



UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE
FACOLTÀ DI INGEGNERIA

Corso di Laurea triennale in Ingegneria Civile e Ambientale

**STUDIO E SVILUPPO DI FILTRI ANTIPARTICOLATO A
BASE DI BIOPOLIMERI ELETTROFILATI**

**DESIGN AND TESTING OF ANTIPARTICULATED FILTERS
REALIZED WITH ELECTROSPUN BIOPOLYMERS.**

Relatrice:

Prof.ssa Maria Letizia Ruello

Tesi di Laurea di:

Davide Alba

Correlatrice:

Natalia Czerwinska

Sommario

RIASSUNTO	1
1. INTRODUZIONE.....	2
1.1 INDOOR AIR QUALITY	2
1.2 INQUINANTI	3
1.3 FILTRI PER CAPPE DA CUCINA.....	4
1.4 BIOPOLIMERI	5
1.5 ELETTROFILATURA.....	6
1.6 PERCORSO DEL SINGOLO FILTRO	8
2. PARTE SPERIMENTALE I	9
2.1 PLA.....	9
2.2 REALIZZAZIONE DEI FILTRI.....	9
2.3 PROVA DI FILTRAZIONE	10
2.4 RISULTATI.....	13
2.4.1 <i>Grafici del singolo provino</i>	15
2.4.2 <i>Grafici di comparazione</i>	21
3. PARTE SPERIMENTALE II	24
3.1 ACETATO DI CELLULOSA	24
3.2 SVILUPPO DEI FILTRI E RISULTATI.....	24
3.3 COLOFONIA.....	29
3.4 SVILUPPO DEI FILTRI	29
3.5 MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE (SEM).....	33
3.6 RISULTATI.....	36
4. PARTE SPERIMENTALE III	43
4.1 CARBONE ATTIVO E BIOCHAR	43
4.2 PROVA BET.....	44
4.3 PROVA DI ADSORBIMENTO	45
4.3.1 <i>Svolgimento della prova</i>	45
4.3.2 <i>Risultati</i>	46
4.4 PROVA DI ADSORBIMENTO IN ACQUA	48
4.4.1 <i>Svolgimento della prova e risultati</i>	48
5. CONSIDERAZIONI FINALI.....	50
BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA	52
INDICE DELLE TABELLE.....	53
INDICE DELLE FIGURE.....	53
RINGRAZIAMENTI.....	55

Riassunto

L'obiettivo di questo elaborato è analizzare la realizzazione e in parte l'efficacia di filtri prodotti mediante il metodo dell'elettrofilatura, con particolare attenzione al loro utilizzo nelle cappe da cucina, ma con potenziali applicazioni anche in altri ambiti. I filtri in questione vengono realizzati a partire da polimeri naturali, che vengono disciolti in un solvente e miscelati per ottenere una soluzione idonea all'elettrofilatura.

Nella prima parte del lavoro ci concentreremo su filtri a base di Acido Polilattico (PLA), sui parametri registrati durante la fase di elettrofilatura, sui risultati delle prove di filtrazione e sul confronto di quest'ultimi con quelli di mascherine chirurgiche e FFP2. In questo modo si valuta la possibilità di sostituire dispositivi di filtrazione a base di petrolio con filtri a base di materiali rinnovabili, per diminuire l'impatto ambientale e aumentare la sostenibilità.

Nella seconda parte, invece, esploreremo l'applicabilità di altri due tipi di biopolimeri, l'acetato di cellulosa e la colofonia, con lo scopo di ampliare la gamma di materiali utilizzabili per raggiungere una maggiore sostenibilità ambientale. Si analizzerà la struttura dei filtri elettrofilati servendoci della microscopia elettronica a scansione ed evidenziando le difficoltà a cui si potrebbe andare incontro nella sperimentazione.

Infine, nell'ultima sezione del lavoro, analizzeremo l'efficacia di adsorbimento dei COV da parte del carbone attivo derivante da materiali di scarto e confronteremo l'efficacia di filtrazione in acqua del carbone attivo e del biochar ricavati dalla lavorazione di chicchi di caffè con quella registrata dal carbone attivo e dal biochar proveniente dalla lavorazione delle nocciole.

1. INTRODUZIONE

1.1 Indoor Air Quality

Per IAQ (Indoor Air Quality) si intende l'indice di qualità dell'aria interna, una misura della qualità dell'aria all'interno e intorno agli edifici e alle strutture, specialmente per quanto riguarda la salute e il comfort degli occupanti.

L'inquinamento negli ambienti indoor viene definito per la prima volta in Italia dal Ministero degli Ambienti nel 1991 come:

“La presenza, nell'aria di ambienti confinati, di inquinanti chimici, fisici o biologici non presenti, naturalmente, nell'aria esterna”

Esso può essere influenzato, quindi, da molteplici fattori quali la presenza di inquinanti microbici, particelle sospese, gas e qualsiasi altro elemento che possa provocare danno alla salute delle persone.

Negli ultimi anni l'interesse per questa tematica è aumentato esponenzialmente per una serie di ragioni di diversa natura:

- Consapevolezza sulla salute: gli inquinanti come i composti organici volatili (COV) e le polveri tendono ad aggravare le malattie respiratorie e infettive, inoltre, una buona qualità dell'aria interna può prevenire la diffusione di virus e batteri.
- L'aumento dell'urbanizzazione e il peggioramento dell'inquinamento esterno.
- Sistemi di monitoraggio più precisi che hanno aumentato la consapevolezza delle persone sulla qualità dell'aria all'interno delle loro case.
- Consapevolezza ambientale e benessere che si traduce in un maggiore desiderio di perseguire ad uno stile di vita sano.

1.2 Inquinanti

I principali inquinanti coinvolti quando si tratta di filtri per il miglioramento della qualità dell'aria interna sono le polveri e i composti organici volatili.

I COV sono definiti dalla legislazione italiana come:

“Quei composti organici che alla temperatura di 293,15 K (ovvero a 20 °C) si trovano in fase gas o che, se si trovano in fase liquida, hanno una tensione di vapore superiore a 0,01 kPa “

Riassumendo, sono tutti quei composti a base di carbonio che possono facilmente trovarsi allo stato gassoso dato che tendono ad evaporare anche a temperature ambiente. Esistono molteplici fonti di emissione di COV, tra cui i prodotti cosmetici o deodoranti, i dispositivi di riscaldamento, i materiali di pulizia, colle, adesivi, solventi, abiti trattati recentemente in lavanderie, il fumo di sigaretta e strumenti di lavoro, quali stampanti e fotocopiatrici.

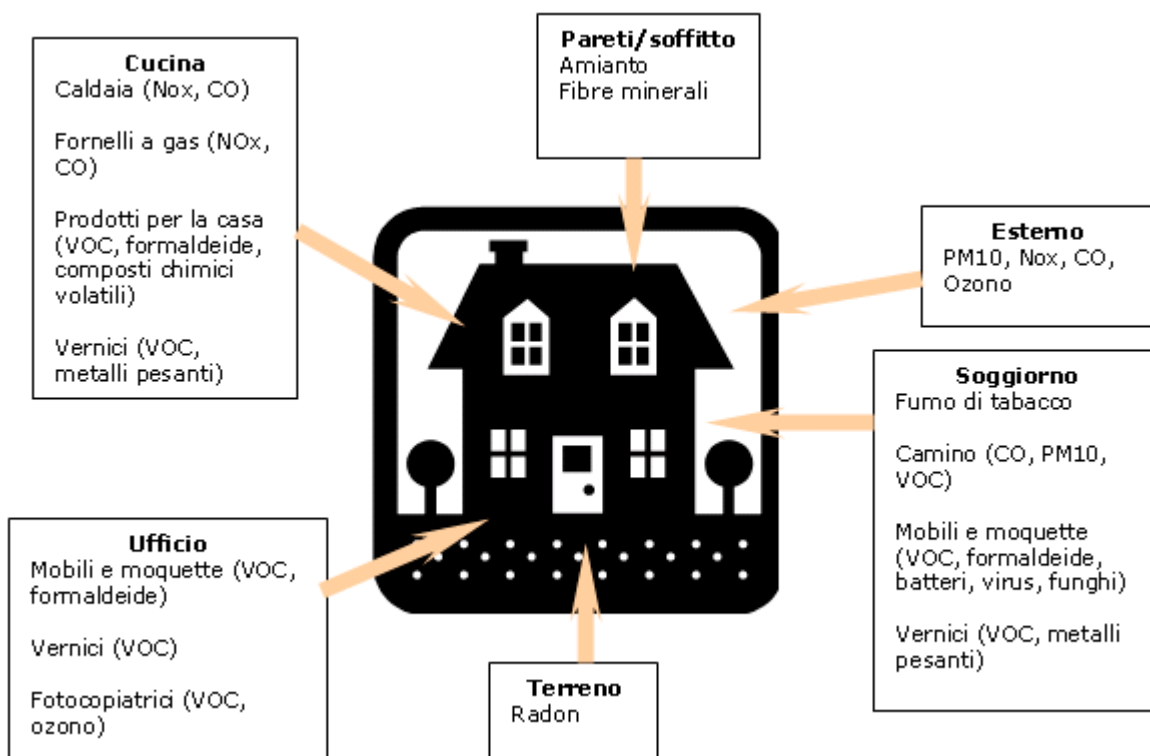


Fig.1: esempi di fonti di emissione inquinanti

Nella prima parte di questo elaborato analizzeremo in particolar modo la realizzazione di strumenti di intercettazione del particolato.

Il particolato è costituito da un insieme molto vario di particelle solide e liquide che sono in parte emesse direttamente in atmosfera e in parte si formano partendo da altri inquinanti, detti precursori.

Possono essere individuate due classi principali del particolato che si distinguono per la dimensione delle particelle, ovvero, il particolato grossolano, con diametro aerodinamico superiore a 10 micron, e il particolato fine, con diametro aerodinamico inferiore a 2.5 micron. La massa totale del PM10 e del PM2.5 sono state scelte sia dall'Unione Europea, sia dall'Organizzazione Mondiale della Sanità come indicatrici del livello di particolato grossolano e fine ed è quindi sulla base di queste due grandezze che vengono definite le rispettive norme.

Parlando di inquinamento dell'aria interna, le fonti principali del particolato sono il fumo di sigaretta, candele, camini, cucine a gas e polvere.

Per quanto riguarda, invece, gli effetti sulla salute, più le particelle che compongono l'insieme delle polveri sono caratterizzate da un basso diametro, maggiore è la pericolosità.

Il particolato sottile è infatti un problema sia per l'ambiente che per il controllo delle emissioni perché:

- Le particelle permangono nell'aria quasi indefinitamente se non entrano in contatto con qualche superficie.
- È capace di penetrare in ogni parte del sistema respiratorio trasportando gas e vapori tossici adsorbiti e ivi catalizzare reazioni chimiche e biochimiche.
- Anche se un dispositivo riuscisse a rimuovere la quasi totalità del particolato totale, l'efficienza di rimozione riferita al solo particolato fine risulterebbe essere molto inferiore.

1.3 Filtri per cappe da cucina

Le cappe da cucina possono essere sia cappe aspiranti, sia cappe filtranti e si differenziano per il tipo di filtro che è necessario installare. Nel primo caso, il filtro comunemente utilizzato è il filtro antigrasso che trattiene la maggior parte dei grassi presenti nei vapori di cottura prima che vengano rilasciati in atmosfera.

Nel secondo caso, oltre al filtro antigrasso, dovrà essere presente un filtro a carbone attivo con lo scopo di catturare odori indesiderati prodotti dalla preparazione dei cibi, quali (COV) ed altre molecole odorigene, purificando in questo modo l'aria.

I materiali comunemente utilizzati nei filtri per cappe da cucina tradizionali includono acciaio inossidabile, alluminio, fibra di vetro, poliuretano espanso, carbone attivo e tessuto sintetico. L'acciaio inossidabile e l'alluminio sono popolari per i filtri a rete metallica grazie alla loro resistenza e facilità di pulizia. La fibra di vetro è spesso utilizzata nei filtri a carbone attivo per migliorare l'assorbimento degli odori, mentre il poliuretano espanso e il tessuto sintetico sono utilizzati per le loro proprietà di assorbimento del grasso. Il carbone attivo è altamente efficace nell'assorbire odori ed è utilizzato in combinazione con altri materiali. La scelta del filtro dipende dal tipo di cappa e dalle esigenze specifiche della cucina.

Il carbone attivo utilizzato nei filtri delle cappe da cucina è prodotto a partire da materiali ad alto contenuto di carbonio, che vengono carbonizzati e attivati per aumentare la porosità e la superficie di adsorbimento. I materiali comuni per la produzione di carbone attivo includono carboni fossili come lignite e antracite, legno, gusci di noci di cocco e torba.

L'obiettivo della sperimentazione è quello di sostituire i materiali tradizionalmente utilizzati per la produzione di filtri e carbone attivo con altri che godono di una maggiore sostenibilità ambientale e che abbiano anche un'efficacia confrontabile.

1.4 Biopolimeri

I biopolimeri (o bioplastiche) sono tutti quei polimeri che sono prodotti a partire da fonti biologiche rinnovabili. Alcuni di essi sono altamente biodegradabili. La biodegradazione è un processo di decomposizione naturale che porta alla scomposizione della sostanza nei suoi elementi chimici primari (acqua, carbonio...) in maniera irreversibile.

I biopolimeri rappresentano un'alternativa molto valida ai polimeri petrolchimici quindi, il loro sviluppo, permetterebbe un miglioramento sostanziale della sostenibilità ambientale.

Tuttavia, l'utilizzo dei biopolimeri rispetto i polimeri tradizionali ha messo alla luce alcune problematiche non di secondaria importanza, che possono essere sintetizzate in due tematiche fondamentali. Innanzitutto, la produzione di biopolimeri è spesso più costosa rispetto a quella dei polimeri tradizionali perché sono più complessi i processi di produzione e si ha bisogno di materie prime molto specifiche, inoltre, molti biopolimeri offrono delle prestazioni meccaniche, termiche e di durabilità molto inferiori rispetto ai polimeri petrolchimici quindi il loro utilizzo spesso non è opportuno in applicazioni che richiedono elevate prestazioni o un'elevata durata del materiale.

Da questo deduciamo che i biopolimeri, seppur anche attualmente rappresentino una concreta opportunità di raggiungere una maggiore sostenibilità ambientale, devono essere affiancati da un continuo sviluppo tecnologico, politico e da un maggior impegno sia da parte delle industrie che da parte dei consumatori.

Nel nostro lavoro utilizzeremo in particolare tre biopolimeri: l'acido polilattico (PLA), l'acetato di cellulosa e una resina naturale detta colofonia.

1.5 Elettrofilatura

L'elettrofilatura (o electrospinning) è un processo mediante il quale un polimero, portato allo stato fluido per fusione o per dissoluzione in specifici solventi, può essere filato in fibre con diametri estremamente ridotti, spesso inferiori al micron, fino a pochi nanometri. È un processo in realtà piuttosto semplice anche se difficile da controllare per gli svariati parametri che possono influenzare la buona riuscita delle fibre.

Il processo inizia riempiendo una siringa con la soluzione, composta da polimero e solvente, che poi viene estrusa utilizzando una pompa volumetrica collegata ad un ago, con diametro interno variabile, o direttamente o attraverso un tubo di piccolo diametro. La pompa permette, infatti, di ottenere un flusso costante di soluzione, che solitamente è di pochi ml/min, essendo connessa ad un computer grazie al quale possiamo decidere non solo la portata del flusso ma anche il volume totale di soluzione da filare.

Ad una certa distanza dall'ago è posto un collettore, solitamente in materiale metallico, dove si sviluppano le fibre. Tra ago e collettore viene applicato un campo elettrico ad elevato voltaggio (si opera tipicamente tra i 5kV e i 30kV) tramite un generatore di tensione, in questo modo entrambi gli elementi vengono caricati elettricamente.

