

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

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

Tesi di Laurea Magistrale

**Impiego di siliceni fotoreticolati per la rimozione di
idrocarburi dalle acque**



Relatore

Prof. Marco Sangermano

Candidato

Antonio Grieco

Ottobre 2022

Indice

INTRODUZIONE	1
1. IMPIEGO DI SILICONI NELLA RIMOZIONE DI IDROCARBURI DALLE ACQUE: STATO DELL'ARTE	3
Bibliografia.....	32
2. MATERIALI E METODI	34
2.1 MATERIALI	34
2.2 PREPARAZIONE DELLE FORMULAZIONI E FOTORETICOLAZIONE.....	35
2.2.1 PREPARAZIONE MEMBRANE DENSE	35
2.2.2 PREPARAZIONE CAMPIONI POROSI	35
2.3 ANALISI STRUMENTALI	36
2.3.1 SPETTROFOTOMETRO FTIR.....	36
2.3.2 CALORIMETRO A SCANSIONE DIFFERENZIALE CON LAMPADA UV (FOTO-DSC).....	37
2.3.3 MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE (SEM)	39
2.3.4 MISURATORE ANGOLO DI CONTATTO.....	42
2.3.5 TEST DI ADSORBIMENTO MEDIANTE ANALISI GRAVIMETRICHE	44
Bibliografia.....	45
3. DISCUSSIONE DEI RISULTATI.....	46
3.1 CARATTERIZZAZIONE PDMS E MISCELA CON FOTONIZIATORE.....	46
3.1.1 CARATTERIZZAZIONE MEDIANTE FTIR.....	46
3.1.2 CARATTERIZZAZIONE MEDIANTE FOTO-DSC.....	48
3.1.3 CARATTERIZZAZIONE MEDIANTE ANGOLO DI CONTATTO.....	49
3.2 ADSORBIMENTO IN DODECANO (PURO E IN MISCELA ACQUOSA 500 PPM) MEMBRANE DENSE	50
3.3 ADSORBIMENTO IN DODECANO E OLIO SILICONICO (PURO E IN MISCELA ACQUOSA 500 PPM) SPUGNE POROSE	53
3.4 ANALISI SEM CAMPIONI POROSI	56
3.5 PROVE DI SQUEEZING	59
3.6 CONFRONTO TRA MEMBRANE DENSE E CAMPIONI POROSI NELL' ADSORBIMENTO	61
CONCLUSIONI	64

Ringrazio il Prof. Sangermano per l'attenzione e il supporto durante tutto il percorso
di tesi

Ringrazio Camilla Noè per l'aiuto costante nell'attività di laboratorio

INTRODUZIONE

Negli ultimi anni si è sviluppata una crescente attenzione nei confronti dell'impatto che l'uomo ha sul pianeta e sullo spreco e l'inquinamento di risorse fondamentali come l'acqua; per questa ragione, un numero sempre crescente di ricercatori ha provato ad individuare una maniera semplice ed efficace per poter separare sostanze inquinanti come olii ed idrocarburi dall'acqua. Diversi materiali e compositi sono stati testati per questo fine, e la migliore unione di semplicità, economicità ed efficacia è stata data dai materiali siliconici. Tra questi, il PDMS rappresenta il materiale di maggior tendenza e utilizzo, in quanto possiede ottime proprietà di superficie, buone caratteristiche meccaniche, è facilmente lavorabile e compatibile con altri materiali per la formazione di compositi. Nel seguente lavoro, in primo luogo è stata eseguita una ricerca bibliografica per valutare lo stato dell'arte riguardo queste tematiche e successivamente sono stati descritti i materiali e i metodi utilizzati. In seguito, sono stati discussi i risultati ottenuti, a partire dai diversi metodi di caratterizzazione (FTIR, foto-DSC, angolo di contatto). Sono state sviluppate due tipologie di strutture con il PDMS fotoreticolato: una membrana densa molto sottile e un campione poroso con un'importante porosità interconnessa. Nel primo caso, sono stati ottenuti buoni risultati riguardo la capacità di adsorbimento assoluta e selettiva, ma l'impossibilità di riutilizzo del materiale mediante desorbimento per compressione (squeezing) e di implementazione ulteriore delle proprietà di adsorbimento sono stati grossi limiti; nel secondo caso, c'è stato un netto miglioramento nei confronti delle proprietà di adsorbimento assoluto e selettivo, e contemporaneamente è stato possibile eseguire diversi cicli di adsorbimento e desorbimento mediante squeezing grazie all'ottima resistenza a compressione della spugna, dovuta alla sua porosità interconnessa (che è stata valutata mediante analisi SEM).

1. IMPIEGO DI SILICONI NELLA RIMOZIONE DI IDROCARBURI DALLE ACQUE: STATO DELL'ARTE

Il gran numero di incidenti con riversamento nei mari di idrocarburi e sostanze organiche e la continua richiesta di acqua nelle applicazioni industriali vanno in controtendenza rispetto alla disponibilità sempre inferiore di acqua pulita. Di conseguenza, la possibilità di separare in maniera semplice e rapida una o più sostanze inquinanti all'interno di una miscela acquosa ha attirato l'attenzione di numerosi ricercatori in tutto il mondo, che, nell'affrontare questa grossa sfida, hanno dovuto trovare materiali economici e semplici da lavorare, con elevata area superficiale e possibilità di riutilizzo continuo. I siliconi, in particolare il polidimetilsilossano (PDMS), rispondono in maniera importante a queste richieste e danno la possibilità di testare numerose strutture porose ed eventualmente additivate (per formare compositi), nel tentativo di massimizzare la capacità di adsorbimento, le proprietà meccaniche e la possibilità di riutilizzo e riciclo; d'altra parte, la necessità di un approccio sempre più ecosostenibile e a basso impatto ambientale ha portato i ricercatori ad individuare processi di produzione semplici, rapidi e con reagenti poco o per nulla inquinanti.

Nel presente capitolo è stata svolta una ricerca bibliografica riguardo l'utilizzo del PDMS, in forma di spugna o composito, per la rimozione di inquinanti dalle acque.

Yu et al. [1] hanno prodotto una spugna in PDMS con porosità 3D interconnessa utilizzando acido citrico monoidrato (CAM) come agente templante ed etanolo come solvente. In Figura 1 è mostrato il procedimento per ottenere la struttura porosa: le particelle di CAM sono state direttamente miscelate con la soluzione di PDMS e, dopo agitazione per 5 minuti, il composto è stato trattato in forno per 2 ore a 80°C; successivamente, il campione è stato tagliato in cubi di dimensione 15 mm × 15 mm × 15 mm e immerso in etanolo per circa 6 ore per rimuovere completamente il CAM. Infine, i cubi sono stati asciugati in forno per 30 min a 80°C.

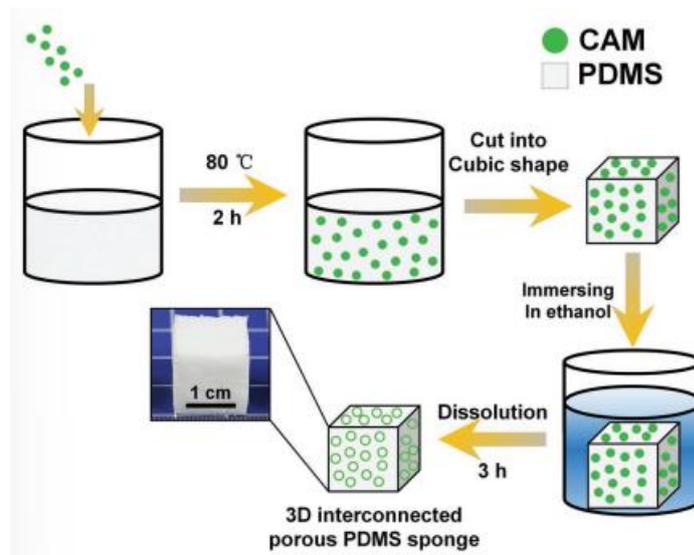


Figura 1: Illustrazione schematica della preparazione delle spugne con porosità 3D interconnessa [1]

In Figura 2 sono raffigurate due scansioni SEM del risultato finale (rapporto in peso 1:5), da cui si può notare in maniera chiara la presenza di una porosità interconnessa e una frazione di vuoto di circa 85%.

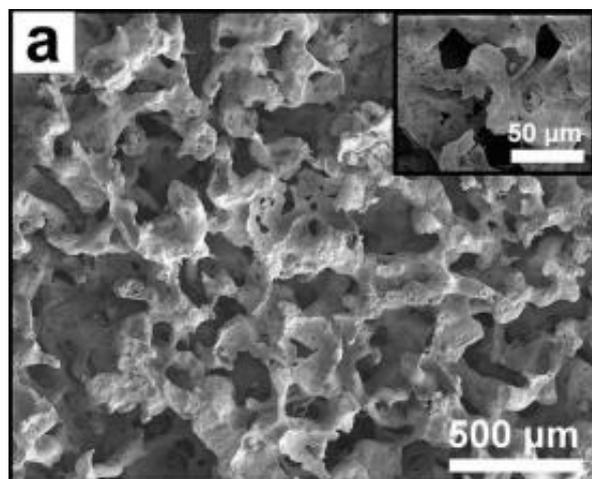


Figura 2: Immagine SEM della spugna porosa in PDMS (1:5) [1]

La scelta di utilizzare CAM come agente templante ed etanolo come solvente è legata alla necessità di avere in contemporanea un solvente che dissolva facilmente l'agente templante e facile accesso alla struttura in PDMS. Infatti, l'etanolo ha un angolo di contatto di $22.5^\circ \pm 2.2^\circ$ sul PDMS e di conseguenza lo bagna molto facilmente, mentre l'acqua (che teoricamente dissolve ancora meglio il CAM) ha un angolo di contatto di $137.5^\circ \pm 0.7^\circ$ sulla superficie di PDMS poroso, mostrando una

notevole difficoltà a bagnare il materiale e di conseguenza a solubilizzare in maniera efficiente l'agente templante.

Sono state fatte prove di immersione in solvente per valutare il tempo di solubilizzazione completa dell'agente templante per diversi rapporti in peso tra PDMS e CAM (1:1, 1:3, 1:5, 1:7); nel primo caso, sono necessari circa 1440 minuti per rimuovere totalmente il CAM dalla struttura, mentre nei casi successivi diminuisce rispettivamente a 720, 360 e 160 minuti. La diminuzione del tempo è legata al fatto che maggiore quantità di CAM all'interno del PDMS porta ad avere particelle maggiormente interconnesse tra di loro, portando quindi durante il processo di dissoluzione alla formazione di numerosi canali che permettono il passaggio di etanolo all'interno della struttura e ottenendo infine una spugna con porosità più ampie e area specifica maggiore.

Le prestazioni delle spugne nella separazione acqua/inquinante sono state valutate per diversi idrocarburi e olii con alta viscosità (Figura 3a), con capacità di adsorbimento tra il 700% e il 1499% (proporzionalmente alle densità degli inquinanti) nel primo caso e superiori al 300% nel secondo; inoltre, sono state ottenute efficienze di separazione oltre il 99.8%. Successivamente, sono state effettuate prove di riutilizzo utilizzando l'n-esano come inquinante (Figura 3b), e dopo 25 cicli di adsorbimento/desorbimento la capacità di adsorbimento è sempre rimasta in un range 737%-766% con efficienze di separazione oltre il 99.5%.

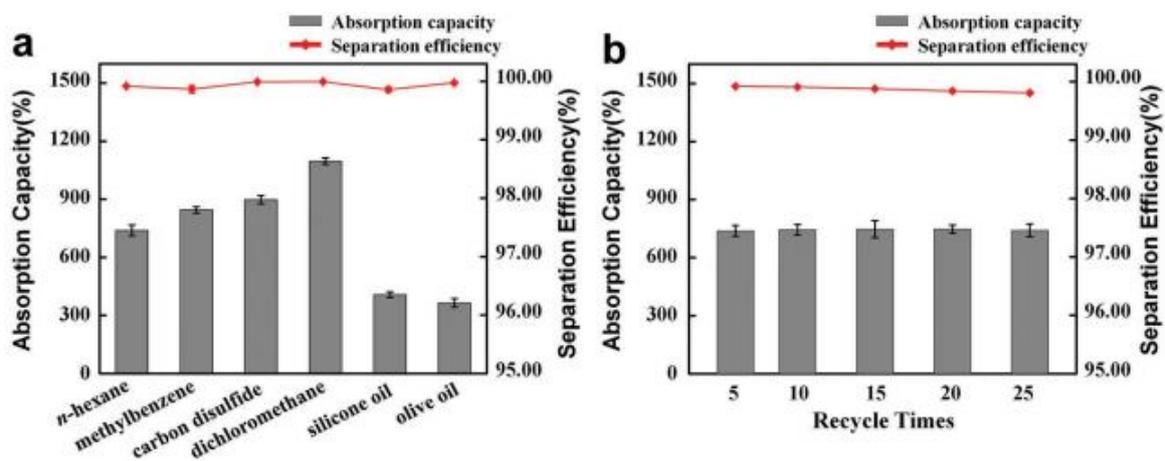


Figura 3: (a) Capacità di adsorbimento ed efficienza di separazione delle spugne in PDMS per vari solventi organici e olii (b) Variazione della capacità di adsorbimento ed efficienza di separazione delle spugne di PDMS per l'n-esano con 25 cicli [1]

Shin et al. [2] hanno proposto una spugna in PDMS con un design ispirato alle piante che crescono in regioni aride (con una larga cavità centrale), sfruttando la stampa 3D per depositare in maniera controllata l'agente templante (policaprolattone, PCL) sul quale è stato successivamente posto il silicone.

In Figura 4 è sintetizzato il processo di produzione delle spugne, dalla deposizione di PCL mediante stampa 3D sino alla dissoluzione dello stesso per ottenere una struttura con ampia area superficiale. In particolare, il PDMS è stato miscelato con un agente di cura termico (rapporto in peso 10:1), versato sulla struttura in PCL ottenuta precedentemente mediante stampa 3D e posto in una camera a vuoto per favorire l'infiltrazione mediante degasaggio; in seguito, è stato eseguito un trattamento termico in forno per 1 ora a 60°C e infine il cubo è stato inserito in soluzione di acetone al 99.8% in bagno ad ultrasuoni per rimuovere selettivamente l'agente templante.

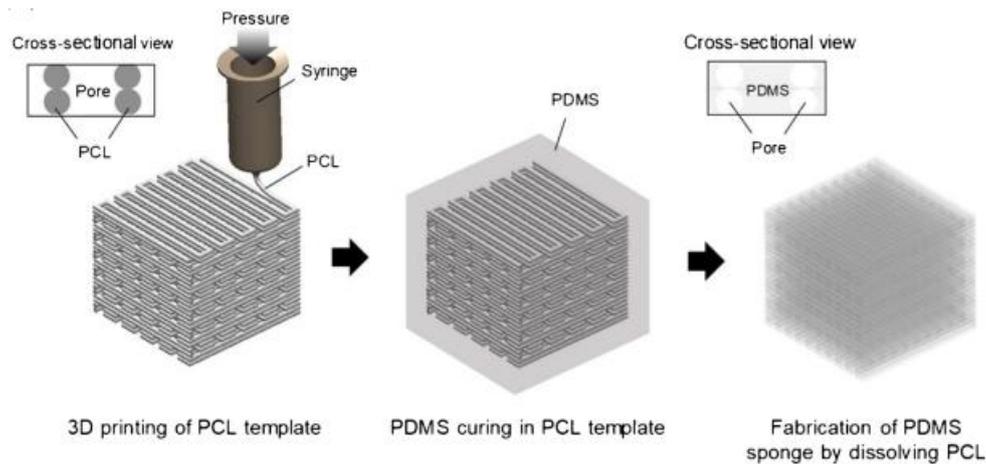


Figura 4: Procedura schematica per la produzione di spugne in PDMS [2]

In questo modo, è stata ottenuta una spugna di PDMS di dimensione $1 \times 1 \times 1$ cm. In Figura 5 viene mostrata la scansione FE-SEM della spugna, dalla quale è stato possibile valutare la dimensione media delle porosità.

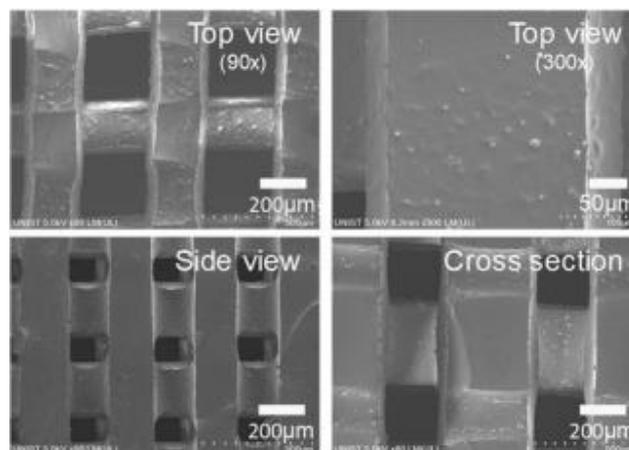


Figura 5: Immagine delle spugne in PDMS ottenuta mediante FE-SEM [2]

Mediante misurazioni di angolo di contatto è stata valutata l'idrofobicità e l'oleofilicità del materiale, con angoli superiori ai 100° e circa pari a 0° rispettivamente, permettendo quindi alle spugne di effettuare un adsorbimento selettivo di sostanze organiche in miscele acquose.

Sono stati eseguiti diversi test di assorbimento con vari oli e solventi organici per valutare la capacità di adsorbimento e di "immagazzinamento" all'interno della cavità centrale della spugna (Figura 6).

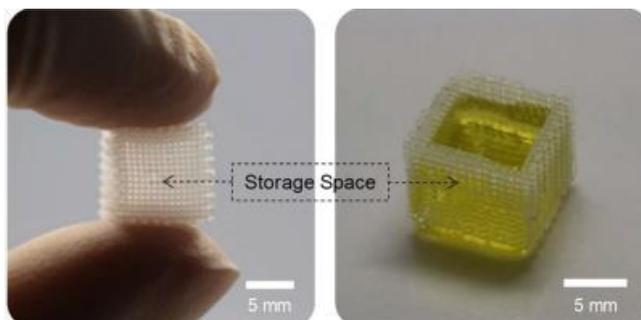


Figura 6: Fotografia della spugna in PDMS prima e dopo adsorbimento inquinante [2]

I test, inoltre, sono stati eseguiti per diverse strutture della spugna, ovvero variando sia la larghezza della linea in sede di stampa 3D di PCL, sia la dimensione dei pori (Figura 7).

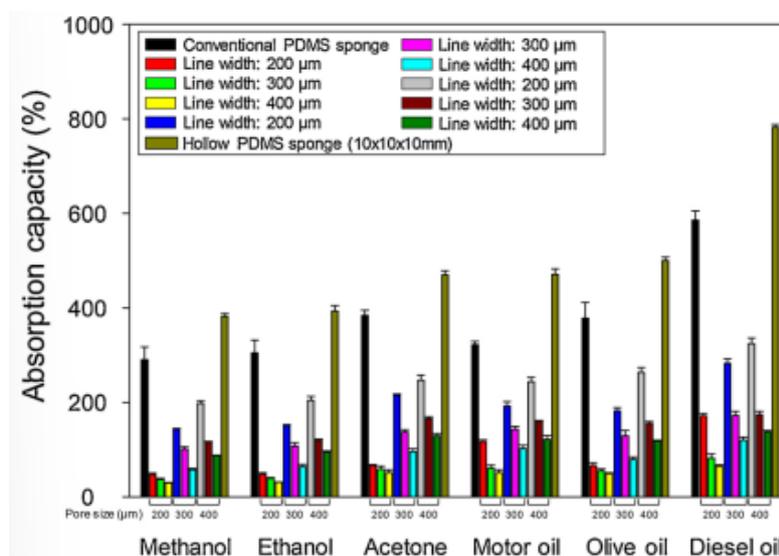


Figura 7: Capacità di adsorbimento delle spugne in PDMS con diversi solventi organici e olii, con variazione dei parametri geometrici [2]

Dalle misurazioni appare evidente come si abbia un adsorbimento maggiore all'aumentare della dimensione dei pori e alla diminuzione della larghezza della linea, poiché in questo modo vi è un aumento della porosità totale della struttura.

È stata anche valutata la possibilità di riutilizzo della spugna mediante test di adsorbimento/desorbimento: il materiale dopo 20 cicli ha mantenuto buona capacità di adsorbimento e caratteristiche idrofobe.

I vantaggi dati dalla stampa 3D, quali il controllo della disposizione dell'agente templante e della dimensione dello stesso (e di conseguenza della frazione di vuoto), sono bilanciati dalla scarsa competitività dal punto di vista economico di questa tecnica rispetto a quelle già utilizzate in ambito industriale, a causa della bassa produttività e della necessità di utilizzare materiali più costosi rispetto a quelli solitamente usati, evidenziando perciò la necessità di studi futuri per implementare questa tecnica.

Zhao et al. [3] hanno sviluppato delle spugne di PDMS utilizzando NaCl come agente templante, con la possibilità di controllare la struttura variando il rapporto in peso e la grandezza delle particelle di NaCl.

Sono stati miscelati 3.0 g di PDMS e 0.3 g di agente di cura in 5 ml di dimeticone e, dopo aver miscelato accuratamente per 5 minuti, sono stati aggiunti 6.0 g di NaCl; la miscela è stata posta in centrifuga a 8000 rpm per 20 minuti e, dopo aver rimosso la parte galleggiante con una pipetta, è stata trattata in forno a 80°C per 15 ore per far avvenire la polimerizzazione. Il campione è stato infine immerso prima in etanolo per rimuovere il dimeticone e in acqua a 40°C per rimuovere le particelle di NaCl. In Figura 8 è schematizzato brevemente questo processo.

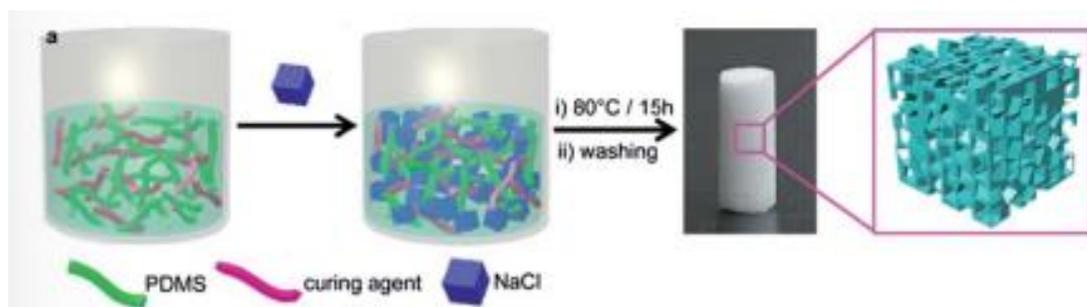


Figura 8: Illustrazione schematica della procedura per ottenere spugne di PDMS [3]

In Figura 9 sono mostrate le scansioni SEM eseguite sul campione, che permettono di evidenziare la presenza di macroporosità e di una struttura 3D interconnessa.

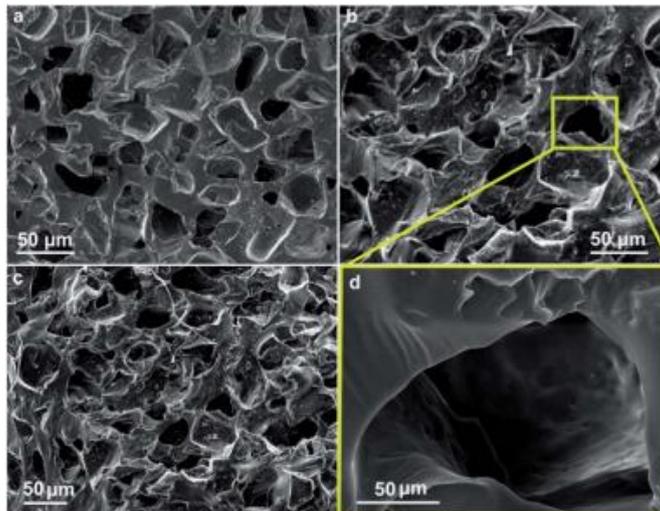


Figura 9: Scansioni SEM delle spugne in PDMS [3]

È stata valutata la variazione del comportamento delle spugne nell'adsorbimento di olio al variare del rapporto in massa tra PDMS e dimeticone e al variare della dimensione delle particelle di NaCl (Figura 10); all'aumentare della quantità di polimero diminuisce notevolmente la capacità di adsorbimento, e la massima efficienza nell'adsorbimento è stata ottenuta per particelle con dimensioni intermedie (150-297 μm).

