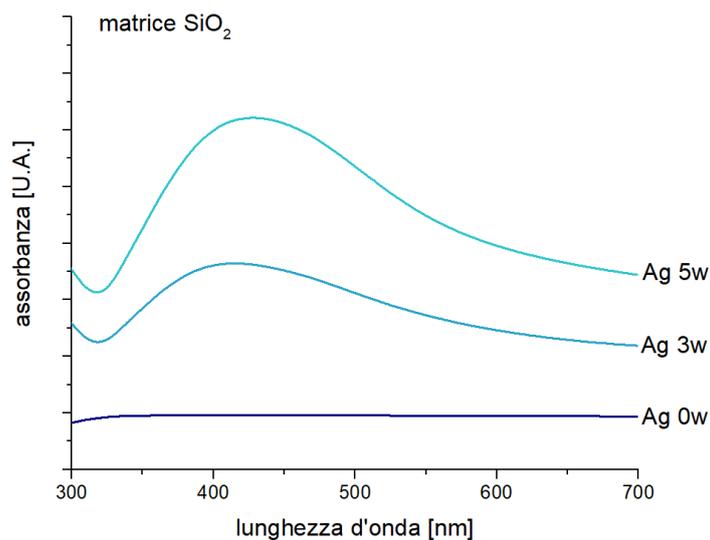


Figura 37 spettri di assorbimento UV-VIS dei coating di sola matrice SiO₂ (Ag 0W) e dei coating compositi SiO₂_Ag3 (Ag 3W) e SiO₂_Ag5 (Ag 5W).

Tabella 18 lunghezze d'onda dei picchi di assorbimento UV-VIS dei coating di sola matrice SiO₂ (Ag 0W) e dei coating compositi SiO₂_Ag3 (Ag 3W) e SiO₂_Ag5 (Ag 5W).

| campione | lunghezza d'onda picco (nm) |
|-----------------------|--------------------------------|
| SiO ₂ _Ag5 | 427 |
| SiO ₂ _Ag3 | 414 |
| SiO ₂ | - |

in Figura 37 si osserva che il coating costituito da sola matrice (Ag 0W) non mostra picchi di assorbimento, che invece sono presenti nei campioni costituiti da coating composito nanostrutturato. In particolare SiO₂_Ag3 ha un picco di assorbimento in corrispondenza di 414 nm, che è noto essere relativo all'assorbimento dovuto al fenomeno di risonanza plasmonica superficiale dei nanoclusters di argento [71]. Questo stesso picco, nel coating SiO₂_Ag5 risulta leggermente spostato verso lunghezze d'onda maggiori, questo è dovuto al fatto che, come osservato anche dallo studio morfologico, i nanoclusters sono di dimensioni maggiori, che causa uno spostamento del picco verso lunghezze d'onda maggiori (red shift) [37, 101-103].

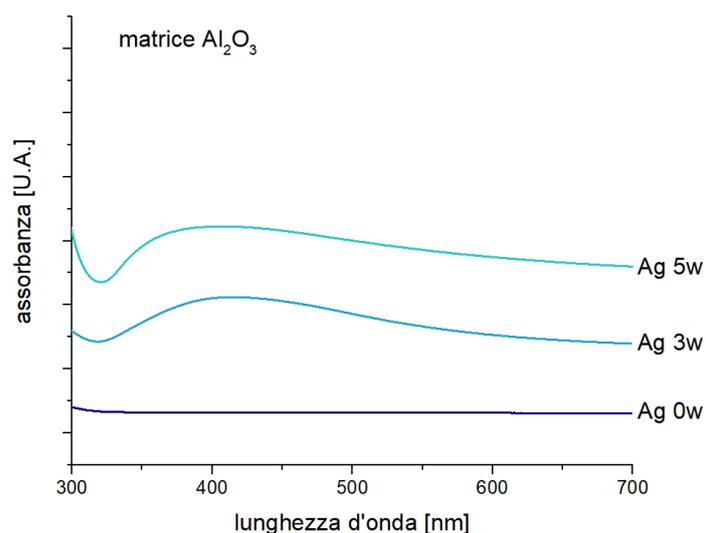


Figura 38 spettri di assorbimento UV-VIS dei coating di sola matrice Al_2O_3 (Ag 0W) e dei coating compositi $Al_2O_3_Ag3$ (Ag 3W) e $Al_2O_3_Ag5$ (Ag 5W).

Tabella 19 lunghezze d'onda dei picchi di assorbimento UV-VIS dei coating di sola matrice Al_2O_3 (Ag 0W) e dei coating compositi $Al_2O_3_Ag3$ (Ag 3W) e $Al_2O_3_Ag5$ (Ag 5W).

| campione | max |
|----------------|-----|
| $Al_2O_3_Ag3$ | 414 |
| $Al_2O_3_Ag5$ | 411 |
| Al_2O_3 | - |

Dalla Figura 38 si osserva che anche in questo caso il coating di sola matrice non mostra picchi di assorbimento, questo è dovuto al fatto che il picco di assorbimento dell'allumina si trova ad una lunghezza d'onda di 271 nm, dove non può essere individuato a causa dalla presenza dell'alone di assorbimento del substrato [104]. Mentre invece per entrambi i coating $Al_2O_3_Ag3$ e $Al_2O_3_Ag5$ si osserva il picco a 414 nm, dovuto alla risonanza plasmonica di superficie dei nanoclusters.

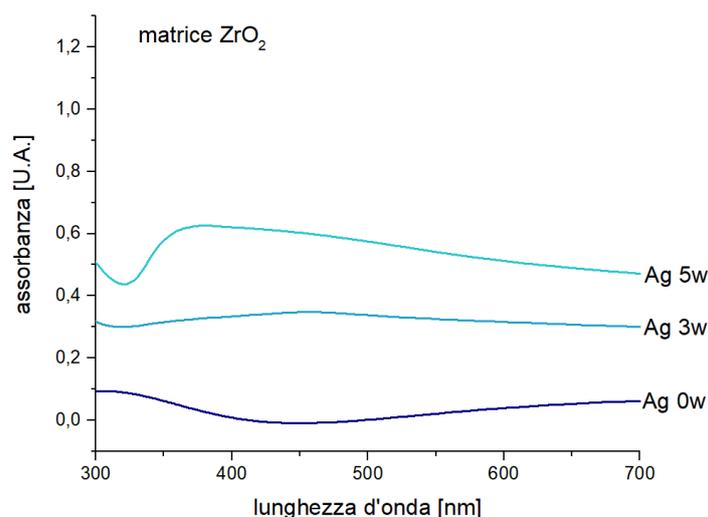


Figura 39 spettri di assorbimento UV-VIS dei coating di sola matrice ZrO_2 (Ag 0W) e dei coating compositi ZrO_2_Ag3 (Ag 3W) e ZrO_2_Ag5 (Ag 5W).

Tabella 20 lunghezze d'onda dei picchi di assorbimento UV-VIS dei coating di sola matrice (Ag0) e dei coating compositi (Ag3) e (Ag5).

| campione | Max |
|--------------|---------|
| ZrO_2_Ag5 | 376-385 |
| ZrO_2_Ag3 | 448-466 |
| ZrO_2 | - |

I coating con matrice a base zirconia mostrano un comportamento particolare e di difficile interpretazione (Figura 39, Tabella 20).

ZrO_2_Ag5 mostra un picco con massimo compreso tra 376 e 385 nm, ZrO_2_Ag3 invece ha un picco di assorbimento in corrispondenza di 448-466 nm. Entrambi possono essere attribuiti alla risonanza plasmonica di superficie dei nanoclusters, poiché è noto che questa cade entro un range di lunghezze d'onda [37, 102, 103]. Il primo cade a lunghezze d'onda inferiori a quanto si osserva per i coating a matrice silice e allumina, questo potrebbe essere dovuto ad una dimensione minore dei nanoclusters, come anche osservato attraverso analisi SEM. ZrO_2_Ag3 appare spostato a lunghezze d'onda maggiori, inoltre è più allargato e meno intenso rispetto a quanto accade per gli altri coating. Lo shift potrebbe essere dovuto alle dimensioni, mentre la larghezza e la bassa intensità potrebbero dipendere da un basso ricoprimento del substrato o alla presenza di una scarsa quantità di nanoclusters, il che giustificherebbe il fatto che non vengano individuati durante le analisi SEM.

Ciò che tutti i coating hanno in comune è quindi la presenza di un picco di assorbimento attribuibile alla risonanza plasmonica di superficie dei nanoclusters metallici. Inoltre, l'osservazione di un solo picco suggerisce che questi abbiano prevalentemente forma sferica,

perché quando il rapporto di forma è diverso da zero si osservano due diversi modi di assorbimento, dovuti alle oscillazioni della particella lungo i due diversi assi [101].

8.4. Diffrazione a raggi x

In Figura 40, Figura 41 e Figura 42 vengono mostrati gli spettri di diffrazione a raggi x delle diverse composizioni scelte, insieme agli spettri delle rispettive matrici.

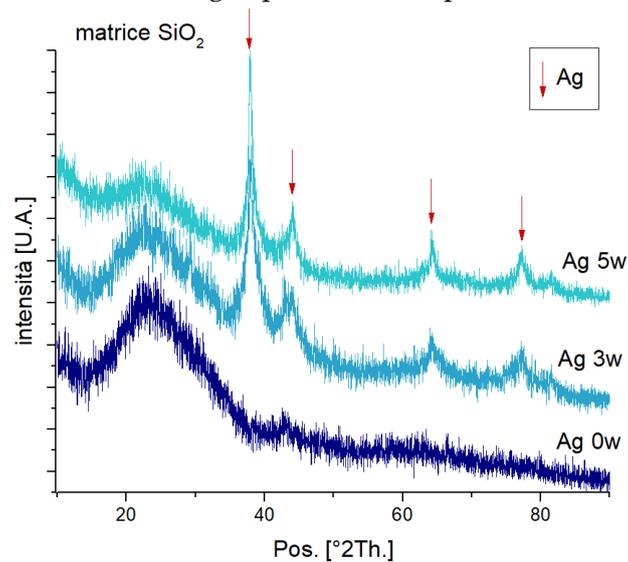


Figura 40 spettri di diffrazione a raggi x dei campioni di coating nanostrutturato con matrice silice: SiO₂_Ag3 (Ag 3W) SiO₂_Ag5 (Ag 5W) e con coating di sola silice (Ag 0W)

Lo spettro relativo al coating costituito dalla sola matrice mostra esclusivamente l'alone amorfo della matrice di SiO₂ ($2\theta=15-35^\circ$).

Gli spettri relativi ai coating compositi invece, mostrano anche i picchi a $2\theta=38^\circ, 44^\circ, 64^\circ, 77^\circ, 81^\circ$, relativi all'argento (ref code PCPDF 01-089-3722). Si osserva che in tutti i casi questi diventano più intensi all'aumentare della potenza di deposizione dell'argento, dovuto al fatto che aumenta la quantità di argento nel coating. Non si osservano altre fasi cristalline come invece accade nei primi studi di *Ferraris et al.* [75] [73], in cui vengono anche individuati picchi relativi ad ossidi e silicati di argento. In quel caso il processo di sputtering avveniva utilizzando un unico target ottenuto incollando i due target di silice e di argento, che durante la deposizione reagivano per via del loro contatto.