A causa del campo elettrico generato, quando la goccia esce dall'ago si deforma emettendo un getto che si stira allungandosi e assottigliandosi. Il getto raggiunge il collettore e contemporaneamente il solvente evapora.

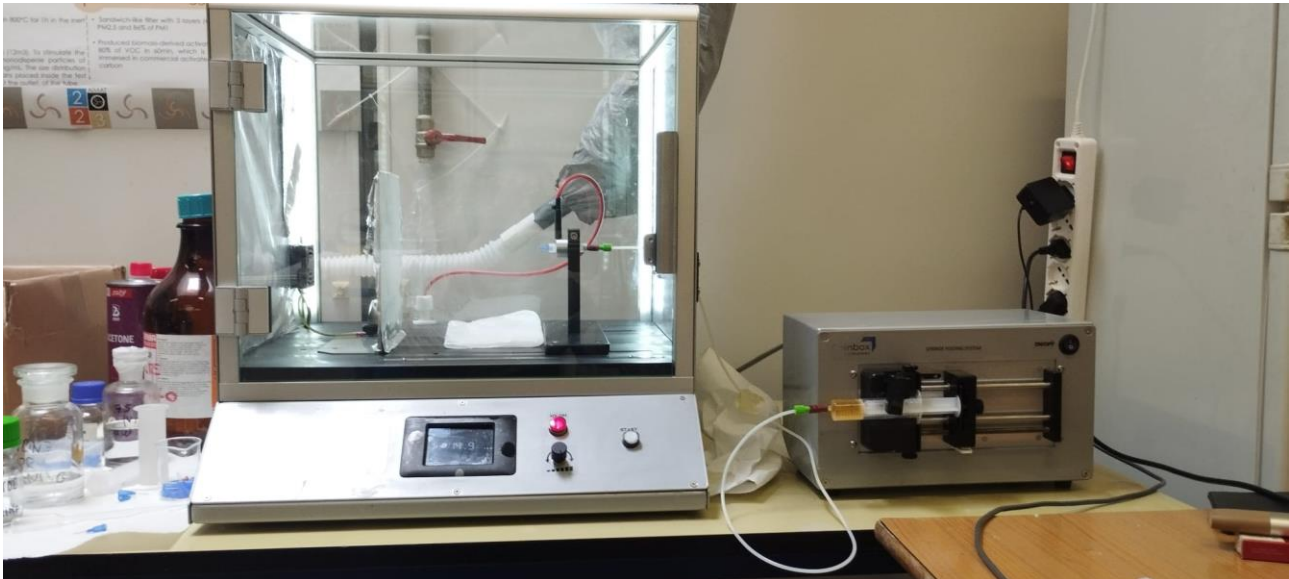


Fig. 2: electrospinning utilizzato in laboratorio e pompa volumetrica.

I parametri fondamentali che regolano il processo di elettrofilatura sono:

- Portata del flusso: quantità di soluzione nell'unità di tempo (ml/min).
- Distanza tra ago e collettore: essenziale per permettere al solvente di evaporare completamente.
- Voltaggio: dipende dalla soluzione e quindi dal polimero utilizzato.
- Temperatura.
- Umidità.
- Percentuale di polimero e tipo di soluzione.
- Volume totale elettrofilato.
- Diametro della siringa.
- Diametro interno ed esterno dell'ago.

Se vengono realizzati più filtri con soluzioni diverse è importante pulire (o cambiare) l'ago utilizzato nel processo, utilizzando il solvente della seconda soluzione in modo che il polimero eventualmente solidificato nel tubo o nell'ago stesso non comprometta la buona realizzazione del filtro.

1.6 Percorso del singolo filtro

Per poter stabilire se un filtro in biopolimero possa o meno sostituire quelli tradizionalmente realizzati a base di polimeri petrolchimici, è necessario eseguire anche delle prove per determinare l'efficienza di rimozione del particolato e dei composti organici volatili.

Possiamo riassumere il percorso del singolo filtro all'interno dei seguenti passaggi:

1. Preparazione della soluzione
2. Realizzazione del filtro con il metodo dell'elettrofilatura
3. Controllo della geometria delle fibre attraverso il microscopio elettronico a scansione
4. Prova di filtrazione.

A questo stadio, la struttura e l'efficacia di un filtro sono state valutate, permettendo di verificarne l'idoneità.

5. Qualifica del carbone attivo che passa attraverso la prova BET e la capacità di adsorbimento in acqua
6. Aggiunta di carbone attivo, disperso in etanolo, in un filtro considerato idoneo. Il filtro viene pesato sia prima che dopo l'aggiunta di carbone attivo per analizzare la quantità di questo che ha effettivamente aderito.
7. Prova di adsorbimento in aria: per testare la capacità del filtro di intercettare anche i COV.
8. Test per misurare la capacità di adsorbimento in acqua.

2. PARTE SPERIMENTALE I

2.1 PLA

In questa prima parte del lavoro, i filtri studiati sono realizzati a partire da acido polilattico o polilattato (PLA).

Il PLA è un biopolimero di origine naturale ottenuto dalla lavorazione degli zuccheri ricavati dal mais ma anche da altre fonti naturali e non derivanti da petrolio. Ad oggi è il biopolimero maggiormente utilizzato in sostituzione dei polimeri petrolchimici in quanto è caratterizzato da buone proprietà meccaniche, del tutto comparabili con quelle dei polimeri tradizionali, anche se risulta leggermente più fragile.

Proviene da risorse totalmente rinnovabili e riutilizzabili, inoltre, è inserito nell'elenco dei materiali "bio" perché, a determinate condizioni di temperatura, si degrada completamente nell'ambiente per compostaggio in meno di tre mesi (limite imposto dagli standard comunitari). In più può essere anche riutilizzato successivamente come materiale organico, la degradazione si conclude infatti con la trasformazione del polimero in fertilizzante per il suolo.

2.2 Realizzazione dei filtri

Come primo passo sono stati realizzati, attraverso il processo di elettrofilatura, due filtri aventi diverse concentrazioni di acido polilattico ma mantenendo invariati gli altri parametri meccanici. Essendo stati svolti in giorni successivi anche i parametri ambientali, ovvero la temperatura e l'umidità relativa ottenuti grazie ad un misuratore di particelle Trotec, risultano variati.

In entrambe le soluzioni è stato utilizzato acetone come solvente e la percentuale riportata nella tabella che segue, si riferisce a un rapporto in peso di PLA su peso di acetone.

Il filtro viene proiettato in una lastra di alluminio sovrapposta al collettore e, successivamente, viene da questa separato utilizzando delle semplici pinzette. In tal modo, si ricavano campioni il più possibile di forma circolare che verranno poi utilizzati nelle prove di filtrazione.

La soluzione viene preparata sfruttando un agitatore magnetico. La soluzione è pronta per l'utilizzo nell'elettrospinning quando il polimero è completamente disciolto nel solvente. Se il polimero sedimenta occorre riporre nuovamente il becher sull'agitatore magnetico.



Fig.3: agitatore magnetico

soluzione	Diametro siringa	Pumping rate	Target volume	Temperatura	Umidità	Voltaggio	Distanza ago-collettore
10% pla in acetone	20ml	0.07 ml/min	20 ml	19.4°C	26%	20kV	10cm
13%pla in acetone	20ml	0.07ml/min	20ml	22.1°C	35%	20kV	10cm

Tab.1: Tabella riassuntiva dei parametri utilizzati nei due filtri prodotti.

2.3 Prova di filtrazione

Si utilizzano due misuratori di particelle TROTEC in grado di rilevare PM2.5 e PM10. Lo strumento, dotato anche di sonde di temperatura e di umidità relativa, sfrutta la diffrazione della luce e un separatore per misurare la quantità delle particelle e per distinguerne la diversa dimensione. I risultati possono essere letti e memorizzati grazie ad un'applicazione scaricabile in un qualsiasi telefono ("MultiMeasure Mobile").

Per la prova viene allestita una stanza, di misure 3m x 2m x 2.5m, all'interno del quale si vanno a creare, attraverso l'utilizzo di un nebulizzatore ad ultrasuoni riempito con una soluzione acquosa di NaCl al 2%, le condizioni per la formazione di un aerosol disperso che dissimula la presenza di particelle all'interno della stanza stessa e si sfruttano tre ventilatori per una dispersione rapida ed uniforme delle particelle di NaCl.



Fig.4: interno della stanza.

A 1,05 m dal suolo è presente un foro di uscita dalla camera, dal diametro di 5 cm, che è attraversato da un tubo in PVC. All'interno del tubo scorre un flusso di aria (dall'interno verso l'esterno della stanza) che è controllabile tramite l'utilizzo di una pompa. La velocità del flusso scelta è pari a $12\text{m}^3/\text{h}$.

Nell'estremità del tubo che si trova all'interno della stanza si pone un filtro in gel di silice per evitare che l'umidità dovuta all'evaporazione dell'aerosol salino vanifichi la prova rovinando il filtro (bagnandolo).

Infine, si inserisce il filtro appena realizzato, e su cui deve essere eseguita la prova di filtrazione, in uno scomparto apposito lungo il tubo tramite un supporto prodotto utilizzando una stampante 3D.

A questo punto si pone un misuratore al centro della stanza ad una altezza di 60 cm dal pavimento e uno nell'estremità del tubo in uscita dalla stanza, registrando in questo modo la variazione della concentrazione di particelle nel tempo e la differenza tra le concentrazioni pre e post filtro. L'intera

prova ha durata di 300 secondi, dopo 90 dei quali viene fermata la generazione di aerosol salino spegnendo il nebulizzatore.

Si misura anche la caduta di pressione di ogni filtro attraverso un altro strumento Trotec. Questo è un parametro fondamentale per valutare la funzionalità del filtro stesso, in quanto grandi cadute di pressione non sarebbero idonee alla sua applicabilità.

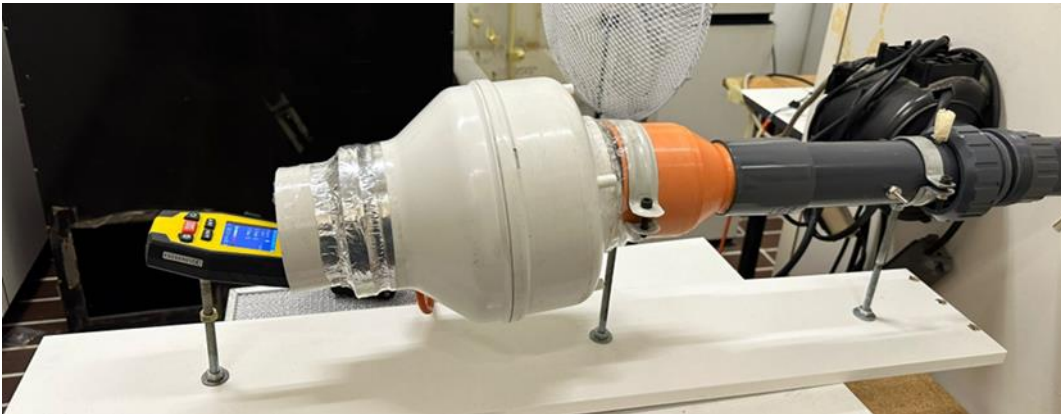


Fig.5: tubo in PVC utilizzato nella prova di filtrazione e cappa di aspirazione per convogliare il flusso d'aria verso l'esterno, nell'apertura va inserito il filtro da analizzare con il supporto.

Lo scopo della prova di filtrazione è quella di calcolare l'efficienza di rimozione del particolato e metterla al confronto con quella di materiali noti (quali mascherine chirurgiche e FFP2).

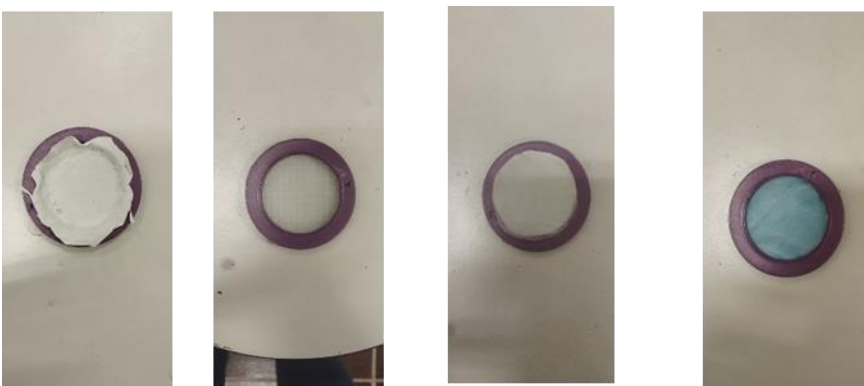


Fig.6: provini, con relativo supporto, utilizzati nella prova di filtrazione. Da sinistra verso destra rispettivamente 10% PLA, polipropilene, mascherina FFP2, mascherina chirurgica

2.4 Risultati

Nella tabella seguente sono riportati i risultati della prova di filtrazione. Da ogni filtro sono stati ricavati tre provini su cui replicare la prova; quindi, nei grafici di comparazione l'efficienza di filtrazione verrà riportata come media di tre repliche, questo per ridurre il più possibile l'errore che può derivare ad esempio da una fuga d'aria dall'interno all'esterno della stanza (nel caso non fosse ben sigillata) oppure ad un ricoprimento del supporto non idoneo da parte del provino sottoposto al test.

filtro	Caduta di pressione (Pa)	Efficienza PM2.5 (%)	Efficienza PM10 (%)	Temperatura(°C)
Mascherina ffp2(1)	83	91,29	92,85	19.5
Mascherina ffp2(2)	91	87,11	87,88	20.2
Mascherina ffp2(3)	98	92,29	94,69	20.2
Mascherina chirurgica (1)	57	68,39	73,79	20.3
Mascherina chirurgica (2)	70	80,71	84,52	19.4
Mascherina chirurgica (3)	58	77,50	81,50	19.5
Polipropilene 2	39	91,52	93,41	20
Polipropilene4	30	57,69	64,73	20
10%PLA (1)	122	98,99	99,56	20.3
10%PLA (2)	123	98,25	98,64	20.3
13%PLA (1)	118	100	100	20.4
13%PLA (2)	116	100	100	20
13%PLA (3)	113	85,00	87,56	20.3

Tab.2: risultati prova di filtrazione.

Nella tabella compaiono due grandezze fondamentali nella prova di filtrazione:

- **Caduta di pressione:** è la diminuzione di pressione (o perdita di carico) a cui va incontro un fluido nel momento in cui attraversa una curva, una valvola, un filtro o qualunque cosa possa ostruirne il flusso. È necessario che il filtro non porti ad elevate perdite di carico per non compromettere, nel caso delle maschere facciali, il comfort dell'utente in termini di respirabilità. Il regolamento EN 14683:2019+AC:2019 stabilisce i requisiti di performance per le mascherine chirurgiche, inclusi i criteri di caduta di pressione. Questa norma specifica che la resistenza alla respirazione (caduta di pressione) non deve superare 40 Pa/cm² per le mascherine di Tipo I e II, e 60 Pa/cm² per le mascherine di Tipo IIR. L'unità di misura è il Pascal e per ottenere la grandezza usiamo uno strumento chiamato anemometro a pressione.
- **Efficienza di filtrazione:** per il calcolo partiamo dai dati registrati dai due misuratori di particelle posti uno all'interno e uno all'esterno della stanza e applichiamo la formula seguente:

$$\text{Efficienza (\%)} = \frac{(Cf(in) - C0(in)) - (Cf(out) - Ci(out))}{(Cf(in) - C0(in))}$$

Dove:

Cf(in): concentrazione PM finale all'interno della stanza.

Cf(out): concentrazione PM finale all'esterno della stanza.