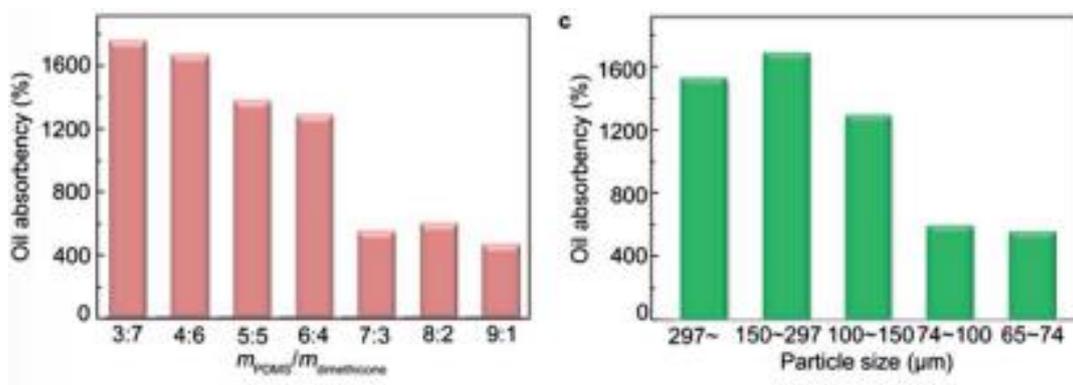


Figura 10: Capacità di adsorbimento al variare del rapporto in massa tra PDMS e dimeticone e al variare della dimensione delle particelle di NaCl [3]

In seguito, sono state eseguite delle prove meccaniche per valutare la resistenza delle spugne; dopo 50 cicli di compressione la struttura era in grado di recuperare la sua forma originale senza alcun danno o frattura, e inoltre il materiale risulta avere ottimo comportamento a trazione, con un allungamento anche del 97% dovuto alla presenza di una struttura porosa 3D interconnessa.

Misurazioni di angolo di contatto hanno permesso di verificare la superidrofobicità e superoleoficità del materiale, rendendolo perciò estremamente adatto all'assorbimento selettivo sia per olii leggeri in superficie di miscele acquose sia per oli pesanti sott'acqua. La capacità di adsorbimento delle spugne varia in un range 472%-2000% a seconda di densità, viscosità e tensione superficiale dell'inquinante (Figura 11).

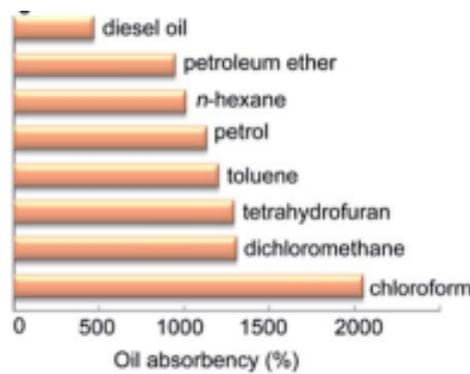


Figura 11: Capacità di adsorbimento delle spugne di PDMS per diversi inquinanti [3]

Guo et al. [4] hanno prodotto una spugna di PDMS utilizzando anidride carbonica come agente templante. La procedura utilizzata è mostrata in maniera sintetica in Figura 12.

5.0 g di PDMS e 0.5 g di agente di cura sono stati diluiti in soluzione di tetracloruro di carbonio e n-ottano; successivamente la miscela è stata additivata con 50 mL di bicarbonato di sodio e posta in stirrer a 160 rpm e 80 °C per 1.5 ore. Infine, la spugna ottenuta è stata posta in acido cloridrico concentrato per 4 ore per rimuovere il bicarbonato di sodio e poi risciacquata con acqua distillata ed etanolo per rimuovere l'HCl.

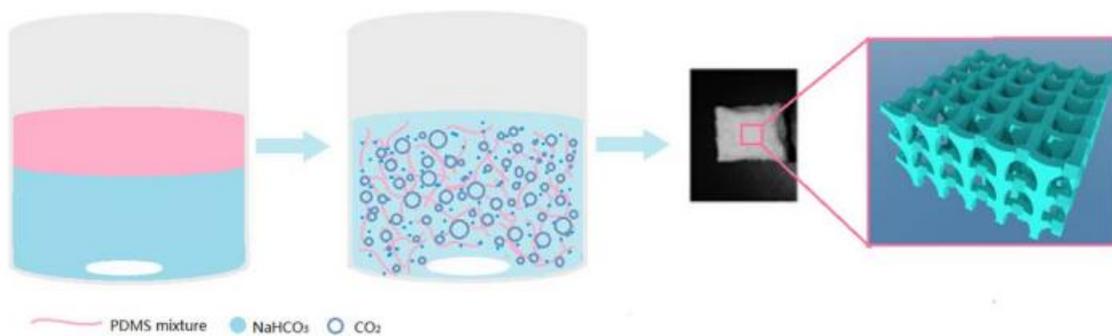


Figura 12: Processo di preparazione di spugne in PDMS [4]

Le porosità presenti nella struttura sono generate dalla CO₂ gassosa derivante dalla decomposizione di NaHCO₃ saturata a partire dalla temperatura di 40°C; questa metodica non consente di avere un

controllo sulla dimensione delle porosità stesse, che vanno dai 30 μm ai 500 μm , come si può notare dalla scansione SEM in Figura 13, ma permette comunque di avere una porosità interconnessa.

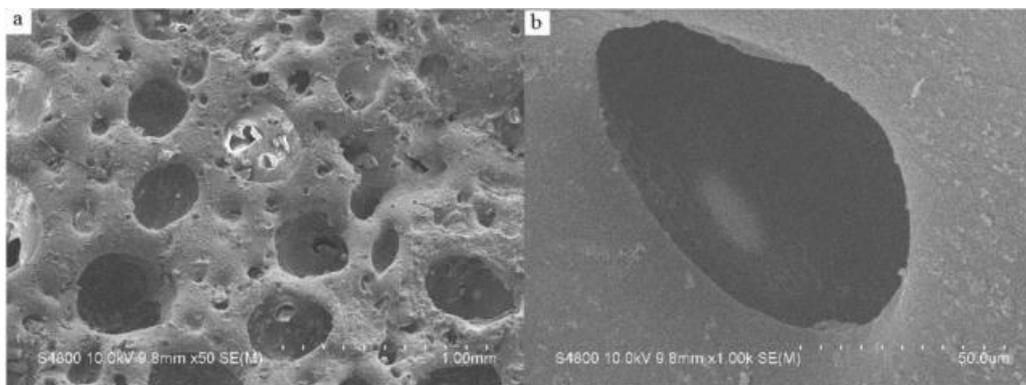


Figura 13: Scansioni SEM delle spugne in PDMS [4]

Misure di angolo di contatto hanno confermato l'idrofobicità e l'oleofilicità del materiale ottenuto (139° e circa 0° rispettivamente), caratteristica estremamente importante per avere adsorbimento selettivo di inquinante. Le spugne hanno anche mostrato importanti proprietà termiche in un ampio intervallo di temperatura: misure di TGA non hanno registrato alcuna perdita di peso al di sotto dei 350°C , mentre tra i 350°C e gli 800°C vi è stata una perdita di peso del 40% a causa della decomposizione dei gruppi metile.

Sono state eseguite prove di adsorbimento selettivo con diversi solventi organici, sia olii leggeri in superficie sia olii pesanti sott'acqua; in Figura 14a sono mostrate le capacità di adsorbimento delle spugne per diversi inquinanti. In Figura 14b invece sono raffigurate le prove di riutilizzo delle spugne, da cui è possibile notare come dopo 20 cicli di adsorbimento/desorbimento la capacità di adsorbimento non diminuisce.

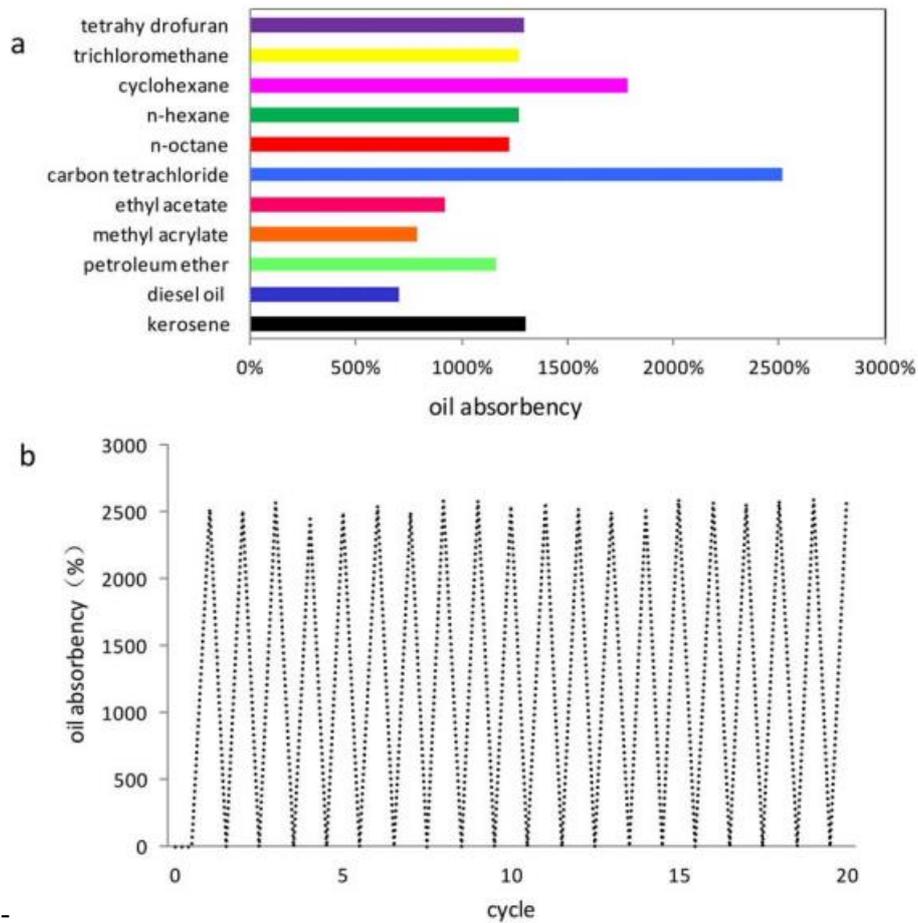


Figura 14: (a) Capacità di adsorbimento delle spugne in PDMS per diversi inquinanti (b) Test di riutilizzo delle spugne in PDMS [4]

Le spugne in seguito all'adsorbimento hanno mostrato un effetto di swelling, passando da 1 cm a 2.5 cm, raggiungendo l'equilibrio di adsorbimento in 20 secondi.

Cao et al. [5] hanno sviluppato una spugna siliconica macroporosa mediante una reazione tiolo-ene di tipo click. In particolare, sono stati miscelati 0.75 g di PDMS, 0.2097 g di 1,2-etiditiolo (EDT), 13.5 mL di cicloesano e 0.02 g di 2-dimetossi-2-fenilacetofenone (DMPA) in stirrer magnetico, e successivamente la miscela è stata irradiata con lampada UV di 100 W per 30 min alla temperatura di -10°C; il prodotto finale è stato poi risciacquato con toluene e metanolo per rimuovere le sostanze che non avevano reagito. In Figura 15 viene schematizzato il procedimento.

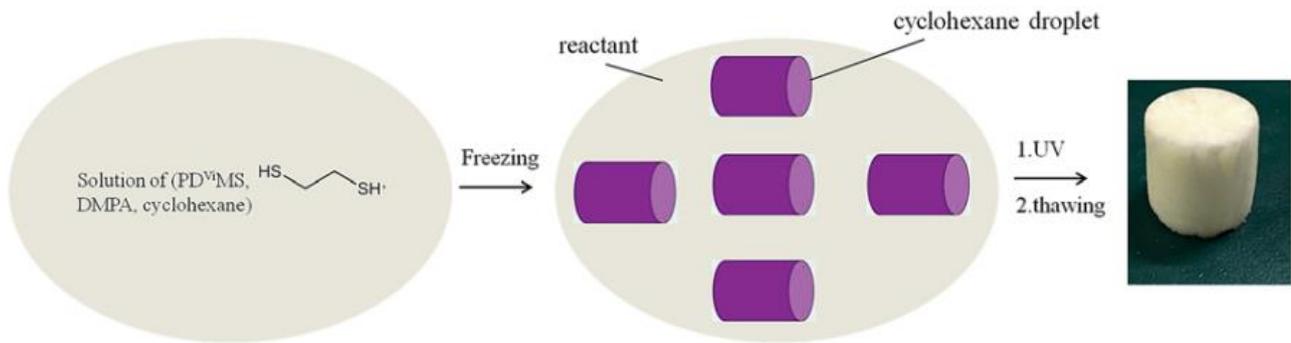


Figura 15: Illustrazione schematica della preparazione delle spugne siliciche [5]

In questo modo, il cicloesano ha svolto il ruolo sia di solvente che di agente templante (rimosso durante il processo di irradiazione), eliminando la necessità di trattamenti successivi per la rimozione del templante stesso.

La struttura ottenuta presenta notevole stabilità termica (decomposizione in aria a 257°C, molto superiore rispetto alle spugne commerciali) e buone proprietà di isolamento termico (0.0529 W); di conseguenza, questa spugna può essere utilizzata in un ampio range di temperature.

In Figura 16 sono mostrate scansioni SEM del materiale, da cui si può notare la forma prettamente rettangolare delle porosità, con una dimensione media di 66.08 µm e una frazione di vuoto pari a 87.2%. Questi valori possono essere controllati variando la concentrazione dei reagenti o la temperatura nel processo di sintesi.

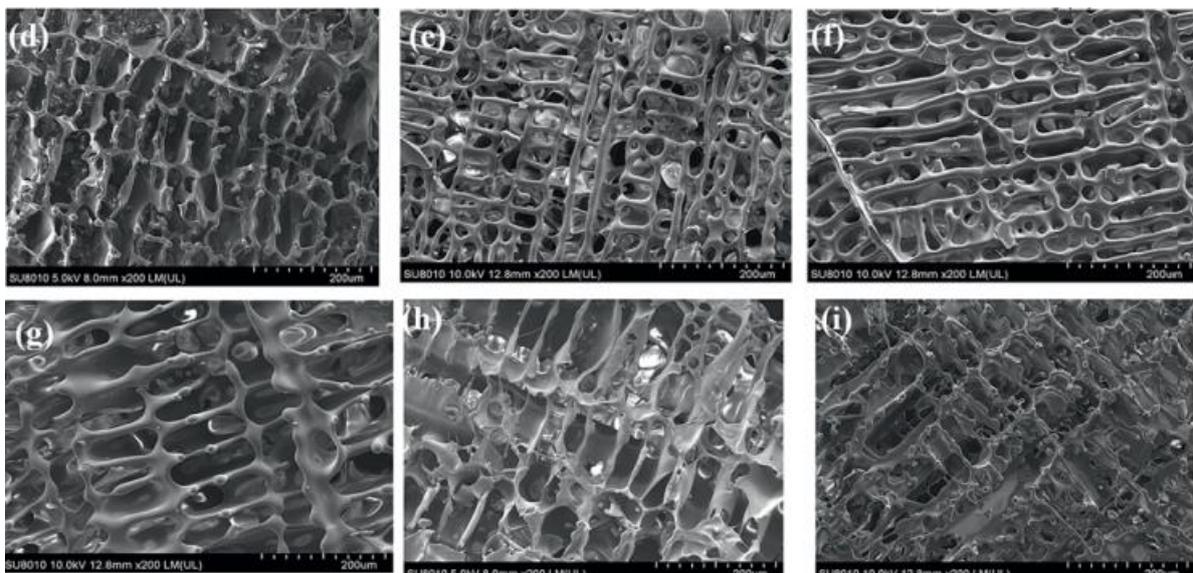


Figura 16: Scansioni SEM delle spugne siliciche [5]

Le spugne presentavano anche ottima resistenza meccanica, con possibilità di comprimere manualmente fino a meno del 25% del volume originale, andando poi a recuperare totalmente la forma senza alcuna frattura o danno. Anche con cicli di compressione e rilassamento la struttura mantiene eccellenti proprietà elastiche.

Mediante misure di angolo di contatto, è stata verificata l'alta idrofobicità (142°) e super-oleoficità (circa 0°). Sono stati compiuti test di adsorbimento con diversi olii, ottenendo efficienze di separazione anche superiori al 99%.

Zhou et al. [6] hanno prodotto una spugna in PDMS che può anche essere resa superidrofilica mediante trattamento plasma jet per poter rimuovere gli olii leggeri dalle miscele acquose.

In primo luogo, sono state prodotte le spugne in PDMS superidrofobiche-superoleofiliche (SS): un foglio di alluminio, irradiato con un raggio laser per aumentarne la rugosità, è stato usato come template per una soluzione di PDMS, agente di crosslinking, diclorometano e 5% in peso di nanoparticelle di silice, e successivamente è stato rimosso mediante immersione in acido cloridrico; questo materiale si rivela molto efficace per la rimozione di olii pesanti in miscele acquose. Mediante un trattamento plasma jet a pressione atmosferica (APPJ), la spugna diventa superidrofilica-sott'acqua-superoleofobica (SUS) (di conseguenza adatta per la rimozione di sostanze organiche ed olii dalla superficie acquosa). È possibile ritornare alla struttura SS mediante trattamento termico in forno ad 80°C per 20 minuti. L'affinità con acqua e olii prima e dopo il trattamento APPJ è stata verificata mediante misurazioni di angolo di contatto (Figura 17).

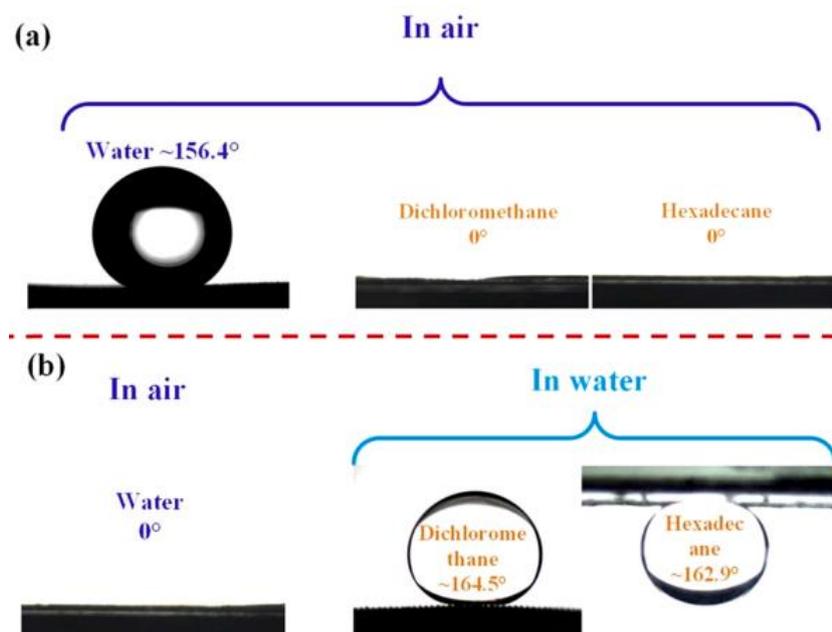


Figura 17: Angoli di contatto (a) spugna SS (b) spugna SUS [6]

In Figura 18 sono mostrate le scansioni SEM della spugna in PDMS prima e dopo il trattamento APPJ.

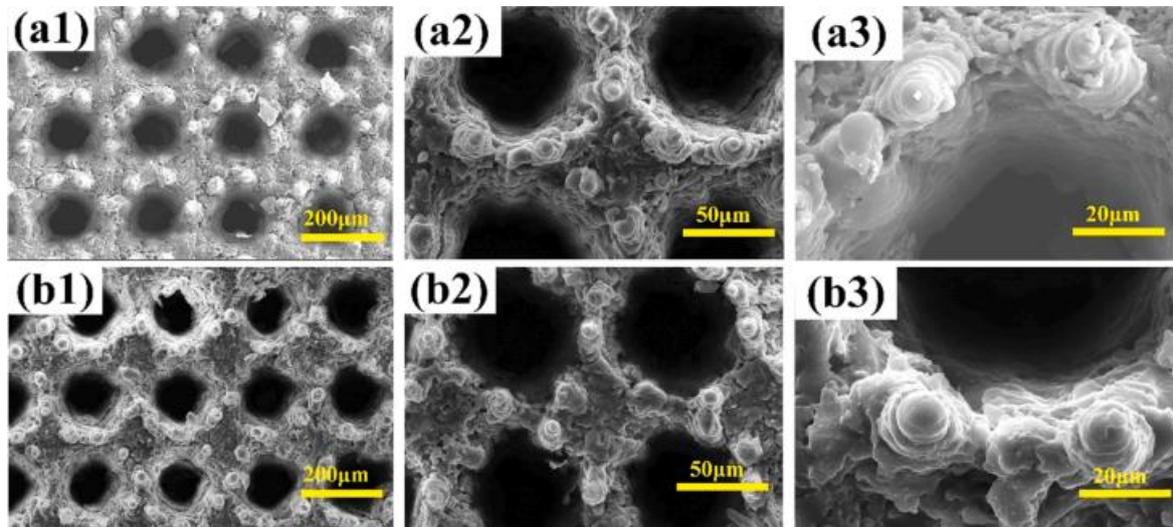


Figura 18: Scansioni SEM (a1-a3) spugna SS (b1-b3) spugna SUS [6]

La capacità di rimozione selettiva di inquinante da parte di entrambe le tipologie di spugne in PDMS è stata verificata mediante test di filtraggio di miscele acquose con olii o solventi organici mediante gravità, ottenendo nel caso delle strutture SS il passaggio degli olii pesanti, mentre nel caso di strutture SUS il passaggio di acqua, ottenendo in entrambi i casi efficienze di separazione superiori al 96% (Figura 19). Questi valori vengono mantenuti anche in seguito a 10 cicli di utilizzo, dando quindi possibilità di riciclo per entrambe le strutture.

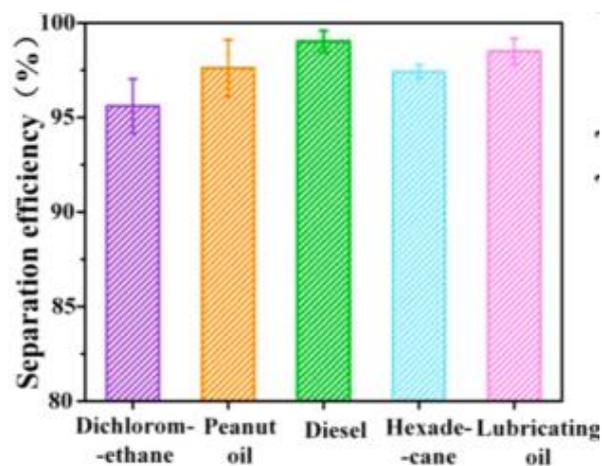


Figura 19: Efficienze di separazione per diversi inquinanti [6]

Wang et al. [7] hanno prodotto una spugna di PDMS additivata con nanoparticelle di ZnFe_2O_4 (ZFO) per dare proprietà magnetiche al materiale utilizzando NaCl come agente templante. 4.0 g di PDMS, 0.4 g di ZnFe_2O_4 e un quantitativo di NaCl sono stati miscelati intensamente per 5 minuti, e dopo aver aggiunto 0.4 g di agente di cura termico il composto è stato miscelato per altri 5 minuti. Successivamente, è stato eseguito un trattamento termico in forno per $200\text{ }^\circ\text{C}$ per 1 ora e, dopo raffreddamento fino a temperatura ambiente, il campione è stato immerso in acqua a $90\text{ }^\circ\text{C}$ per 24 ore per rimuovere completamente l'NaCl.

In Figura 20 è rappresentato schematicamente il processo di produzione della spugna in PDMS.