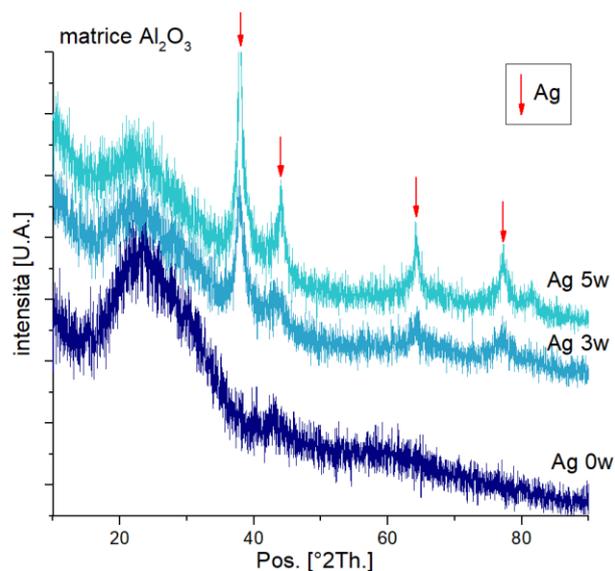


Figura 41 spettri di diffrazione a raggi x dei campioni con coating nanostrutturato con matrice allumina: $Al_2O_3_Ag3$ (Ag 3W) e $Al_2O_3_Ag5$ (Ag 5W) e con coating di sola allumina (Ag 0W)

Negli spettri relativi ai coating con la matrice di allumina (Figura 41), non si osservano i picchi relativi a una matrice cristallina ma è presente un alone amorfo come nel caso dei coatings con la matrice di silice. Da questo si deduce che l'allumina depositata è diventata amorfa durante il processo, nonostante la deposizione sia avvenuta a partire da un target di allumina cristallina. Risultato simile è stato già trovato in precedenza da Zeman, *et al.* e da Zuzjaková *et al.*[105, 106], nei cui lavori l'allumina è stata depositata attraverso reactive sputtering su substrati mantenuti a diverse temperature. In questi studi si osserva che per deposizioni su substrati mantenuti a circa 70°C, quindi temperature simili a quelle raggiunte nel presente lavoro, l'allumina risulta amorfa. Mentre invece, se i substrati vengono riscaldati a temperature maggiori (500°C) si forma la struttura cristallina che sullo spettro XRD si osserva come picchi a $2\theta=45^\circ$ e 65° .

Anche in questo caso negli spettri dei coating nanocompositi si osservano picchi di diffrazione relativi all'argento, indicati sul grafico analogamente a quanto accade per quelli a base silice.

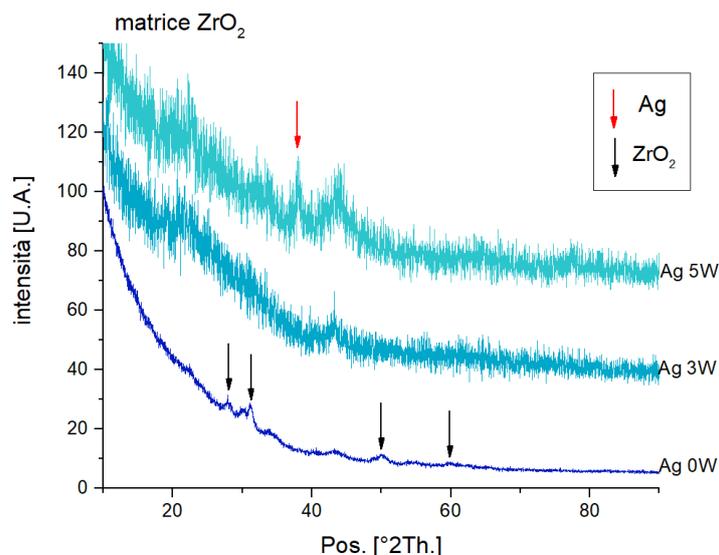


Figura 42 spettri di diffrazione a raggi x dei campioni con coating nanostrutturato con matrice zirconia: $ZrO_2_Ag_3$ (Ag 3W) e $ZrO_2_Ag_5$ (Ag 5W) e con coating di sola zirconia (Ag 0W)

A differenza della matrice di allumina, lo spettro del coating di sola zirconia (Figura 42) mostra una struttura cristallina costituita da picchi di zirconia monoclina, e quindi l'effetto del processo di amorfizzazione per via dello sputtering non è presente con questa matrice.

Gli spettri dei coating nanostrutturati sono poco intensi e molto rumorosi, questo potrebbe essere dovuto ad un basso ricoprimento del substrato da parte del rivestimento.

Nel coating composito $ZrO_2_Ag_5$ si osservano picchi relativi all'argento, a conferma della presenza dei nanoclusters, ma non si osservano picchi della matrice, questo può essere dovuto al fatto che lo spettro è fortemente disturbato e di conseguenza i picchi della zirconia vengono nascosti. È noto però da altri studi [81, 82] che, depositando zirconia insieme ad argento attraverso la tecnica del co-sputtering, la forma tetragonale viene stabilizzata e quindi si osserva una matrice di zirconia cristallina sia in forma monoclina che tetragonale.

Nel coating $ZrO_2_Ag_3$ invece, a causa del rumore di fondo, non è possibile distinguere nessun tipo di picco.

Infine, il picco a (circa 43°) che mostrano tutte le composizioni viene attribuito ad alluminio e deriva dal sostegno del campione, facente parte dello strumento di misura.

8.5. Prove di rilascio ionico in acqua

In Tabella 21, vengono riportati i risultati delle prove di rilascio in acqua dei campioni di cotone rivestito, in cui si valuta la quantità di ioni argento che viene rilasciata dal coating a seguito della sua immersione in acqua per diversi periodi di tempo (3h, 1 giorno, 3,7 e 14 giorni).

Tabella 21 concentrazioni di ioni argento in soluzione, dovute al rilascio ionico dei coating durante immersione in acqua della durata di 3 ore, 1 giorno 7 giorni e 14 giorni

| campione | | [Ag ⁺] (ppm) | | | | |
|--------------------------------|-----|--------------------------|--------------|-------------|-------------|-------------|
| | | 3 ore | 1 giorno | 3 giorni | 7 giorni | 14 giorni |
| SiO ₂ | Ag3 | 0,02 ± 0,01 | 0,035 ± 0,02 | 0,12 ± 0,03 | 0,24 ± 0,01 | 0,31 ± 0,02 |
| | Ag5 | 0,04 ± 0,01 | 0,08 ± 0,02 | 0,33 ± 0,02 | 0,57 ± 0,05 | 0,6 ± 0,01 |
| Al ₂ O ₃ | Ag3 | 0,02 ± 0,01 | 0,04 ± 0,01 | 0,16 ± 0,01 | 0,21 ± 0,02 | 0,39 ± 0,04 |
| | Ag5 | 0,05 ± 0,01 | 0,09 ± 0,02 | 0,23 ± 0,02 | 0,29 ± 0,02 | 0,40 ± 0,4 |
| ZrO ₂ | Ag3 | 0,03 ± 0,02 | 0,09 ± 0,03 | 0,15 ± 0,01 | 0,20 ± 0,02 | 0,25 ± 0,03 |
| | Ag5 | 0,23 ± 0,01 | 0,27 ± 0,03 | 0,31 ± 0,02 | 0,34 ± 0,03 | 0,38 ± 0,01 |

Le figure Figura 43, Figura 44, Figura 45 mostrano le curve di rilascio ionico relative ai coating di composizione selezionata, suddivisi in base al tipo di matrice.

La Figura 43 si riferisce al test di rilascio dei campioni di cotone rivestiti con il coating composto da nanoclusters di argento e matrice di silice: in questo grafico è stata riportata anche la curva relativa al campione "old_300nm" così che possa essere confrontato con le curve di SiO₂_Ag3 e SiO₂_Ag5, ai fini del trasferimento tecnologico.

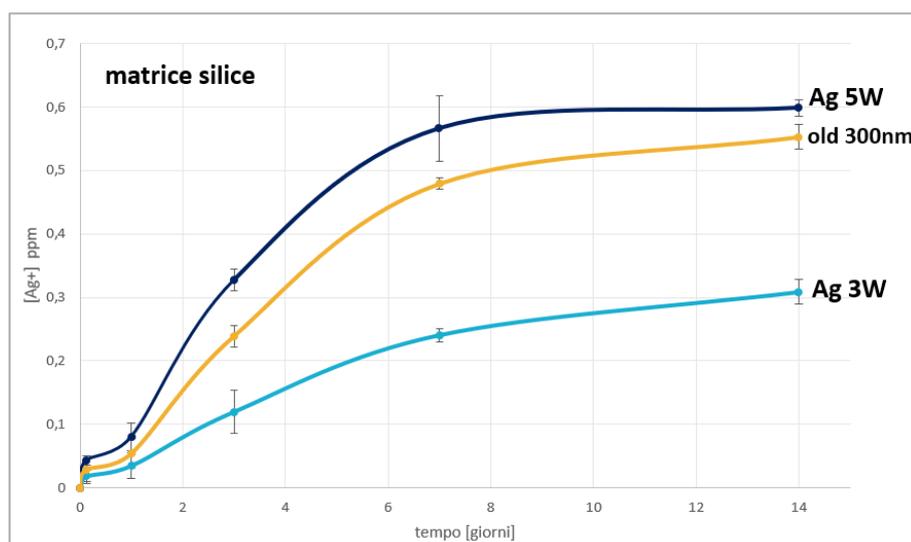


Figura 43 curve di rilascio di ioni argento in acqua dei coating a base silice

Come mostrato in Figura 43, gli andamenti delle due curve di rilascio ionico dei due coatings a matrice silice (SiO₂_Ag3 e SiO₂_Ag5) sono differenti per diversi aspetti. Per prima cosa, il maggior contenuto di argento nel coating SiO₂_Ag5 fa sì che, per tutti i tempi di analisi, il rilascio di ioni sia superiore rispetto al campione SiO₂_Ag3, fino al raggiungimento del massimo a 14 giorni, in cui il primo ha un rilascio di 0,6 ed il secondo di 0,3.

Inoltre, SiO₂_Ag3 mostra un rilascio graduale, cioè non si osservano particolari incrementi della velocità di rilascio in nessuno degli intervalli che intercorrono da una rilevazione a quella successiva, mentre il campione SiO₂_Ag5 mostra una velocità di rilascio maggiore fino a 3 giorni di immersione, dopodichè Tra i 3 e i 7 giorni si osserva un decremento di velocità, seguito dal raggiungimento di un plateau ad un valore della concentrazione di ioni in soluzione di circa 0,6 ppm che viene mantenuta fino ai 14 giorni di immersione.

Il fatto che solo il campione SiO₂_Ag5 raggiunga un plateau tra i 7 e i 14 gg indica che probabilmente l'attività di rilascio ionico si è esaurita a differenza, del campione SiO₂_Ag3, dove il rilascio sembra proseguire oltre i 14 giorni.

A determinare la quantità di ioni argento rilasciati in soluzione ci sono due fattori: Il rilascio ionico avviene perché i nanoclusters dispersi nella matrice entrano in contatto con la soluzione, quindi il primo fattore ad influenzare il rilascio è il contenuto di argento nel coating, infatti si osserva che al coating con maggior contenuto di argento è anche associata una maggior concentrazione di ioni argento in soluzione. Il secondo fattore dipende invece dal deterioramento della matrice, che è legato alla sua solubilità. La matrice a contatto con soluzioni acquose viene solvatata e quindi passa in soluzione, di conseguenza il suo effetto ritentivo dei nanoclusters viene meno, così vengono esposti al contatto con il liquido anche i clusters più interni, che in questo modo contribuiscono all'attività di rilascio intensificandola. Confrontando, infine, i due rivestimenti ottenuti con lo sputtering attualmente in uso rispetto al campione "Old_300nm" si osserva che l'andamento di quest'ultimo è molto simile a quello del coating SiO₂_Ag5 con valori di concentrazione ionica in soluzione leggermente inferiori (0,55 vs 0,6 ppm).