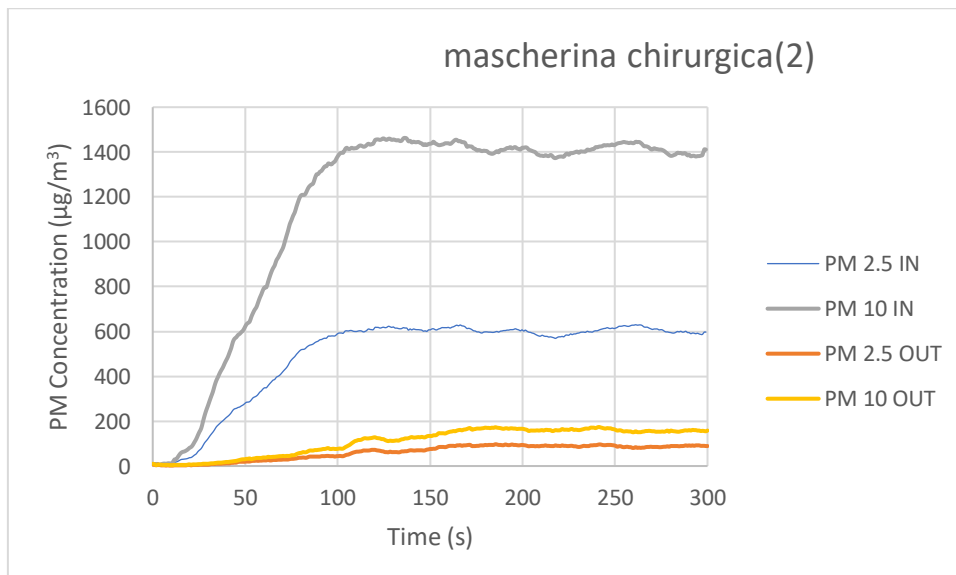
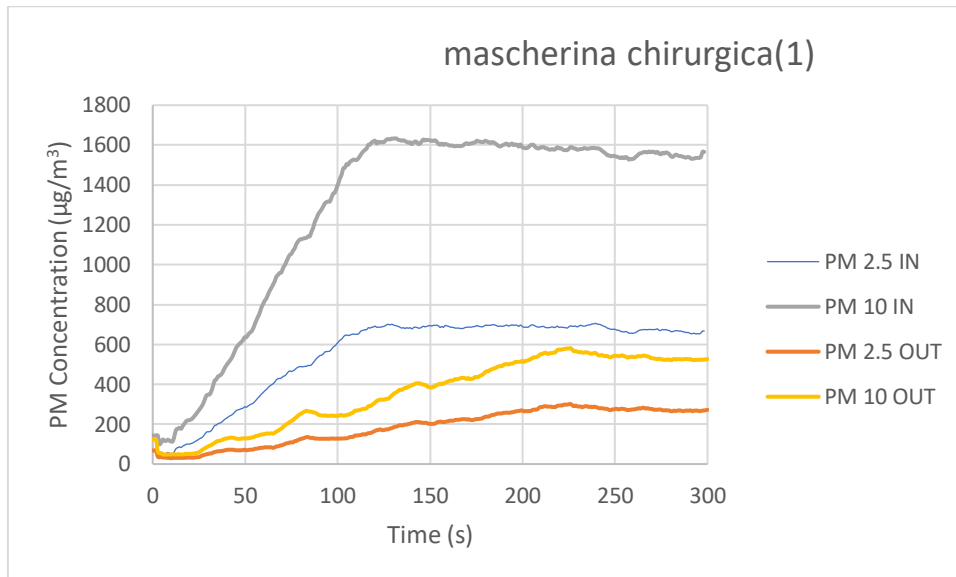
C0(in): concentrazione iniziale PM all'interno della stanza.

C0(out): concentrazione iniziale PM all'esterno della stanza

Il calcolo dell'efficienza di cattura va poi messo in percentuale. È importante, inoltre, che in uno stesso provino i dati selezionati come iniziale e finale dei due diversi misuratori siano riferiti allo stesso tempo, cioè il tempo del dato iniziale del misuratore interno e del misuratore esterno è lo stesso, ugualmente per quanto riguarda i dati finali.

2.4.1 Grafici del singolo provino

I seguenti grafici riportano l'andamento delle particelle grossolane (PM10) e delle particelle fini (PM2.5) registrati dai due misuratori di particelle.



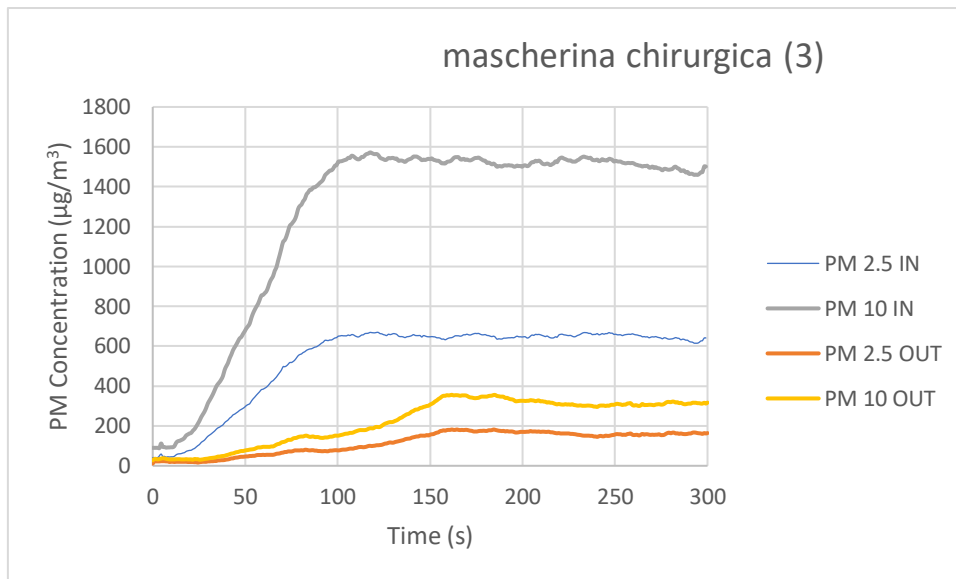
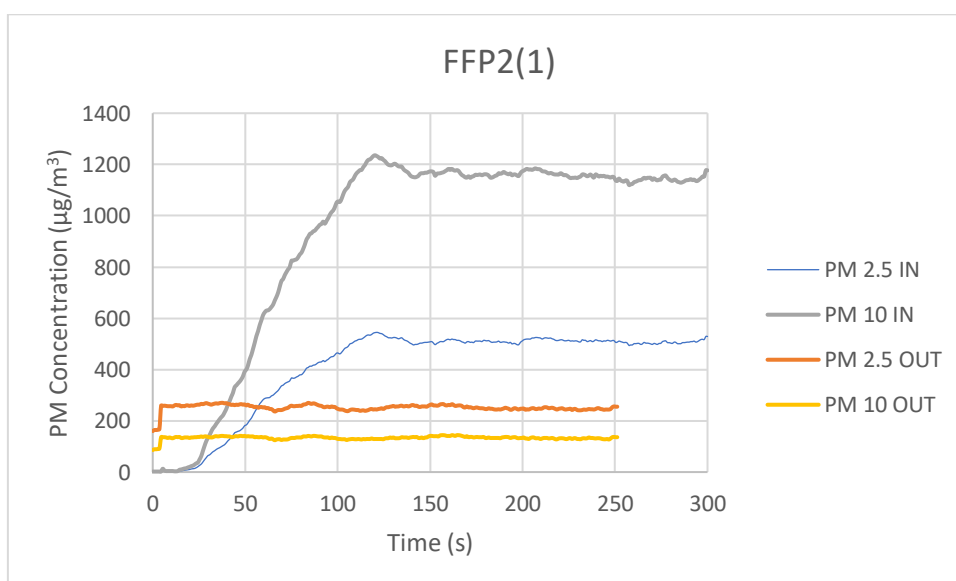


Fig.7,8,9: risultati prova di filtrazione su tre provini di mascherina chirurgica.

Il secondo provino risulta essere più efficiente degli altri due perché a parità di concentrazione all'interno della stanza, la concentrazione delle particelle all'esterno risulta inferiore. Il filtro ha intercettato una maggiore quantità di particelle.



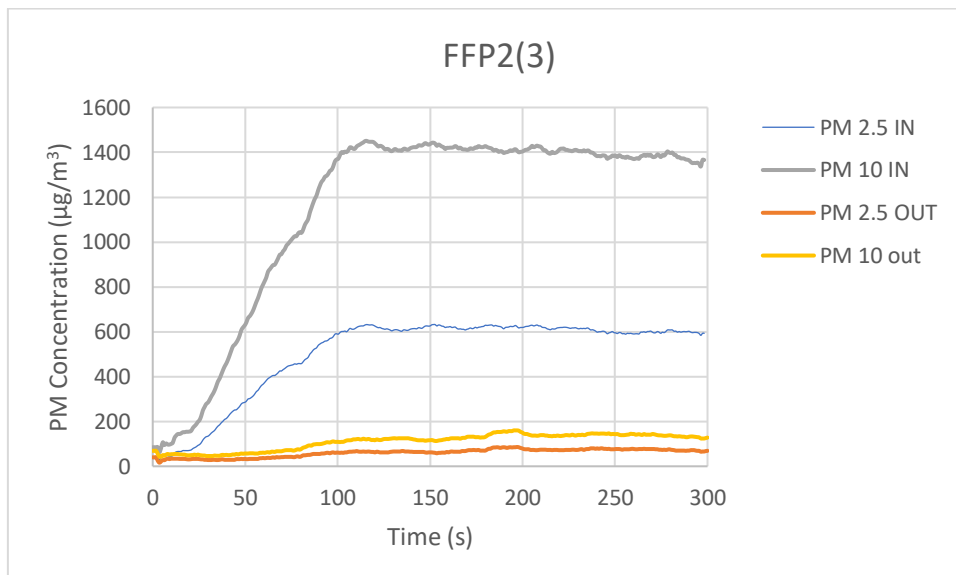
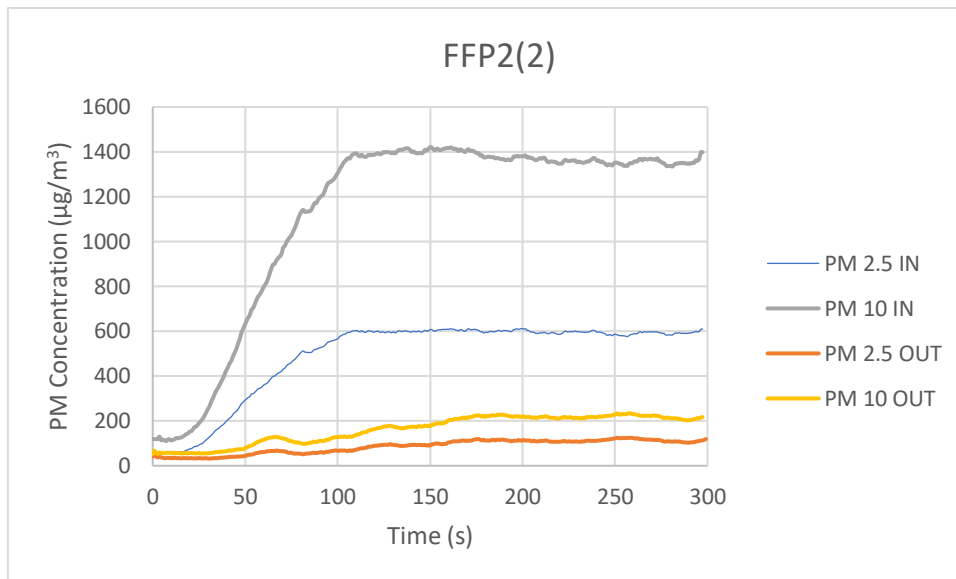


Fig.10,11,12: risultati prova di filtrazione su tre provini di mascherina FFP2.

Analizzando il primo provino notiamo che due curve, ovvero quelle derivanti dalle misurazioni effettuate dal misuratore esterno, risultano più brevi. Questo particolare implica che nel calcolo dell'efficienza sono stati presi in considerazione meno dati totali.

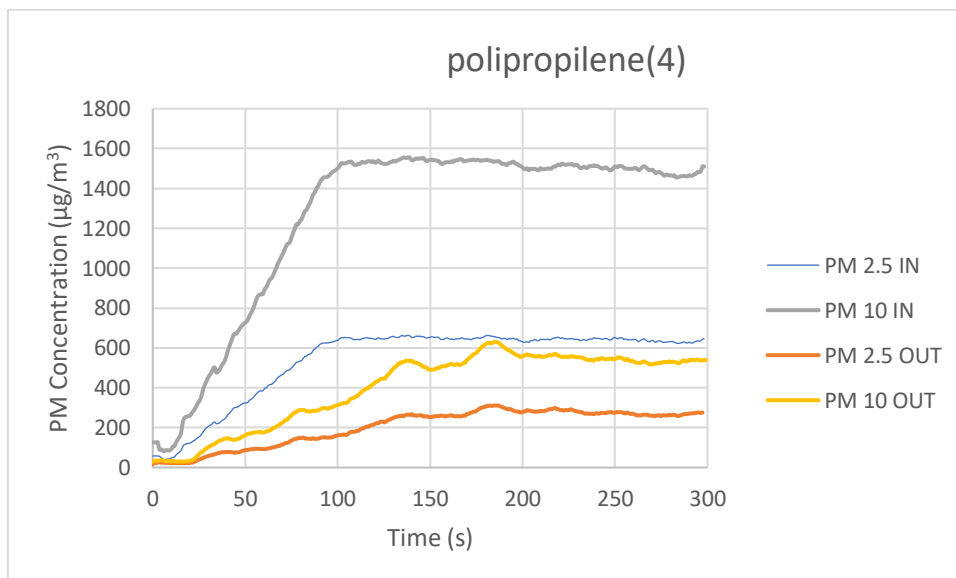
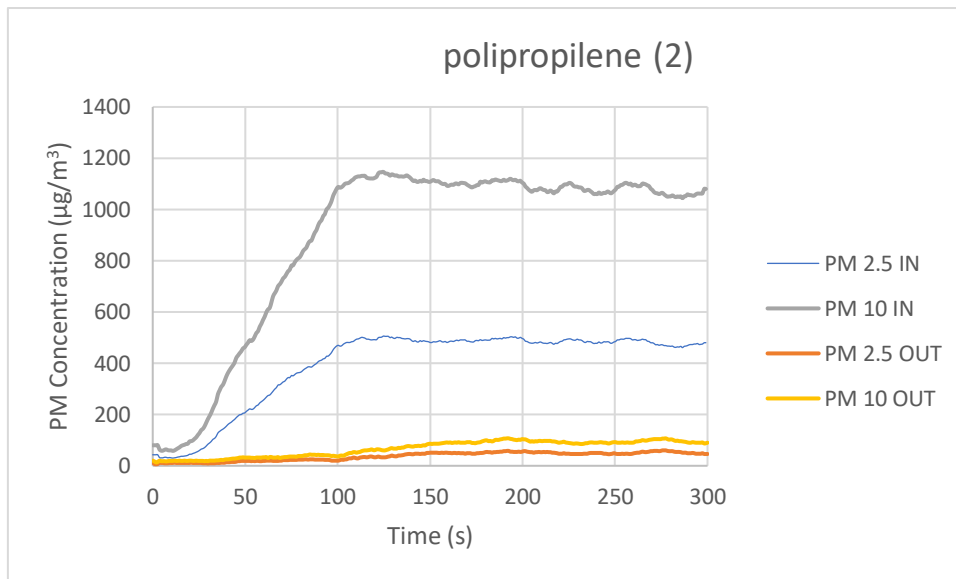


Fig.13,14: risultati della prova di filtrazione su provini di polipropilene.

Il polipropilene è un componente comune nelle mascherine, utilizzato soprattutto perché non solo gode di una buona efficacia di filtrazione delle particelle, ma ha anche una buona resistenza all'umidità e un'ottima durabilità che sono fondamentali per il mantenimento nel tempo dell'efficacia e della funzionalità della mascherina.