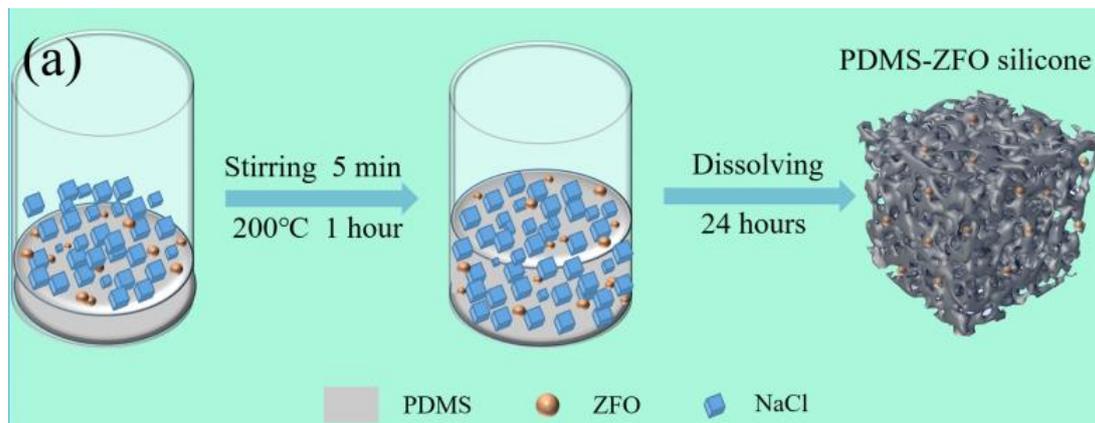


Figura 20: Produzione di spugne in PDMS con nanoparticelle di ZFO [7]

Misure di angolo di contatto hanno confermato elevata idrofobicità (146°) e oleofilicità (circa 0°) del materiale, e scansioni SEM hanno rivelato la presenza di una porosità irregolare interconnessa che forma una superficie particolarmente rugosa (Figura 21).

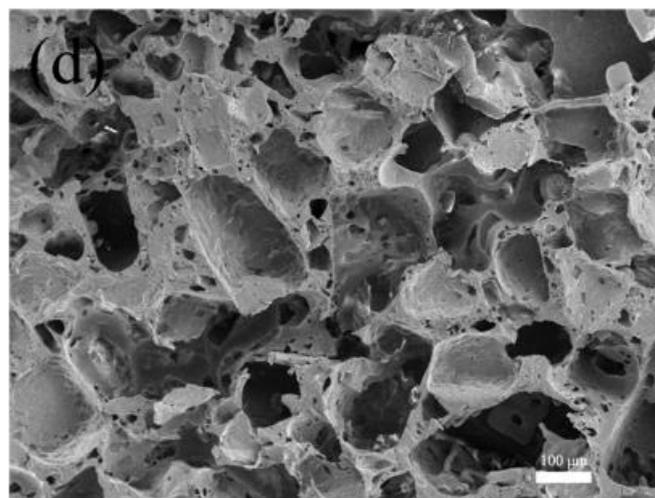


Figura 21: Scansione SEM della superficie [7]

Una serie di test meccanici è stata eseguita per verificare la resistenza e la fragilità della spugna: il materiale ha dimostrato buona resistenza a trazione (che diminuisce all'aumentare della % di agente templante poiché aumenta la frazione di vuoto) e ottima resistenza a compressione, con possibilità di raggiungere fino al 90% di deformazione e recuperare la forma originale senza danni o fratture. Anche dopo un alto numero di test ciclici, il materiale ha mantenuto ottime proprietà meccaniche.

Le spugne composite hanno mostrato capacità di adsorbimento per olii e solventi organici in miscele acquose, e la presenza di nanoparticelle magnetiche permette di controllare e guidare le strutture mediante un campo magnetico in zone che possono essere normalmente difficili da raggiungere, diminuendo perciò i costi. In Figura 22a è mostrata la capacità di adsorbimento delle spugne nei confronti di diversi solventi organici ed olii; si può notare come questa oscilla tra il 400% e il 1100% e dipenda da densità e viscosità degli inquinanti.

In Figura 22b viene valutata la possibilità di riutilizzo delle spugne mediante squeezing, ovvero comprimendo la struttura; nel corso dei dieci cicli di adsorbimento e desorbimento, il materiale ha mantenuto stabile la capacità di adsorbimento, confermando la possibilità di riciclo della spugna per diverse volte.

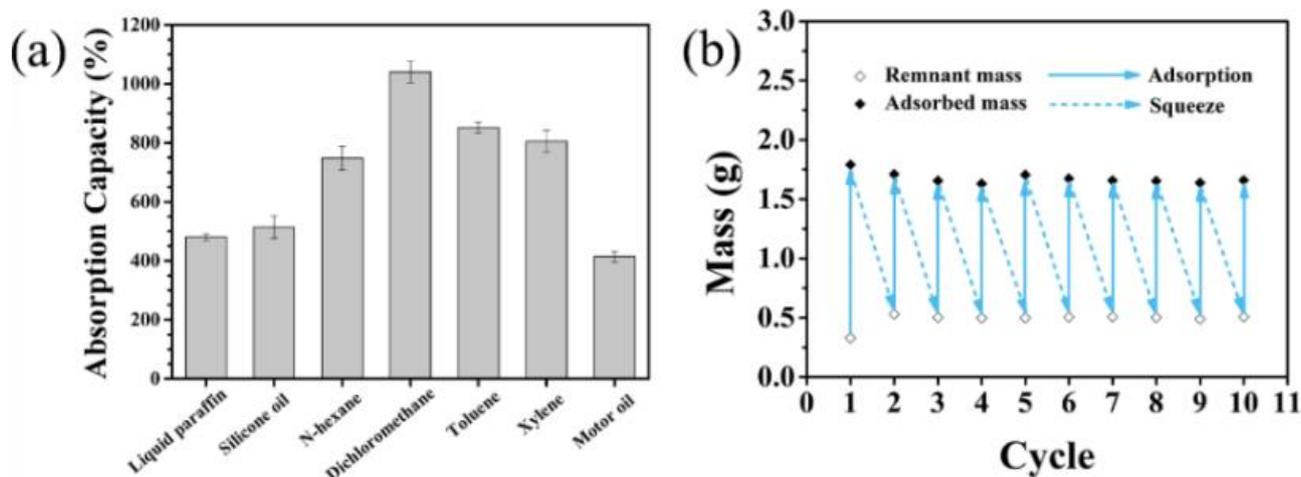


Figura 22: (a) Capacità di adsorbimento delle spugne composite per diversi inquinanti (b) Test di riutilizzo delle spugne composite mediante squeezing [7]

Turco et al. [8] hanno proposto una spugna in PDMS additivata con nanotubi di carbonio multiwalled (MWNTs), utilizzando zucchero come agente templante. In Figura 23 è illustrato schematicamente il processo per ottenere il composito. Il PDMS è stato miscelato con l'agente di cura termico con un rapporto in peso 10:1 per 5 minuti, per poi intercalare la miscela in MWNTs e particelle di glucosio con l'ausilio di un pistone; in seguito, il prodotto è stato trattato in forno a 80°C per una notte per

favorire la polimerizzazione e successivamente immerso in acqua bollente per 24 ore per dissolvere il glucosio. Infine, la spugna ottenuta è stata sonicata con acqua distillata ed etanolo per rimuovere i residui di microparticelle di glucosio e MWNTs non intrappolati nella struttura.

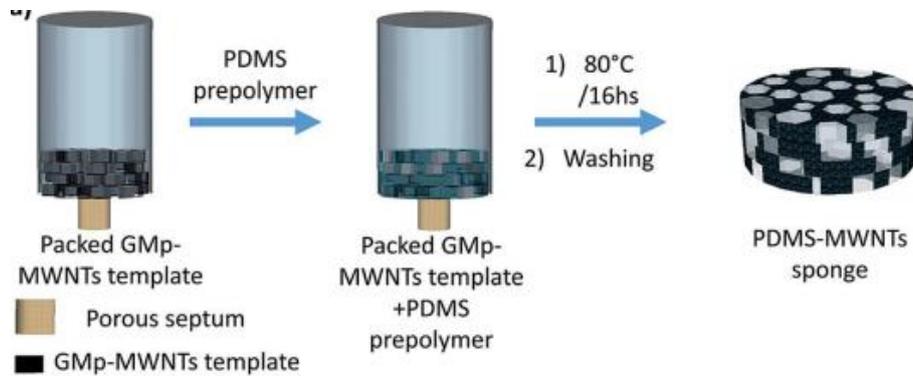


Figura 23: Illustrazione schematica della preparazione della spugna in PDMS-MWNT [8]

I nanotubi di carbonio hanno proprietà idrofobiche e oleofile, ampia area superficiale, superficie rugosa e forniscono proprietà magnetiche al composito, di conseguenza la loro presenza comporta un aumento nelle proprietà di adsorbimento del materiale. In Figura 24 sono mostrate scansioni SEM del composito, da cui si può notare la presenza di un framework 3D interconnesso e una dispersione omogenea dei MWNTs all'interno della struttura.

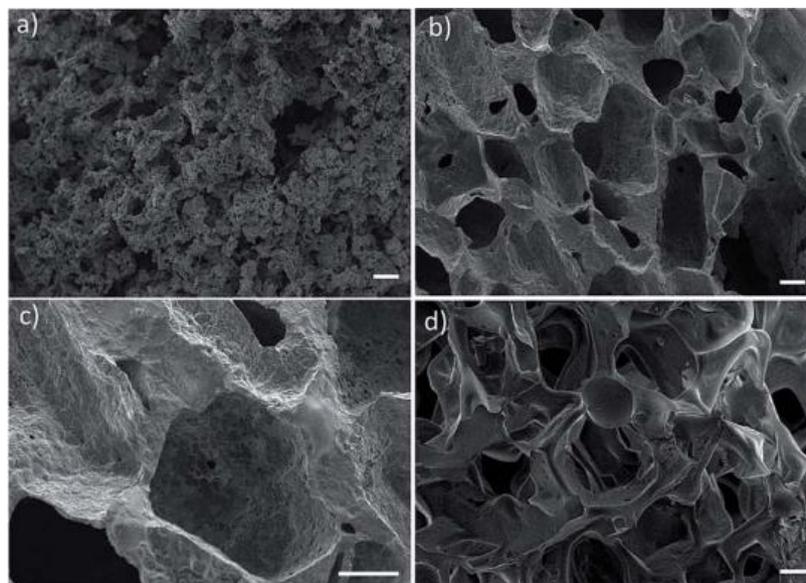


Figura 24: Scansioni SEM della spugna in PDMS-MWNT [8]

Il materiale composito possiede proprietà meccaniche migliori rispetto al PDMS tal quale, con un notevole aumento della tensione al 60% di deformazione (da 0.03 MPa a 0.15 MPa) senza variazione

del comportamento a compressione dopo 50 cicli di carico al 90% di deformazione (senza alcuna frattura o collasso).

Misure di angolo di contatto hanno confermato la maggiore idrofobicità del composito rispetto al PDMS tal quale (da 131.4° a 153.4° con il 3% di MWNTs) e la superolefilicità dello stesso (circa 0°). Queste proprietà sono molto importanti per la rimozione selettiva di inquinanti dalle miscele acquose e restano invariate anche in presenza di liquidi corrosivi quali HCl o NaOH. In Figura 25 sono riportate le capacità di adsorbimento delle spugne in PDMS-MWNT per vari solventi organici.

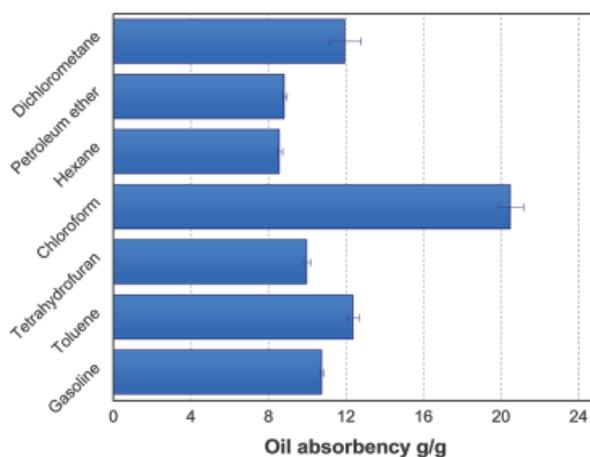


Figura 25: Capacità di adsorbimento per diversi inquinanti [8]

Pan et al. [9] hanno prodotto una spugna di PDMS additivata con grafene utilizzando zucchero come agente templante. In primo luogo, il grafene è stato disperso in etanolo e sonicato per 20 minuti per ottenere una sospensione, che è stata poi versata su dei cubi di zucchero e lasciata asciugare; contemporaneamente, il PDMS è stato miscelato con un agente di cura con un rapporto in peso 10:1 e poi diluito in alcol isopropilico. La miscela di PDMS è stata versata su di un lato dei cubi di zucchero e grafene, che sono stati poi posti in una pompa vuoto per favorire la penetrazione del silicone in tutta la struttura. Successivamente, il prodotto è stato prima inserito in forno per 2 ore a 90°C, poi immerso in acqua distillata per rimuovere totalmente lo zucchero e infine asciugato a 50°C per 90 minuti per rimuovere l'acqua in eccesso. La procedura è schematizzata in Figura 26.

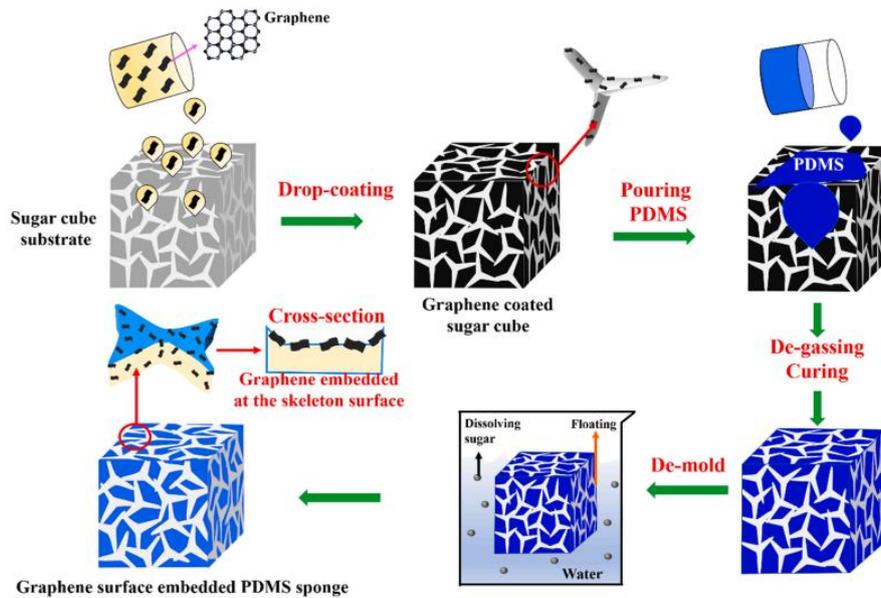


Figura 26: Illustrazione schematica del processo di fabbricazione della spugna in PDMS con grafene [9]

Mediante scansioni SEM è stata valutata la morfologia della superficie e la distribuzione dei pori: si può notare un grosso numero di porosità di dimensioni in un range 100-200 μm e uno scheletro di spessore minore di 100 μm (Figura 27d e 27e), mentre la superficie risulta rugosa a causa della presenza del grafene (Figura 27f). L'aumento della rugosità superficiale a causa della presenza di grafene è stato confermato anche da misurazione mediante AFM.

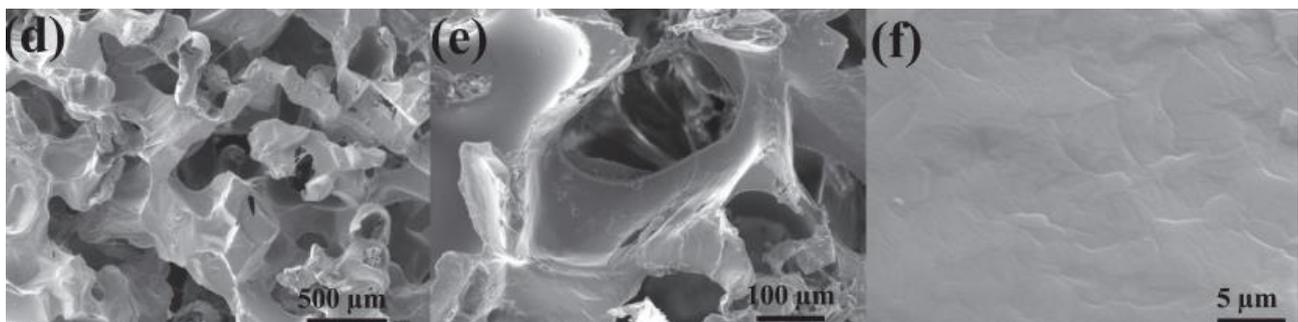


Figura 27: (d-e) Scansione SEM della sezione della spugna in PDMS con grafene (f) Scansione SEM della superficie [9]

Test di bagnabilità del PDMS sul grafene e di scratching sul composito hanno rivelato una forte interazione tra i due materiali, confermando perciò la validità di questa spugna. Infatti, test meccanici di compressione e test ciclici hanno dimostrato un aumento della resistenza del composito rispetto al PDMS tal quale.

La presenza di grafene, inoltre, aumenta leggermente l'idrofobicità della superficie (da 126.2° a 130.8° con test di angolo di contatto) a causa dell'aumento della rugosità superficiale, e aumenta l'oleofilia e l'adsorbimento di olii della spugna (tempo di propagazione della goccia sulla superficie passa da 10 secondi a 3.3 secondi).

La struttura porosa 3D interconnessa della spugna la rende estremamente adatta all'adsorbimento selettivo di inquinanti nelle miscele acquose: sono stati eseguiti test di adsorbimento di solventi organici e olii, sia leggeri che pesanti. In Figura 28a sono registrate le capacità di adsorbimento della spugna nei confronti di diversi inquinanti, che oscillano in un range tra il 400% e il 1500%, con un confronto rispetto ai valori ottenuti con una spugna di PDMS senza grafene; si può notare come il composito abbia minore capacità di adsorbimento nei confronti di olii e solventi organici ad alta densità, mentre riporta miglioramenti per quelli a bassa densità. In Figura 28b si riportano invece i dati ottenuti da test ciclici di adsorbimento/desorbimento della spugna composita rispetto alla spugna in PDMS tal quale per due tipologie di inquinanti, confermando le considerazioni fatte in precedenza e dimostrando la possibilità di riutilizzo della spugna per numerose volte.

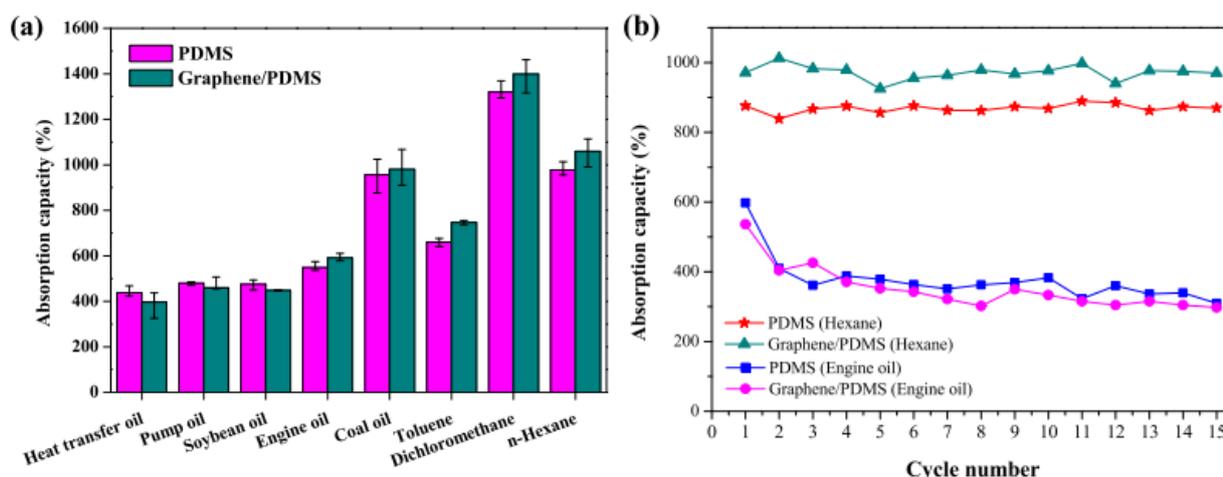


Figura 28: (a) Capacità di adsorbimento di spugna composita e di spugna in PDMS per diversi inquinanti (b) Test di riutilizzo di spugna composita e spugna in PDMS [9]

Chu et al. [10] hanno prodotto una spugna in PDMS composita contenente nanofibre di cellulosa e nickel magnetico. In primo luogo, è stato ottenuto un composto solido di legno delignificato (PW) e nickel (Ni) mediante electroless deposition (ELD); in seguito, il composito PDMS-Ni-PW è stato ottenuto mediante dip coating del Ni-PW in soluzione di PDMS e toluene in vuoto (per favorire l'infiltrazione del polimero nella struttura) e successivo trattamento in forno a 80°C per 2 ore. Il processo è schematizzato in Figura 29.

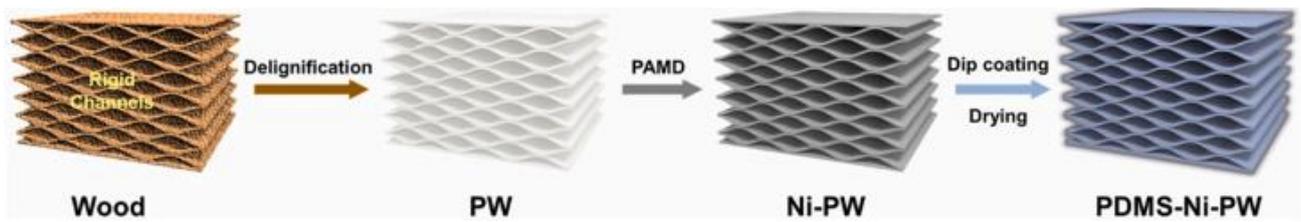


Figura 29: Illustrazione schematica del processo di fabbricazione del composito PDMS-Ni-PW [10]

In Figura 30 sono mostrate scansioni SEM della struttura a diversi ingrandimenti, dalla quale si può notare una struttura ondulata 3D fortemente orientata, con nanofibre di cellulosa ricoperte da PDMS. Questa struttura porosa conferisce al materiale eccellente elasticità in direzione perpendicolare a quella di crescita della cellulosa e resistenza a carichi ciclici, senza che questi ultimi comportino fratture o modificazioni della struttura stessa.

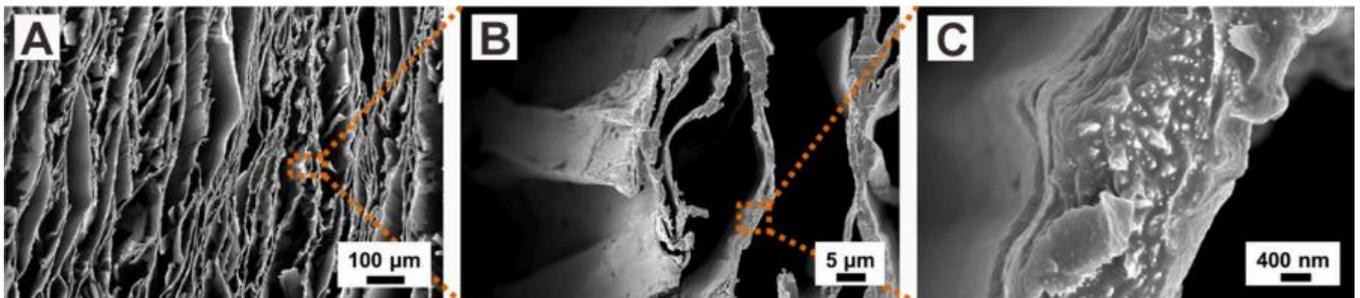


Figura 30: Scansioni SEM a diversi ingrandimenti del composito PDMS-Ni-PW [10]

Misure di angolo di contatto sono state eseguite sul composito per verificarne l'idrofobicità e l'oleofilicità: nel primo caso sono stati ottenuti angoli superiori ai 134° , mentre nel secondo caso angoli circa pari a 0° sia per olii ad alta che a bassa viscosità. A causa della bassa adesione con l'acqua, queste spugne hanno anche mostrato eccellenti proprietà di self-cleaning.