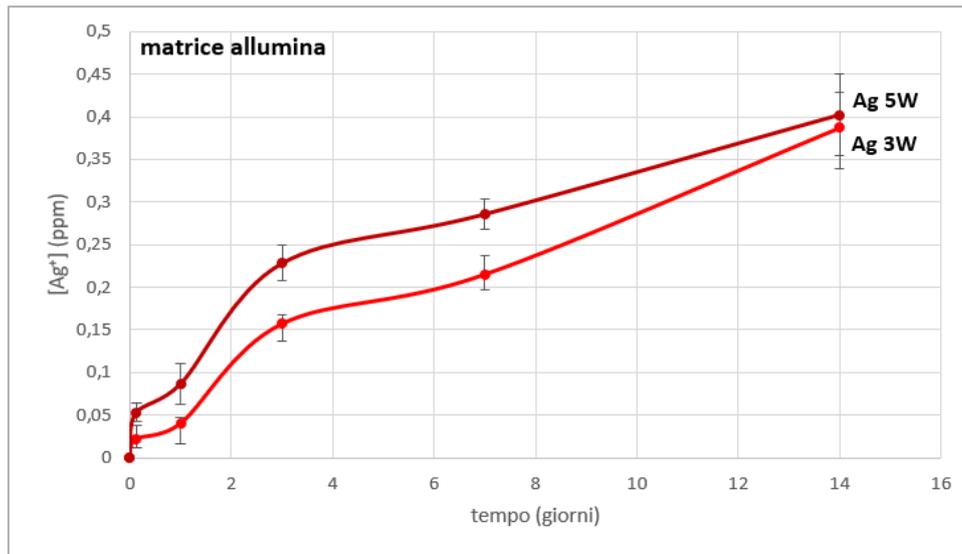


Figura 44 curve di rilascio di ioni argento in acqua dei coating a matrice allumina

Dalla Figura 44, in cui sono mostrate le curve di rilascio relative ai coating con la matrice di allumina, si osserva che $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}_3$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}_5$ hanno andamenti molto simili: mostrano un'attività di rilascio continua, seppur con alcune fluttuazioni della velocità, senza raggiungimenti di plateau, per cui l'attività di rilascio non è ancora terminata ma potrà proseguire per tempi di immersione maggiori.

Il coating $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}_5$ ha un rilascio maggiore rispetto al campione $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}_3$ fino a 7 giorni, dovuto al maggior contenuto di argento nella sua composizione. Tuttavia, nell'ultimo tratto della curva da 7 a 14 giorni di immersione, si nota un aumento della velocità di rilascio che porta il campione $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}_3$ a raggiungere la quantità degli ioni rilasciati dal campione $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}_5$. L'andamento di quest'ultimo tratto potrebbe essere dovuto ad un maggior deterioramento della matrice che determina il passaggio in soluzione dei nanoclusters.

Gli andamenti delle curve di rilascio ionico dei coating a matrice zirconia sono mostrati in Figura 45

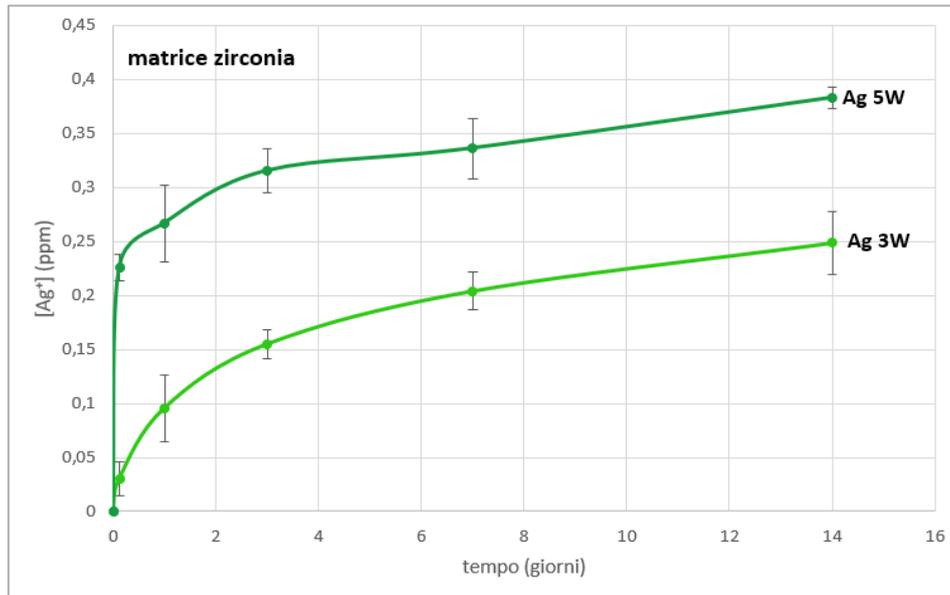


Figura 45 curve di rilascio di ioni argento in acqua dei coating a matrice zirconia

Le due curve hanno andamenti paralleli e simili come nel caso precedente dei campioni con rivestimento a matrice di allumina e anche in questo caso, come nei precedenti, il coating con maggior contenuto di argento ha un rilascio ionico maggiore.

Il campione $ZrO_2_Ag_5$ mostra un rilascio elevatissimo (0,23 ppm) già dopo 3 ore di immersione, poi procede ad una velocità pressochè costante per tutto il tempo di controllo. Anche $ZrO_2_Ag_3$ ha una velocità di rilascio elevata nei primi periodi e poi diminuisce. Non si osserva mai il raggiungimento di un plateau, sinonimo del fatto che l'attività di rilascio non si è esaurita al quattordicesimo giorno di immersione, ma potrebbe continuare oltre.

Infine, in Figura 46 vengono riportate le curve di tutti i coating in modo da poter confrontare il rilascio di ioni argento in soluzione acquosa dei diversi rivestimenti.

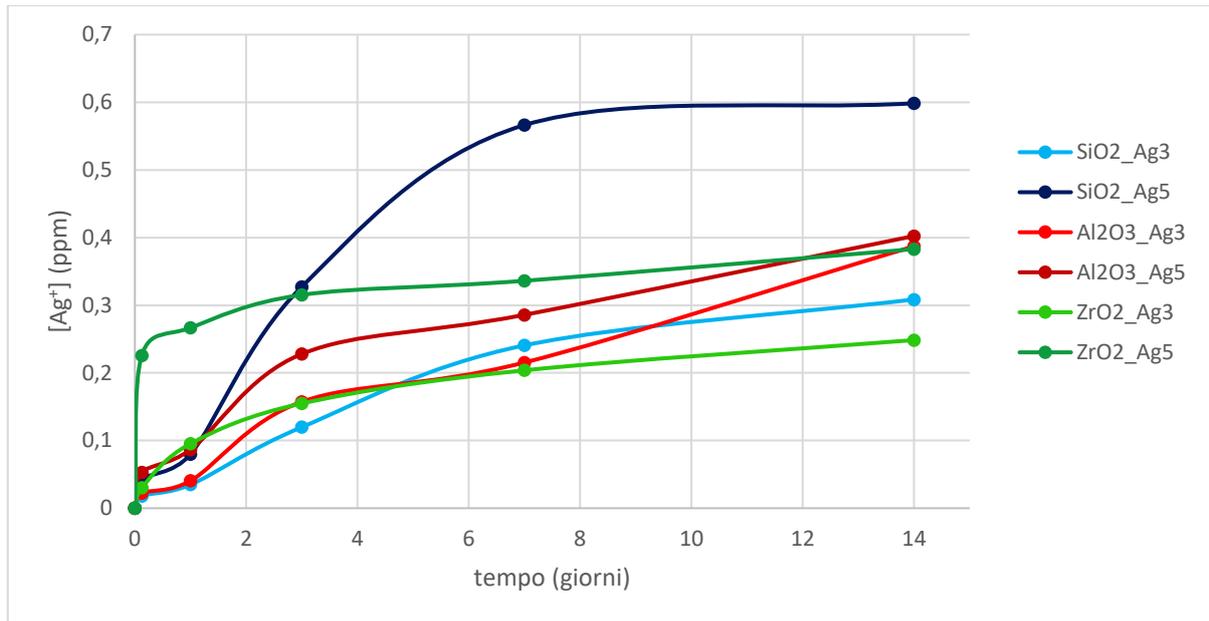


Figura 46 curve di rilascio ionico in soluzione relative a tutti i coating di composizione selezionata, indicati in legenda.

Si osserva che il campione $\text{SiO}_2\text{-Ag5}$ è il campione caratterizzato dal maggior incremento di velocità di rilascio nei primi 7 giorni, a seguito dei quali raggiunge un plateau in corrispondenza della concentrazione ionica più alta tra i vari campioni (0,6 ppm). Il campione $\text{ZrO}_2\text{-Ag5W}$ è invece caratterizzato da un rilascio di ioni Ag molto elevato nelle prime 3 ore di analisi (0,23 ppm), è infatti quello con la maggior velocità di rilascio nel primo intervallo; il suo andamento però tende a stabilizzarsi con un rilascio molto lento e graduale fino a raggiungere 0,38 ppm dopo 14 gg di immersione.

$\text{SiO}_2\text{-Ag3}$ e $\text{ZrO}_2\text{-Ag3}$ sono i coating che complessivamente rilasciano meno ioni in soluzione, rispettivamente 0,31 ppm e 0,25 ppm ed hanno andamenti simili, ad eccezione del fatto che, tra i due, fino a 3 giorni $\text{ZrO}_2\text{-Ag3}$ è quello che rilascia di più, mentre ai 7 e 14 è $\text{SiO}_2\text{-Ag3}$ ad avere un maggior rilascio.

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag3}$ ha un andamento simile a questi ultimi due, ma solo fino a 7 giorni; in seguito la velocità di rilascio cresce bruscamente facendo sì che la concentrazione di ioni rilasciati in soluzioni diventi pari a 0,39 ppm, simile alla quantità rilasciata dai campioni $\text{ZrO}_2\text{-Ag5}$ (0,38 ppm) e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag5}$ (0,40 ppm). Entrambi i coating di allumina mostrano un rilascio che cresce costantemente nel tempo, il che fa supporre che la loro attività antibatterica, legata al rilascio ionico, possa essere costante nel tempo.

I campioni $\text{ZrO}_2\text{-Ag3}$ e $\text{SiO}_2\text{-Ag3}$ sono quelli che mostrano un rilascio più costante nell'intervallo di tempo considerato, il che fa presupporre che possano garantire un'attività antibatterica costante e più prolungata nel tempo rispetto agli altri coating.

8.6. Prove di resistenza al lavaggio

In questo paragrafo si mostrano i risultati in seguito ai trattamenti di lavaggio dei campioni $\text{SiO}_2\text{-Ag}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-Ag}_3$. Nelle tabelle e negli istogrammi che seguono vengono indicate e rappresentate graficamente le percentuali atomiche, determinate attraverso EDS, di argento e di Si, Al, Zr presenti rispettivamente sulla superficie dei campioni $\text{SiO}_2\text{-Ag}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-Ag}_3$ a seguito di un diverso numero di lavaggi. Il valore 0 si riferisce al valore di partenza del campione prima del primo lavaggio. Sono anche riportate le fotografie dei campioni a seguito dei vari lavaggi per mostrare la variazione cromatica che subisce il campione stesso durante i cicli di lavaggio.

La Figura 47 mostra che all'aumentare del numero di lavaggi a cui viene sottoposto il tessuto con il coating $\text{SiO}_2\text{-Ag}_3$, il colore diventa mano a mano più chiaro. Siccome la colorazione è dovuta alla presenza del coating sulla sua superficie, si deduce che lavaggio dopo lavaggio il coating tende ad abbandonare il substrato.