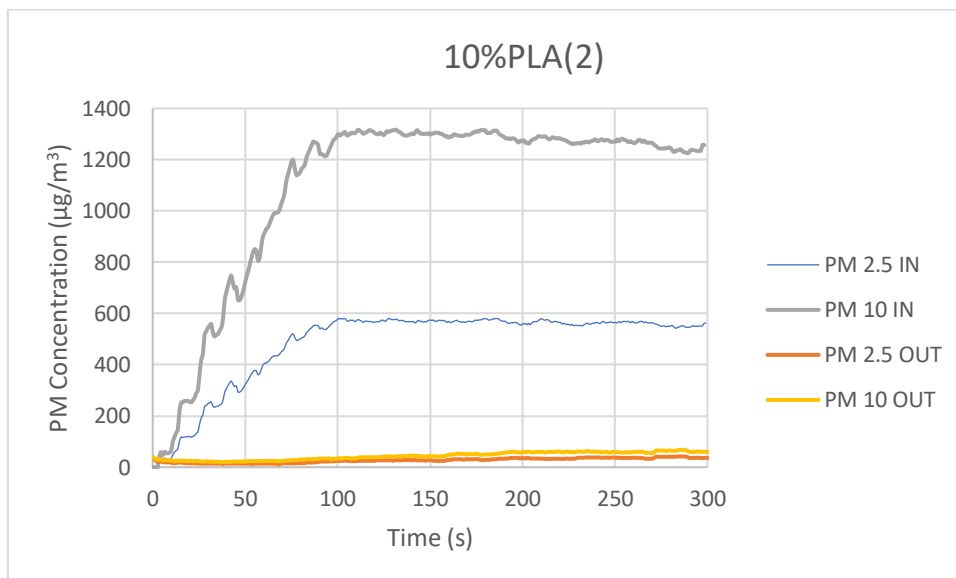
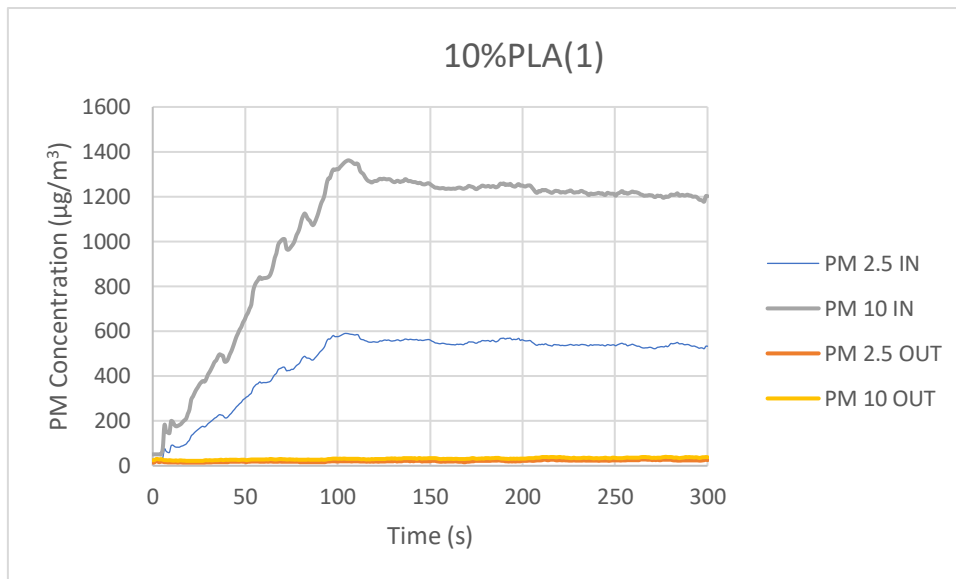


Fig.15,16: risultati della prova di filtrazione su provini di 10% PLA in acetone.

L'efficienza di filtrazione è più alta rispetto quella dei precedenti provini su mascherina, infatti, la concentrazione di particelle fini e grossolane registrata dal misuratore di particelle esterno risulta essere pressoché costante.

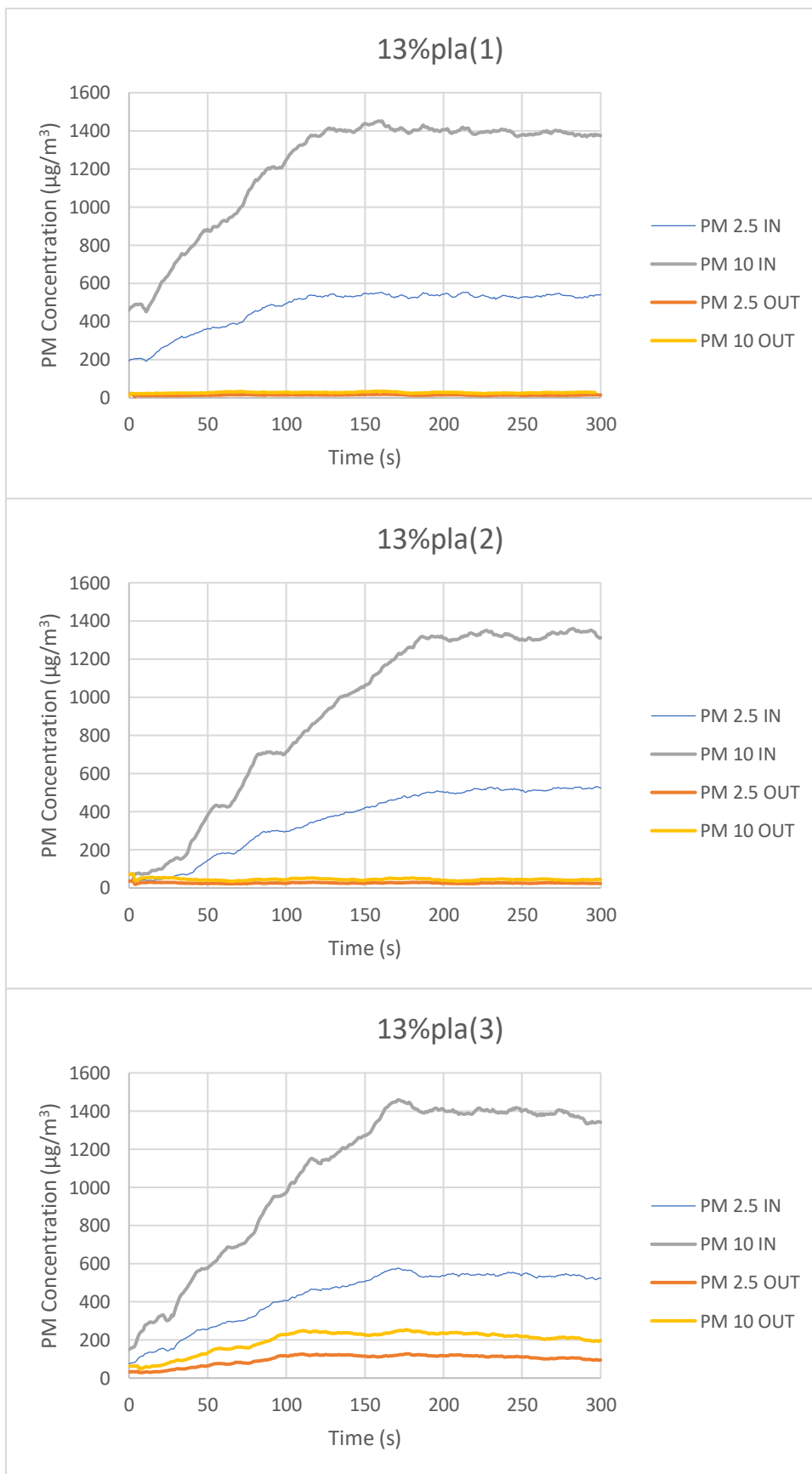


Fig.17,18,19: risultati della prova di filtrazione su provini di 13%PLA in acetone.

Ogni grafico può essere diviso in tre parti fondamentali:

- La prima parte con andamento crescente che corrisponde all'accensione del nebulizzatore e alla successiva dispersione del aerosol marino in aria. Ovviamente il misuratore posto all'esterno della stanza misurerà valori più bassi proprio per la presenza del filtro.
- Poi si registra il picco di concentrazione relativo ad un tempo pari a 90 secondi.
- Infine, c'è una terza fase dove la concentrazione rimane costante o risulta lievemente decrescente che corrisponde alle misure fatte dallo strumento dopo lo spegnimento del nebulizzatore. Se questa terza fase fosse fortemente decrescente significherebbe che la stanza non è ben sigillata. In condizioni normali, infatti, l'andamento lievemente decrescente è dovuto alle particelle contenute all'interno del solo flusso di aria che attraversa il tubo. Se la concentrazione registrata dal misuratore esterno risulta costante significa che il filtro è particolarmente efficiente.

La concentrazione di particolato fine risulterà sempre inferiore in valore a quella del particolato grossolano in quanto è una percentuale di quest'ultimo, cioè il valore del particolato grossolano registrato comprende anche il valore del particolato fine.

2.4.2 Grafici di comparazione

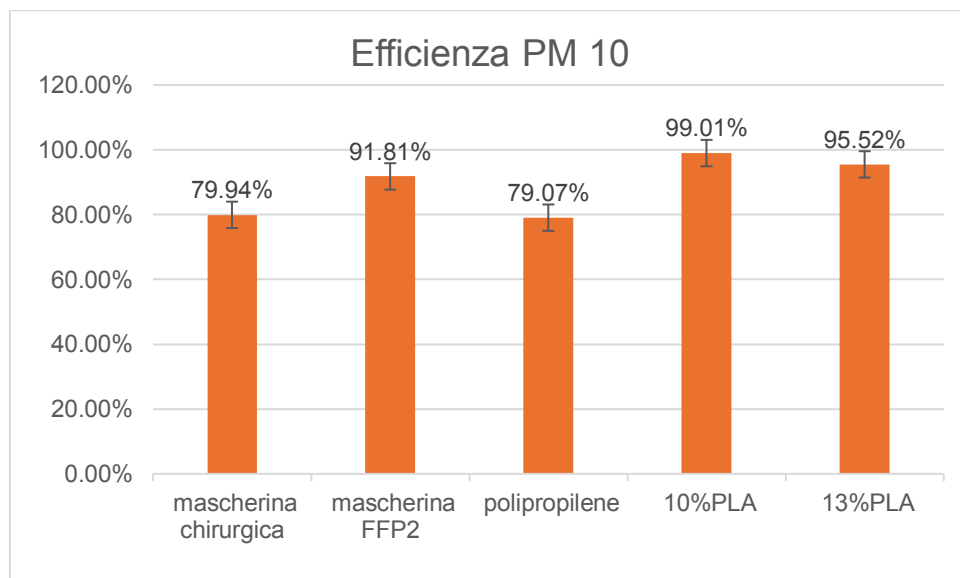


Fig.20: grafico di comparazione delle efficienze di filtrazione medie per PM10

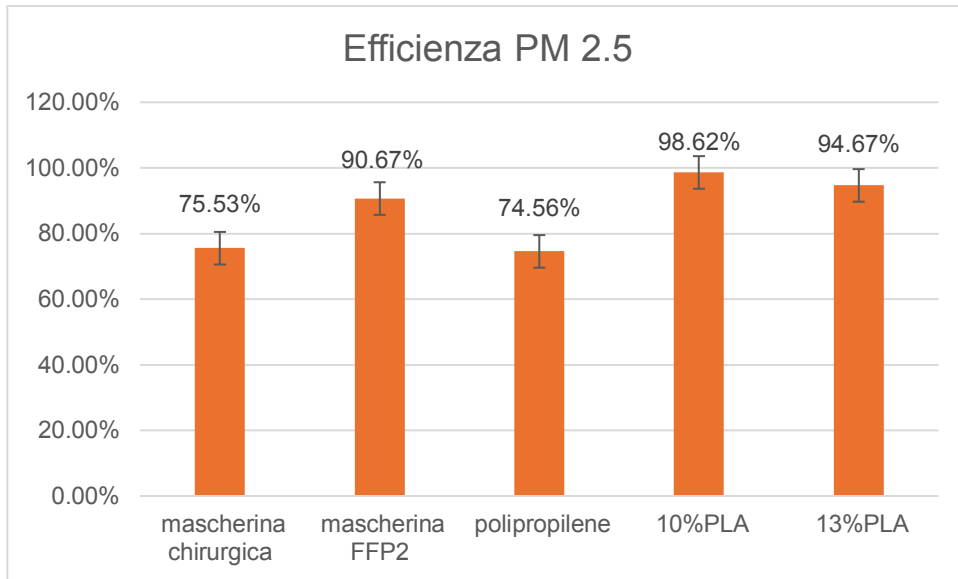


Fig.21: grafico di comparazione delle efficienze di filtrazione medie per PM2.5

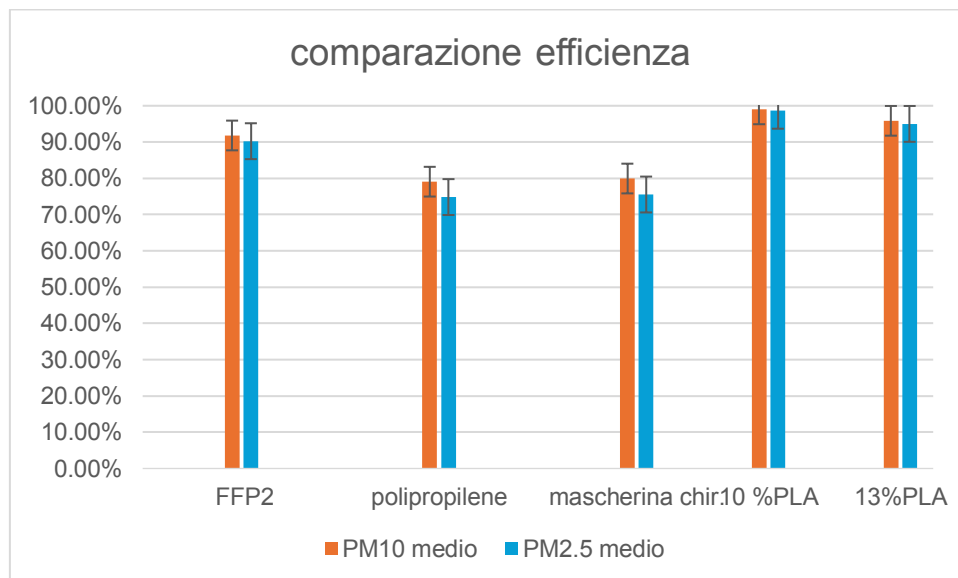


Fig.22: combinazione di efficienza di filtrazione media PM2.5 e PM10 con rispettivi deviatori.

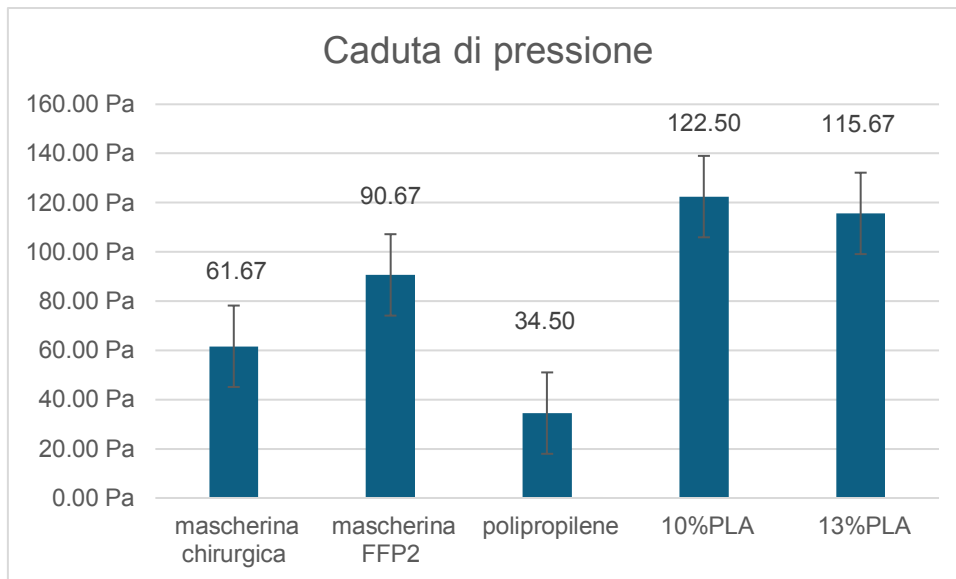


Fig.23: grafico di comparazione della caduta di pressione media.