Misure di adsorbimento con diversi inquinanti sono state eseguite per valutare la capacità di adsorbimento selettivo in miscele acquose (Figura 31), ottenendo aumenti di peso tra le 3.9 e le 8.8 volte rispetto al peso del materiale secco. Anche dopo 200 cicli di adsorbimento e squeezing il materiale è capace di catturare oltre l'80% di inquinante rispetto al primo ciclo.

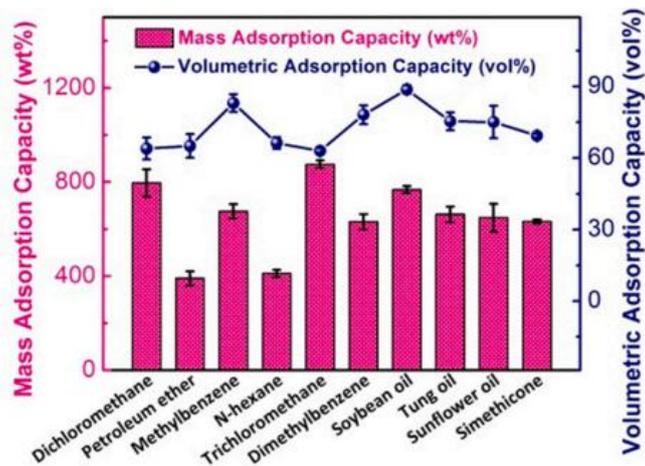


Figura 31: Capacità di adsorbimento del PDMS-Ni-PW per diversi inquinanti [10]

Basu et al. [11] hanno creato un film sottile ed elastico di PDMS con un pattern superficiale per migliorare l'adsorbimento selettivo in miscele acqua/olio. Un film sottile è stato ottenuto versando su uno spin coater una miscela di oligomero e cross linker e trattandolo a 120 °C per 12 ore; in seguito, il film elastico è stato posto a contatto con uno stampo avente il pattern desiderato ed esposto a radiazione di ozono ultravioletta (UVO) per 30 minuti, favorendo quindi la formazione di uno strato superficiale di ossido a causa di reazioni fotochimiche che, di conseguenza, stabilizza il pattern voluto sulla superficie del film.

La presenza di pattern superficiali porta ad un incremento dell'area superficiale e alla formazione di topografie particolari, quali cavità o labirinti, che possono portare ad un miglioramento nella capacità di adsorbimento nei confronti di inquinante in miscele acquose. In Figura 32 è mostrato in maniera schematica il meccanismo di adsorbimento (mediante semplice immersione nella miscela acqua/olio) e di desorbimento (mediante trattamento termico a 200 °C).

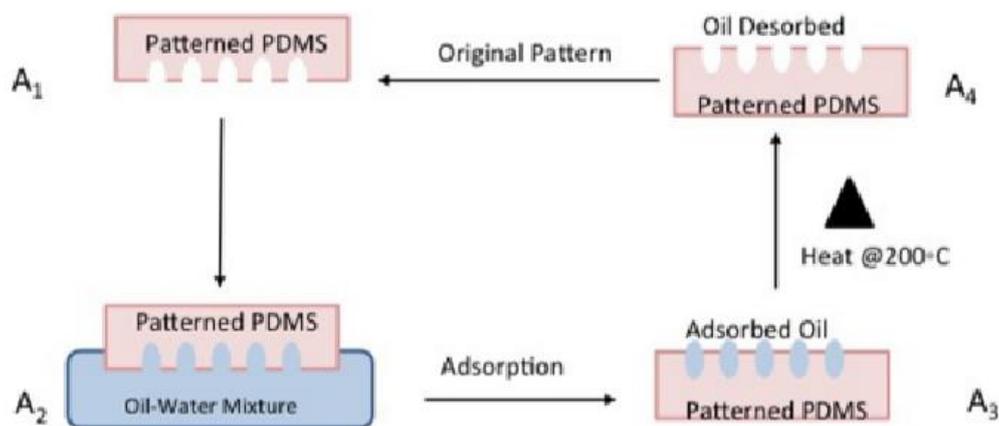


Figura 32: Meccanismo di adsorbimento e desorbimento del film di PDMS con pattern superficiale [11]

Sono state indagate tre tipologie di pattern superficiali: una struttura colonnare (Figura 33a), una struttura a labirinto (Figura 33b) e una struttura con cavità (Figura 33c). I test di adsorbimento hanno mostrato come la struttura colonnare sia la migliore in termini di adsorbimento (18%), a fronte di valori dell'11% per la struttura con cavità e del 5.24% per la struttura a labirinto (Figura 34); in termini di desorbimento struttura colonnare e struttura a labirinto hanno valori confrontabili (rispettivamente 89% e 92%), mentre la struttura con cavità ha valori notevolmente più bassi (15%).

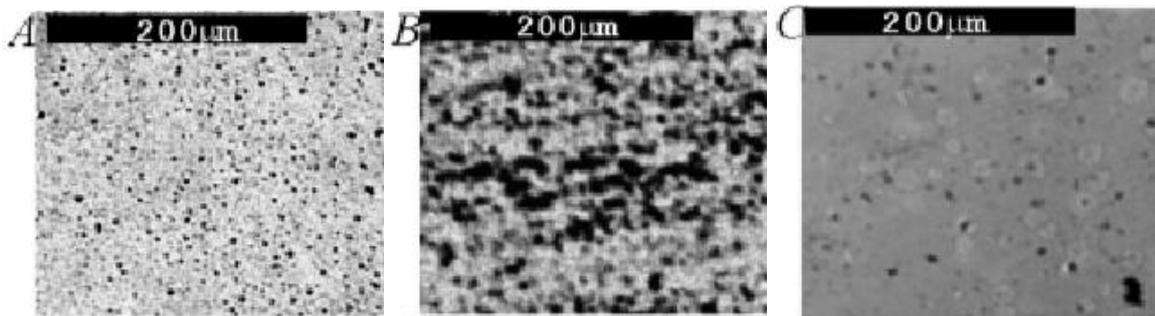


Figura 33: Superficie del film in PDMS (a) pattern colonnare (b) pattern a labirinto (c) pattern a cavità [11]

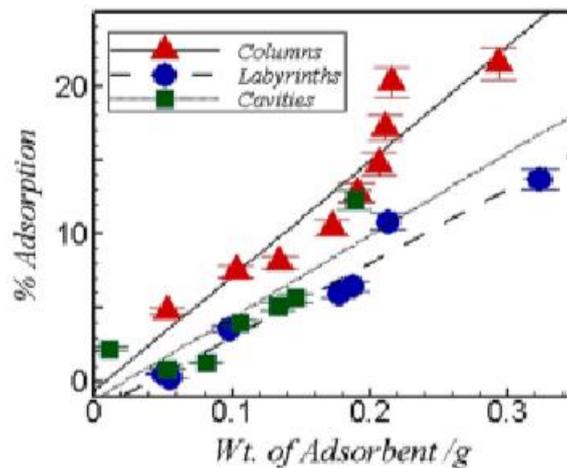


Figura 34: Capacità di adsorbimento per diversi pattern superficiali [11]

Tong et al. [12] hanno sviluppato una spugna composita di grafene ossido ridotto/polietilnimina/polidimetilsilossano (rGO/PEI/PDMS) con una struttura rigida, utilizzando cubi di zucchero come agente templante.

In primo luogo, è stata preparata la spugna in PDMS: il prepolimero è stato miscelato con l'agente di cura con rapporto in peso 10:1, successivamente sono stati immersi i cubi di zucchero nella miscela per 2 ore e in seguito è stato eseguito un trattamento in forno per 1 ora a 120 °C; una sonicazione a 40 °C per 1 ha permesso la rimozione dell'agente templante e l'ottenimento delle porosità. La spugna

in PDMS è stata prima immersa in una soluzione 1 mg/mL di PEI e trattata termicamente in forno per 24 ore a 80 °C, e successivamente immersa in una soluzione 5 mg/mL di GO in vuoto per 1 ora a 80 °C, ripetendo questo procedimento per tre volte. Infine, la spugna GO/PEI/PDMS è stata immersa in soluzione di acido ascorbico e trattata termicamente in forno a 100 °C per 4 ore per ridurre il grafene ossido e ottenere la spugna rGO/PEI/PDMS (Figura 35).

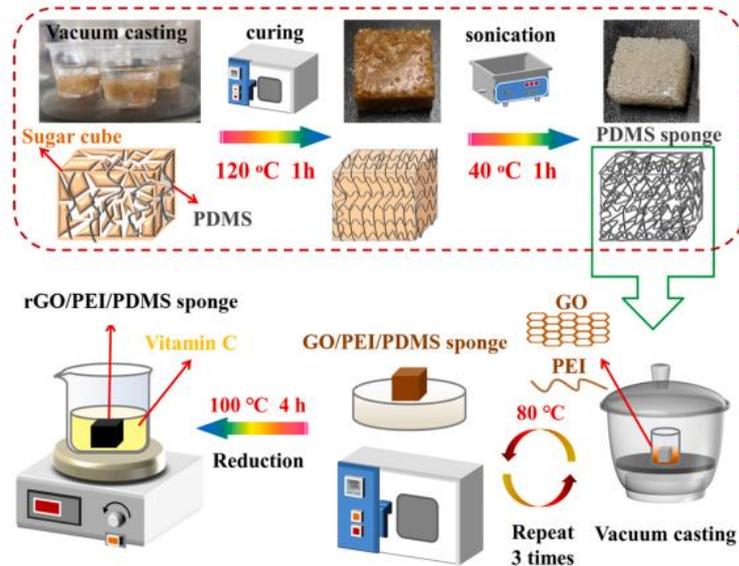


Figura 35: Illustrazione schematica della preparazione della spugna rGO/PEI/PDMS [12]

Le scansioni SEM in Figura 36 confermano un'adeguata intercalazione del grafene ossido all'interno della matrice in PDMS, con una superficie abbastanza liscia. Test di compressione hanno confermato il miglioramento della resistenza della spugna composita a causa della presenza del grafene ossido ridotto, il quale possiede notevoli proprietà meccaniche.

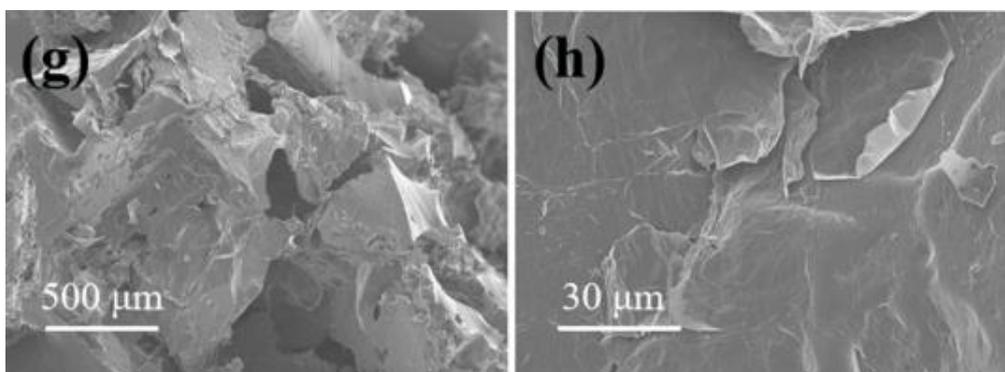


Figura 36: Scansione SEM della spugna rGO/PEI/PDMS [12]

Diversi solventi organici ed olii sono stati utilizzati per test di adsorbimento della spugna rGO/PEI/PDMS per verificare il miglioramento delle prestazioni rispetto alla spugna in PDMS; a seconda dell'inquinante, la spugna composita ha mostrato valori di adsorbimento in un range tra 2.18 g/g e 16.38 g/g (Figura 37a). In Figura 37b è mostrato un test ciclico di adsorbimento e desorbimento mediante squeezing con DMF come inquinante: si può notare come dopo 60 cicli di utilizzo la spugna non perda capacità di adsorbimento, rivelandosi perciò adatta a numerosi utilizzi all'adsorbimento selettivo.

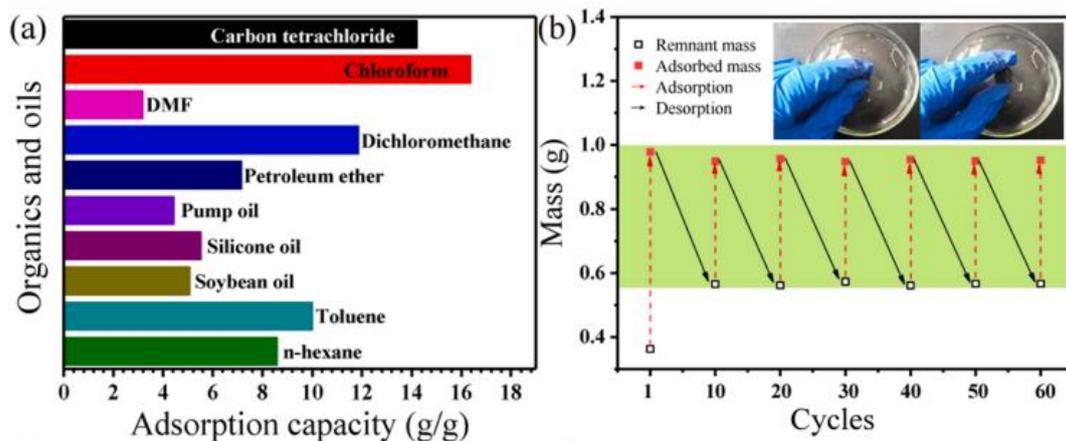


Figura 37: (a) Capacità di adsorbimento per diversi olii e solventi organici di rGO/PEI/PDMS (b) Test ciclico con squeezing di rGO/PEI/PDMS con DMF [12]

Zhang et al. [13] hanno sviluppato una spugna super-idrofobica e super-oleofila in PDMS contenente lignina. In Figura 38 è mostrato il procedimento utilizzato: 1 g di PDMS contenente il 10% di agente di cura e 0.5 g di lignina sono stati dispersi in 30 mL di esano; in questa miscela è stata immersa la spugna, che è stata poi trattata in forno per 2 ore a 80 °C, ottenendo quindi il prodotto finale. Sono state testate diversi rapporti in peso PDMS/lignina.

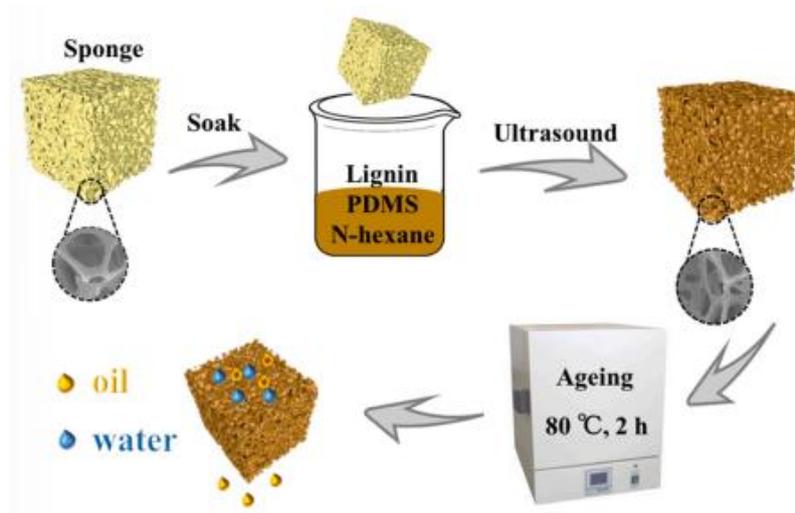


Figura 38: Diagramma schematico della preparazione della spugna in PDMS con lignina [13]

L'effetto sinergico di PDMS e lignina porta ad un aumento dell'idrofobicità e dell'oleofilicità della superficie, come confermato da misure di angolo di contatto, dalle quali si può notare un aumento dell'angolo di contatto dell'acqua rispetto alla spugna in solo PDMS (da 150° circa a 160°). La spugna contenente lignina, se immersa in un olio o in un solvente organico, era in grado di adsorbire fino a 46 volte il suo peso (Figura 39) e poteva essere riutilizzata numerose volte senza che la sua capacità di adsorbimento diminuisca. Inoltre, la spugna risulta avere notevole resistenza ad elevate temperature e a soluzioni fortemente acide o basiche, oltre che a capacità di self-cleaning grazie alla super-idrofobicità della superficie

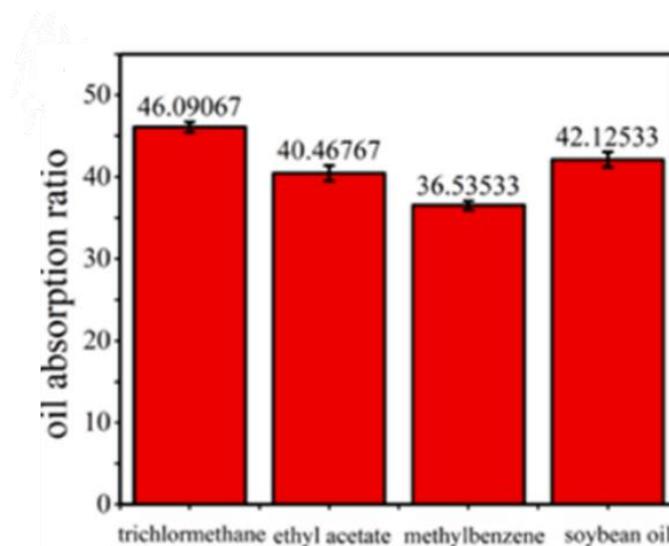


Figura 39: Capacità di adsorbimento della spugna di PDMS con lignina per diversi inquinanti [13]

Pandey et al. [14] hanno prodotto una spugna in PDMS contenente fibre di *Adenium obesum* (comunemente chiamata rosa del deserto) utilizzando acido citrico come agente templante.

Il PDMS e l'agente di cura sono stati miscelati con rapporto in peso 10:1 e successivamente con acido citrico con rapporto in peso 1:8; in seguito, dopo aver aggiunto le fibre di Adenium lunghe 1 cm, il composto è stato posto in forno per 2 ore a 80 °C e poi risciacquato con acqua corrente per rimuovere completamente l'agente templante e ottenere la spugna composita. Sono state provate diverse concentrazioni di fibre, in un range dal 3 al 20% in peso.

La scansione SEM in Figura 40 eseguita sulle fibre di Adenium mostra come le pareti siano formate da nanostrutture impilate in maniera uniforme ricoperte da una sostanza cerosa, con diametro di circa 100 μm e una parete di spessore pari a 1 μm ; le fibre inoltre esibiscono notevole idrofobicità, con un angolo di contatto pari a 143°.

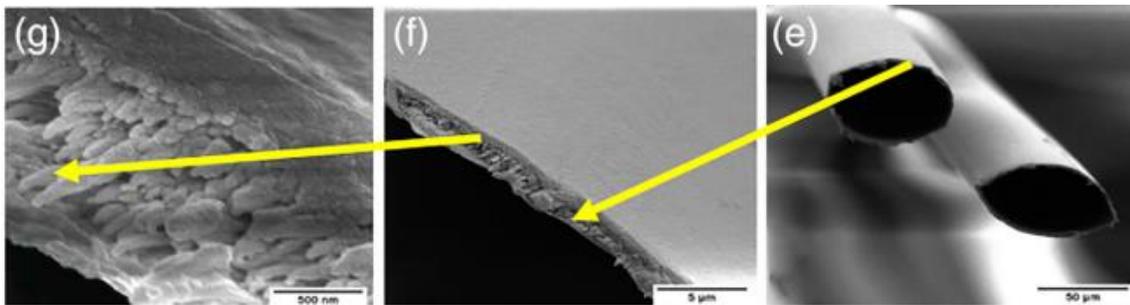


Figura 40: Scansione SEM delle fibre di Adenium [14]

Infatti, nella spugna composita l'aumento della frazione di fibre porta ad un aumento dell'idrofobicità della struttura, con un angolo di contatto che va da 116° con il 3 wt% di fibre a 139° con il 20wt%. L'aumento della frazione di fibre porta anche ad un aumento della frazione di vuoto, che passa dall'86.1% al 94.5%, e ad un aumento della resistenza a compressione, che passa 0.89 Mpa a 10 Mpa.

Diversi solventi organici ed olii sono stati valutati in test di adsorbimento per diverse frazioni di fibre nel composito (0.03, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2); per tutti gli inquinanti è stato notato come un aumento della quantità di fibre di Adenium porti ad un aumento della capacità di adsorbimento (Figura 41). L'efficienza di adsorbimento non subisce variazioni anche in seguito a 20 cicli di adsorbimento e desorbimento. La capacità di adsorbimento tende a peggiorare all'aumentare della temperatura, rendendo complesso l'utilizzo del materiale in ambienti più severi.

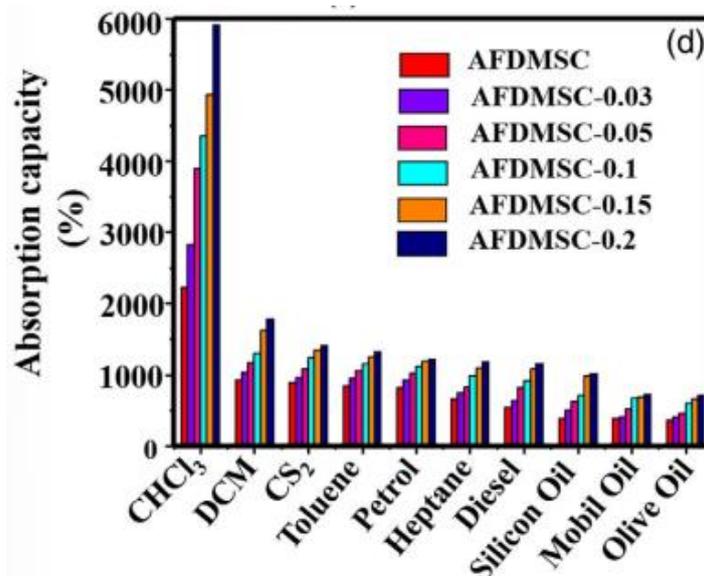


Figura 41: Capacità di adsorbimento per diversi compositi nei confronti di vari olii e solventi organici [14]

Zhang et al. [15] hanno prodotto una spugna porosa in PDMS utilizzando olio di paraffina come agente templante. In Figura 42 è mostrato il processo di produzione utilizzato. Il PDMS è stato miscelato con l'agente di cura con un rapporto in peso 10:1 e successivamente diluito con una quantità appropriata di olio di paraffina. In seguito, è stata aggiunta goccia a goccia acqua ultrapura per formare un'emulsione bianca e cremosa, che è stata poi trattata termicamente in forno a 65 °C per 2 ore per favorire la polimerizzazione. Infine, il prodotto è stato immerso in etanolo per rimuovere l'olio di paraffina e ottenere la struttura porosa voluta.

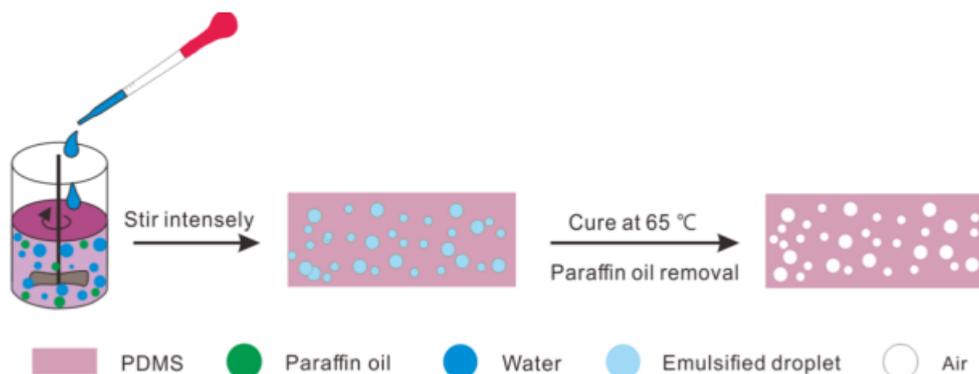


Figura 42: Illustrazione schematica del processo di produzione della spugna in PDMS [15]

Mediante scansioni SEM è stato possibile notare come aumentando la quantità di acqua aggiunta nell'emulsione (aumentando perciò il rapporto di diluizione) vi sia un aumento della dimensione dei pori e una diminuzione dello spessore delle pareti delle porosità, ottenendo una struttura fortemente

interconnessa causata dalla coalescenza delle gocce di emulsione durante il trattamento termico (Figura 43).