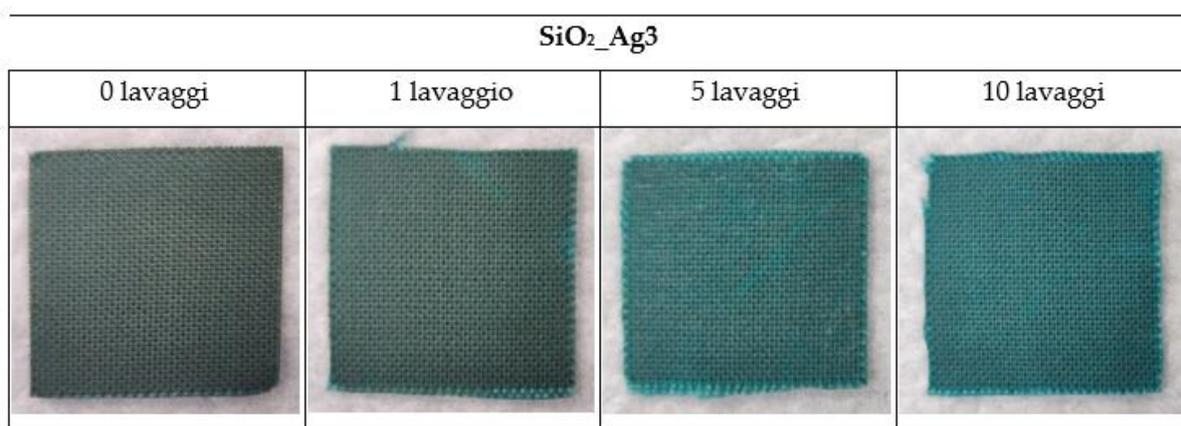


Figura 47 superficie dei campioni con coating $\text{SiO}_2\text{-Ag}_3$ di cotone ricoperti con il coating nanostrutturato e sottoposti a 0 (a) 1 (b) 5 (c) 10 (d) cicli di lavaggio

Tabella 22 percentuali atomiche (%at) di Ag e Si, residui sulla superficie del campione $\text{SiO}_2\text{-Ag}_3$ a seguito di un diverso numero di lavaggi

| N° lavaggi | $\text{SiO}_2\text{-Ag}_3$ | | Ag / (Si + Ag) |
|------------|----------------------------|-----------------|----------------|
| | % at Si | % at Ag | |
| 0 | $1,91 \pm 0,07$ | $0,97 \pm 0,04$ | 0,34 |
| 1 | $0,78 \pm 0,06$ | $0,66 \pm 0,03$ | 0,46 |
| 5 | $0,54 \pm 0,08$ | $0,27 \pm 0,02$ | 0,34 |
| 10 | $0,07 \pm 0,01$ | $0,25 \pm 0,01$ | 0,78 |

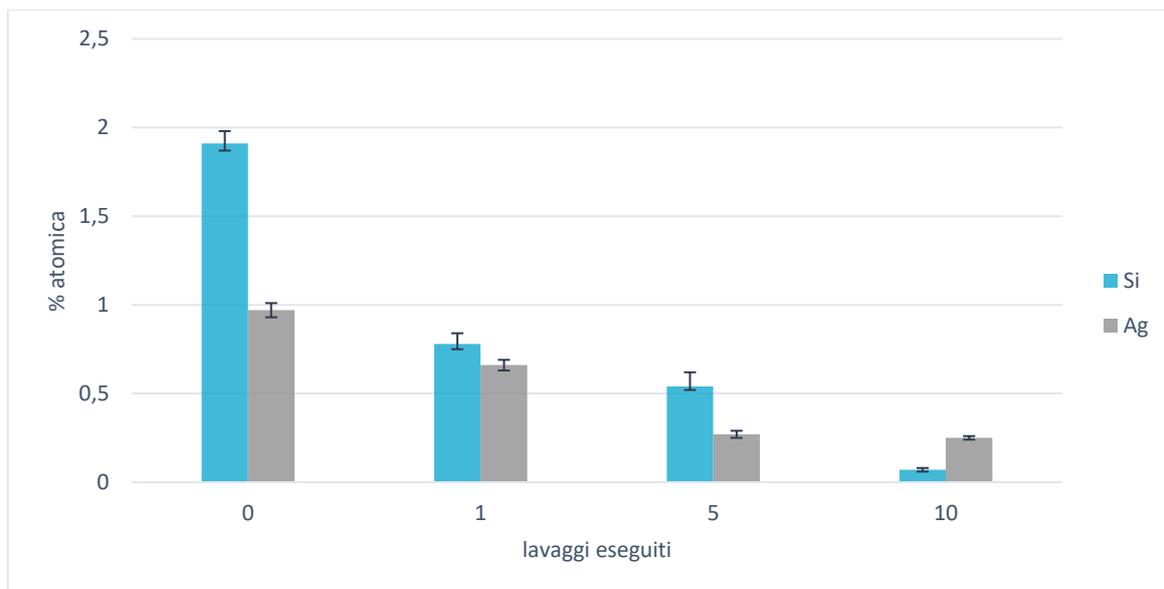


Figura 48 rappresentazione grafica della variazione del contenuto di silicio e argento sulla superficie dei campioni con coating $\text{SiO}_2\text{-Ag}_3$ sottoposti a 0, 1, 5, 10 cicli di lavaggio

L'analisi sul contenuto di argento e silicio sulla superficie dei campioni (Tabella 22, Figura 48) e conferma questa tesi. Nell'istogramma in Figura 48 si osserva una netta diminuzione di entrambi gli elementi all'aumentare del numero di lavaggi.

Si osserva che il rapporto $\text{Ag}/(\text{Si}+\text{Ag})$ sulla superficie dei campioni aumenta lavaggio dopo lavaggio, questo significa che i due elementi che formano il coating non diminuiscono in maniera proporzionale tra loro, ma la matrice si dissolve più velocemente di quanto faccia l'argento. Infatti, il contenuto di silicio si riduce di circa la metà già a seguito del primo lavaggio, a significare che gran parte della matrice è stata dissolta, poi la diminuzione continua, ed in seguito a 10 cicli di lavaggio, il contenuto di silicio diventa prossimo allo zero. Anche il contenuto di argento diminuisce al procedere dei lavaggi, ma in maniera più graduale: rimane costante tra 5 e 10 lavaggi e, in seguito al decimo ciclo di lavaggio, risulta essere superiore a quello della matrice.

La Figura 49 mostra le fotografie dei campioni $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}_3$ a seguito dei vari cicli di lavaggio. Anche in questo caso, si riscontra la perdita del colore da parte del campione, al succedersi dei lavaggi ed in modo particolare già a seguito del primo.

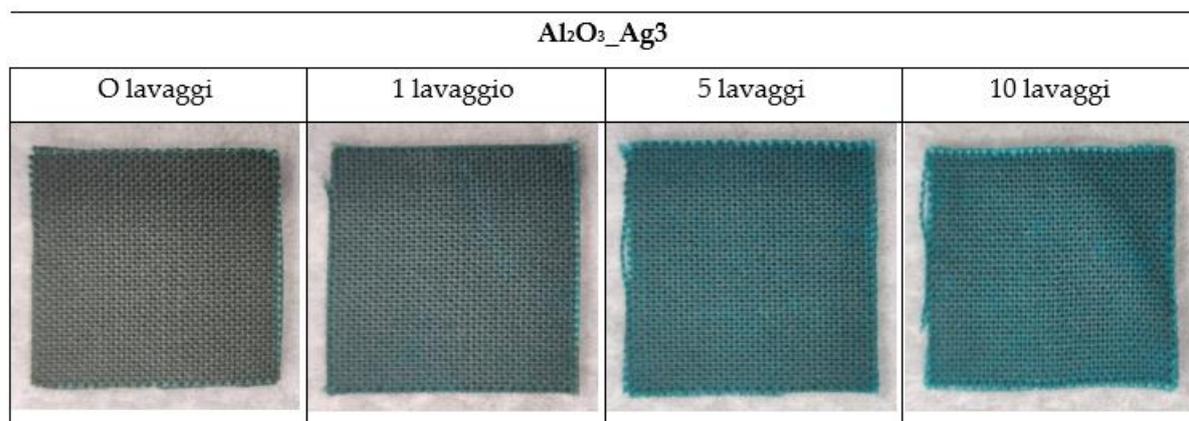


Figura 49 superficie dei campioni con coating $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}_3$ di cotone ricoperti con il coating nanostrutturato e sottoposti a 0 (a) 1 (b) 5 (c) 10 (d) cicli di lavaggio

Tabella 23 percentuali atomiche (%at) di Ag e Al, residui sulla superficie del campione $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}_3$ a seguito di un diverso numero di lavaggi.

| N° lavaggi | $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}_3$ | | Ag / (Al + Ag) |
|------------|-------------------------------------|-------------|----------------|
| | % at Al | % at Ag | |
| 0 | 1,1 ± 0,05 | 0,98 ± 0,02 | 0,47 |
| 1 | 0,2 ± 0,01 | 0,78 ± 0,07 | 0,80 |
| 5 | 0,22 ± 0,02 | 0,55 ± 0,05 | 0,71 |
| 10 | 0,19 ± 0,01 | 0,47 ± 0,01 | 0,71 |

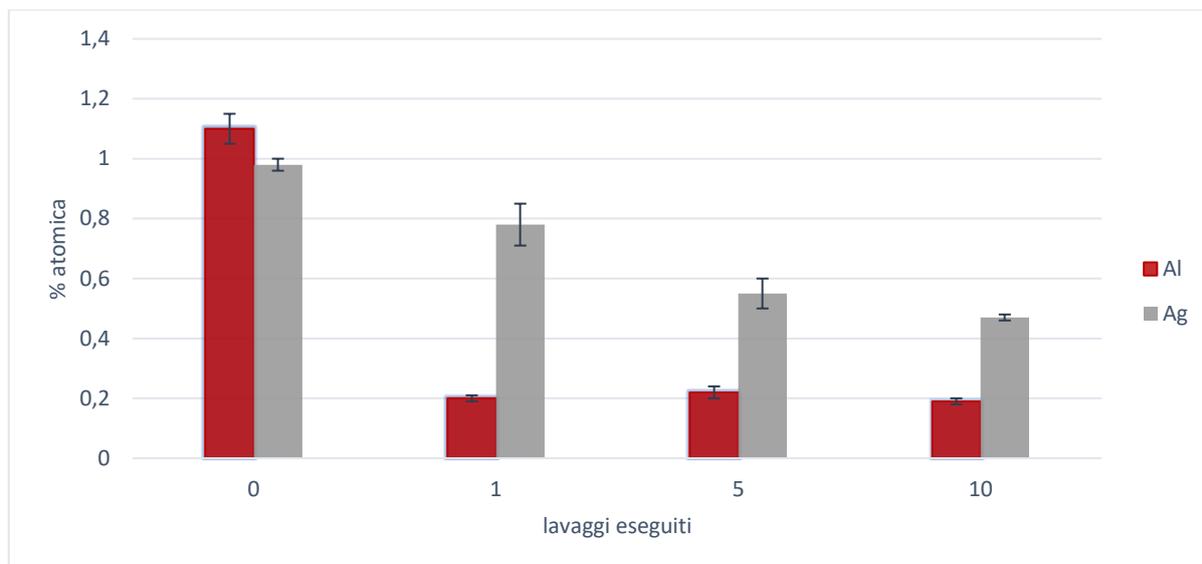


Figura 50 rappresentazione grafica della variazione del contenuto di alluminio e argento sulla superficie dei campioni con coating $Al_2O_3_Ag_3$ sottoposti a 0, 1, 5, 10 cicli di lavaggio

Dai dati in Tabella 23 e dalla loro rappresentazione grafica in Figura 50 si osserva una forte diminuzione del contenuto di alluminio a seguito del primo lavaggio, dopo il quale rimane costante. Questo significa che gran parte della matrice viene dissolta subito nella soluzione di acqua e sapone. Il fatto che il contenuto di alluminio rimanga poi costante potrebbe essere dovuto alla presenza dell'elemento all'interno del detergente che potrebbe non aver abbandonato la superficie a seguito del risciacquo. Anche la quantità di argento diminuisce con l'aumentare del numero di cicli di lavaggio, ma in proporzione minore a quanto avviene per l'alluminio, infatti il rapporto $Ag/(Ag+Al)$ non rimane costante.