Leggendo i grafici di comparazione delle efficienze di filtrazione notiamo che i filtri a base di acido polilattico raggiungono valori più alti sia delle mascherine chirurgiche ma anche delle mascherine FFP2; quindi, riescono a catturare una maggior quantità di particolato. Da questo punto di vista il migliore risulta essere il filtro realizzato con una percentuale di polimero pari al 10% con valori di efficienza di filtrazione vicini al 100%.

Al contrario, però, dal grafico riguardante la caduta di pressione vediamo come gli stessi filtri che offrono un'efficienza di rimozione maggiore raggiungano valori di caduta di pressione molto elevati; infatti, la caduta di pressione massima si verifica proprio utilizzando il filtro con PLA pari al 10%.

In sintesi, si può desumere che i filtri realizzati con il PLA raggiungono livelli di filtrazione ancora migliori dei filtri commerciali ma con cadute di pressione ancora troppo elevate.

3. PARTE SPERIMENTALE II

In questa seconda parte del lavoro lo scopo è quello di verificare se è possibile realizzare, con il metodo dell'elettrofilatura, filtri a base di acetato di cellulosa e, successivamente, di colofonia o colofonia modificata in sostituzione dell'acido polilattico studiato in precedenza. Si vuole quindi ampliare la gamma di bio-polimeri utilizzabili per la realizzazione di filtri antiparticolato, almeno per quanto riguarda la realizzazione teorica.

3.1 Acetato di cellulosa

È stata preparata, quindi, una nuova soluzione, sempre in acetone, utilizzando acetato di cellulosa, in sostituzione del PLA.

L'acetato è un polimero solo parzialmente biodegradabile e, rispetto al PLA, risulta più leggero e con una temperatura di fusione più alta, per questa ragione è più adatto per un uso nelle cappe da cucina in cui la temperatura dei fumi può essere elevata. Esso è un polimero che deriva dalla cellulosa (sostanza presente nelle piante) sottoposta ad un trattamento di acetilazione che consiste nel far reagire la cellulosa grezza con l'anidride acetica. L'acetato di cellulosa presenta delle caratteristiche meccaniche, fisiche e chimiche che ne fanno una sostanza utilizzabile in numerosi ambiti. Il polimero, infatti, gode di una buona resistenza a trazione, un'ottima flessibilità, e resiste molte bene ai solventi. Inoltre, nonostante sia un polimero solo parzialmente biodegradabile, è comunque molto più ecologico di numerosi altri polimeri sintetici.

3.2 Sviluppo dei filtri e risultati

Per la realizzazione dei filtri a base di acetato di cellulosa sono state utilizzate varie soluzioni con diversi rapporti in peso polimero-acetone, utilizzando un agitatore magnetico per la completa dissoluzione del polimero nel solvente. Solo dopo che il polimero è completamente dissolto la soluzione è adatta per realizzare un filtro con il metodo dell'elettrofilatura.

In questa seconda parte della sperimentazione non si sono solo variate le soluzioni utilizzate ma anche i parametri stessi dell'electrospinning come la distanza tra l'ago e il collettore, il voltaggio, la portata e anche il tipo di ago.

In questo modo si vuole capire quali siano i parametri più adeguati da impostare nella macchina adibita al processo, il fine è sempre quello di mettere a punto un filtro caratterizzato da fibre con efficienza ottimale.

Nella tabella che segue sono raccolti i vari tentativi effettuati e i parametri fondamentali dell'electrospinning:

Soluzione	Tipo di ago	Voltaggio	Pumping rate(ml/min)	Distanza ago-piastra	Caratteristiche e comportamento	T (°)	UR (%)	Diametro siringa
15%acetato (W/V), 7.5grammi di acetato di cellulosa/ 50 ml di acetone	22 Gauge 0.51 Inch O.D: 0.72m m I.D.: 0.42m m	16kV	0.033	10cm	Il test effettuato ha evidenziato una viscosità troppo elevata della soluzione che tendeva a solidificarsi troppo rapidamente e quindi ad ostruire l'ago impedendo la fuoriuscita di ulteriore soluzione. Inoltre, l'eccessiva pressione sull'ago impediva una pulizia adeguata dello stesso che quindi si ostruiva in tempi sempre più brevi	21.4	50.3	20.00ml
15%acetato (w/v), 7.5 grammi di acetato di cellulosa su 50ml di acetone	17 Gauge 0.51 Inch O.D: 1.6mm I.D.=1.4mm	16 kV	0.033	10cm	Il test evidenzia che, nonostante il cambiamento dell'ago con uno avente maggiore diametro, il risultato era lo stesso	21.6	50.3	20.00ml
15%acetato (w/w), 7.5 grammi di	22 Gauge 0.51	16 kV	Varia bile da	10cm	Nonostante il cambiamento della soluzione con una	21.6	50.3	20.00ml

acetato di cellulosa su 50 grammi di acetone	Inch O.D: 0.72m I.D.: 0.42m m		0.033 a 0.07		meno viscosa il liquido non riusciva a fuoriuscire, soprattutto per un pumping rate di 0.033. Aumentando il pumping rate si ostruiva troppo facilmente a causa del polimero solidificato			
15%acetato (w/w), 7.5 grammi di acetato su 50 grammi di acetone	17 Gauge 0.51 Inch O.D: 1.6mm I.D.=1.4mm	Variabile da 10 kV a 16 kV	Varia da 0.033 a 0.07 a 1	10 cm	Provando a variare sia il pumping rate che il voltaggio si è notato che la realizzazione del filtro risultava efficace solo per bassi voltaggi e per alti pumping rate. Questo però porta ad un filtro probabilmente molto poco efficace e con fibre di diametro troppo grande.	21.6	50.3	20.00ml
7.5%acetato su acetone(w/w) ottenuto mescolando 30 grammi di soluzione 15%acetato su acetone(w/w) con 30 grammi di acetone	22 Gauge 0.51 Inch O.D: 0.72m I.D.: 0.42m m	16 kV	0.033	10 cm	Nonostante la minore viscosità della soluzione, la facilità di ostruzione da parte dell'ago non permette lo scorrimento della soluzione soprattutto per pumping rate così bassi	21.6	50.3	20.00ml

7.5%acetato su acetone(w/w) ottenuto mescolando 30 grammi di soluzione 15%acetato su acetone(w/w) con 30 grammi di acetone	18 Gauge 0.51 Inch O.D: 1.27m m I.D: 0.84m m	Variabile da 11.8 a 16 kV	Varia da 0.033 a 0.07	10 cm	Provando a variare diversi parametri rispetto al test precedente quali l'ago, il voltaggio e il pumping rate, il risultato non cambia, l'ago si ostruisce comunque troppo velocemente e il flusso attraverso di esso riesce a scorrere solo per elevati pumping rate (vicini a 1ml/min) e bassi voltaggi	21.6	50.3	20.00ml
--	--	---------------------------	-----------------------	-------	--	------	------	---------

Tab.3: parametri elettrofilatura e caratteristiche del processo.

In sintesi, le soluzioni a base di acetato di cellulosa che sono state analizzate non hanno dato risultati soddisfacenti, in particolare a causa dell'elevata viscosità, propria delle soluzioni con una percentuale di polimero tra il 7,5% e il 15%. Sebbene tale percentuale non sia molto elevata, ha causato problemi nella fuoriuscita della soluzione attraverso l'ago.

All'inizio si è pensato di utilizzare un ago di diametro e una portata maggiori ipotizzando che il problema sia dovuto non alla soluzione ma ai parametri della macchina, in realtà neanche la variazione dei parametri ha comportato un miglioramento.

L'unico modo per superare questi ostacoli sembra essere impostare nella macchina delle portate molto elevate e dei voltaggi molto bassi, in questo modo, però, si realizzerebbero delle fibre con diametri molto elevati e quindi non funzionali all'utilizzo.

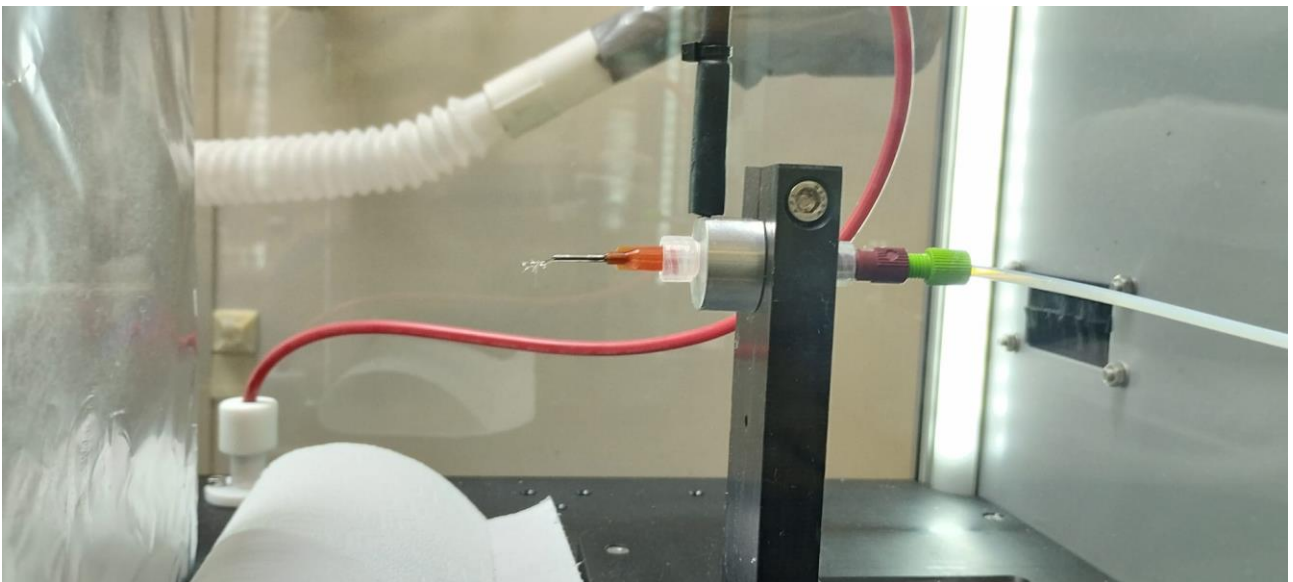
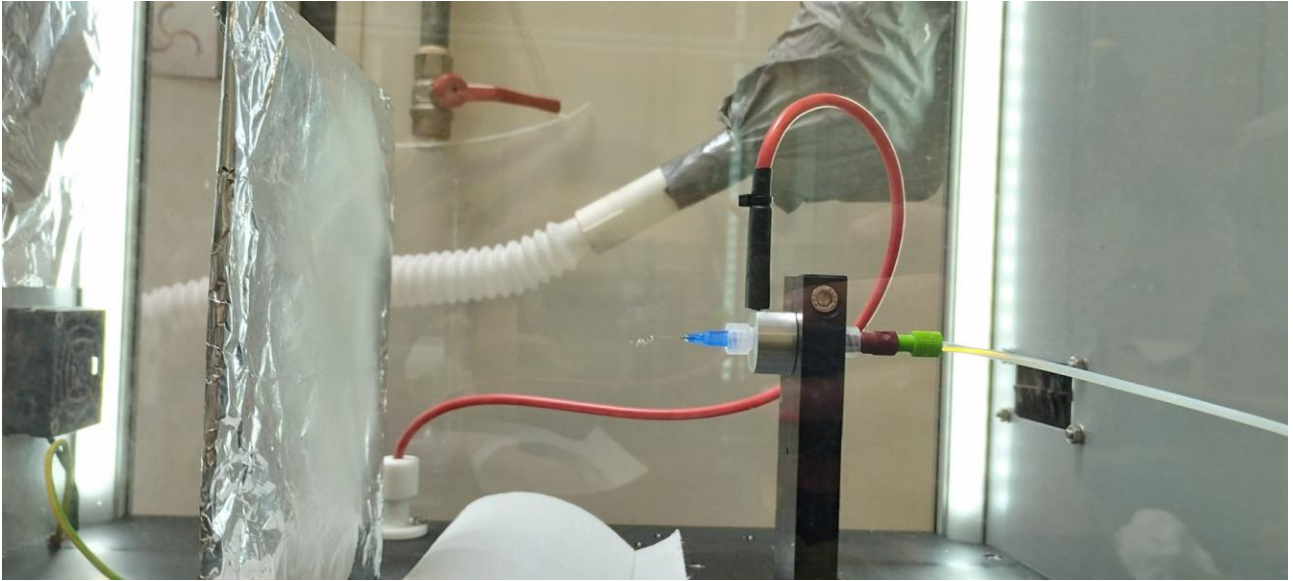


Fig.24,25: rispettivamente ago con diametro minore ostruito (22 Gauge 0.51 Inch, blu in alto) ed ago con diametro maggiore ugualmente ostruito (17 Gauge 0.51 Inch, arancione in basso).

In entrambi i casi la soluzione si è solidificata non permettendo l'espulsione della stessa attraverso l'ago.

3.3 Colofonia

Dopo l'acetato di cellulosa, si è pensato di impiegare un altro polimero naturale per la realizzazione dei filtri tramite il processo di elettrofilatura ovvero la colofonia, una resina naturale che può essere utilizzata ad esempio nella produzione di vernici, saponi e inchiostri. In particolare, abbiamo sintetizzato soluzioni a base di colofonia grezza o di colofonia modificata disciolti in acetone o in etanolo.

La colofonia modificata viene ottenuta attraverso la modifica chimica della colofonia grezza con il fine di migliorarne le proprietà meccaniche e fisiche. Il processo per ottenere la colofonia modificata inizia con la purificazione della colofonia grezza, a cui vengono tolte tutte le impurità, e prosegue con la vera e propria modifica chimica che può coinvolgere l'esterificazione, l'ossidazione o l'idrogenazione. Per ogni modifica chimica possibile cambia il range di temperatura alla quale è sottoposto il campione che in generale va dai 50°C ai 150°C.

L'inclusione della colofonia modificata nell'insieme dei biopolimeri dipende dal tipo di modifica chimica specifica cui è stata sottoposta e dalle materie prime utilizzate nel processo di modifica. Se, infatti, la colofonia grezza fosse ottenuta da materie prime naturali come la resina dei pini e se nel corso della modifica non fossero stati coinvolti monomeri sintetici o derivati dal petrolio, allora la colofonia modificata così realizzata, potrebbe essere considerata biopolimero, al contrario verrebbe classificata come polimero convenzionale.

Nella sintesi delle soluzioni finalizzate alla realizzazione di filtri antiparticolato descritte nell'elaborato è stata adoperata una colofonia modificata che rientra nella categoria dei biopolimeri.

3.4 Sviluppo dei filtri

Anche in questo caso, per la realizzazione di filtri a base di colofonia sono state impiegate numerose soluzioni formate da colofonia o colofonia modificata disciolta in etanolo o in acetone. In particolare, in queste soluzioni è stata variata la percentuale di polimero presente all'interno tra il 50% e l'85%. Ovviamente aumentando la percentuale di polimero aumenta anche la viscosità della soluzione e quindi la difficoltà di espulsione del liquido attraverso l'ago. Una problematica

affrontata durante la sperimentazione è stata la facilità di solidificazione da parte della soluzione che provocava l'ostruzione della siringa che avrebbe dovuto alimentare l'elettrospinning.

Per questo motivo la soluzione veniva miscelata non solo da un agitatore magnetico ma anche da un bagno ad ultrasuoni il cui funzionamento si basa sull'azione delle onde ultrasoniche per migliorare il processo di dissoluzione di soluti in solventi. Questo metodo è particolarmente utile in chimica e biochimica per accelerare la dissoluzione di composti che altrimenti richiederebbero tempi lunghi o condizioni difficili per dissolversi completamente.