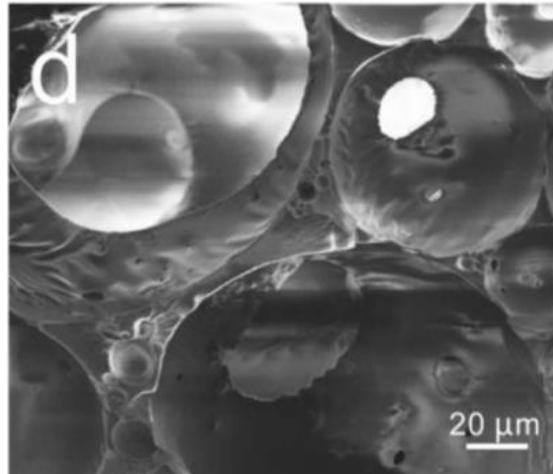


Figura 43: Scansione SEM della spugna in PDMS con elevato rapporto di diluizione [15]

Le spugne hanno mostrato notevole resistenza termica nei test termogravimetrici (TGA), con nessuna perdita di peso al di sotto dei 157 °C e con una perdita di peso del 46.33% intorno ai 500 °C a causa della decomposizione dei gruppi metile. Test ciclici di compressione hanno rivelato una buona resistenza del materiale (nessuna variazione di forma o proprietà dopo 100 cicli), con diminuzione dello stress a parità di deformazione all'aumentare del rapporto di diluizione.

Misure di angolo di contatto hanno confermato l'oleofilicità e l'idrofobicità del materiale (circa 0° e 141.9° rispettivamente). La spugna è in grado di adsorbire sia olii leggeri sulla superficie dell'acqua, sia olii pesanti sott'acqua; test di adsorbimento (Figura 44b) e test ciclici per valutare il riutilizzo (Figura 44c) hanno rivelato la capacità di adsorbimento delle strutture, dimostrando come un elevato rapporto di diluizione (PDMS 11# e PDMS 12#) porti ad un notevole miglioramento della capacità di adsorbimento nei confronti di tutti gli inquinanti a causa della maggiore frazione porosa e della maggiore interconnessione della stessa.

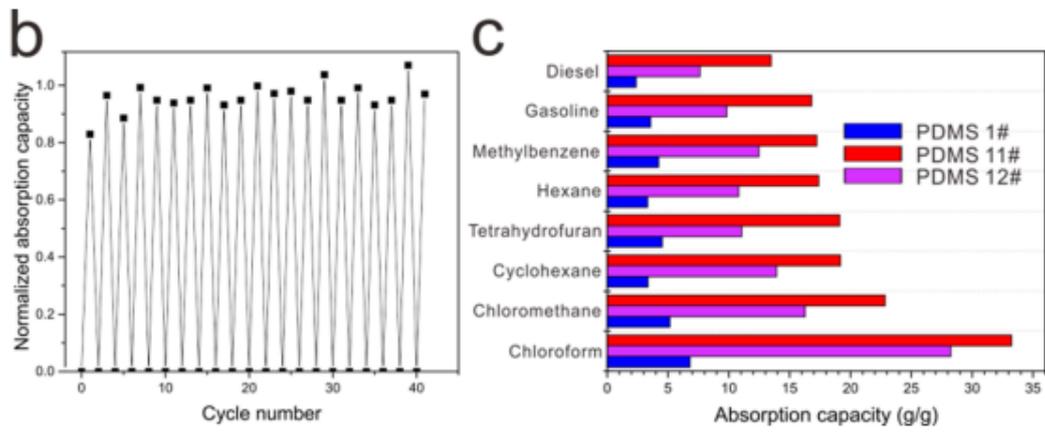


Figura 44: (b) Test ciclico sulla spugna in PDMS con cloroformio come inquinante (c) Capacità di adsorbimento con spugne con rapporti di diluizione crescenti per diversi inquinanti [15]

Bibliografia

- [1] C. Yu, C. Yu, L. Cui, Z. Song, X. Zhao, Y. Ma e L. Jiang, «Facile Preparation of the Porous PDMS Oil-Absorbent for Oil/Water Separation,» *Advanced Material Interfaces*, 2017.
- [2] J. H. Shin, J. Heo, S. Jeon, J. H. Park, S. Kim e H. Kang, «Bio-inspired hollow PDMS sponge for enhanced oil–water separation,» *Journal of Hazardous Materials*, n. 365, pp. 494-501, 2019.
- [3] X. Zhao, L. Li, B. Li, J. Zhang e A. Wang, «Durable superhydrophobic/superoleophilic PDMS sponges and their applications in selective oil absorption and in plugging oil leakages,» *Journal of Material Chemistry A*, n. 2, p. 18281–18287, 2014.
- [4] J. Guo, J. Wang, W. Wang, Z. Bai, Z. Zhang, Z. Zhang e S. Zhang, «The Fabrication of 3D Porous PDMS Sponge for Oil and Organic Solvent Absorption,» *Environmental Progress & Sustainable Energy*, vol. 38, n. 1, pp. 86-92, 2019.
- [5] J. Cao, D. Wang, P. An, J. Zhang e S. Feng, «Highly compression-tolerant and durably hydrophobic macroporous silicone sponges synthesized by a one-pot click reaction for rapid oil/water separation,» *Journal of Materials Chemistry A*, n. 6, pp. 18025-18030, 2018.
- [6] Y. Zhao, X. Gu, Z. Yuan, Y. Li, B. Wang, J. Yan, D. Zhao, J. Liu e X. Liu, «PDMS mesh with reversible super-wettability for oil/water separation,» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, n. 641, pp. 1-8, 2022.
- [7] X. Wang, Y. Lu, C. J. Carmalt, I. P. Parkin e X. Zhang, «Multi-functional Porous and Magnetic Silicone with High Elasticity, Durability and Oil-water Separation Properties,» *Langmuir*, 2018.
- [8] A. Turco, C. Malitesta, G. Barillaro, A. Greco, A. Maffezzoli e E. Mazzotta, «A magnetic and highly reusable macroporous superhydrophobic/superoleophilic PDMS/MWNT nanocomposite for oil sorption from water,» *Journal of Materials Chemistry A*, n. 3, pp. 17685-17696, 2015.
- [9] Z. Pan, Y. Guan, Y. Liu e F. Cheng, «Facile fabrication of hydrophobic and underwater superoleophilic elastic and mechanical robust graphene/PDMS sponge for oil/water separation,» *Separation and Purification Technology*, n. 261, 2021.

- [10] Z. Chu, Y. Li, A. Zhou, L. Zhang, X. Zhang, Y. Yang e Z. Yang, «Polydimethylsiloxane-decorated magnetic cellulose nanofiber composite for highly efficient oil-water separation,» *Carbohydrate Polymers*, n. 277, 2022.
- [11] S. Basu e J. Sarkar, «Selective adsorption of oil on self-organized surface patterns formed over soft thin PDMS films,» *Chemical Engineering Science*, n. 207, pp. 970-979, 2019.
- [12] H. Tong, H. Chen, Y. Zhao, M. Liu, Y. Cheng, J. Lu, Y. Tao, J. Du e H. Wang, «Robust PDMS-based porous sponge with enhanced recyclability for selective separation of oil-water mixture,» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, n. 648, 2022.
- [13] Y. Q. Zhang, Y. H. Jiang, Y. N. Qin, Q. D. An, L. P. Xiao, Z. H. Wang, Z. Y. Xiao e S. R. Zhai, «Cooperative construction of oil/water separator using renewable lignin and PDMS,» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, n. 643, 2022.
- [14] N. Pandey e U. Ojha, «Bio-based polydimethylsiloxane porous sponge materials with programmable hydrophobicity and porosity for efficient separation of hydrophobic liquids from water,» *Journal of Applied Polymer Science*, n. 139, 2021.
- [15] L. Zhang, Y. Zhang, P. Chen, W. Du, X. Feng e B. F. Liu, «Paraffin Oil Based Soft-Template Approach to Fabricate Reusable Porous PDMS Sponge for Effective Oil/Water Separation,» *Langmuir*, n. 35, pp. 11123-11131, 2019.

2. MATERIALI E METODI

2.1 MATERIALI

- *Tegorad 2800*, fornito da *Evonik*, è un silicone acrilato che rappresenta una scelta prioritaria per le sue forti proprietà di distacco; è un additivo distaccante per sistemi a reticolazione UV e assicura eccellenti proprietà di distacco e di scivolosità, con proprietà antischiuma aggiuntive. È ideale per inchiostri pigmentati ad elevata viscosità. [1]
- *Darocur 1173*, fornito da *Sigma-Aldrich*, è un fotoiniziatore liquido estremamente efficiente e versatile; ha una densità di 1.08 g/cm^3 , una viscosità di $25 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ e si presenta trasparente con una lieve sfumatura giallastra. In Figura 45 è mostrata la formula chimica del fotoiniziatore. [2]

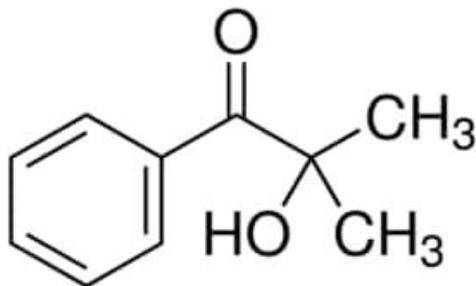


Figura 45: Formula chimica del Darocur 1173 [2]

- *NaCl*, è il sale sodico dell'acido cloridrico, si presenta a temperatura ambiente come un solido cristallino incolore e con un odore e un sapore caratteristici; è stato utilizzato come agente templante.
- *Dodecano*, fornito da *Sigma-Aldrich*, è un alcano lineare spesso presente nei carburanti per jet, con formula chimica $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$. È stato utilizzato come inquinante per le prove di adsorbimento del silicone. [3]
- *Olio siliconico*, è un polidimetilsilossano puro, stabile ad alte e basse temperature con bassa tensione superficiale. È stato utilizzato come inquinante per le prove di adsorbimento del silicone.

2.2 PREPARAZIONE DELLE FORMULAZIONI E FOTORETICOLAZIONE

2.2.1 PREPARAZIONE MEMBRANE DENSE

L'idea iniziale prevedeva lo sviluppo di membrane dense con basso spessore al fine di massimizzare l'area superficiale della stessa.

Il silicone è stato miscelato manualmente per circa tre minuti con il 2% wt. di fotoiniziatore, ottenendo una miscela opaca e omogenea; successivamente, questa miscela è stata posta su un vetrino e stesa con una barra stendifilm per ottenere una membrana con spessore 400 μm . Il vetrino con la membrana è stato poi inserito all'interno della lampada UV per 1 minuto a una distanza di 13 cm dal piano in atmosfera di azoto. La membrana fotoreticolata è stata infine tagliata e staccata dal vetrino manualmente mediante una lametta, ottenendo dei rettangoli simili di lato 1 cm (Figura 46).

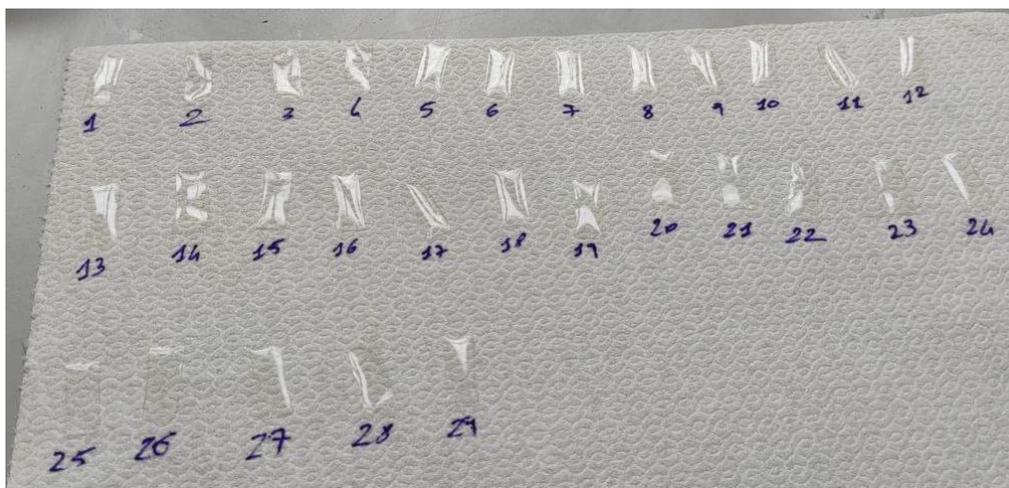


Figura 46: Membrane dense

2.2.2 PREPARAZIONE CAMPIONI POROSI

La volontà di avere strutture con superficie esposta quanto più ampia possibile ha portato alla preparazione di spugne silconiche utilizzando NaCl come agente templante. In primo luogo, uno stampo in materiale silconico è stato riempito totalmente col sale e, al di sopra, è stata posta la miscela silicone-fotoiniziatore in modo tale da avere un rapporto templante/silicone pari a 5/1. Lo stampo è stato poi posto in una pompa a vuoto per circa dieci minuti in modo tale da favorire l'intercalazione della miscela nel sale, ottenendo una struttura compatta a forma di parallelepipedo facilmente rimovibile dallo stampo. La struttura è stata poi immersa in acqua distillata su stirrer magnetico alla

temperatura di 90 °C per almeno 12 ore per favorire la solubilizzazione del sale e la conseguente formazione di porosità. In conclusione, è stata ottenuta una spugna di forma parallelepipedica a base quadrata, di lunghezza 2.8 cm con ottima porosità interconnessa (Figura 47).



Figura 47: Campione poroso

2.3 ANALISI STRUMENTALI

2.3.1 SPETTROFOTOMETRO FTIR

Il principale componente di uno spettrofotometro FTIR è l'interferometro. Il segnale che arriva al detector produce un interferogramma che contiene le informazioni spettrali riguardanti il campione. L'interferogramma è quindi facilmente digitalizzato attraverso l'applicazione di un algoritmo matematico (la Trasformata di Fourier): in questo modo si ottiene un grafico delle assorbanze tipiche di ogni legame molecolare presente nella sostanza analizzata per ottenere un incremento del segnale rispetto al rumore di fondo; si opera generalmente una media tra più di un interferogramma. Prima di analizzare ogni campione, si raccoglie uno spettro di background, si produce uno spettro di assorbanza o trasmittanza, nel quale il rumore di fondo legato alle condizioni esterne è eliminato. Un altro vantaggio correlato all'utilizzo della spettroscopia FTIR è che tale sistema è calibrato al fine di provvedere ad una stabilità duratura dello strumento. Le tecniche di presentazione dei campioni per la valutazione in trasmissione sono sempre state le più comunemente impiegate per il campionamento e l'analisi di gas, liquidi, paste e polveri. Tuttavia, grazie alla facilità di collocazione del campione e di pulizia dello strumento, la tecnica della riflettanza totale attenuata (ATR) è divenuta il metodo di più largo impiego per l'analisi delle sostanze liquide, delle paste e persino delle polveri. Tale metodica si basa sul principio di trasmissione della radiazione attraverso un elemento ottico chiamato IRE (elemento interno di riflettanza). In questo sistema, il raggio luminoso attraversa il cristallo ATR e viene riflesso all'interfaccia cristallo/campione; l'angolo di incidenza impiegato permette di ottenere

più di una riflessione del raggio ad opera del campione. In ogni punto in cui le radiazioni colpiscono l'interfaccia cristallo/campione, esse penetrano per una distanza di circa $2\ \mu\text{m}$ all'interno della sostanza in analisi e subiscono un decadimento logaritmico "come un'onda" all'interno del mezzo attraversato. L'energia riflessa è pertanto ridotta a causa di un parziale assorbimento della radiazione ad opera del campione; l'informazione relativa alla quantità di energia assorbita è rilevata dal detector, con la conseguente rappresentazione di uno spettro. I materiali generalmente impiegati per la produzione dei cristalli IRE sono caratterizzati da un altissimo indice di rifrazione; tra questi i più comuni sono seleniuro di zinco (ZnSe) e il germanio (Ge).

Rispetto alla tecnica convenzionale la spettroscopia FTIR offre dei vantaggi, quali un notevole risparmio di tempo (siccome la radiazione di tutte le lunghezze d'onda viene registrata contemporaneamente dal rilevatore, il tempo di misura si riduce a pochi secondi), un miglior rapporto segnale-rumore rispetto alla tecnica a scansione, un'elevata precisione dei numeri d'onda e assenza di effetto di riscaldamento del campione.

Mediante questo strumento è stato possibile valutare l'efficienza di fotopolimerizzazione del silicone analizzandolo pre e post fotoreticolazione, sia in atmosfera di aria sia in atmosfera inerte (azoto).

In Figura 48 è mostrato lo spettrofotometro utilizzato nel seguente lavoro di tesi.



Figura 48: Spettrofotometro FTIR

2.3.2 CALORIMETRO A SCANSIONE DIFFERENZIALE CON LAMPADA UV (FOTO-DSC)

La Calorimetria Differenziale a Scansione, nota anche con l'acronimo *DSC* (dall'inglese *Differential Scanning Calorimetry*) è la principale tecnica di analisi termica utilizzabile su un'ampia gamma di materiali: polimeri, metalli, ceramiche. Il *DSC* è uno strumento capace di misurare la differenza di

flusso termico necessario a mantenere alla stessa temperatura il campione analizzato ed un riferimento quando questi sono riscaldati a velocità controllata (prove dinamiche) o mantenuti a temperatura.

Il campione ed il riferimento sono alloggiati in un'apposita camera portacampioni e sono immersi in un flusso costante di gas inerte, generalmente azoto, in modo tale da garantire un coefficiente di scambio termico costante ed evitare fenomeni ossidativi. In alcuni casi, le prove, secondo determinate esigenze sperimentali, possono essere condotte in aria anziché in atmosfera inerte. Il flusso termico, che riscalda sia il campione che il riferimento, può essere fornito in due modi diversi, per cui si possono distinguere due tipi di DSC:

- *DSC a compensazione di potenza*: il campione e il riferimento sono riscaldati da due forni separati, mentre la differenza di temperatura tra i due viene mantenuta praticamente nulla; la quantità misurata è data dalla differenza di potenza elettrica necessaria a mantenere le due temperature uguali;

- *DSC a flusso termico*: un unico riscaldatore fornisce calore sia al campione che al riferimento, la differenza di temperatura tra di essi è convertita, successivamente, in differenza di potenza.

Le misure calorimetriche condotte per il presente lavoro di tesi sono state eseguite utilizzando il calorimetro con lampada UV mostrato in Figura 49.

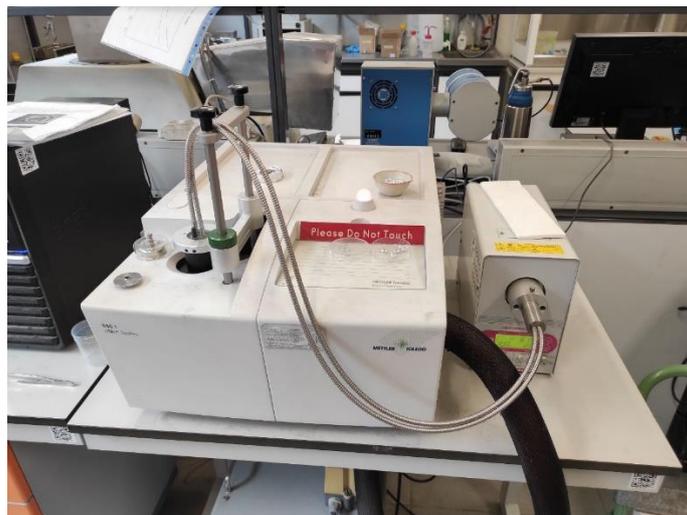


Figura 49: DSC a flusso termico presente in laboratorio

I principali *componenti* del DSC a flusso di calore possono essere sintetizzati come segue:

- *forno*, il campione ed il riferimento sono posti in una camera portacampioni in crogiolini di alluminio, buon conduttore termico e stabile nel range di temperature in cui viene utilizzato lo strumento; generalmente come riferimento viene utilizzato un materiale inerte (aria o azoto), che non subisce alcuna trasformazione alle temperature a cui vengono condotte le prove. Per ottenere risultati sperimentali attendibili è, inoltre, opportuno garantire una buona superficie di contatto tra campione e portacampione e tra quest'ultimo e il forno del calorimetro;

- *sensori di temperatura*, posti al di sotto dei recipienti contenenti il campione ed il riferimento;
- *computer*, permette sia il setup dei parametri di prova che la successiva elaborazione dei dati ottenuti, i quali vengono memorizzati ed eventualmente stampati.

La presenza di una lampada UV con potenza variabile al di sopra dei crogioli permette di valutare le trasformazioni e le temperature o i tempi caratteristici del campione durante la fotopolimerizzazione. Il principio di funzionamento del DSC è il seguente: la macchina viene predisposta mettendo sugli appositi alloggiamenti due crogioli identici di alluminio. Uno dei due crogioli rimarrà vuoto in quanto servirà come riferimento per la misura differenziale. Tramite l'unità di controllo si chiude ermeticamente la fornace in modo da isolare l'ambiente di prova dall'esterno. Una volta inserito il programma termico (solitamente una rampa lineare di temperatura), all'interno della fornace contenente il materiale da analizzare, viene creata un'atmosfera inerte con un flusso continuo ed uniforme di argon (Ar) o azoto (N₂). Durante la prova, il calore ceduto dalla fornace riscalda sia il campione che il provino di riferimento in egual modo. Ogni variazione di temperatura tra i due è dovuta a fenomeni che insorgono nel materiale da analizzare: una reazione esotermica innalzerà la temperatura del campione mentre una endotermica farà l'opposto. Durante tutto l'arco dell'esperimento un sistema di termocoppie raccoglie i dati di temperatura e li invia ad un elaboratore, il quale, mediante un apposito software, li elabora per generare l'output utile all'utente, ovvero un grafico che rappresenta le variazioni di flusso di calore in funzione della temperatura. Una volta terminata la prova, il sistema di raffreddamento permette all'operatore di aprire la macchina e rimuovere i crogioli.

Mediante il DSC è stato caratterizzato il silicone durante la fotopolimerizzazione per individuare il tempo minimo per cui si aveva completa polimerizzazione dello stesso.

2.3.3 MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE (SEM)

La microscopia elettronica a scansione (Scanning Electron Microscopy - SEM) è la più conosciuta e la più usata delle tecniche analitiche di superficie. Le analisi SEM, essendo relativamente rapide, poco costose e non distruttive, sono considerate l'approccio più immediato per lo studio delle superfici dei materiali. Il microscopio elettronico a scansione, schematizzato in Figura 50 dà informazioni sulle caratteristiche morfologiche del campione che si sta osservando.

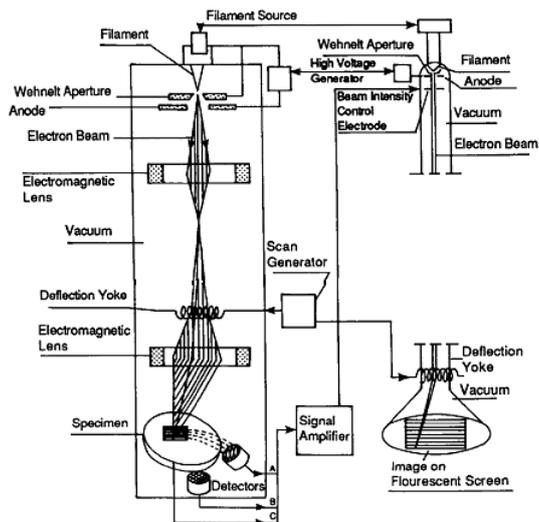


Figura 50: DSC a flusso termico presente in laboratorio

La presenza di “beam deflector” (bobine di deflessione del fascio) crea un campo magnetico che deflette il fascio lungo l’asse x e lungo l’asse y sulla regione del campione analizzata. In tal modo, il fascio incidente scandisce riga per riga il campione ed ha un movimento sincronizzato con il fascio di elettroni che eccita gli elementi fluorescenti dello schermo con cui il sistema è interfacciato permettendo, così, di visualizzare in tempo reale l’immagine 3D in bianco e nero.