Il fatto che la matrice si dissolva così velocemente, già dopo il primo lavaggio, significa che è molto solubile a causa probabilmente della struttura amorfa confermata dall'analisi a raggi X.

La Figura 51 mostra come le superfici dei campioni ricoperti con il coating $ZrO_2_Ag_3$ a seguito dei cicli di lavaggio.

Anche in questo caso, come nei precedenti, si osserva una variazione cromatica, indice di una diminuzione e un distacco del coating dalle fibre del cotone. La variazione cromatica però, sembra essere minore rispetto agli altri coatings.

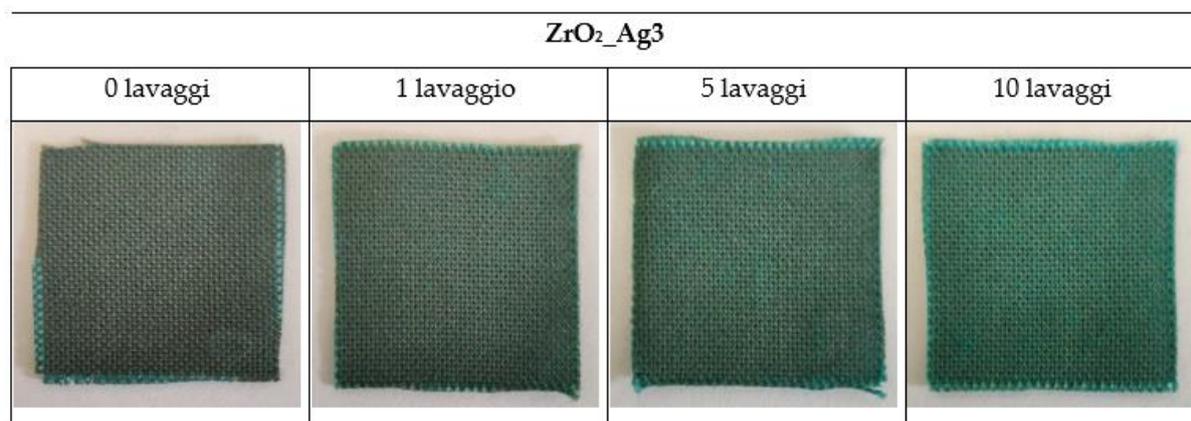


Figura 51 superficie dei campioni con coating $ZrO_2_Ag_3$ di cotone ricoperti con il coating nanostrutturato e sottoposti a 0 (a) 1 (b) 5(c) 10(d) cicli di lavaggio

Tabella 24 percentuali atomiche (%at) di Ag e Zr, residui sulla superficie del campione $ZrO_2_Ag_3$ a seguito di un diverso numero di lavaggi.

| N° lavaggi | $ZrO_2_Ag_3$ | | Ag / (Zr + Ag) |
|------------|-----------------|-----------------|----------------|
| | % at Zr | % at Zr | |
| 0 | $1,17 \pm 0,03$ | $1,17 \pm 0,03$ | 0,37 |
| 1 | $0,72 \pm 0,02$ | $0,72 \pm 0,02$ | 0,34 |
| 5 | $0,49 \pm 0,03$ | $0,49 \pm 0,03$ | 0,34 |
| 10 | $0,37 \pm 0,05$ | $0,37 \pm 0,05$ | 0,34 |

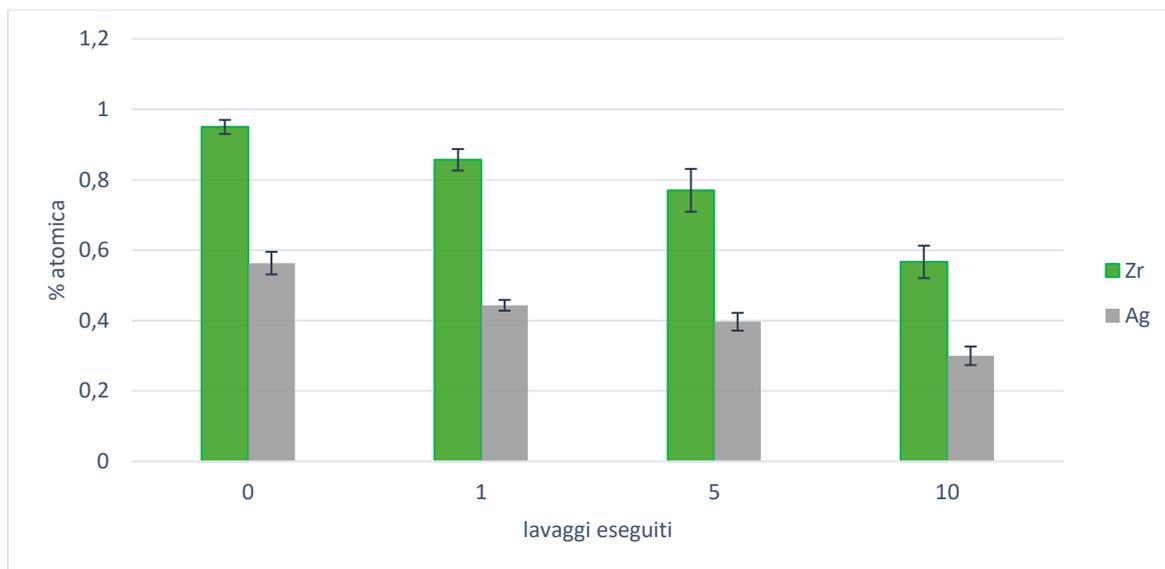


Figura 52 rappresentazione grafica della variazione del contenuto di silicio e argento sulla superficie dei campioni con coating $ZrO_2_Ag_3$ sottoposti a 0, 1, 5, 10 cicli di lavaggio

I dati riportati in Tabella 24 e la Figura 52 confermano infatti che sia lo zirconio che l'argento presenti sulla superficie del materiale diminuiscono all'aumentare del numero di lavaggi a cui viene sottoposto il campione. Inoltre, si osserva che la diminuzione della quantità di zirconio e argento presenti sulla superficie è molto meno marcata di quanto avviene negli altri casi. Si riscontra infatti che se nei primi due casi si ha un calo di Al e Si di circa il 50% già dopo il primo lavaggio, in questo caso una tale diminuzione non si osserva nemmeno dopo 10 lavaggi. Dopo 10 lavaggi si osserva infatti una riduzione del contenuto di zirconio di circa il 30%. Si può quindi affermare che tra i coatings considerati questo è quindi quello che mostra una dissoluzione più controllata.

Inoltre, il rapporto $Ag/(Zr+Ag)$ rimane costante intorno allo 0,35 a seguito di ogni ciclo di lavaggio, questo significa che la dissoluzione dei due elementi che formano la matrice avviene alla stessa velocità, diversamente da quanto avviene negli altri casi in cui la dissoluzione di uno dei due elementi avviene molto più velocemente dell'altro.

9. Conclusioni

In questo lavoro di tesi, sono stati sviluppati rivestimenti nanostrutturati composti costituiti da nanoclusters di argento immersi in una matrice di silice o allumina o zirconia, depositati via co-sputtering su un substrato di cotone. Dopo una serie di deposizioni e con analisi preliminari di composizione (EDS), sono stati ottimizzati i parametri di processo (soprattutto le potenze applicate ai target) per ottenere dei rivestimenti con una quantità di argento e silice o allumina o zirconia bilanciata e idonea. La potenza applicata alla silice è stata fissata a 200W, quella a allumina e zirconia a 290 W e si sono studiati due rivestimenti per tipo di matrice applicando potenze al target di argento pari a 3 e 5 W, con il risultato di avere una quantità minore o maggiore di argento.

Lo sviluppo del rivestimento con la matrice di silice ha permesso di effettuare un confronto con il rivestimento corrispondente ampiamente studiato dal gruppo di ricerca della Prof.ssa Ferraris ma depositato tramite l'utilizzo di uno strumento diverso da quello utilizzato in questo lavoro di tesi. Per quanto riguarda gli altri due rivestimenti, lo scopo principale è stato quello di valutare nuove matrici in grado di formare un rivestimento con uguali proprietà di quello a base silice ma con una maggiore resistenza a un prolungato contatto con soluzioni acquose.

In generale, per ogni rivestimento studiato, la caratterizzazione morfologica, l'analisi profilometrica, l'analisi di assorbimento UV-Visibile, XRD e XPS hanno confermato, la presenza, sul substrato di cotone, di un coating con spessore inferiore ai 100 nm, costituito da una matrice globulare in cui sono dispersi in modo omogeneo i nanoclusters metallici di argento di forma sferica e di dimensioni tra 50 a 150 nm.

Per quanto riguarda i rivestimenti con matrice di silice, ai fini del trasferimento tecnologico tra uno strumento e l'altro, è stato dimostrato che entrambi i rivestimenti sviluppati in questo lavoro hanno una morfologia con una matrice di silice globulare in cui sono inglobati i nanoclusters di argento, corrispondente a quella del coating di riferimento. Per quanto riguarda la composizione, le quantità di Si e Ag presenti nel precedente rivestimento risultano essere intermedie rispetto ai due coatings con matrice silice. Il coating con più argento ha un comportamento analogo al rivestimento precedentemente studiato in termini di quantità di rilascio di argento ionico in acqua. Dal punto di vista dei lavaggi è stata confermata la bassa resistenza ai cicli di lavaggio dei rivestimenti con la matrice di silice: dopo il primo ciclo di lavaggio il contenuto di matrice risulta dimezzato.

L'analisi XRD ha inoltre evidenziato che le matrici di silice e di allumina sono amorfe, mentre la matrice di zirconia è cristallina. La struttura amorfa o cristallina ha influenza sulla solubilità della matrice e quindi sulla resistenza dei coatings in ambienti acquosi o per applicazioni a contatto con soluzioni acquose per lungo tempo. Infatti, nei test di rilascio ionico in acqua, i rivestimenti con matrice di allumina e silice hanno mostrato un rilascio di

ioni argento maggiore rispetto ai rivestimenti con matrice di zirconia a 14gg, dovuto al fatto che le matrici sono soggette a degradazione e ciò fa sì che vengano esposti al contatto con la soluzione anche i nanoclusters più interni, che quindi contribuiscono all'attività di rilascio intensificandola. Al contrario, i coatings con matrice di zirconia sono in grado di assicurare un rilascio più graduale e quindi, presumibilmente, più prolungato nel tempo.

Inoltre, durante i cicli di lavaggio, le condizioni del test sono più severe per via dell'applicazione di agitazione e di temperatura e dalla presenza del detergente. Questo risulta in una degradazione più veloce delle matrici silice e allumina, con conseguente perdita della maggior parte del coating già a seguito del primo lavaggio. Anche in questo caso i coatings a matrice zirconia mostrano un comportamento migliore, e si osserva una progressiva dissoluzione del coating dal substrato, con presenza del rivestimento anche a seguito di 10 cicli di lavaggio.