Nella seguente tabella sono sintetizzati i parametri fondamentali e le soluzioni utilizzate.

Tipo di soluzione	Voltaggio (kV)	T (°C)	UR (%)	Pumping rate (ml/h)	Target volume (ml)	Distanza ago-piastra(cm)	Data
60% resina modificata/etanolo	15	21.8	58.2	1	1	15	08/05
60% resina modificata/etanolo	15	21.8	58.2	2	1	15	08/05
50% resina modificata/etanolo	15	21.8	58.2	1	1	15	08/05
75% resina modificata/etanolo	15	21	57.7	1	1	16.5	10/05
60% resina modificata/acetone	15	22	59.1	1	1	16.5	09/05
60% resina modificata/acetone	15	22	59.1	2	1	16.5	09/05
50% resina modificata/acetone	15	22	59.1	1	1	16.5	09/05
50% resina modificata/acetone	15	22	59.1	2	1	16.5	09/05
60% resina/etanolo	15	22	53	1	1	15	07/05
75% resina modificata/acetone	15	22	53	1	1	15	07/05
75% resina modificata/acetone	15	22	53	1	1	10	07/05
75% resina/etanolo	15	21	57.7	1	1	15	10/05
50% resina/etanolo	15	21	58	1	1	15	10/05
50% resina/acetone	15	22.6	50	1	1	15	13/05
60% resina/acetone	15	22.6	50	1	1	15	13/05
60% resina modificata-	15	24	54.7	1	1	15	14/05

PLA/acetone							
40% resina modificata-PLA/acetone	15	24	58.3	1	1	15	15/05
40% resina-PLA/acetone	15	24	58.3	1	1	15	15/05
85% resina modificata/acetone	15	24	58.3	1	1	15	15/05

Tab 4: parametri elettrofilatura con soluzioni a base di colofonia o colofonia modificata.



Fig. 26: due esempi di soluzioni utilizzate, a sinistra 60% colofonia modificata su etanolo, a destra 50% colofonia modificata su etanolo.

Il colore delle soluzioni risulta torbido e sul giallo oca e la loro viscosità aumenta all'aumentare della percentuale di polimero. Nel caso del PLA, invece, il colore appariva trasparente e le percentuali di polimero necessario erano molto inferiori (tra il 10% e il 15% di PLA su acetone)

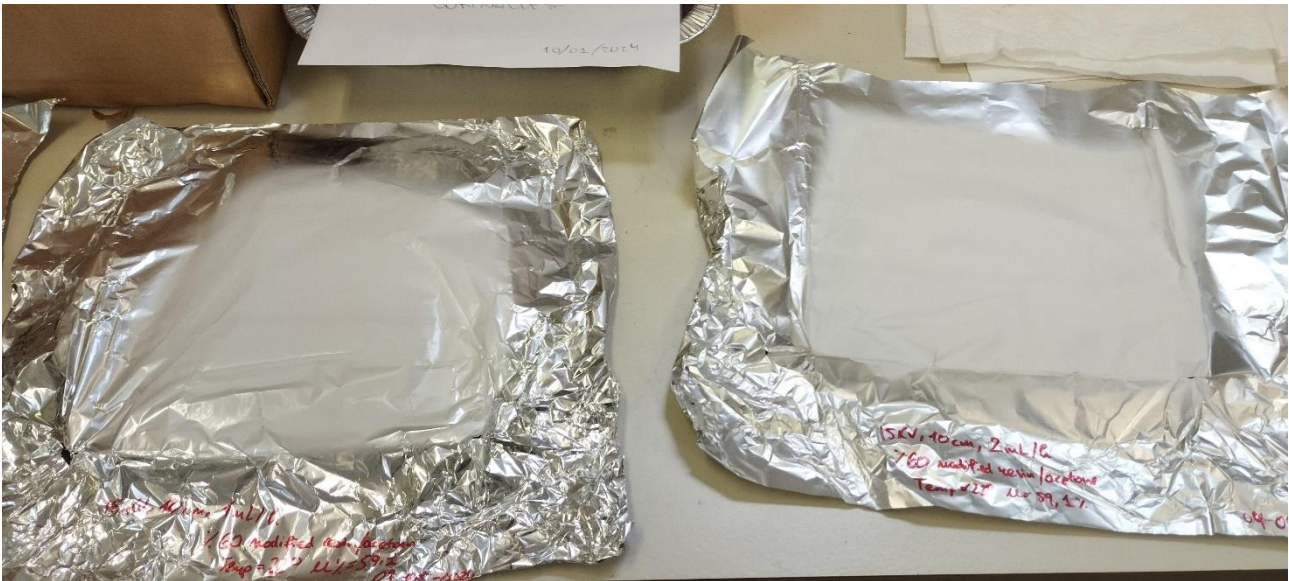


Fig.27: Due esempi di come appaiono i filtri appena realizzati.

Il filtro vero e proprio viene poi staccato manualmente dal foglio di alluminio tramite delle pinze e vengono separati dei campioni la cui dimensione e forma dipendono dal tipo di analisi che devono effettuare.

In sintesi, per vagliare la possibilità di utilizzo della colofonia come polimero per la realizzazione dei filtri antiparticolato, non solo sono state utilizzate soluzioni con diverse percentuali di polimero ma sono stati cambiati anche alcuni dei parametri che regolano il processo di elettrofilatura.

Come si può leggere dalla tabella, infatti, si è mantenuto un volume totale pompato di 1 ml che è una quantità piuttosto bassa ma sufficiente per realizzare un filtro molto sottile. Il fine di tale sperimentazione è infatti quello di capire quale provino, tra tutti quelli effettuati, e di conseguenza quale soluzione e quali parametri fossero i più adatti per formare le fibre a base di colofonia.

Oltre al volume totale di soluzione pompata è stato mantenuto anche il voltaggio di 15 kV, al contrario sono stati variati la portata e la distanza tra ago e collettore, due caratteristiche del processo di elettrofilatura che influiscono profondamente nella formazione e nel diametro delle fibre che compongono un filtro.

Ogni provino, infine, è stato studiato al microscopio elettronico a scansione per capire se le fibre si fossero formate e se tali fibre avessero un diametro e una porosità adatti all'utilizzo del filtro.

3.5 Microscopio elettronico a scansione (SEM)

Per controllare se nei filtri ottenuti con le diverse soluzioni si fossero formate fibre ci si è serviti del SEM (microscopio elettronico a scansione). In questo modo è possibile vedere le fibre e la loro disposizione spaziale, per ogni combinazione soluto-solvente queste saranno disposte in maniera più o meno idonea e corretta.

La microscopia elettronica è una tecnica avanzata che permette di raggiungere delle risoluzioni a livello atomico e quindi ingrandimenti molto elevati utilizzando l'interazione tra un fascio di elettroni e gli atomi di un oggetto.

La possibilità di distinguere due linee parallele in un microscopio generico è dettata dalla lunghezza d'onda della sonda utilizzata, per questo motivo il microscopio elettronico a scansione raggiunge risoluzioni molto più elevate rispetto ad un microscopio ottico; infatti, il primo utilizza come sonda un fascio di elettroni mentre nel secondo il limite di risoluzione è determinato dalla lunghezza d'onde della luce visibile. Oltre ad una migliore risoluzione il SEM permette anche di avere una maggiore profondità di campo e questo lo rende uno strumento fondamentale per l'analisi dei materiali.

Un SEM è costituito da:

- Sorgente di elettroni: Produce elettroni ad alta energia che saranno usati per l'analisi del campione. Comunemente, la sorgente è un filamento di tungsteno o un'emissione a campo.
- Colonna elettronica: formata da una serie di lenti elettromagnetiche che indirizzano il fascio di elettroni verso il campione da analizzare.
- Campione: Il campione sottoposto all'analisi viene inserito in un supporto che poi entrerà nella camera del microscopio. I campioni utilizzati nel nostro lavoro sono di forma circolare e caratterizzate da un diametro molto piccolo.
- Scansione del fascio elettronico: Il fascio elettronico viene fatto passare sopra la superficie del campione per mezzo di bobine elettromagnetiche che controllano la direzione del fascio.
- Rivelatore di elettroni: gli elettroni, dopo aver colpito il campione, generano dei segnali (che possono essere elettroni retro diffusi, raggi X o elettroni secondari) raccolti dal rivelatore
- Processore di immagini: un software che permette la traduzione dei segnali raccolti dal rivelatore in immagini su uno schermo di un computer.

- Supporto elettronico: dal software scaricabile in un qualsiasi monitor è possibile regolare i parametri del microscopio compreso l'ingrandimento. È possibile anche scegliere un'area in cui si ha bisogno di una maggiore risoluzione.

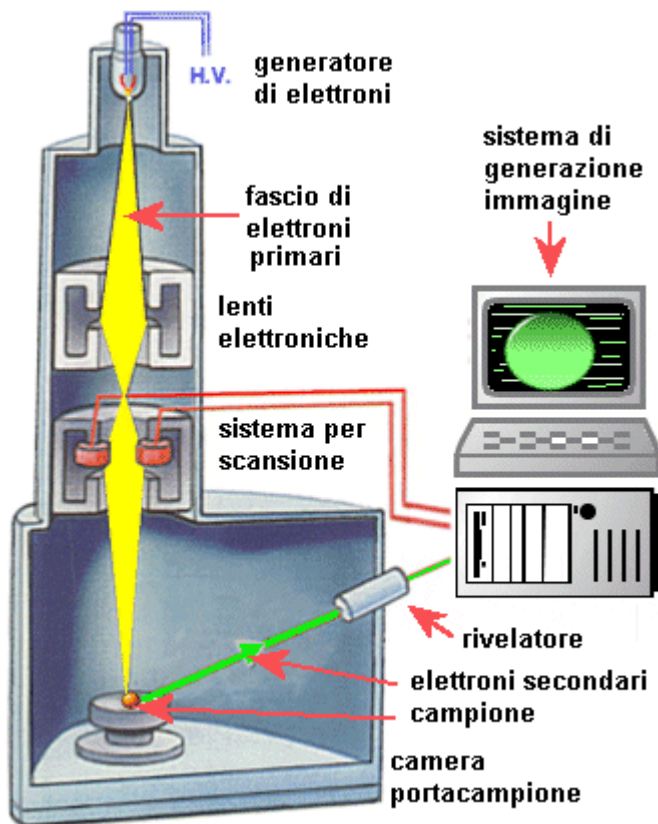


Fig.28: componenti di un microscopio elettronico a scansione

I segnali che vengono letti dal rivelatore di elettroni si dividono in:

- Elettroni retro diffusi: danno informazioni riguardo la composizione del campione. Ad un peso atomico minore corrisponde un colore più scuro nell'immagine restituita e viceversa.
- Elettroni secondari: non tutti riescono a raggiungere il rivelatore, non danno informazioni sulla composizione ma sulle caratteristiche topografiche rilevate (posizione dell'area analizzata) e rendono l'immagine più tridimensionale.

- Raggi X: restituiscono informazioni qualitative e quantitative. L'analisi dei raggi X è utile soprattutto dal punto di vista chimico permettendo l'identificazione degli elementi.

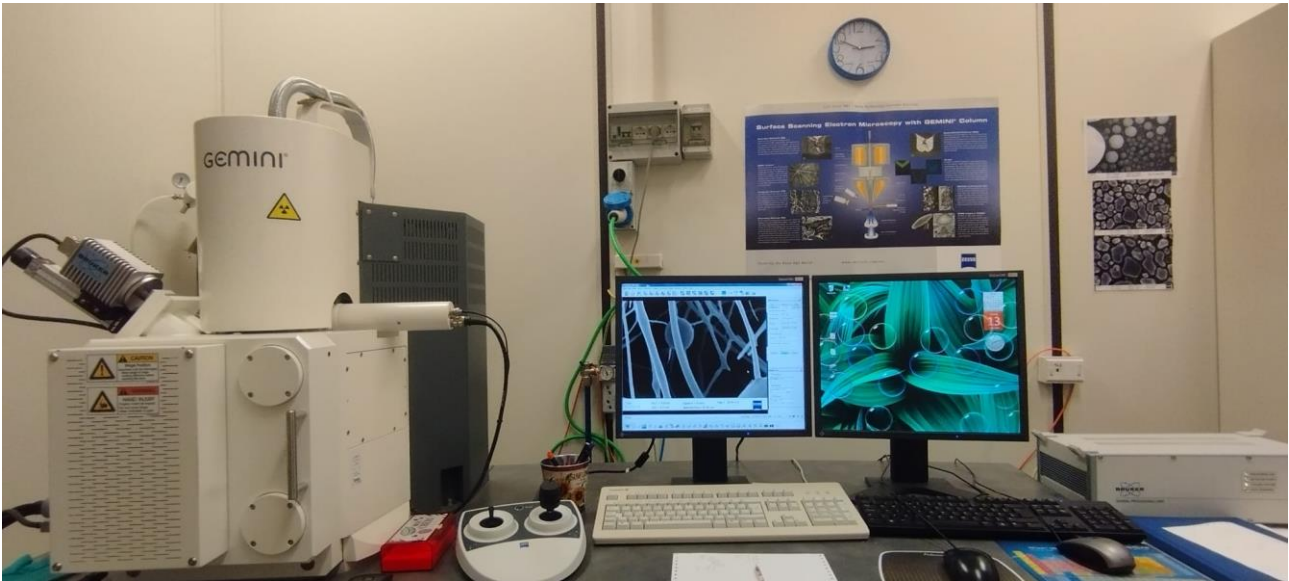
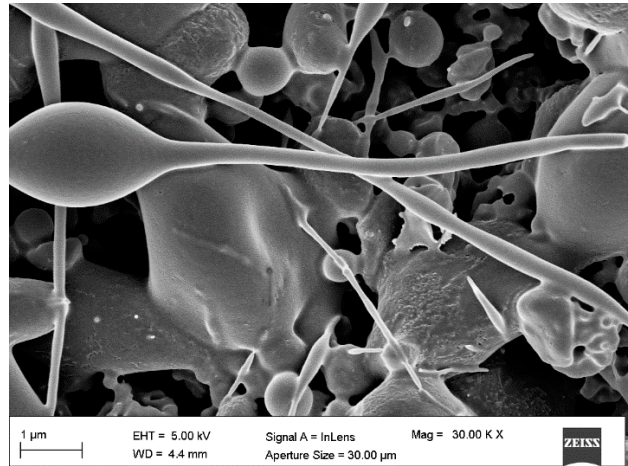
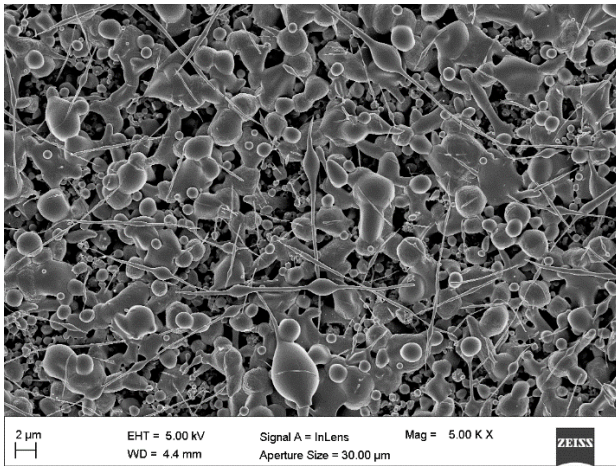


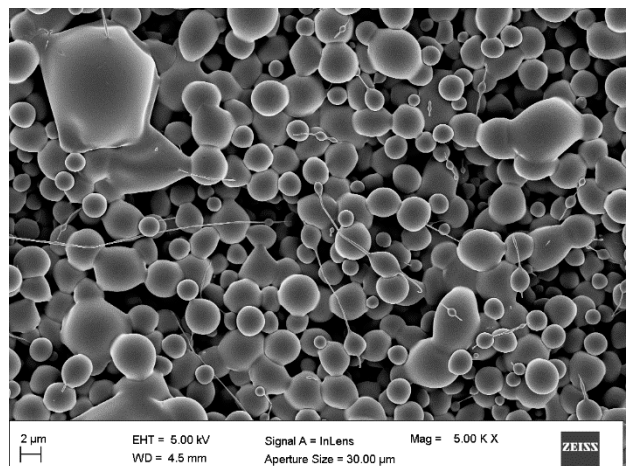
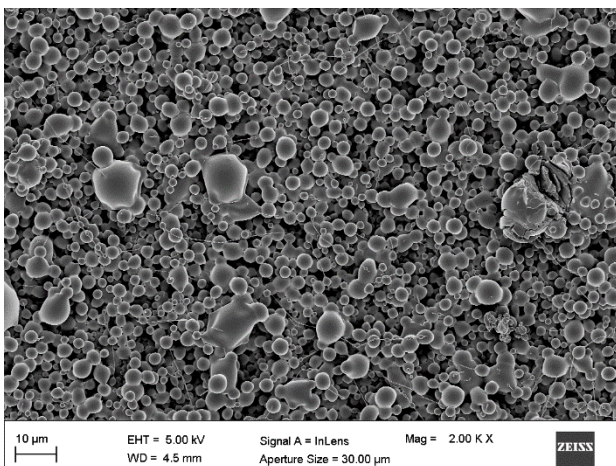
Fig.29: SEM utilizzato per l'analisi dei campioni presi dai filtri realizzati. Si distinguono a sinistra il microscopio vero e proprio con la maniglia per accedere alla camera nella quale è riposto il campione e a destra il computer utilizzato per leggere le immagini e regolare i parametri fondamentali.