Dall’interazione tra gli elettroni del fascio e gli atomi del materiale si descrive un volume di interazione via via maggiore a tensioni del fascio crescenti, come mostrato in Figura 51.

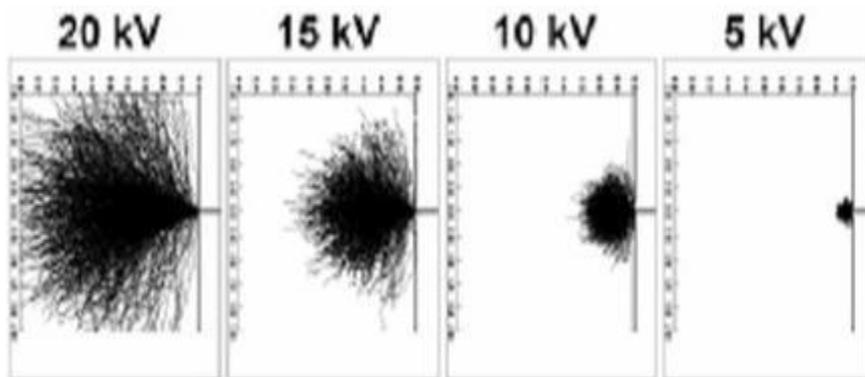


Figura 51: Volume di interazione fascio- materia a tensioni crescenti

Dalla regione di interazione provengono, come mostrato in Figura 52:

- elettroni Auger;
- elettroni secondari;
- elettroni retrodiffusi;
- raggi x caratteristici;

- raggi x di frenamento;

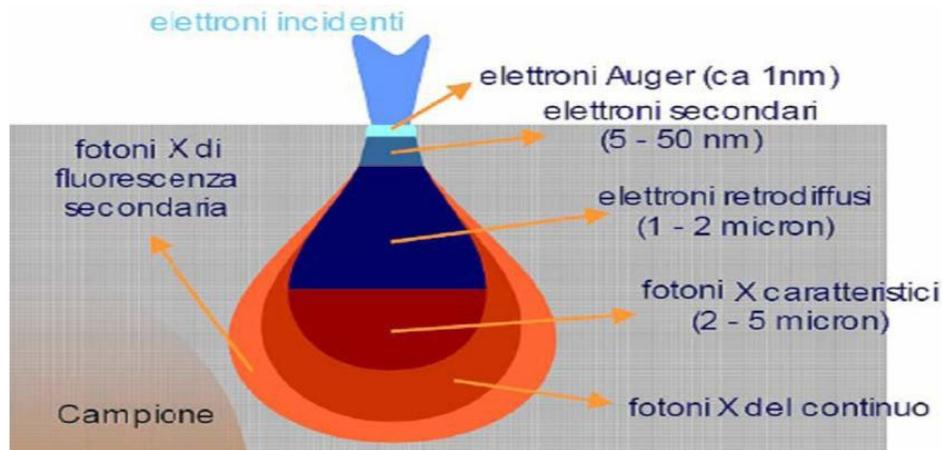


Figura 52: Elettroni emessi da un campione a seguito dell'interazione fascio- materia in un SEM

Dunque, la microscopia elettronica a scansione effettua analisi sfruttando l'emissione di:

□ **elettroni secondari (SE)**, sono gli elettroni legati ai livelli atomici più esterni. Essi ricevono dal fascio incidente un'energia sufficiente ad allontanarli. Sono emessi con un'energia compresa tra 0 e 50 V da un'area limitata situata appena sotto la superficie del campione (tra 5 e 50 nm). Sono frequentemente utilizzati per lo studio della morfologia superficiale;

□ **elettroni retrodiffusi (BSE)**, sono riflessi con un'energia che va da 50 eV fino a quella di incidenza. Sono portatori di segnali principalmente compositivi e morfologici (topografici) che provengono da profondità massime di alcuni μm ;

□ **raggi X caratteristici**, possono essere distinti e registrati relativamente alla lunghezza d'onda (WDS) o all'energia (EDS). L'intensità di questi fotoni caratteristici è proporzionale alla concentrazione dell'elemento nel campione, perciò la microanalisi ai raggi X dà informazioni quantitative sugli elementi che compongono il campione e sulla loro distribuzione in esso.

Pertanto, tutti gli elettroni emessi dal campione, se rilevati da opportuni rivelatori, sono sfruttati in numerose tecniche di misura: catodoluminescenza (radiazione emessa dal campione colpito da elettroni), EBIC (*electron beam induced current*, corrente indotta da fascio di elettroni, visualizza le caratteristiche elettriche dei semiconduttori.), spettroscopia EDX (energy dispersive X-ray microanalysis, dà informazioni morfologico-composizionali), ecc.

Il potere di risoluzione di un microscopio elettronico SEM si aggira intorno ai 5nm, l'immagine SEM ha un'elevata profondità di campo che consente di focalizzare il fascio su diversi piani focali, il campione è sotto alto vuoto (10^{-5} mbar ca.), per consentire agli elettroni di propagarsi senza dover

interagire con le molecole di gas, e deve essere conduttivo (oppure metallizzato), altrimenti si ha su di esso la deposizione di cariche elettrostatiche che disturbano la rivelazione degli elettroni secondari. Questo strumento è stato utilizzato per verificare la presenza di una buona porosità interconnessa all'interno dei campioni porosi.

2.3.4 MISURATORE ANGOLO DI CONTATTO

L'angolo di contatto è una grandezza termodinamica descritta dall'angolo formato dall'incontro di un'interfaccia liquido-vapore con un'interfaccia liquido-solido. L'angolo di contatto è generalmente misurato per determinare la bagnabilità di una superficie, requisito fondamentale per un protettivo, poiché essa indica la capacità di un liquido di distribuirsi su una superficie solida. Conoscere la bagnabilità del protettivo è di fondamentale importanza. Esso, infatti, in quanto superficie di sacrificio, deve essere un film continuo ed uniforme per ridurre al minimo l'interazione con l'acqua, il fattore più pericoloso nel degrado di materiali lapidei.

La superficie libera di un liquido è simile ad una sottilissima pellicola, le sue molecole infatti, sono mantenute insieme da una forza di coesione che è circa il 25 % minore dell'energia tra le molecole che si trovano nella massa del liquido. Per aumentare la superficie libera occorre un'energia superiore che vinca le forze di coesione tra le molecole, tale energia è proporzionale alla superficie ed il fattore di proporzionalità è detto "tensione superficiale. Ponendo del liquido su una superficie solida, la discontinuità tra le forze che agiscono sulle molecole a pelo libero (molecole all'interfaccia liquido-gas) e le forze, di intensità maggiore, che agiscono sulle molecole all'interno del liquido, fa sì che la superficie del fluido si incurvi portando le sue molecole a contrarsi e il liquido stesso prende la forma di una sfera: la goccia. La bagnabilità di una superficie dipende molto dalla compatibilità tra la stessa superficie ed il liquido, ovvero se le forze intermolecolari tra liquido e solido sono confrontabili, il liquido ha bassa tensione superficiale ed alto potere bagnante, come mostrato in Figura 53a, se le forze intermolecolari differiscono da quelle del solido, allora la tensione superficiale del liquido sarà alta e la sua capacità di bagnare la superficie solida molto bassa come mostrato in Figura 53b:

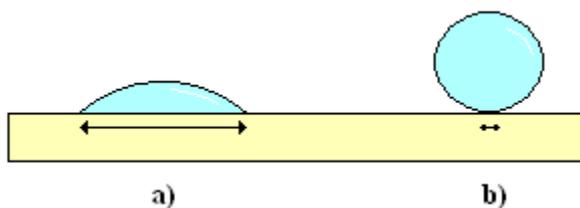


Figura 53: Bagnabilità di una superficie solida da parte di un liquido

L'angolo di contatto θ è descritto dall'angolo formato tra la superficie del solido e la tangente alla superficie di separazione solido-liquido presa nel punto di contatto tra il liquido e il solido. Il potere bagnante di un liquido è espresso mediante l'angolo di contatto nei seguenti modi:

- *bagnabilità completa*: è il caso di una superficie solida non trattata e porosa la cui tensione superficiale è alta, il liquido presenta una bassa tensione superficiale come in Figura 54a;
- *bagnabilità parziale*: nel caso di una pietra non trattata e poco porosa o trattata con prodotto poco idrofobico, la tensione superficiale del solido è bassa, come in Figura 54b;
- *bagnabilità nulla*: è il caso di una pietra trattata con un buon protettivo. Il liquido avrà un'alta tensione superficiale tale da fargli assumere la forma di una goccia perfettamente sferica con minimo potere bagnante verso la superficie solida, come in Figura 54c.

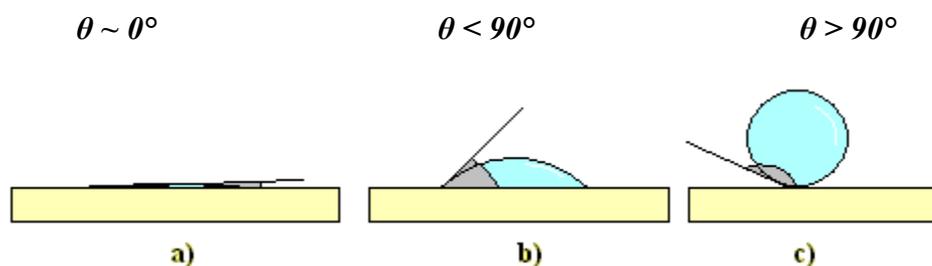


Figura 54: Grado di bagnabilità di una superficie solida misurato attraverso il calcolo

Per convenzione si definiscono idrofobiche le superfici aventi un angolo di contatto con l'acqua maggiore di 90° e idrofiliche le superfici con angoli minori di 90° .

La corretta interpretazione della misura dell'angolo di contatto su una superficie reale è molto complessa a causa della sua rugosità ed eterogeneità che fanno decadere l'ipotesi di superficie ideale. L'angolo di contatto, pertanto, prende il nome di "angolo di contatto di equilibrio". Infatti, a causa delle diverse condizioni (modalità di deposizione della goccia sul substrato; irregolarità della superficie), si determina l'insorgere di molti e diversi equilibri metastabili dalle cui condizioni la forma della goccia può essere vincolata ed ai quali corrispondono valori diversi di angoli di contatto. Un protettivo con buone proprietà idrorepellenti mostrerà un angolo di contatto compreso tra 100° e 110° il quale sarà indice di bagnabilità zero e di conseguenza il contatto dell'acqua con la superficie solida sarà ridotto al minimo. Pertanto, il protettivo sarà nelle condizioni di assolvere nel migliore dei modi alla sua funzione di barriera all'acqua.

Il misuratore dell'angolo di contatto (detto anche anglometro) è uno strumento costituito da:

- siringa con acqua distillata;
- piattaforma portacampioni;
- sorgente luminosa;
- telecamera.

Il cuore del sistema è la piattaforma su cui si posiziona il campione, essa offre la possibilità di variare la posizione del campione lungo i tre assi di misura (x, y, z) per meglio visualizzare, attraverso la telecamera interfacciata al computer, la goccia d'acqua che, mediante la siringa, è deposta sulla superficie del campione. La capacità idrorepellente della superficie è misurata col metodo dell'angolo di contatto mediante un opportuno software capace di registrare l'immagine della goccia illuminata dal retro dalla sorgente di luce.

Per il presente lavoro di tesi, le misure dell'angolo di contatto sono state effettuate con l'anglometro rappresentato in Figura 55. Per ogni campione sono state eseguite tre misurazioni su punti diversi dello stesso per assicurare la precisione e l'affidabilità dei valori ottenuti. In questo modo è stato possibile valutare l'idrofobicità e l'oleoficità dei campioni siliconici.



Figura 55: Misuratore angolo di contatto

2.3.5 TEST DI ADSORBIMENTO MEDIANTE ANALISI GRAVIMETRICHE

La capacità di adsorbimento del silicone è stata testata mediante prove gravimetriche; in particolare, le membrane sono state immerse all'interno del solvente puro o all'interno di una miscela acquosa contenente una determinata quantità di solvente e, ad intervalli temporali stabiliti, sono state rimosse e pesate su una bilancia di precisione dopo aver rimosso il liquido in eccesso sulla superficie con della carta assorbente; successivamente, le membrane sono state nuovamente immerse nel liquido per

proseguire il test. Il medesimo test è stato eseguito anche sui campioni porosi per valutarne la capacità di adsorbimento.

Bibliografia

[1] [Online]. Available: <https://www.coatino.com/products/a00000578>.

[2] [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/IT/it/product/aldrich/405655>.

[3] [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/IT/it/product/sial/297879>.

3. DISCUSSIONE DEI RISULTATI

3.1 CARATTERIZZAZIONE PDMS E MISCELA CON FOTOINIZIATORE

3.1.1 CARATTERIZZAZIONE MEDIANTE FTIR

In primo luogo, è stata effettuata un'analisi FTIR per seguire la reazione di fotopolimerizzazione (che ne certificassero la completa reticolazione) seguendo i picchi caratteristici dei siliconi.

In Figura 56 è mostrato lo spettro FTIR del PDMS liquido privo di fotoiniziatore, con i relativi picchi caratteristici indicizzati sulla figura stessa: a 787 cm^{-1} il legame Si-C, a 1010 cm^{-1} lo stretching del legame Si-O, a 1258 cm^{-1} lo stretching asimmetrico del gruppo $\text{Si}(\text{CH}_3)\text{O}$ e a 2963 cm^{-1} sia lo stretching del legame C-H sia lo stretching asimmetrico del gruppo CH_3 .

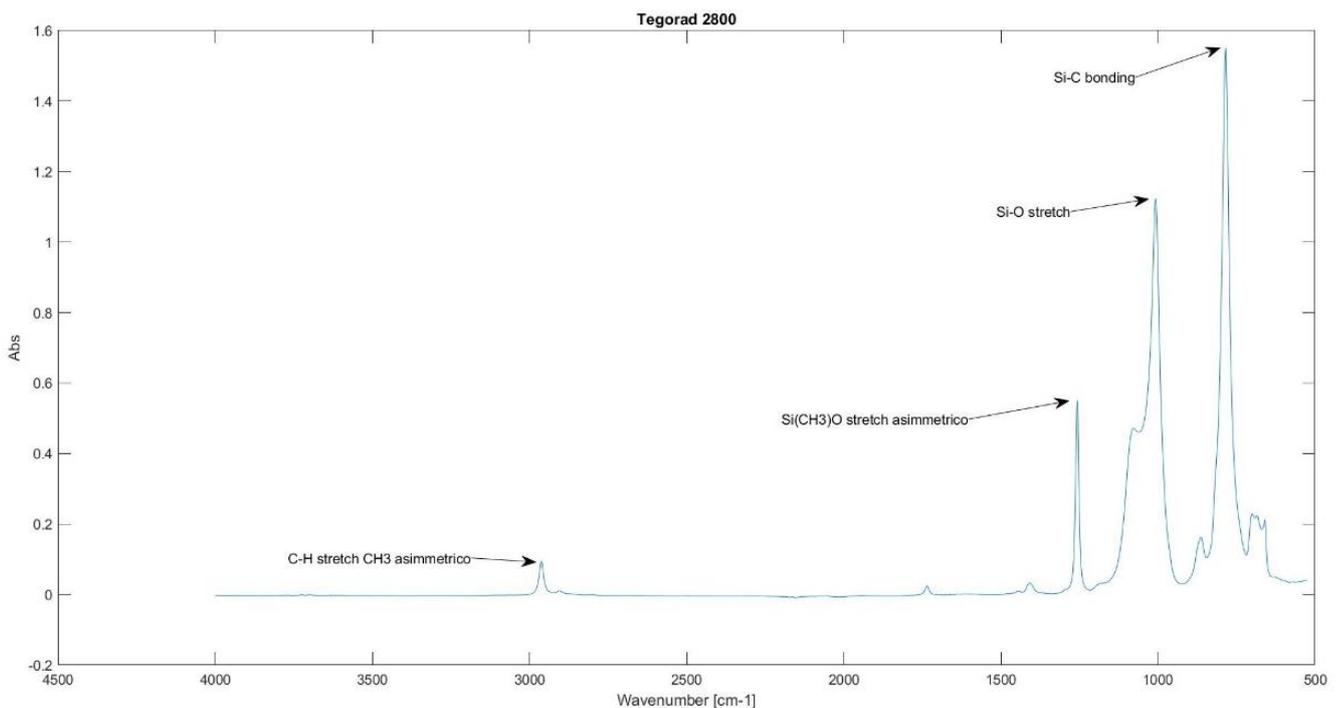


Figura 56: Spettro FT-IR del PDMS puro

Successivamente, sono state eseguite quattro misurazioni: due su campioni di silicone con fotoiniziatore prima del processo di fotopolimerizzazione, e due sugli stessi dopo la reticolazione in seguito ad esposizione alla luce; un campione è stato sottoposto a fotoreticolazione in lampada in atmosfera non protetta (quindi in aria), mentre l'altro è stato posto in lampada in atmosfera inerte (in

azoto). In questo modo, è stato possibile verificare se la presenza di ossigeno potesse portare a qualche problematica in sede di reticolazione.

In Figura 57 e Figura 58 sono rappresentati gli spettri FT-IR del silicone reticolato in aria e del silicone reticolato in azoto rispettivamente. In entrambi i grafici si possono apprezzare gli stessi picchi, indicizzati in entrambe le immagini: a 799 cm^{-1} stretching del legame Si-C e rocking del gruppo CH_3 , a 1020 cm^{-1} e 1092 cm^{-1} lo stretching del legame Si-O-Si, a 1262 cm^{-1} la deformazione simmetrica del gruppo CH_3 appartenente al gruppo Si- CH_3 , a 2963 cm^{-1} lo stretching del legame C-H del gruppo CH_3 asimmetrico.

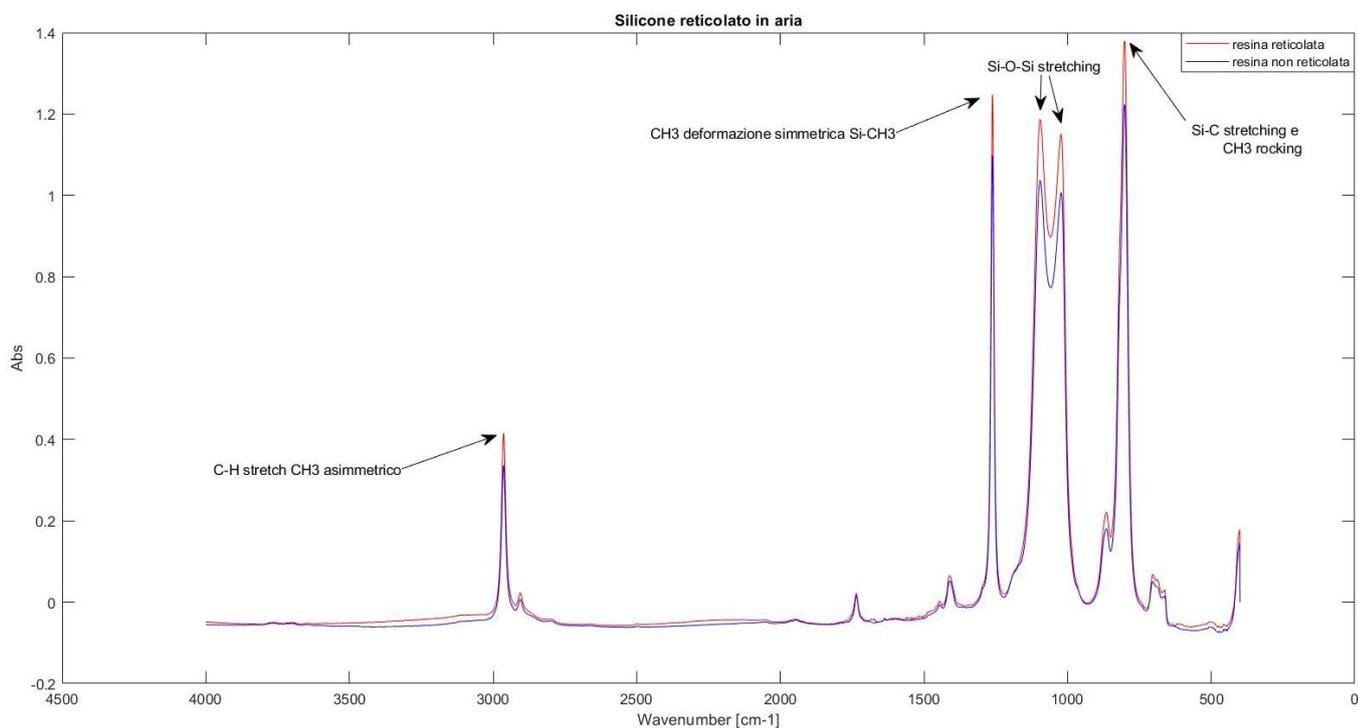


Figura 57: Spettro FT-IR del silicone con fotoiniziatore prima e dopo la fotopolimerizzazione in aria

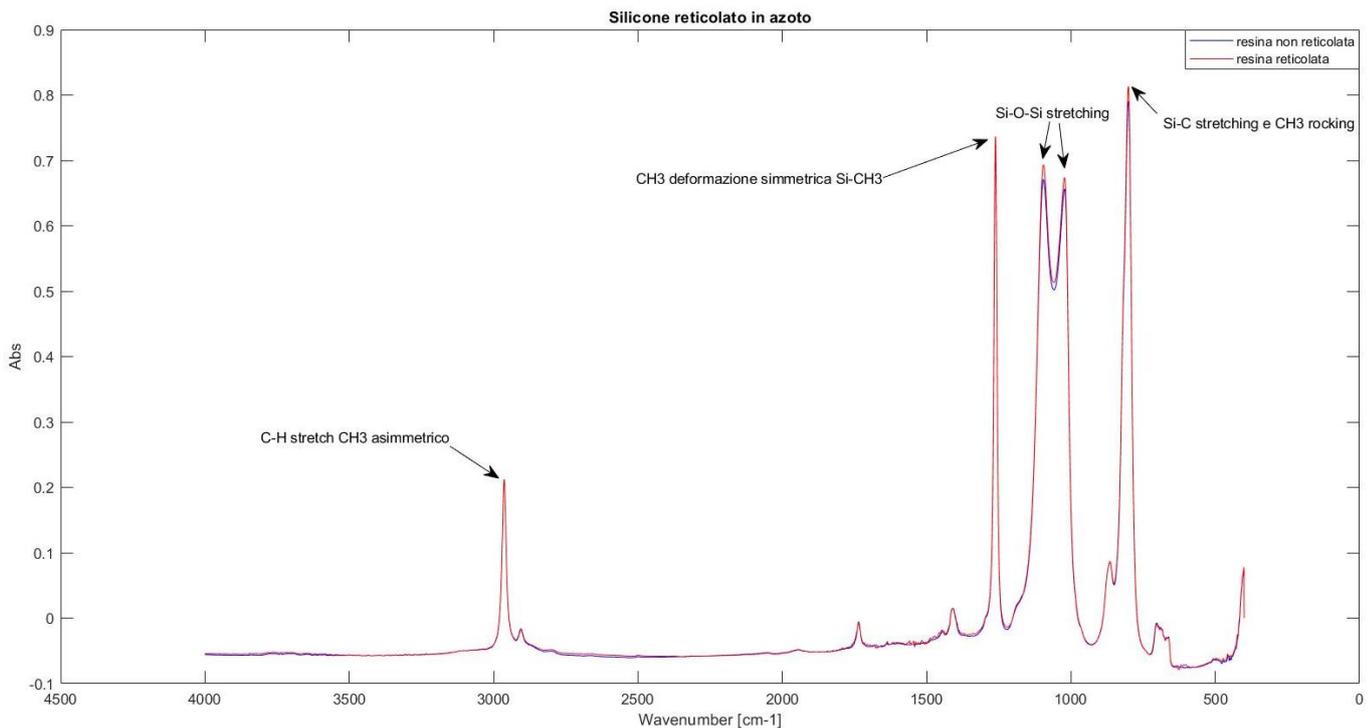


Figura 58: Spettro FT-IR del silicone con fotoiniziatore prima e dopo la fotopolimerizzazione in atmosfera inerte (azoto)

Come è possibile notare dai due spettri, la differenza tra reticolazione in aria e reticolazione in azoto è praticamente assente, il che dimostra che la presenza di ossigeno in sede di fotopolimerizzazione non porta alla formazione di specie indesiderate.