Si può concludere quindi che la presenza di una matrice cristallina di zirconia conferisce una risorsa maggiore in termini di resistenza all'acqua e rende i corrispondenti rivestimenti potenzialmente più adatti ad applicazioni con contatto a lungo termine con i fluidi o le soluzioni acquose.

Sono inoltre in corso i test di antibattericità sui coating di composizione selezionata, in modo da confermarne l'effettiva efficacia nella riduzione della contaminazione batterica dei materiali tessili.

Indice delle figure

| | |
|--|----|
| Figura 1 mappa che illustra la presenza di ceppi batterici resistenti nel mondo, secondo una scala cromatica in cui a tonalità più scure corrisponde un maggior numero di superbugs riscontrati [9]. | 9 |
| Figura 2 grafico a torta che mostra i settori in cui vengono impiegate le nanoparticelle come antibatterico [8]. | 11 |
| Figura 3 riduzione dell'impatto ambientale di tessuti antibatterici (sinistra) rispetto a quelli non funzionalizzati (destra) [13]. | 13 |
| Figura 4 schematizzazione dell'attività di rilascio controllato tipico dei "leaching antimicrobials" (a) e dell'effetto barriera dei "bound antimicrobials" [20]. | 14 |
| Figura 5 rappresentazione schematica dell'apparato e del processo di sputtering [45]. | 22 |
| Figura 6 meccanismo di estrazione atomica dal materiale target [46] | 23 |
| Figura 7 rappresentazione schematica dei magneti al disotto del target e del plasma che si origina [47]. | 24 |
| Figura 8 immagine reale del plasma toroidale che si origina all'interno del magnetron sputtering [48]. | 24 |
| Figura 9 rappresentazione grafica del coating nanocomposito [72]. | 26 |
| Figura 10 schematizzazione dello sputtering usato per la deposizione del coating nanocluster di argento/matrice silice [72]. | 27 |
| Figura 11 caratteristiche del coating nanocomposito formato da nanoclusters di argento in matrice di silice. | 28 |
| Figura 12 struttura schematica della fibra di cotone [86] | 32 |
| Figura 13 esempio di misura profilometrica in cui viene evidenziata la selezione delle due porzioni di superficie dalla differenza tra le quali si ottiene lo spessore del rivestimento | 37 |
| Figura 14 spettro EDS di cotone TQ | 42 |
| Figura 15 spettri EDS dei coating $\text{SiO}_2\text{-Ag3}$ (a) e $\text{SiO}_2\text{-Ag5}$ (b) depositati su cotone | 42 |
| Figura 16 spettri EDS dei coating $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag3}$ (a) e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag5}$ (b) depositati su cotone | 42 |
| Figura 17 spettri EDS dei coating $\text{ZrO}_2\text{-Ag3}$ (a) e $\text{ZrO}_2\text{-Ag5}$ (b) depositati su cotone | 43 |
| Figura 18 spettro EDS dell'acciaio usato come substrato (acciaio TQ) | 44 |
| Figura 19 spettri EDS dei coating $\text{SiO}_2\text{-Ag3}$ (a) e $\text{SiO}_2\text{-Ag5}$ (b), depositati su acciaio | 44 |
| Figura 20 spettri EDS dei coating $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag3}$ (a) e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag5}$ (b), depositati su acciaio | 45 |
| Figura 21 spettri EDS dei coating $\text{ZrO}_2\text{-Ag3}$ (a) e $\text{ZrO}_2\text{-Ag5}$ (b), depositati su acciaio | 45 |
| Figura 22 micrografie SEM del cotone TQ a diversi ingrandimenti: (a)10'000X (b) 50'000X (c) 100'00X | 46 |
| Figura 23 micrografie SEM del coating $\text{SiO}_2\text{-Ag3}$ depositato su cotone, a diversi ingrandimenti: (a)10'000X (b) 50'000X (c) 100'00X | 46 |
| Figura 24 micrografie SEM del coating $\text{SiO}_2\text{-Ag5}$ depositato su cotone, a diversi ingrandimenti: (a)10'000X (b) 50'000X (c) 100'00X | 46 |
| Figura 25 micrografia SEM del coating old_300nm | 47 |
| Figura 26 micrografie SEM del coating $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag3}$ depositato su cotone, a diversi ingrandimenti: (a)10'000X (b) 50'000X (c) 100'00X | 47 |
| Figura 27 micrografie SEM del coating $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag5}$ depositato su cotone, a diversi ingrandimenti: (a)10'000X (b) 50'000X (c) 100'00X | 47 |

| | |
|---|----|
| Figura 28 coating di composizione $Al_2O_3_Ag5$ depositato su acciaio | 48 |
| Figura 29 micrografie SEM del coating ZrO_2_Ag3 depositato su cotone, a diversi ingrandimenti: (a)10'000X (b) 50'000X (c) 100'00X | 48 |
| Figura 30 micrografie SEM del coating ZrO_2_Ag5 depositato su cotone, a diversi ingrandimenti: (a)10'000X (b) 50'000X (c) 100'00X | 49 |
| Figura 31 spettri survey del substrato non ricoperto (cotone tq) del substrato ricoperto con coating di sola matrice (SiO_2) e con coating nanocomposito (SiO_2_Ag3) | 50 |
| Figura 32 substrato non ricoperto (cotone tq) del substrato ricoperto con coating di sola matrice (Al_2O_3) e con coating nanocomposito ($Al_2O_3_Ag3$) | 51 |
| Figura 33 spettri survey del substrato non ricoperto (cotone tq) del substrato ricoperto con coating di sola matrice (ZrO_2) e con coating nanocomposito (ZrO_2_Ag3) | 52 |
| Figura 34 spettri XPS HR degli elementi principali presenti sulla superficie del substrato non ricoperto (cotone tq), ricoperto da coating di sola matrice (SiO_2) e coating nanocomposito (SiO_2_Ag3): Carbonio (a) ossigeno (b) silicio (c) argento (d). | 53 |
| Figura 35 spettri XPS HR degli elementi principali presenti sulla superficie del substrato non ricoperto (cotone tq), ricoperto da coating di sola matrice (Al_2O_3) e coating nanocomposito ($Al_2O_3_Ag3$): Carbonio (a) ossigeno (b) alluminio (c) argento (d). | 54 |
| Figura 36 spettri XPS HR degli elementi principali presenti sulla superficie del substrato non ricoperto (cotone tq), ricoperto da coating di sola matrice (ZrO_2) e coating nanocomposito (ZrO_2_Ag3): Carbonio (a) ossigeno (b) zirconio (c) argento (d). | 55 |
| Figura 37 spettri di assorbimento UV-VIS dei coating di sola matrice SiO_2 (Ag 0W) e dei coating compositi SiO_2_Ag3 (Ag 3W) e SiO_2_Ag5 (Ag 5W). | 59 |
| Figura 38 spettri di assorbimento UV-VIS dei coating di sola matrice Al_2O_3 (Ag 0W) e dei coating compositi $Al_2O_3_Ag3$ (Ag 3W) e $Al_2O_3_Ag5$ (Ag 5W). | 60 |
| Figura 39 spettri di assorbimento UV-VIS dei coating di sola matrice ZrO_2 (Ag 0W) e dei coating compositi ZrO_2_Ag3 (Ag 3W) e ZrO_2_Ag5 (Ag 5W). | 61 |
| Figura 40 spettri di diffrazione a raggi x dei campioni di coating nanostrutturato con matrice silice: SiO_2_Ag3 (Ag 3W) SiO_2_Ag5 (Ag 5W) e con coating di sola silice (Ag 0W) | 62 |
| Figura 41 spettri di diffrazione a raggi x dei campioni con coating nanostrutturato con matrice allumina: $Al_2O_3_Ag3$ (Ag 3W) e $Al_2O_3_Ag5$ (Ag 5W) e con coating di sola allumina (Ag 0W) | 63 |
| Figura 42 spettri di diffrazione a raggi x dei campioni con coating nanostrutturato con matrice zirconia: ZrO_2_Ag3 (Ag 3W) e ZrO_2_Ag5 (Ag 5W) e con coating di sola zirconia (Ag 0W) | 64 |
| Figura 43 curve di rilascio di ioni argento in acqua dei coating a base silice | 65 |
| Figura 44 curve di rilascio di ioni argento in acqua dei coating a matrice allumina | 67 |
| Figura 45 curve di rilascio di ioni argento in acqua dei coating a matrice zirconia | 68 |
| Figura 46 curve di rilascio ionico in soluzione relative a tutti i coating di composizione selezionata, indicati in legenda. | 69 |

| | |
|---|----|
| <i>Figura 47 superficie dei campioni con coating SiO₂_Ag₃ di cotone ricoperti con il coating nanostrutturato e sottoposti a 0 (a) 1 (b) 5(c) 10(d) cicli di lavaggio</i> | 70 |
| <i>Figura 48 rappresentazione grafica della variazione del contenuto di silicio e argento sulla superficie dei campioni con coating SiO₂_Ag₃ sottoposti a 0, 1, 5, 10 cicli di lavaggio</i> | 71 |
| <i>Figura 49 superficie dei campioni con coating Al₂O₃_Ag₃ di cotone ricoperti con il coating nanostrutturato e sottoposti a 0 (a) 1 (b) 5(c) 10(d) cicli di lavaggio</i> | 72 |
| <i>Figura 50 rappresentazione grafica della variazione del contenuto di alluminio e argento sulla superficie dei campioni con coating Al₂O₃_Ag₃ sottoposti a 0, 1, 5, 10 cicli di lavaggio</i> | 73 |
| <i>Figura 51 superficie dei campioni con coating ZrO₂_Ag₃ di cotone ricoperti con il coating nanostrutturato e sottoposti a 0 (a) 1 (b) 5(c) 10(d) cicli di lavaggio</i> | 74 |
| <i>Figura 52 rappresentazione grafica della variazione del contenuto di silicio e argento sulla superficie dei campioni con coating ZrO₂_Ag₃ sottoposti a 0, 1, 5, 10 cicli di lavaggio</i> | 75 |

Indice delle tabelle

| | |
|--|----|
| <i>Tabella 1 proprietà chimiche e fisiche dell'argento</i> | 10 |
| <i>Tabella 2 principali agenti antibatterici in uso, tipi di fibre a cui possono essere applicati e relativo metodo di incorporazione (TS = trattamento superficiale; I = incluso).</i> | 16 |
| <i>Tabella 3 alcuni esempi di coating su materiali tessili ottenuti attraverso la tecnica di sputtering.</i> | 25 |
| <i>Tabella 4 composizione media della fibra di cotone [2]</i> | 32 |
| <i>Tabella 5 caratteristiche chimico-fisiche del cotone [3]</i> | 33 |
| <i>Tabella 6 combinazioni delle potenze di deposizione utilizzate per la deposizione dei coating compositi</i> | 34 |
| <i>Tabella 7 riassunto delle tecniche di analisi svolte e dei substrati su cui sono stati depositati i coating al fine di sottoposto alla misura in questione</i> | 38 |
| <i>Tabella 8 caratteristiche dei due modelli di sputtering oggetto del trasferimento tecnologico. A sinistra il vecchio modello e a destra quello attualmente in uso</i> | 39 |
| <i>Tabella 9 acronimi dei coating risultati idonei, a seguito dell'analisi EDS E relative potenze di deposizione applicate ai target di matrice e argento.</i> | 40 |
| <i>Tabella 10 contenuto di argento, di metallo il cui ossido forma la matrice (M) e rapporto Ag/(Ag+M), rilevati attraverso EDS sui campioni ottenuti depositando i coating di composizione selezionata su cotone e su argento.</i> | 41 |
| <i>Tabella 11 composizione elementare determinata attraverso XPS di substrato non ricoperto (cotone tq) del substrato ricoperto con coating di sola matrice (SiO₂) e con coating nanocomposito (SiO₂_Ag₃)</i> | 50 |
| <i>Tabella 12 composizione elementare determinata attraverso XPS di substrato non ricoperto (cotone tq) del substrato ricoperto con coating di sola matrice (Al₂O₃) e con coating nanocomposito (Al₂O₃_Ag₃)</i> | 51 |
| <i>Tabella 13 composizione elementare determinata attraverso XPS di substrato non ricoperto (cotone tq) del substrato ricoperto con coating di sola matrice (ZrO₂) e con coating nanocomposito (ZrO₂_Ag₃)</i> | 52 |