3.6 Risultati

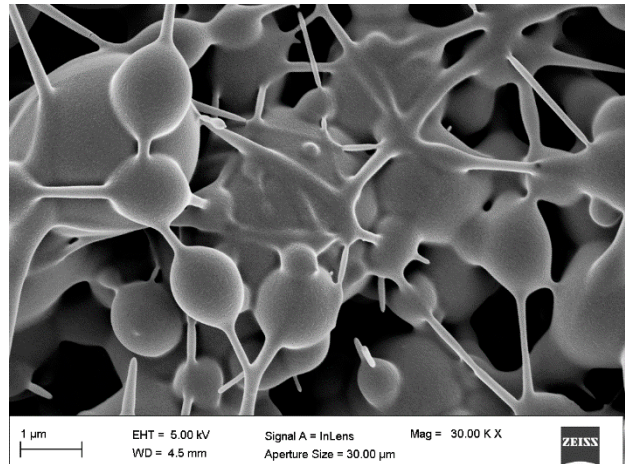
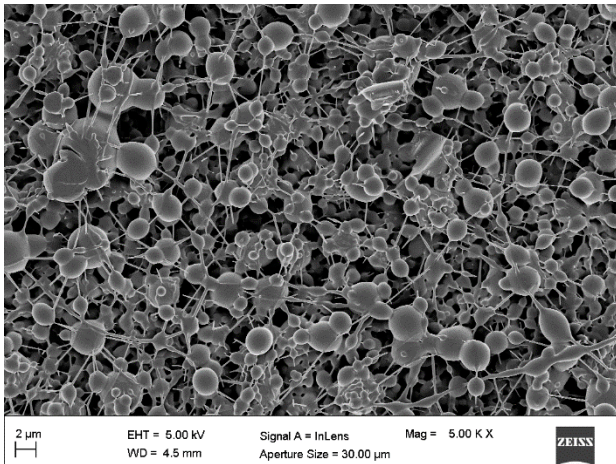
Di seguito le immagini fatte al microscopio dei filtri a base di colofonia. In totale sono stati studiati 13 campioni differenti.



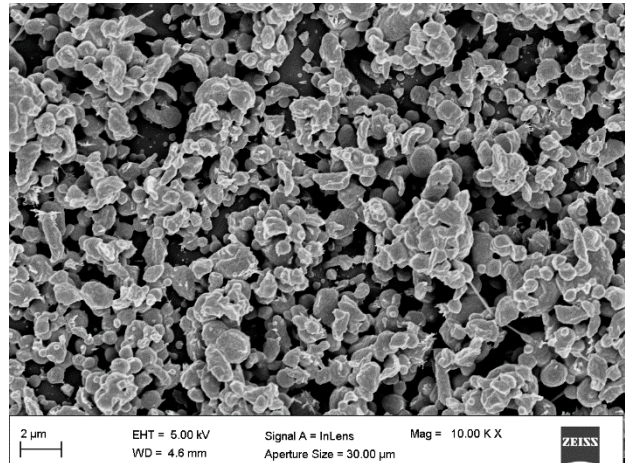
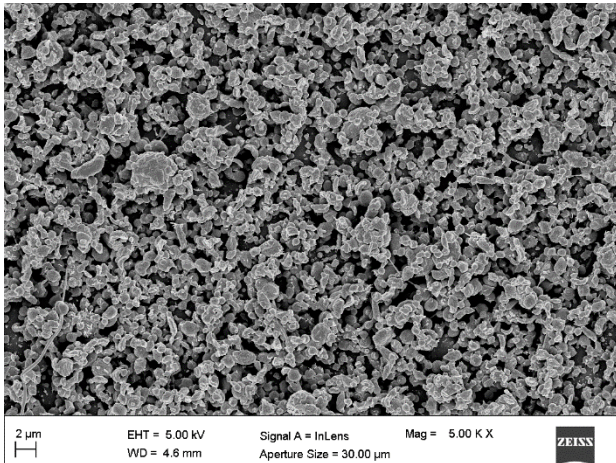
Campione 1: 50% colofonia/etanolo, portata di 1 ml/h e distanza ago-collettore di 15 cm. Le fibre si sono formate solo parzialmente e sono piuttosto corte e incomplete. Le circonferenze, che possono essere un eccesso o una totale mancanza di polimero non ci dovrebbero essere.



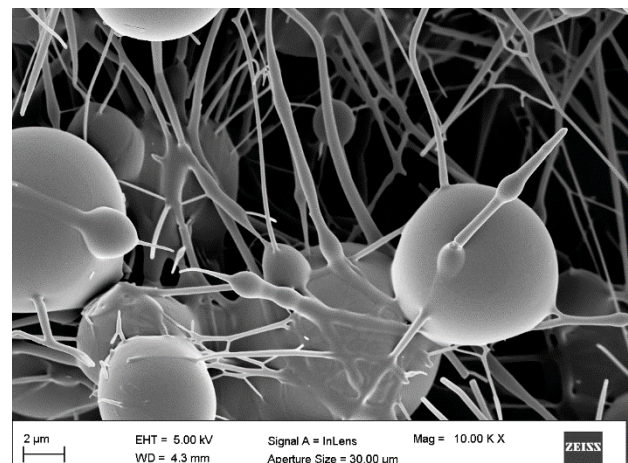
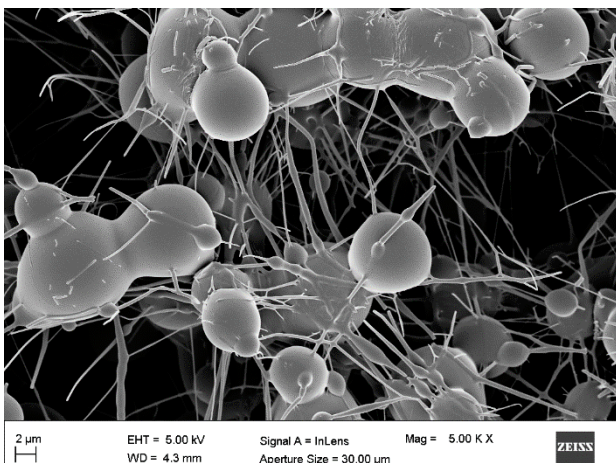
Campione 2: 75% colofonia/ etanolo con portata di 1ml/h e distanza ago-collettore di 15 cm. Non si sono formate fibre.

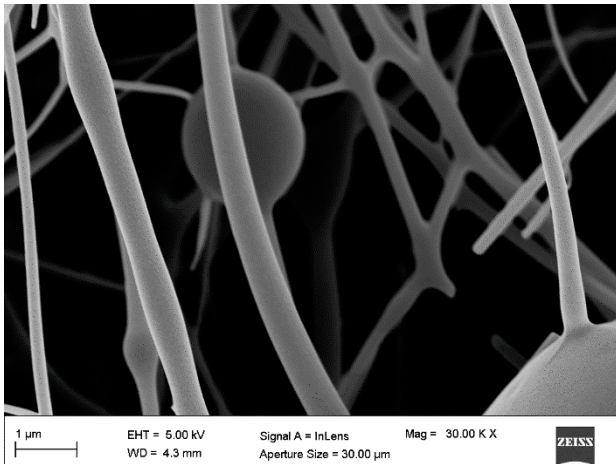


Campione 3: 75% colofonia modificata/etanolo, portata di 1 ml/h e distanza ago-collettore di 16.5 cm. Si sono formate solo fibre parziali ma non interconnesse tra loro e molto corte

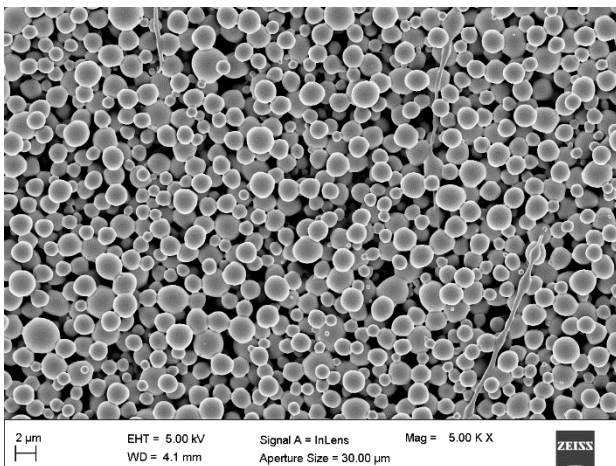


Campione 4: 60% colofonia modificata/acetone, portata di 1 ml/h e distanza ago-collettore di 16.5 cm. Non si sono formate fibre neanche parzialmente.

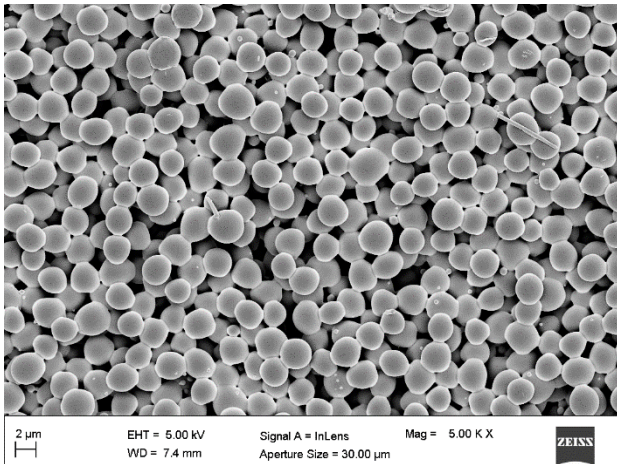




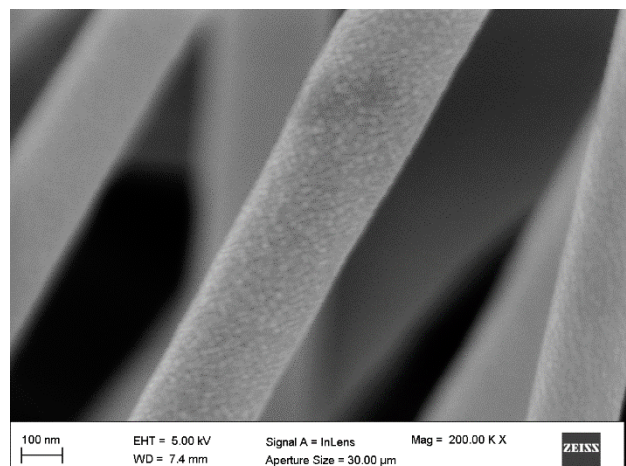
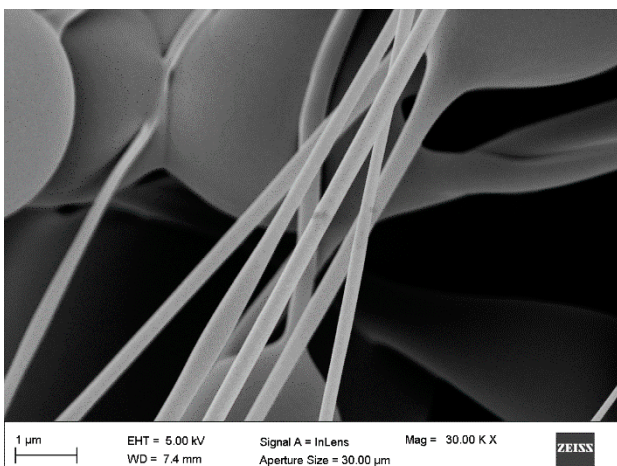
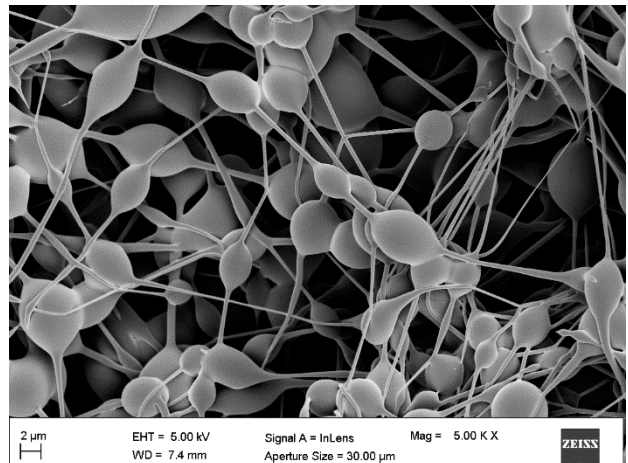
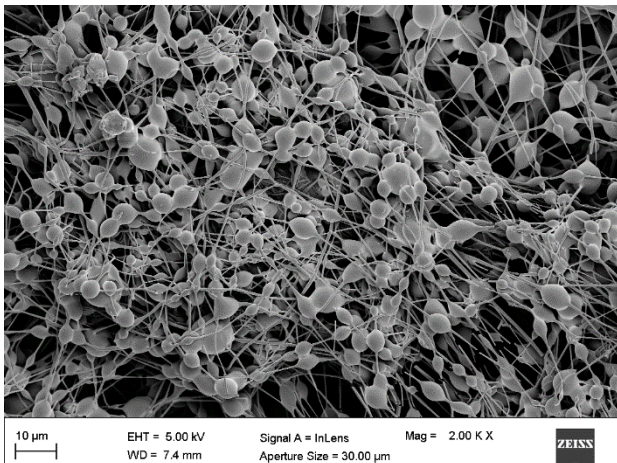
Campione 5: 60% colofonia modificata/acetone, portata di 2 ml/h e distanza ago-collettore di 16.5 cm. Uno dei migliori provini, si sono formate delle fibre ben definite e con spessore adeguato ma non connesse tra loro e intervallate da vuoti.