Nel seguente lavoro, per i campioni successivi, la fotopolimerizzazione in lampada è stata sempre eseguita in atmosfera di azoto.

3.1.2 CARATTERIZZAZIONE MEDIANTE FOTO-DSC

Mediante la calorimetria a scansione differenziale con presenza di una lampada UV è possibile valutare nel tempo la fotopolimerizzazione del PDMS con fotoiniziatore; in particolare, si seguono le variazioni di flusso termico del campione rispetto ad un provino inerte e, in questo modo, si possono capire le trasformazioni che avvengono nel tempo e con una precisa rampa di temperatura durante l'irraggiamento. In Figura 59 è mostrato il grafico ottenuto in seguito alla misurazione.

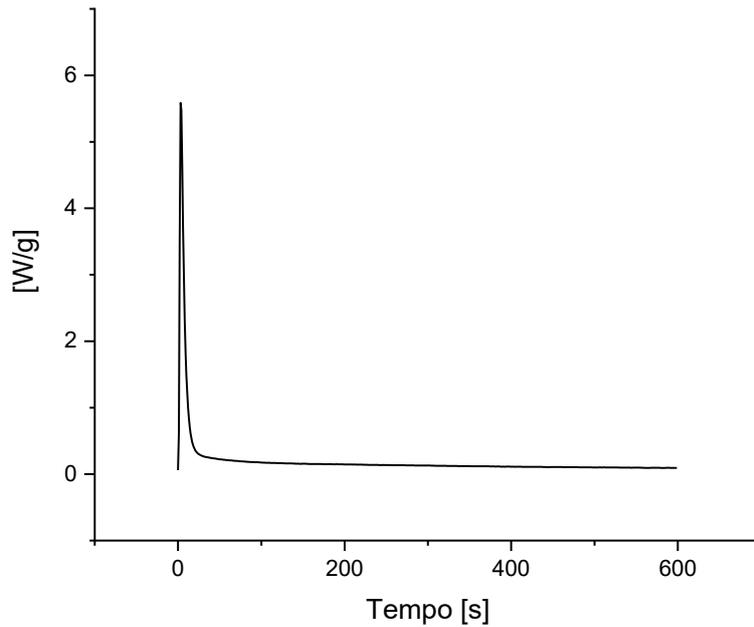


Figura 59: Grafico di foto-DSC della miscela di PDMS con fotoiniziatore

In particolare, la seguente misurazione è servita a capire il tempo necessario alla completa fotopolimerizzazione del silicone (ovvero il tempo in cui si chiudeva totalmente il picco). Come si può notare dal grafico, si ha un picco immediato e molto stretto, con un valore massimo raggiunto dopo circa 3 secondi (al quale corrisponde la massima velocità di fotopolimerizzazione). Questa misura ci permette di affermare che il silicone acrilato impiegato per la preparazione dei materiali da impiegare nella rimozione degli oli dalle acque, mostra un'elevata reattività nei confronti della fotopolimerizzazione radicalica.

3.1.3 CARATTERIZZAZIONE MEDIANTE ANGOLO DI CONTATTO

Il misuratore di angolo di contatto è uno strumento che permette di valutare in maniera immediata l'idrofilicità e l'oleofobicità (o viceversa) di un materiale. Il materiale a base siliconica è stato caratterizzato in termini di proprietà di superficie.

Nello specifico, sono state eseguite 6 misurazioni con acqua distillata su due diverse membrane siliconiche fotoreticolate, e altrettante con diclorometano (utilizzato come esempio di inquinante); i valori rilevati sono mostrati in Tabella 1.

Misurazione	Acqua pura	Diclorometano
1	74.4°	40.3°
2	84.8°	35.6°
3	85.5°	38.7°
4	81.9°	50.0°
5	85.5°	42.5°
6	79.2°	47.2°
Media	81.9° ± 4.4°	42.4° ± 5.4°

Tabella 1: Misure di angolo di contatto

In Figura 60 è possibile vedere le foto di due gocce sul campione siliconico, rispettivamente di acqua pura (foto di sinistra) e di diclorometano (foto di destra); in questo modo, si può notare anche visivamente la differente bagnabilità dei due liquidi nei confronti del materiale.

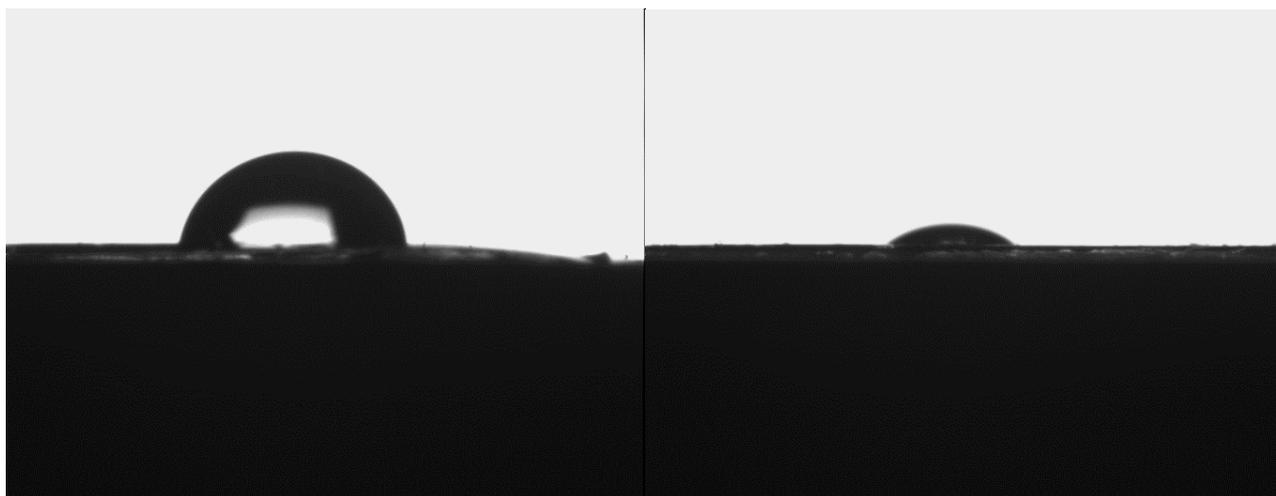


Figura 60: Misura di angolo di contatto con acqua pura (sinistra) e diclorometano (destra)

I valori di angolo di contatto ottenuti confermano gli studi eseguiti in precedenza e inseriti nel primo capitolo, ovvero l'idrofobicità e l'oleofilicità del silicone, rendendolo quindi estremamente adatto per l'adsorbimento selettivo di idrocarburi da miscele acquose.

3.2 ADSORBIMENTO IN DODECANO (PURO E IN MISCELA ACQUOSA 500 PPM) MEMBRANE DENSE

La capacità di adsorbimento del silicone è stata testata mediante prove gravimetriche, immergendo le membrane all'interno dell'idrocarburo e pesandole ad intervalli temporali stabiliti.

Come solvente per queste prove è stato utilizzato l'n-dodecano, un alcano lineare liquido composto da 12 atomi di carbonio, di formula $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$.

In primo luogo, è stata valutata la capacità di adsorbimento assoluta delle membrane nei confronti del solvente puro, ovvero la massima quantità di solvente che la membrana era in grado di adsorbire nel tempo. Per ogni test sono state utilizzati tre campioni, di cui poi è stata fatta media e deviazione standard (rappresentate in Figura 61). Si può notare come le membrane assorbano una grossa quantità di inquinante nel primo minuto, per poi raggiungere un valore di plateau già dopo circa 5 minuti; le oscillazioni nei valori di peso della membrana nel tempo sono dovuti alla poca precisione della prova gravimetrica (che resta però l'unico modo per valutare la capacità di adsorbimento di un inquinante, come confermato anche in bibliografia) e probabilmente anche alla possibilità che dopo molto tempo nel solvente una piccola parte del silicone si disciolga all'interno dello stesso.

Appare comunque evidente come queste membrane abbiano una buona capacità di adsorbimento assoluto in un piccolo intervallo di tempo, raggiungendo un valore di peso più che raddoppiato rispetto a quello iniziale.

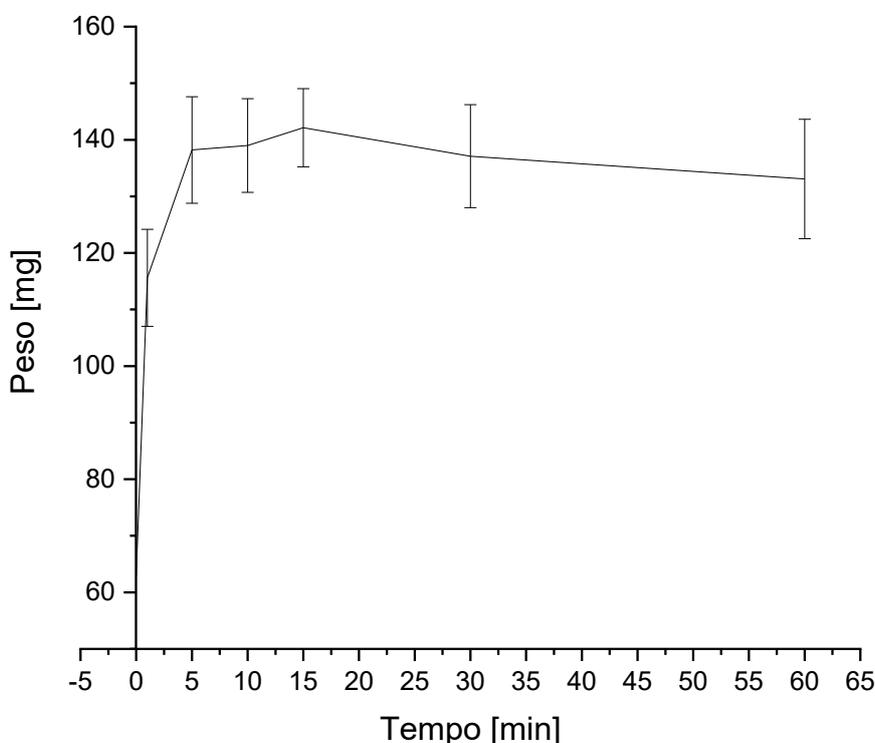


Figura 61: Test di adsorbimento delle membrane siliconiche con dodecano

In seguito, lo stesso test è stato eseguito con una miscela acquosa 500 ppm di dodecano, in modo tale da verificare la capacità di adsorbimento selettivo delle membrane siliconiche. Acqua distillata e dodecano sono stati miscelati nelle dovute proporzioni mediante stirrer magnetico a temperatura ambiente per tutta la durata della prova, in modo tale da avere sempre una miscela omogenea. A causa della sua densità, il dodecano galleggiava sopra l'acqua.

Poiché la membrana non era in grado di adsorbire acqua, nella misurazione è stato considerato che l'aumento di peso fosse dovuto esclusivamente dall'adsorbimento di inquinante. In questo modo, è stato calcolato sia il flusso (Formula 1) sia la % di solvente rimosso in funzione del tempo, mostrati rispettivamente in Figura 62 e Figura 63.

$$q = \frac{(C_i - C_t) * V}{m_i}$$

Equazione 1: Formula per il flusso q in funzione del tempo, dove C_i e C_t sono le concentrazioni di dodecano all'inizio e al tempo t rispettivamente, V è il volume di liquido e m_i è la massa iniziale della membrana

Si può notare come il flusso aumenti in maniera sempre più importante col passare del tempo, il che permette di capire come la maggior parte del dodecano venga adsorbito in maniera selettiva nei primi minuti della prova. Anche il grafico con la percentuale di dodecano rimosso nel tempo conferma ciò, poiché dopo 15 minuti oltre la metà del dodecano è stato rimosso efficacemente dalla miscela acquosa, e dopo un'ora tutto l'inquinante è stato separato dall'acqua.

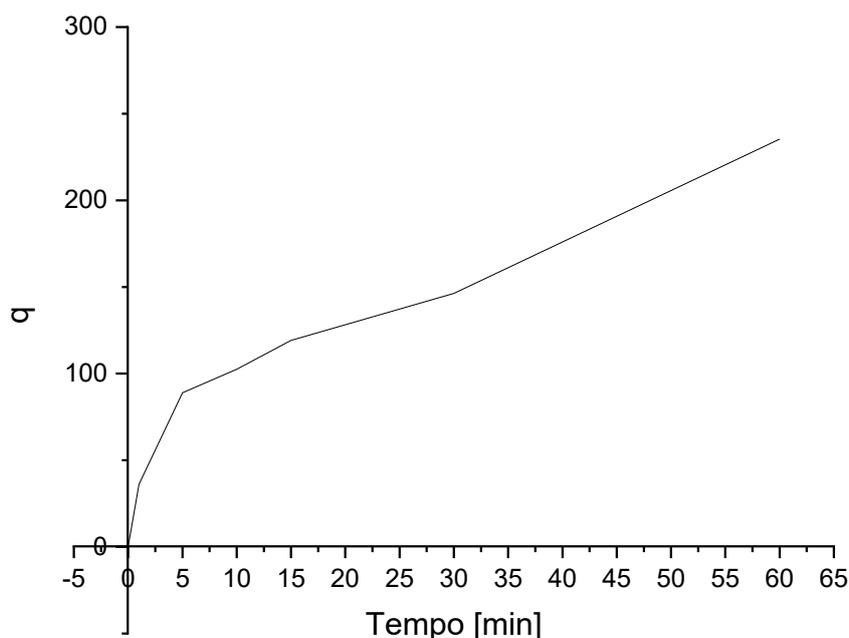


Figura 62: Grafico del flusso in funzione del tempo per la miscela acquosa 500 ppm con dodecano

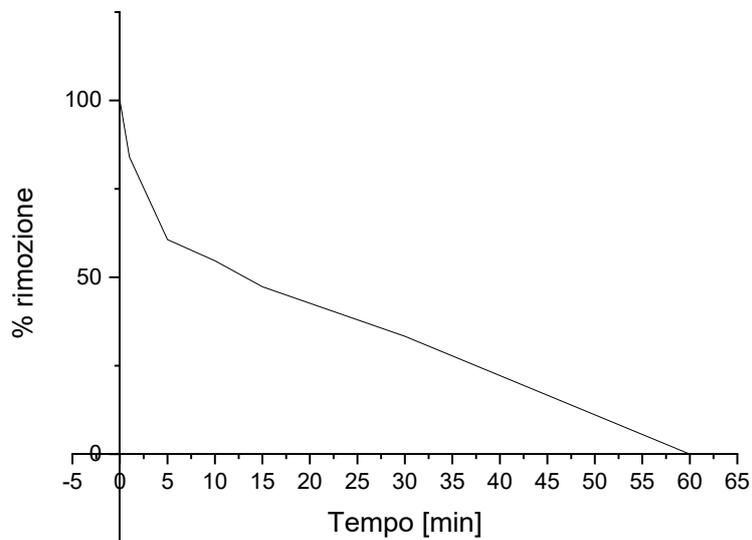


Figura 63: Percentuale di dodecano rimosso dalla miscela acquosa in funzione del tempo

3.3 ADSORBIMENTO IN DODECANO E OLIO SILICONICO (PURO E IN MISCELA ACQUOSA 500 PPM) SPUGNE POROSE

Le membrane dense hanno mostrato buone capacità di adsorbimento assoluto e selettivo, ma l'impossibilità di poterle riutilizzare nuovamente e la necessità di aumentare ulteriormente la capacità di adsorbimento ha portato a individuare un metodo alternativo per avere una struttura con alta area superficiale e facilmente comprimibile per poter rimuovere il solvente adsorbito mediante squeezing, ovvero una struttura con porosità interconnessa (spugna siliconica).

La capacità di adsorbimento delle spugne porose è stata verificata con prove gravimetriche, con le stesse modalità utilizzate per le membrane dense. Oltre al dodecano, è stato utilizzato come inquinante anche l'olio siliconico, un polidimetilsilossano puro, stabile ad alte e basse temperature con bassa tensione superficiale e alta viscosità.

In Figura 64 sono mostrate le curve di adsorbimento per entrambi i solventi: si può notare subito come in entrambi i casi ci sia un adsorbimento molto importante nei primissimi minuti della prova, per poi raggiungere un plateau dopo 5 minuti per il dodecano e dopo 15 minuti per l'olio siliconico.

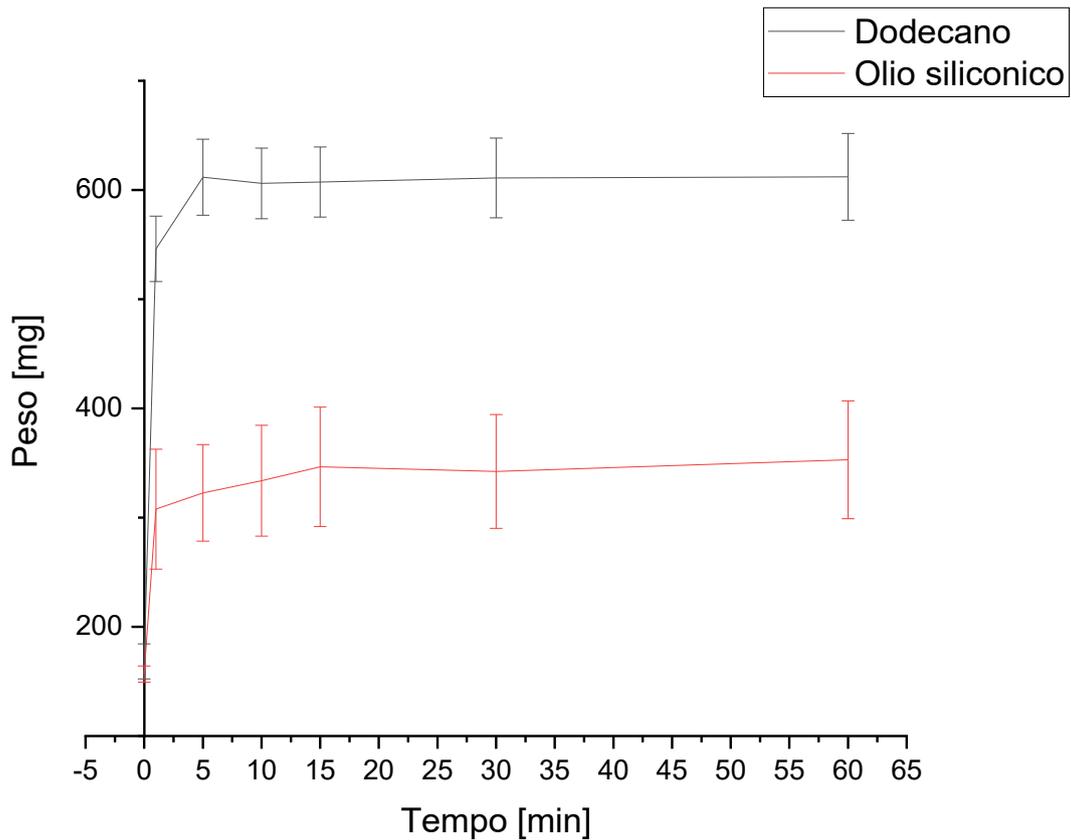


Figura 64: Test di adsorbimento di spugne porose con dodecano e olio siliconico

Le diverse capacità di adsorbimento nei confronti dei due inquinanti sono dovute alle diverse viscosità degli stessi; l'olio siliconico è più viscoso e, di conseguenza, la spugna porosa richiede più tempo per saturarsi totalmente, riuscendo inoltre ad adsorbirne molto meno rispetto al dodecano.

Le spugne porose, a seguito dell'adsorbimento, mostrano un notevole swelling (Figura 65), con un aumento in lunghezza in direzione longitudinale del 27% circa.



Figura 65: Spugna porosa prima (a sinistra) e al termine (a destra) del test di adsorbimento

Successivamente, è stata valutata la capacità di adsorbimento selettivo delle spugne siliconiche con le stesse modalità utilizzate per le membrane dense (500 ppm di inquinante in miscela acquosa).

Le spugne porose, nonostante l'idrofobicità del silicone, tendono ad adsorbire anche una piccola parte di acqua insieme alla totalità del dell'inquinante a causa della loro elevatissima area superficiale e della presenza di porosità interconnessa; di conseguenza, non è possibile elaborare i dati in termini di flusso q come fatto per le membrane dense, ma è possibile valutare a livello visivo la "scomparsa" dell'inquinante dalla miscela acquosa dopo un'ora.

In Figura 66 è possibile apprezzare la differenza nella miscela acquosa con dodecano prima e dopo il test di adsorbimento; è possibile quindi affermare che la spugna porosa adsorbe in maniera efficace tutto l'inquinante presente, ma a causa della sua elevatissima area superficiale tende ad adsorbire un poco di acqua nonostante la sua idrofobicità.



Figura 66: Miscela acquosa 500 ppm di dodecano prima (a sinistra) e dopo (a destra) il test di adsorbimento

In Figura 67 è riportato il test di adsorbimento eseguito sulle miscele acquose con 500 ppm di inquinante: si può notare come l'aumento di peso sia dovuto in parte dalla totalità dell'inquinante (tempi iniziali di adsorbimento) e in parte dall'acqua che viene adsorbita dal silicone non saturato.

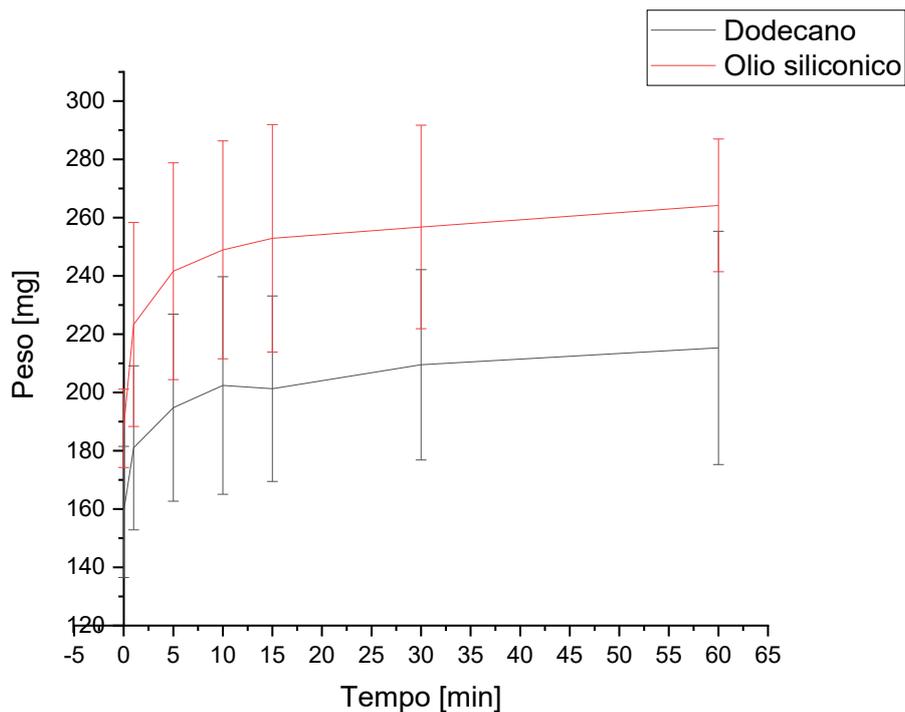


Figura 67: Test di adsorbimento di spugne porose con miscele acquose 500 ppm di dodecano e olio silconico

3.4 ANALISI SEM CAMPIONI POROSI

L'analisi SEM dei campioni porosi è stata eseguita per poter valutare la presenza e l'entità di porosità interconnessa, nonché l'eventuale presenza di residuo di cloruro di sodio.

Per ottenere una sezione delle spugne liscia è stato eseguito un taglio in azoto liquido: il campione poroso è stato immerso in azoto liquido per circa un minuto e successivamente spezzato in maniera fragile nella sezione centrale con l'ausilio di una pinzetta.

In Figura 68 sono mostrate due sezioni di due spugne silconiche con analisi SEM: si può notare immediatamente la presenza di porosità di dimensione variabile dovuta alle diverse grandezze dei grani di NaCl; è presente un'importante porosità e interconnessa, con una bassissima quantità di sale residuo all'interno dei campioni. La distribuzione delle porosità è ovviamente irregolare e con diverse orientazioni nello spazio.