| | |
|---|----|
| Tabella 14 assegnazione dei legami a ciascuno dei picchi determinati attraverso analisi XPS HR. _____ | 54 |
| Tabella 15 assegnazione dei legami a ciascuno dei picchi determinati attraverso analisi XPS HR. _____ | 55 |
| Tabella 16 assegnazione dei legami a ciascuno dei picchi determinati attraverso analisi XPS HR _____ | 56 |
| Tabella 17 risultati delle misure di profilometria eseguite su un coating per tipologia di matrice _____ | 58 |
| Tabella 18 lunghezze d'onda dei picchi di assorbimento UV-VIS dei coating di sola matrice SiO ₂ (Ag 0W) e dei coating compositi SiO ₂ _Ag3 (Ag 3W) e SiO ₂ _Ag5 (Ag 5W). _____ | 59 |
| Tabella 19 lunghezze d'onda dei picchi di assorbimento UV-VIS dei coating di sola matrice Al ₂ O ₃ (Ag 0W) e dei coating compositi Al ₂ O ₃ _Ag3 (Ag 3W) e Al ₂ O ₃ _Ag5 (Ag 5W). _____ | 60 |
| Tabella 20 lunghezze d'onda dei picchi di assorbimento UV-VIS dei coating di sola matrice (Ag0) e dei coating compositi (Ag3) e (Ag5). _____ | 61 |
| Tabella 21 concentrazioni di ioni argento in soluzione, dovute al rilascio ionico dei coating durante immersione in acqua della durata di 3 ore, 1 giorno 7 giorni e 14 giorni _____ | 65 |
| Tabella 22 percentuali atomiche (%at) di Ag e Si, residui sulla superficie del campione SiO ₂ _Ag3 a seguito di un diverso numero di lavaggi _____ | 70 |
| Tabella 23 percentuali atomiche (%at) di Ag e Al, residui sulla superficie del campione Al ₂ O ₃ _Ag3 a seguito di un diverso numero di lavaggi. _____ | 72 |
| Tabella 24 percentuali atomiche (%at) di Ag e Zr, residui sulla superficie del campione ZrO ₂ _Ag3 a seguito di un diverso numero di lavaggi. _____ | 74 |

BIBLIOGRAFIA

1. Dahlbo, H., et al., *Increasing textile circulation—Consequences and requirements*. Sustainable Production and Consumption, 2017. **9**: p. 44-57.
2. Monica, P., et al., *Cap. 2. Novel antimicrobial agents and processes for textile applications*, R.N. Kumavath, Editor. 2017, INTECH.
3. Shahidi, S. and j. Wiener, *Antibacterial Agents in Textile Industry*. 2012.
4. Yuan, G. and R. Cranston, *Recent Advances in Antimicrobial Treatments of Textiles*. Textile Research Journal, 2008. **78**(1): p. 60-72.
5. De Amicis, B., et al. *SOSTANZE CHIMICHE –AMBIENTE E SALUTE Il REACH e altre normative in materia di prodotti chimici*. 2017 [cited 2019 11/10]; Available from: https://www.minambiente.it/sites/default/files/archivio/allegati/reach/reach_bollettino_numero3_ottobre2017_nanomateriali.pdf.
6. Rai, M., et al., *Broadening the spectrum of small-molecule antibacterials by metallic nanoparticles to overcome microbial resistance*. International Journal of Pharmaceutics, 2017. **532**(1): p. 139-148.
7. Hartemann, P., et al., *Nanosilver: Safety, health and environmental effects and role in antimicrobial resistance*. Materials Today, 2015. **18**(3): p. 122-123.
8. Deshmukh, S.P., et al., *Silver nanoparticles as an effective disinfectant: A review*. Materials Science & Engineering C, 2019. **97**: p. 954-965.

9. Scienze, L. *Una mappa globale delle resistenze batteriche*. 2019 [cited 2019 11/10]; Available from: http://www.lescienze.it/news/2019/03/11/news/resistenza_batterica_diffusione_global_e_sanita_reflue-4328794/.
10. Bhatt, D., et al. *Nanotechnology solutions to combat superbugs*. 2013 [cited 2019; Available from: <https://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=32188.php>.
11. Rai, M., A. Yadav, and A. Gade, *Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials*. *Biotechnology Advances*, 2009. **27**(1): p. 76-83.
12. Ferraris, M., et al., *Chemical, mechanical and antibacterial properties of silver nanocluster - silica composite coatings obtained by sputtering*. 2010.
13. Schneider, G., *Antimicrobial silver nanoparticles – regulatory situation in the European Union*. *Materials Today: Proceedings*, 2017. **4**: p. S200-S207.
14. Sondi, I. and B. Salopek-Sondi, *Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria*. *Journal of Colloid And Interface Science*, 2004. **275**(1): p. 177-182.
15. Li, W.-R., et al., *Antibacterial effect of silver nanoparticles on Staphylococcus aureus*. *An International Journal on the Role of Metal Ions in Biology, Biochemistry and Medicine*, 2011. **24**(1): p. 135-141.
16. Gianluigi, F., et al., *Silver Nanoparticles as Potential Antibacterial Agents*. *Molecules*, 2015. **20**(5): p. 8856-8874.
17. Ovington, L.G., *The truth about silver*. *Ostomy/wound management*, 2004. **50**(9A Suppl): p. 1S-10S.
18. Pal, S., Y.K. Tak, and J.M. Song, *Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the Gram-negative bacterium Escherichia coli*. *Applied and environmental microbiology*, 2007. **73**(6): p. 1712.
19. Simonic, B. and B. Tomsic, *Structures of Novel Antimicrobial Agents for Textiles - A Review*. *Textile Research Journal*, 2010. **80**(16): p. 1721-1737.
20. Simonic, B. and B. Tomsic, *Recent Concepts of Antimicrobial Textile Finishes: Recent Developments and Future Trends*. 2017. p. 1-68.
21. Tan, L.-Y., et al., *A review of antimicrobial fabric containing nanostructures metal-based compound*. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2019. **25**(S1): p. E3-E27.
22. Seino, S., et al., *Radiochemical synthesis of silver nanoparticles onto textile fabrics and their antibacterial activity*. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2016. **53**(7): p. 1021-1027.
23. Wagener, S., et al., *Textile Functionalization and Its Effects on the Release of Silver Nanoparticles into Artificial Sweat*. *Environmental science & technology*, 2016. **50**(11): p. 5927.
24. Teli, M.D. and B.N. Annaldewar, *Superhydrophobic and ultraviolet protective nylon fabrics by modified nano silica coating*. *The Journal of The Textile Institute*, 2017. **108**(3): p. 460-466.
25. Sakil, M., et al., *Surface Functionalization of "Rajshahi Silk" Using Green Silver Nanoparticles*. *Fibers*, 2017. **5**(3): p. 35.
26. Attia, N.F., et al., *Synthesis of effective multifunctional textile based on silica nanoparticles*. *Progress in Organic Coatings*, 2017. **106**: p. 41-49.

27. Raza, Z., et al., *Chitosan Mediated Formation and Impregnation of Silver Nanoparticles on Viscose Fabric in Single Bath for Antibacterial Performance*. *Fibers and Polymers*, 2019. **20**(7): p. 1360-1367.
28. Attia, N.F., et al., *Effect of different nanoparticles based coating on the performance of textile properties*. *Progress in Organic Coatings*, 2017. **104**: p. 72-80.
29. Ibrahim, N., et al., *Green surface modification and nano-multifunctionalization of denim fabric*. *Cellulose*, 2018. **25**(10): p. 6207-6220.
30. Nadiger, V.G. and S.R. Shukla, *Antibacterial properties of silk fabric treated with silver nanoparticles*. *The Journal of The Textile Institute*, 2016. **107**(12): p. 1543-1553.
31. Timoshina, Y., et al., *Modification of Textile Materials with Nanoparticles Using Low-Pressure High-Frequency Plasma*. *Nanotechnologies in Russia*, 2018. **13**(11): p. 561-564.
32. Pulit-Prociak, J., et al., *Functionalization of textiles with silver and zinc oxide nanoparticles*. *Applied Surface Science*, 2016. **385**: p. 543-553.
33. Emilia, V., et al., *Technologies for the functionalization of textile mats with nanoparticles*. *Textile & Leather Review*, 2019. **2**(2): p. 79-89.
34. Meng, J., S. Lin, and X. Xiong, *Preparation of breathable and superhydrophobic coating film via spray coating in combination with vapor-induced phase separation*. *Progress in Organic Coatings*, 2017. **107**: p. 29-36.
35. Kowalczyk, D., S. Brzeziński, and I. Kamińska, *Multifunctional bioactive and improving the performance durability nanocoatings for finishing PET/CO woven fabrics by the sol-gel method*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015. **649**: p. 387-393.
36. Mohamed, S., A. Semsem, and K. Ahmed Abdel, *Characterization and photocatalytic properties of cotton fibers modified with ZnO nanoparticles using sol-gel spin coating technique*. *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*, 2016. **5**(3): p. 277-283.
37. Raza, Z.A., et al., *Development of antibacterial cellulosic fabric via clean impregnation of silver nanoparticles*. *Journal of Cleaner Production*, 2015. **101**: p. 377-386.
38. Velmurugan, P., et al., *Gold nanoparticles mediated coloring of fabrics and leather for antibacterial activity*. *Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology*, 2016. **160**: p. 102-109.
39. Shahidi, S., et al., *In-situ synthesis of CuO nanoparticles on cotton fabrics using spark discharge method to fabricate antibacterial textile*. *Journal of Natural Fibers*, 2018. **15**(6): p. 870-881.
40. Soliwoda, K., et al., *Electrospray deposition of gold nanoparticles from aqueous colloids on solid substrates*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015. **486**: p. 211-217.
41. Shahzad, N., F. Chen, and M. Khan, *Photovoltaic characteristics of titania photoanodes modified with silver nanoparticles by pulsed laser deposition*. *Materials Letters*, 2016. **163**: p. 266-269.
42. Angelina, J.T.T., et al., *Pulsed laser deposition of silver nanoparticles on prosthetic heart valve material to prevent bacterial infection*. *Materials Technology*, 2017. **32**(3): p. 148-155.
43. Park, S.-H., et al., *Direct incorporation of silver nanoparticles onto thin-film composite membranes via arc plasma deposition for enhanced antibacterial and permeation performance*. *Journal of Membrane Science*, 2016. **513**: p. 226-235.
44. Samuel, E., et al., *Supersonic cold spraying of titania nanoparticles on reduced graphene oxide for lithium ion battery anodes*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017. **715**: p. 161-169.

45. Hugens, M. *What is sputtering? Magnetron sputtering* 2014 [cited 2019 16/10]; Available from: <http://www.semicore.com/what-is-sputtering>.
46. **Ltd, O.V.S.** *High vacuum science and technology*. [cited 2019 10/11]; Available from: http://www.oxford-vacuum.com/background/thin_film/sputtering.htm.
47. *Sputtering System – AJA ATC Orion 8*. [cited 2019 10/11]; Available from: <http://www.polifab.polimi.it/equipments/orion-8/>.
48. Haohai Metal Materials Co., L. *Comparison between Evaporation and Sputtering*. 2018 [cited 2019 10/11]; Available from: <http://www.pvdtarget.com/info/evaporation-and-sputtering-27840039.html>.
49. Zhu, H., et al., *Graphene quantum dots directly generated from graphite via magnetron sputtering and the application in thin-film transistors*. *Carbon*, 2015. **88**: p. 225-232.
50. Zhao, Q., et al., *Sputtering of Graphite by Hydrogen Isotopes in the Fusion Environment: A Molecular Dynamics Simulation Study*. *Journal of Nuclear Engineering and Radiation Science*, 2018. **4**(4): p. 041022.
51. Bachurin, V., et al., *Sputtering of Silicon and Silicon Dioxide by Low-Energy Ions of Dense Nitrogen and Argon Plasma*. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2018. **82**(2): p. 127-130.
52. Liu, F., et al., *Electrical and optical properties of polymer-Au nanocomposite films synthesized by magnetron cosputtering*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012. **123**(5): p. 2800-2804.
53. Liu, C., et al., *Fabrication of highly electrically conductive Ti/Ag/Ti tri-layer and Ti–Ag alloy thin films on PET fabrics by multi-target magnetron sputtering*. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018. **29**(22): p. 19578-19587.
54. Zamani Meymian, M.R., R. Haji Abdolvahab, and A. Kosari Mehr, *Fractal characteristics of TiO₂-Ag nanocomposite films deposited by a grid-assisted co-sputtering method*. *Applied Surface Science*, 2019. **480**: p. 593-600.
55. Castro, C., et al., *Structure–reactivity relations for DC-magnetron sputtered Cu-layers during E. coli inactivation in the dark and under light*. *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, 2010. **216**(2-3): p. 295-302.
56. Shahidi, S., *Plasma sputtering as a novel method for improving fastness and antibacterial properties of dyed cotton fabrics*. *The Journal of The Textile Institute*, 2015. **106**(2): p. 162-172.
57. Nadtochenko, V.A., et al., *Dynamics of E. coli membrane cell peroxidation during TiO₂ photocatalysis studied by ATR-FTIR spectroscopy and AFM microscopy*. *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, 2005. **169**(2): p. 131-137.
58. Baghriche, O., et al., *Effect of the spectral properties of TiO₂, Cu, TiO₂/Cu sputtered films on the bacterial inactivation under low intensity actinic light*. *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, 2013. **251**: p. 50-56.
59. Miao, D., et al., *Fabrication of porous and amorphous TiO₂ thin films on flexible textile substrates*. *Ceramics International*, 2015. **41**(7): p. 9177-9182.
60. He, S., et al., *Flexible and highly conductive Ag/G-coated cotton fabric based on graphene dipping and silver magnetron sputtering*. *Cellulose*, 2018. **25**(6): p. 3691-3701.
61. Han, H.R., et al., *Heat Transfer Characteristics of Aluminum Sputtered Fabrics*. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 2018. **13**(3).
62. Miao, D., et al., *Fabrication of Ag and AZO/Ag/AZO ceramic films on cotton fabrics for solar control*. *Ceramics International*, 2015. **41**(5): p. 6312-6317.

63. Jiang, S., et al., *Preparation and characterization of shielding textiles to prevent infrared penetration with Ag thin films*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017. **28**(4): p. 3542-3547.
64. Frunza, L., et al., *Photocatalytic activity of wool fabrics deposited at low temperature with ZnO or TiO₂ nanoparticles: Methylene blue degradation as a test reaction*. Catalysis Today, 2018. **306**: p. 251-259.
65. Koc, U., et al., *RF sputtered electrochromic wool textile in different liquid media*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017. **28**(12): p. 8725-8732.
66. Jeon, J.W., et al., *Pyroprotein-based electronic textiles with high thermal durability*. Materials Today, 2018. **21**(9): p. 944-950.
67. Nguyen, T.-T.-N., et al., *Multifunctional Ti-O coatings on polyethylene terephthalate fabric produced by using roll-to-roll high power impulse magnetron sputtering system*. Surface & Coatings Technology, 2017. **324**: p. 249-256.
68. Xiaohong, Y., et al., *Structural Coloration of Polyester Fabrics Coated with Al/TiO₂ Composite Films and Their Anti-Ultraviolet Properties*. Materials, 2018. **11**(6): p. 1011.
69. Zhang, X., et al., *The stability study of copper sputtered polyester fabrics in synthetic perspiration*. Vacuum, 2019. **164**: p. 205-211.
70. Jiang, S., et al., *Fabrication and characterization of copper coated polyamide-6 fibers with magnetron sputtering technology*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017. **28**(24): p. 18936-18943.
71. Balagna, C., et al., *Characterization of antibacterial silver nanocluster/silica composite coating on high performance Kevlar[®] textile*. Surface & Coatings Technology, 2017. **321**: p. 438-447.
72. Irfan, M., et al., *Antimicrobial functionalization of cotton fabric with silver nanoclusters/silica composite coating via RF co-sputtering technique*. 2017.
73. Ferraris, M., et al., *Silver nanocluster–silica composite coatings with antibacterial properties*. Materials Chemistry and Physics, 2010. **120**(1): p. 123-126.
74. Ferraris, S., et al., *Surface functionalization of Ag-nanoclusters-silica composite films for biosensing*. 2011.
75. Ferraris, M., et al., *Effect of thermal treatments on sputtered silver nanocluster/ silica composite coatings on soda-lime glasses: ionic exchange and antibacterial activity*. In: JOURNAL OF NANOPARTICLE RESEARCH, 2012.
76. Ferraris, M., et al., *Antibacterial silver nanocluster/silica composite coatings on stainless steel*. Applied Surface Science, 2017. **396**: p. 1546-1555.
77. Balagna, C., et al., *Antibacterial coating on polymer for space application*. Materials Chemistry and Physics, 2012. **135**(2-3): p. 714-722.
78. Muzio, G., et al., *Polypropylene prostheses coated with silver nanoclusters/silica coating obtained by sputtering: Biocompatibility and antibacterial properties*. 2017.
79. Balagna, C., et al., *Antibacterial nanostructured composite coating on high performance Vectran[™] fabric for aerospace structures*. Surface & Coatings Technology, 2019. **373**: p. 47-55.
80. Koev, K., et al., *Application of Silver Antibacterial and Antifungal Nanolayers for Ocular Prostheses Coating*. physica status solidi (a), 2019. **216**(11): p. n/a-n/a.
81. Huang, H.-L., et al., *Anti-bacterial performance of Zirconia coatings on Titanium implants*. Thin Solid Films, 2013. **528**(C): p. 151-156.

82. Huang, H.-L., et al., *Cytocompatibility and antibacterial properties of zirconia coatings with different silver contents on titanium*. *Thin Solid Films*, 2013. **549**: p. 108-116.
83. Wei, Q., et al., *Evaluation of the interfacial bonding between fibrous substrate and sputter coated copper*. *Surface & Coatings Technology*, 2008. **202**(19): p. 4673-4680.
84. Wu, Y., et al., *Surface functionalization of nanostructured LaB₆-coated Poly Trilobal fabric by magnetron sputtering*. *Applied Surface Science*, 2016. **384**: p. 413-418.
85. Treccani, e. [cited 2019 17/11]; Available from: <http://www.treccani.it/enciclopedia/cotone/>.
86. Vančo, M., J. Krmela, and F. Pešlová, *The Use of PVD Coating on Natural Textile Fibers*. *Procedia Engineering*, 2016. **136**(C): p. 341-345.
87. Mihailović, D., et al., *Functionalization of cotton fabrics with coronal/air RF plasma and colloidal TiO₂ nanoparticles*. *Cellulose*, 2011. **18**(3): p. 811-825.
88. Rahal, R., et al., *Photocatalytic efficiency and self-cleaning properties under visible light of cotton fabrics coated with sensitized TiO₂*. *Applied Catalysis B, Environmental*, 2011. **104**(3): p. 361-372.
89. Hebalkar, N.Y., S. Acharya, and T.N. Rao, *Preparation of bi-functional silica particles for antibacterial and self cleaning surfaces*. *Journal of Colloid And Interface Science*, 2011. **364**(1): p. 24-30.
90. Lu, Y.W., et al., *Formation and luminescent properties of face-centered-cubic Si nanocrystals in silica matrix by magnetron sputtering with substrate bias*. *Applied Physics Letters*, 2007. **90**(24).
91. Reddy, N., et al., *XPS study of sputtered alumina thin films*. *Ceramics International*, 2014. **40**(7): p. 11099-11107.
92. Stefanov, P., et al., *XPS and SEM characterization of zirconia thin films prepared by electrochemical deposition*. *Surface and Interface Analysis*, 2000. **30**(1): p. 628-631.
93. Gottardi, G., et al., *Effects of oxygen concentration in the Ar/O₂ plasma on the bulk structure and surface properties of RF reactively sputtered zirconia thin films*. *Surface & Coatings Technology*, 2008. **202**(11): p. 2332-2337.
94. Li, Y.S., P.C. Wong, and K.A.R. Mitchell, *XPS investigations of the interactions of hydrogen with thin films of zirconium oxide II. Effects of heating a 26 Å thick film after treatment with a hydrogen plasma*. *Applied Surface Science*, 1995. **89**(3): p. 263-269.
95. Muneshwar, T. and K. Cadien, *Comparing XPS on bare and capped ZrN films grown by plasma enhanced ALD: Effect of ambient oxidation*. *Applied Surface Science*, 2018. **435**: p. 367-376.
96. Lung, C.Y.K., et al., *Surface modification of silica-coated zirconia by chemical treatments*. *Applied Surface Science*, 2010. **257**(4): p. 1228-1235.
97. Boulos, L., et al., *Wetting analysis and surface characterization of flax fibers modified with zirconia by sol-gel method*. *Surface & Coatings Technology*, 2017. **313**(C): p. 407-416.
98. Espitia-Cabrera, I., et al., *Nanostructure characterization in single and multi layer yttria stabilized zirconia films using XPS, SEM, EDS and AFM*. *Surface & Coatings Technology*, 2008. **203**(3): p. 211-216.
99. Volkov, I.L., et al., *DNA with Ionic, Atomic, and Clustered Silver: An XPS Study*. *The journal of physical chemistry. B*, 2017. **121**(11): p. 2400.
100. Rehan, M., et al., *Multi-functional textile design using in-situ Ag NPs incorporation into natural fabric matrix*. *Dyes and Pigments*, 2015. **118**: p. 9-17.

101. Krylova, G., et al., *Ag nanoparticles deposited onto silica, titania, and zirconia mesoporous films synthesized by sol-gel template method*. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2009. **50**(2): p. 216-228.
102. Ishikawa, Y. and H. Yao, *Surface magnetoplasmons in silver nanoparticles: Apparent magnetic-field enhancement manifested by simultaneous deconvolution of UV-vis absorption and MCD spectra*. *Chemical Physics Letters*, 2014. **609**: p. 93-97.
103. Kelly, K.L., et al., *The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003. **107**(3): p. 668-677.
104. Sutradhar, P., N. Debnath, and M. Saha, *Microwave-assisted rapid synthesis of alumina nanoparticles using tea, coffee and triphala extracts*. *Advances in Manufacturing*, 2013. **1**(4): p. 357-361.
105. Zeman, P., et al., *Thermally activated transformations in metastable alumina coatings prepared by magnetron sputtering*. *Surface & Coatings Technology*, 2014. **240**: p. 7-13.
106. Zuzjaková, Š., P. Zeman, and Š. Kos, *Non-isothermal kinetics of phase transformations in magnetron sputtered alumina films with metastable structure*. *Thermochimica Acta*, 2013. **572**: p. 85-93.