In Figura 69 è mostrato un ulteriore ingrandimento delle sezioni delle spugne silconiche, con possibilità di valutazione della forma e misurazione delle dimensioni delle porosità. In Tabella 2 sono riportate le misure effettuate sulle porosità presenti in Figura 69, con il successivo calcolo stimato dell'area trasversale delle porosità stesse. Anche dai valori presenti in tabella si può vedere come la distribuzione dimensionale sia particolarmente irregolare a causa della dimensione non controllata

dei grani di cloruro di sodio, il che comporta un notevole aumento dell'area superficiale esposta ma impedisce la possibilità di prevedere la distribuzione geometrica e dimensionale delle porosità.

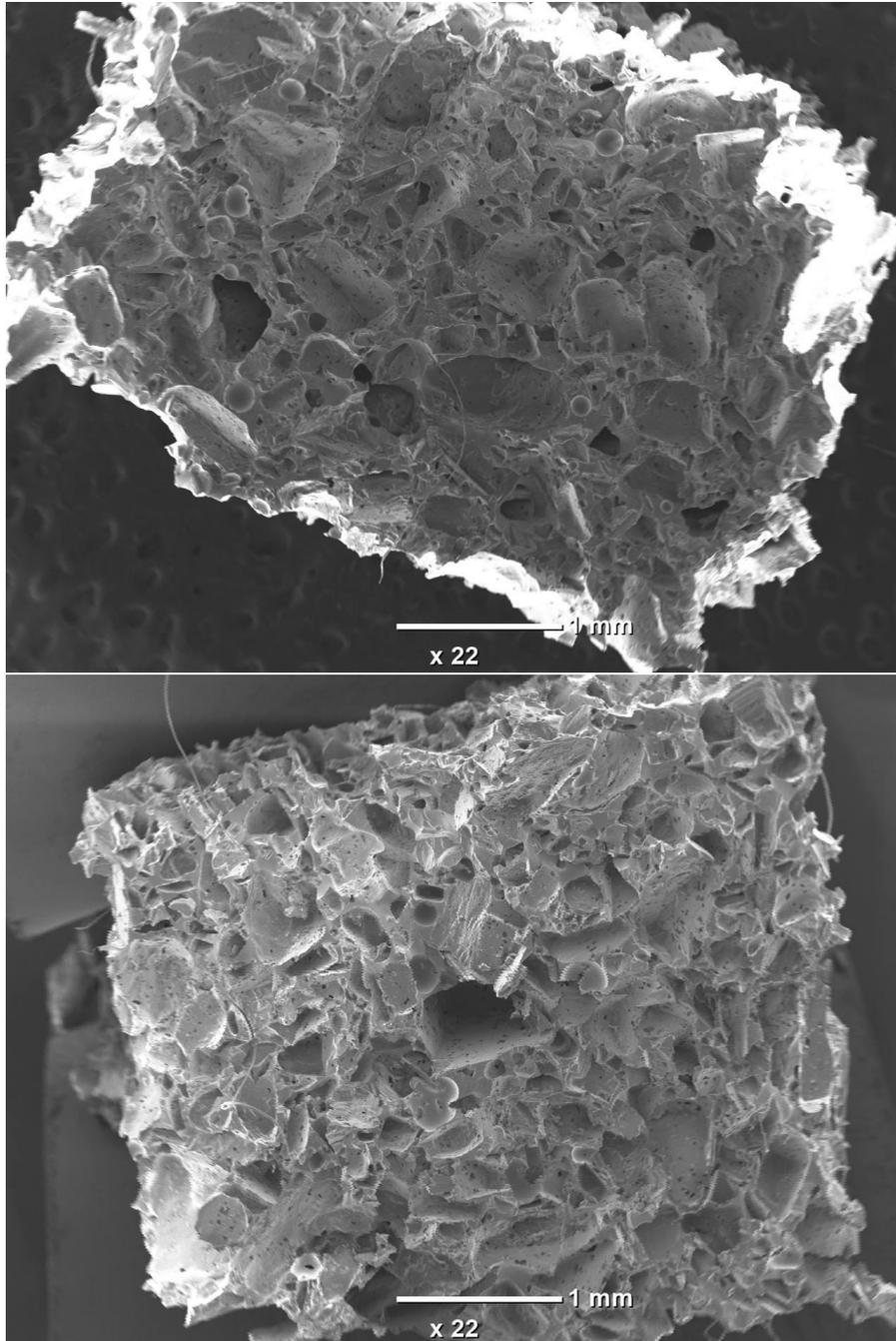


Figura 68: Scansioni SEM di sezioni di due campioni porosi

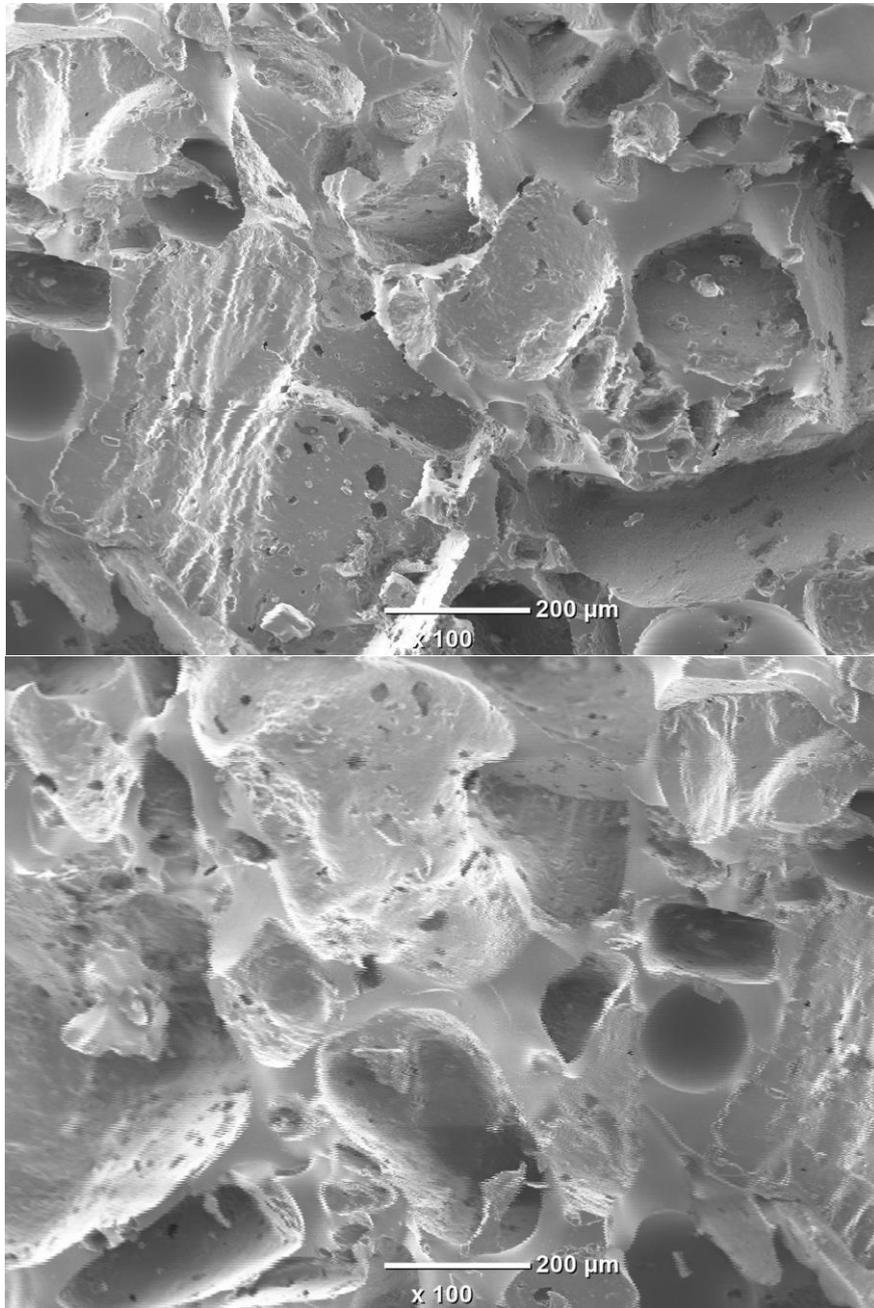


Figura 69: Scansioni SEM di sezioni di due campioni porosi con ulteriore ingrandimento

Dimensione pori prima scansione [μm^2]	Dimensione pori seconda scansione [μm^2]
139 x 143	218 x 113
209 x 253	333 x 169
112 x 60.9	173 x 95.2
140 x 75.9	139 x 146
160 x 312	113 x 77.1

Tabella 2: Dimensione dei pori visualizzati in Figura 14

3.5 PROVE DI SQUEEZING

La possibilità di riutilizzare molteplici volte la spugna porosa ne rende ancora più interessante l'utilizzo come adsorbente nei confronti di solventi organici e olii. In particolare, il desorbimento di liquido è stato favorito mediante quello che in bibliografia viene definito *squeezing*, ovvero la compressione uniassiale della spugna.

Nel seguente lavoro, le spugne siliconiche sono state immerse nel solvente puro per 15 minuti (tempo in cui viene raggiunto il plateau) e successivamente poste su carta assorbente e compresse in direzione perpendicolare al piano con l'ausilio di un righello; in seguito, il campione poroso è stato reimmerso all'interno del solvente per altri 15 minuti per ripetere nuovamente il processo. Sono stati eseguiti cinque cicli di adsorbimento e desorbimento, sia con dodecano e sia con olio siliconico, e il processo è stato eseguito per tre campioni, di cui poi è stata fatta media e deviazione standard.

In Figura 70 è mostrato il grafico della prova di squeezing, con valori di peso normalizzati rispetto al peso iniziale del campione poroso. Si può notare come i valori di adsorbimento (che corrispondono ai picchi nel grafico) siano coerenti con quelli ottenuti precedentemente nei test di adsorbimento in solvente puro, e il riutilizzo delle spugne non porta ad una diminuzione della capacità di adsorbimento assoluta delle stesse. Dopo circa cinque cicli di adsorbimento e desorbimento, le spugne a causa della forte compressione tendono in parte a sgretolarsi. Esiste quindi un limite di utilizzo di queste membrane legato alla loro resistenza meccanica.

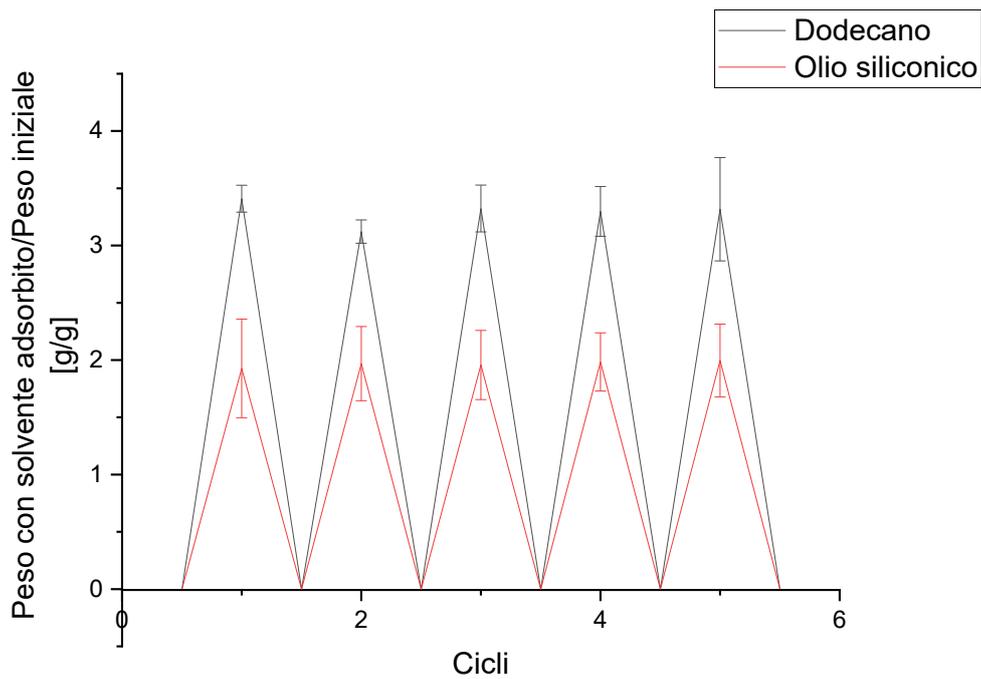


Figura 70: Prove di squeezing con valori normalizzati al peso iniziale

In Figura 71 è riportata la medesima prova con i valori di peso assoluti dei campioni porosi. In questo modo, è possibile visualizzare il comportamento della spugna silconica nei cicli di adsorbimento e desorbimento: dopo il primo ciclo, una parte di dodecano resta adsorbita all'interno del campione nonostante la compressione e rimane per tutta la durata del test.

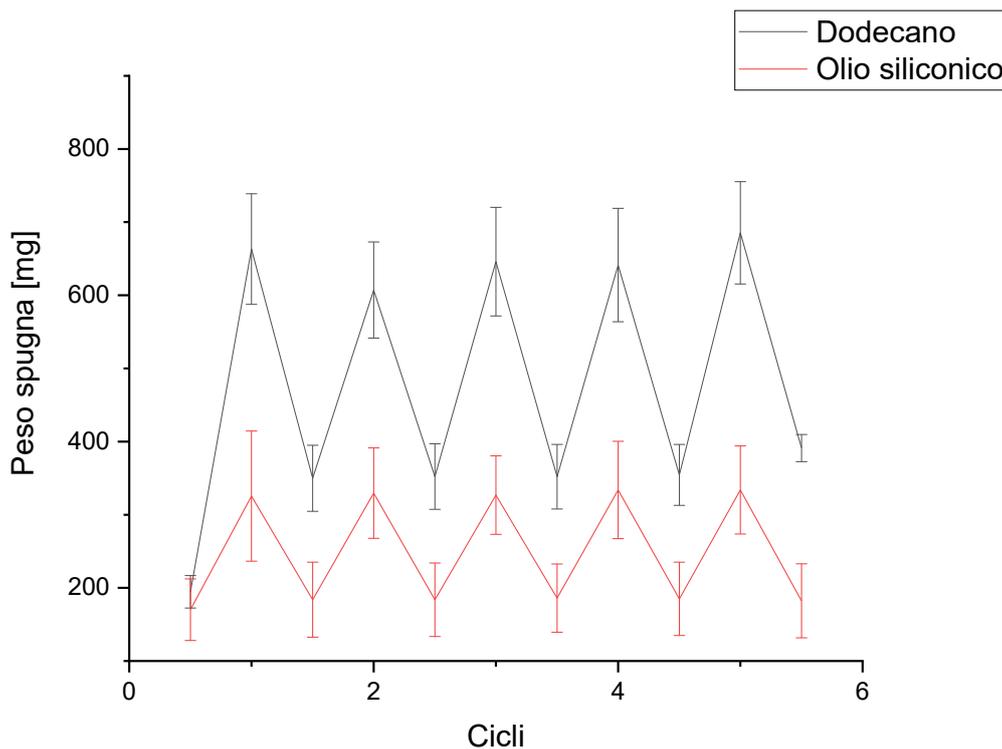


Figura 71: Prove di squeezing con valori di peso assoluti

Il comportamento della spugna varia con il solvente nel quale è immersa: una buona parte di dodecano resta adsorbita all'interno del campione poroso, mentre per l'olio silconico solo una piccola quantità non viene desorbita nella fase di compressione; questo comportamento è probabilmente dovuto sia alla maggiore viscosità dell'olio silconico, sia alla minore tendenza all'adsorbimento dello stesso sui campioni silconici.

3.6 CONFRONTO TRA MEMBRANE DENSE E CAMPIONI POROSI NELL'ADSORBIMENTO

Il silicone, sia in forma di membrana densa che in forma di campione poroso, ha mostrato buone capacità di adsorbimento nei confronti degli inquinanti (puri e in miscela acquosa). Come ci si poteva aspettare, i campioni porosi hanno mostrato capacità di adsorbimento assoluto molto più importanti rispetto alle membrane dense (Figura 72): questo comportamento è dovuto all'elevatissima area superficiale esposta causata dal grande numero di porosità, che permette quindi di massimizzare l'utilizzo del materiale stesso nell'adsorbimento.

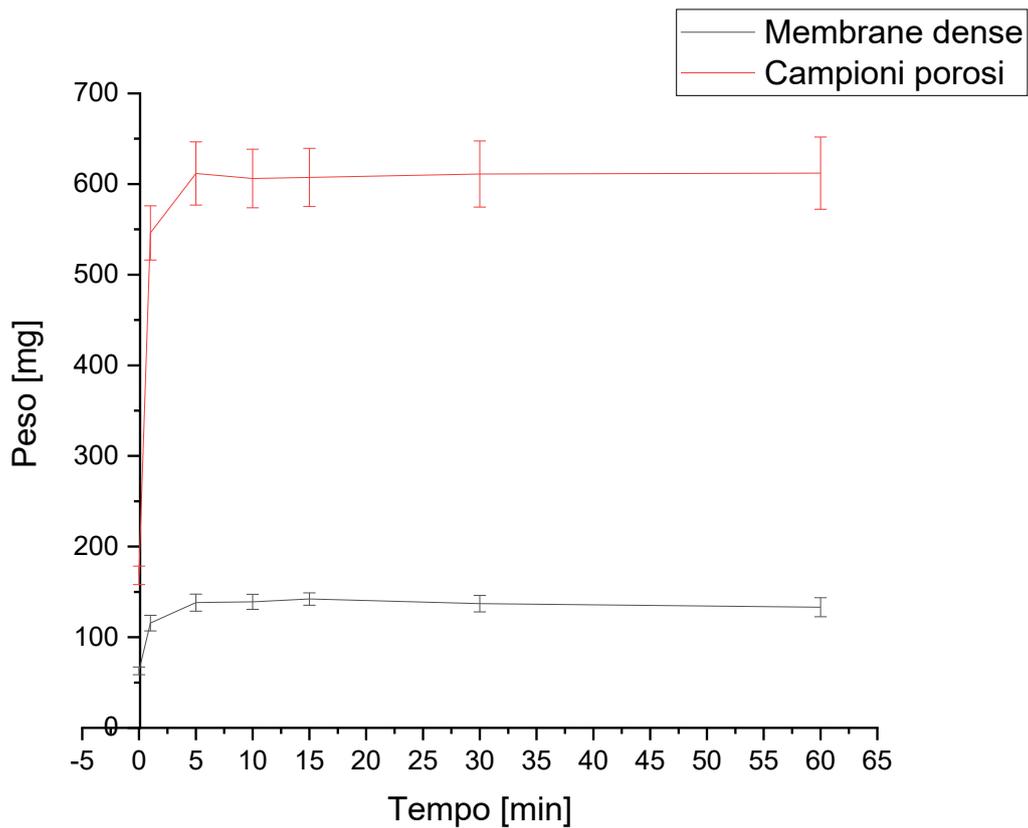


Figura 72: Test di adsorbimento di membrane dense e campioni porosi in dodecano

In Figura 73 è mostrato lo stesso test con i valori normalizzati rispetto al peso iniziale; in questo modo, è possibile notare in maniera immediata come le spugne porose siano in grado di adsorbire fino a tre volte e mezzo il suo peso, mentre le membrane dense sono in grado “solo” di raddoppiare il proprio peso.

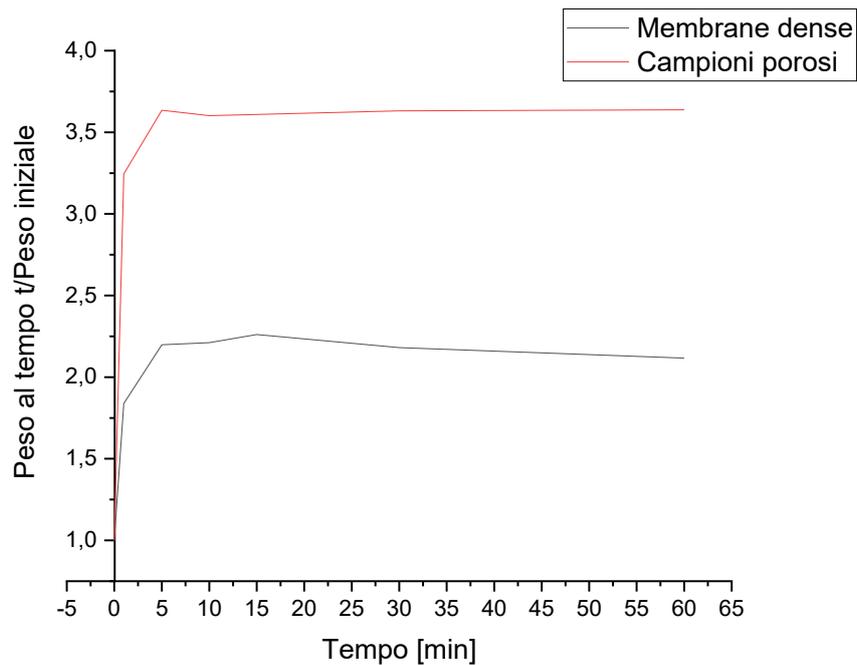


Figura 73: Test di adsorbimento di membrane dense e campioni porosi in dodecano normalizzato rispetto al peso iniziale

I test di adsorbimento selettivo in miscela acquosa con 500 ppm di dodecano sono stati mostrati nei paragrafi precedenti. In entrambi i casi il materiale è stato in grado di adsorbire tutto l'inquinante presente all'interno della miscela acquosa, con una differenza: la membrana densa adsorbe praticamente solo inquinante, mentre la spugna siliconica oltre al 100% di dodecano adsorbe anche una piccola parte di acqua dalla miscela; questo è probabilmente dovuto alla conformazione dei campioni porosi, poiché la presenza di un'importante porosità interconnessa comporta anche all'intrappolamento di acqua all'interno della spugna siliconica. Inoltre, i campioni porosi sono meno facilmente ripetibili a causa dell'impossibilità di prevedere la distribuzione della porosità e, di conseguenza, c'è una maggiore oscillazione dei valori attorno al valor medio

I campioni porosi, d'altra parte, hanno un grosso vantaggio rispetto alle membrane dense: la possibilità di riutilizzo della struttura in seguito a compressione uniassiale della stessa (*squeezing*); infatti, i cicli di adsorbimento e desorbimento delle spugne sono stati mostrati nel paragrafo precedente, mentre nel caso delle membrane dense non è possibile favorire il desorbimento del solvente a causa della configurazione prettamente bidimensionale della membrana, con conseguente impossibilità di compressione senza che la stessa venga spezzata o ridotta in pezzi più piccoli.

CONCLUSIONI

Il seguente lavoro aveva come scopo lo sviluppo di un silicone fotoreticolato per applicazioni ambientali, in particolare per l'adsorbimento di olii e solventi organici dall'acqua.

Il primo passo è stato caratterizzare il materiale mediante FT-IR, foto-DSC e angolo di contatto. Successivamente, sono state sviluppate due strutture differenti: una membrana densa e un campione poroso utilizzando NaCl come agente templante.

Mediante prove gravimetriche è stata valutata per entrambe le strutture sia la capacità di adsorbimento assoluta (immersione in solvente puro), sia la capacità di adsorbimento selettivo (immersione in miscela acquosa con quantità nota di inquinante). L'analisi SEM ha permesso di caratterizzare i campioni porosi e di valutare la presenza e l'entità della porosità interconnessa.

In conclusione, è stato effettuato un confronto tra le due strutture per capire effettivamente il miglioramento ottenuto con una struttura porosa e aperta rispetto ad una densa e sottile.

I risultati ottenuti hanno dimostrato che il PDMS fotoreticolato ha ottime proprietà di adsorbimento, sia assoluto che selettivo; l'uso di una struttura porosa ad elevata area superficiale porta ad un notevole miglioramento delle prestazioni, oltre che alla possibilità di riutilizzo della stessa per diversi cicli mediante compressione uniassiale (squeezing). Questo materiale ha notevoli potenzialità, e la possibilità di accoppiarlo con altri materiali per formare un composito o di individuare nuove geometrie o strutture che massimizzino l'adsorbimento lo renderanno sicuramente tema centrale in molti lavori e ricerche, vista anche l'importanza che il tema ambientale oggi ha.