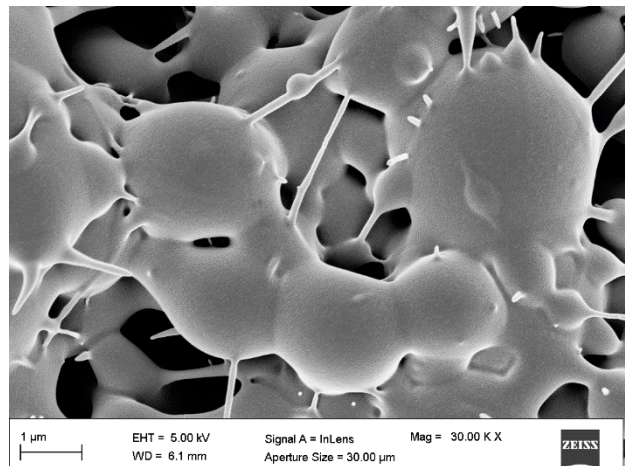
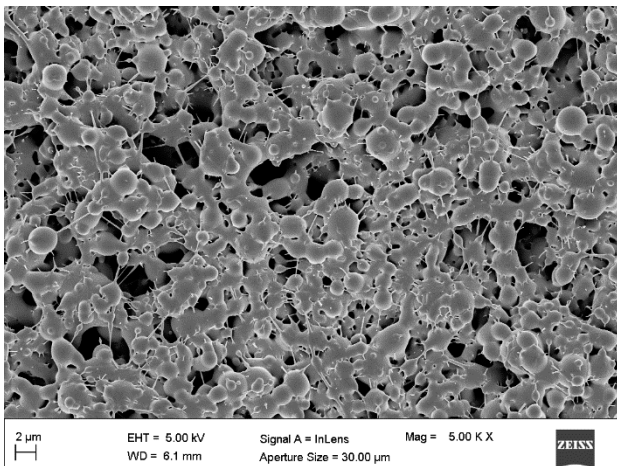
Campione 6: 50% colofonia modificata/acetone, portata di 1 ml/h e distanza ago-collettore di 16.5 cm. Non si sono formate fibre neanche parzialmente, la concentrazione di polimero è troppo bassa.



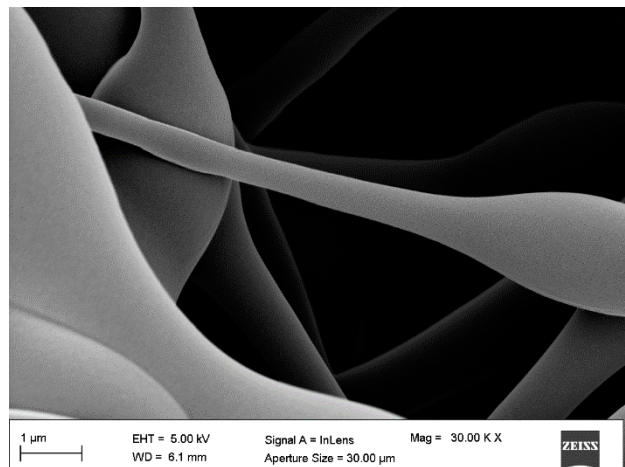
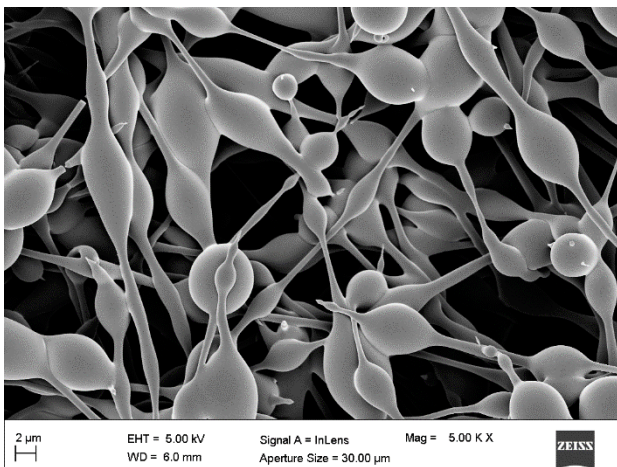
Campione 7: 50% colofonia modificata/acetone, portata di 2 ml/h e distanza ago-collettore di 16.5 cm. Non si sono formate fibre neanche parzialmente, la concentrazione di polimero è troppo bassa.



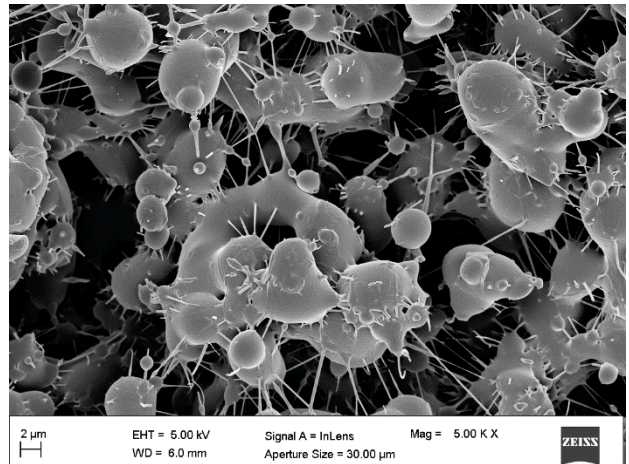
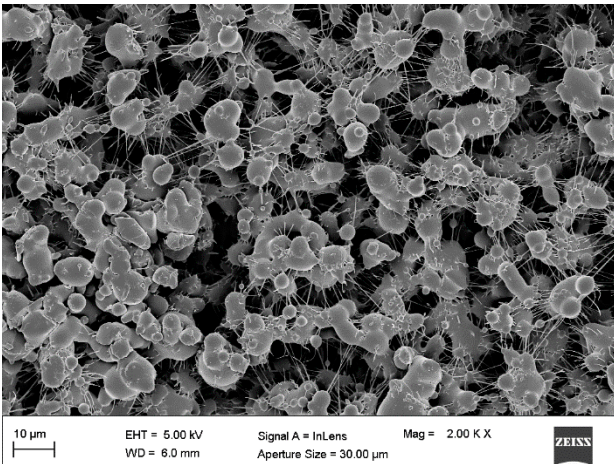
Campione 8: 75% colofonia modificata/acetone, portata di 1 ml/h e distanza ago-collettore di 10cm. Il campione con caratteristiche migliori caratterizzato da una buona quantità di fibre anche se intervallate da vuoti di polimero. Da questo campione è anche possibile definire il diametro della fibra.



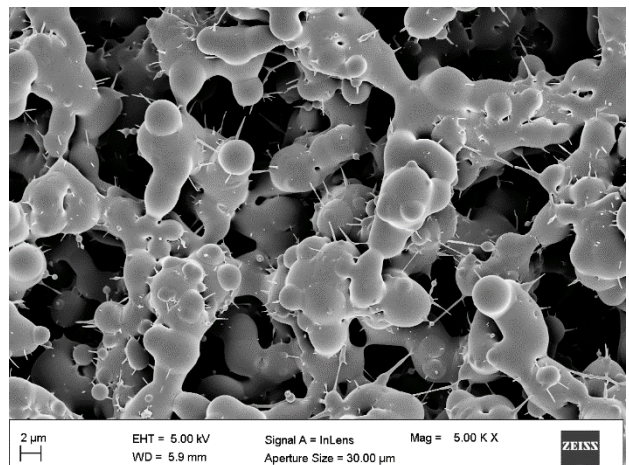
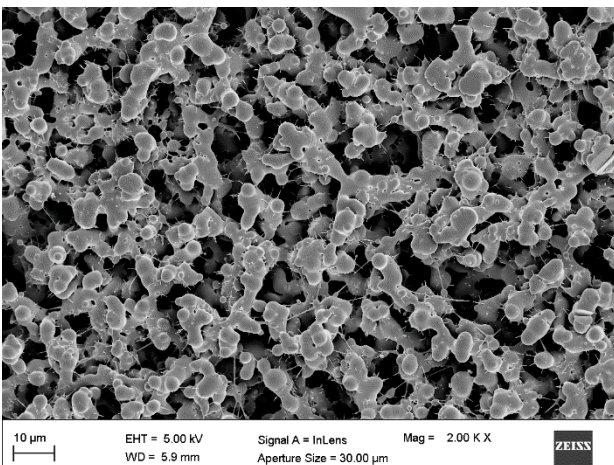
Campione 9: 60% colofonia modificata/etanolo, portata di 1 ml/h e distanza ago-collettore di 15cm. Non si sono formate fibre soddisfacenti, solo dei filamenti molto brevi.



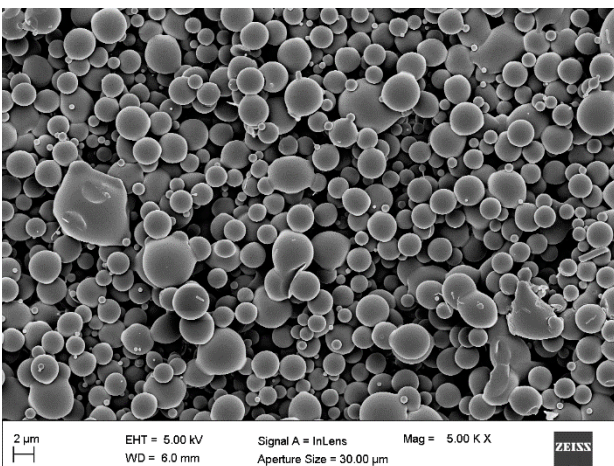
Campione 10: 75% colofonia modificata/acetone, portata di 1 ml/h e distanza ago-collettore di 15cm. Si sono formate fibre solo parzialmente.



Campione 6: 50% colofonia modificata/acetone, portata di 1 ml/h e distanza ago-collettore di 16.5 cm.



Campione 12: 60% colofonia modificata/etanolo, portata di 1 ml/h e distanza ago-collettore di 15cm.



Campione 13: 50% colofonia/etanolo, portata di 1 ml/h e distanza ago-collettore di 15cm.

Dalle immagini al microscopio si può dedurre che in nessun campione si sono sviluppate fibre complete e diffuse su tutta la superficie. Questo potrebbe essere dovuto a una combinazione inefficace dei parametri scelti per regolare il processo di elettrofilatura. Tuttavia, analizzando i filtri in cui si è ottenuta una migliore quantità e qualità di fibre, emerge che i filtri a base di colofonia modificata presentano caratteristiche superiori rispetto a quelli a base di colofonia grezza. Inoltre, si osserva che per lo sviluppo di fibre è necessaria una percentuale di polimero non inferiore al 60%. Infatti, nei filtri realizzati con una percentuale di colofonia o colofonia modificata del 50%, non si è sviluppata alcuna fibra, nemmeno parzialmente, sia utilizzando come solvente acetone sia etanolo, da questo possiamo desumere, quindi, che all'aumentare della concentrazione di polimero, si osserva una maggiore quantità di fibre. Tra i solventi utilizzati, l'acetone sembra essere il più efficace. Per quanto riguarda i parametri di processo, le caratteristiche delle fibre risultano migliori utilizzando distanze ago-collettore inferiori ai 15 cm e una portata di 1 ml/h.

4. PARTE SPERIMENTALE III

Ragioniamo ora sul carbone attivo e sulle prove cui viene sottoposto per verificarne l'efficacia e le proprietà fondamentali. Il carbone attivo utilizzato, che poi verrà aggiunto nei filtri realizzati per renderli anche adatti all'adsorbimento dei composti organici volatili, deriva dalla lavorazione di materiali di scarto, in particolare da gusci di nocciole.

Anche in questo caso il tentativo è quello di riuscire a brevettare un carbone attivo efficace e adatto all'uso industriale, che derivi da materiali di scarto, per sostituirlo con il carbone attivo convenzionale che deriva invece da materiali fossili, quale carbone e torba aumentando quindi la sostenibilità del prodotto senza diminuire le prestazioni in termini di adsorbimento dei COV.

4.1 Carbone attivo e biochar

Carbone attivo e biochar sono due sostanze diverse in termini di materiali, utilizzo, processi produttivi e struttura dei pori.

Per quanto riguarda i materiali e l'utilizzo, il biochar è una sostanza ricavata dalla biomassa che viene impiegato soprattutto per migliorare la qualità del suolo e i raccolti mentre il carbone attivo è un materiale adsorbente formato da materiali carboniosi utile soprattutto alla purificazione dell'acqua e dell'aria.

Il biochar viene prodotto attraverso la pirolisi o la combustione di materiali di biomassa (come il legno o i rifiuti e i residui agricoli) ad elevate temperature in condizioni anossiche, inoltre, ha una struttura sciolta e porosa.

Il carbone attivo condivide con il biochar la struttura, anche se i pori hanno dimensioni e distribuzione diversi. Esso viene prodotto attraverso metodi fisici, chimici e biologici. Il metodo di produzione più diffuso è l'attivazione chimica che consiste nel far reagire con i materiali carboniosi primari dei reagenti chimici per conferire loro maggiori proprietà di adsorbimento.

In quest'ultima parte del lavoro si analizza un particolare tipo di carbone attivo ottenuto dalla lavorazione dei gusci delle nocciole, quindi sostenibile. Il carbone attivo in questione è stato sottoposto a tre prove, in particolare la prova BET, la prova di adsorbimento in aria e la prova di adsorbimento in acqua.

4.2 Prova BET

La porosità e la superficie specifica del carbone attivo o del biochar viene determinata attraverso la prova BET che si svolge in due fasi:

- Durante le prime due ore la macchina provvede ad una degassazione per rimuovere eventuale umidità presente riscaldando il campione ad una temperatura vicina ai 200 °C. Questa fase porta ad una lieve perdita di peso.
- Nella fase successiva avviene la misura vera propria sul campione condizionato che viene innanzitutto raffreddato attraverso l'azoto liquido, che ha una temperatura di -196 gradi, poi si dà inizio alla misurazione che avviene mediante l'adsorbimento di azoto.



Fig.30: strumento utilizzato per la prova BET.

Nella seguente tabella sono raccolti i risultati della prova BET effettuata su carbone attivo e biochar derivanti dalla lavorazione di gusci nocciole.

Campione	Superficie specifica (m ² / g)	Area dei micropori (m ² / g)	Superficie esterna (m ² / g)	Area superficiale cumulativa di adsorbimento (m ² / g)	Volume dei micropori (cm ³ /g)	Volume superficiale cumulativo di adsorbimento (cm ³ /g)	Diametro medio dei pori (nm)
Carbone attivo	21.29	4.82	16.46	23.22	0.002253	0.023940	4.12374
Biochar	Dato mancante	Dato mancante	Dato mancante	0.4394	Dato mancante	0.000284	2.58815

Tab.5: tabella riassuntiva dei risultati della prova BET

4.3 Prova di adsorbimento

4.3.1 Svolgimento della prova

Le proprietà di adsorbimento dei composti organici volatili (COV) di ciascun campione sono state testate a una temperatura controllata (20 ± 2 °C) e a un'umidità relativa (RH) del $50 \pm 5\%$. Per garantire che tutti i campioni avessero una distribuzione omogenea dell'adsorbente, una massa fissa di 0,05 g è stata inizialmente miscelata con 5 ml di acqua distillata in un becher e posta nel bagno ad ultrasuoni. Dopo 5 minuti, la miscela è stata versata in una piastra Petri e il becher è stato risciacquato con ulteriori 2 ml di acqua per assicurarsi che tutto il contenuto fosse stato trasferito; è stata quindi posta nel forno a 105 °C per 12 ore. Dopo il raffreddamento a temperatura ambiente, ciascun campione è stato posto sul supporto campione in una camera di vetro sigillata. Sono stati utilizzati due diversi tipi di solventi liquidi come modelli di inquinanti: metil-etil-chetone (MEK) e toluene. Un ventilatore è stato posto sul fondo del reattore per garantire una continua ricircolazione dell'aria. Successivamente, 1 µl di uno dei tipi di COV è stato iniettato nel reattore con una micro-siringa per garantire una concentrazione iniziale di 16 ppm (± 1 ppm) per MEK e 14 ppm (± 1 ppm) per toluene, dopo l'evaporazione. Per monitorare i cambiamenti nella concentrazione dei COV nel tempo, è stato utilizzato un rilevatore a fotoionizzazione (PID) (Aeroqual, Series 900, range 0–30 ppm). Un test a vuoto è stato eseguito prima di ogni analisi per controllare la concentrazione durante la stessa. La misura della concentrazione dei COV è effettuata in parti per milione (ppm) e viene riportata, grazie ad un software, in un grafico concentrazione-tempo.



Fig.31: interno della camera con sensore PID (blu) e carbone attivo con relativo supporto sottoposto all'analisi.

4.3.2 Risultati

Di seguito sono riportati i grafici ottenuti dalla prova di adsorbimento, in ogni grafico la curva concentrazione-tempo ricavata dalla prova effettuata sul carbone attivo è messa in relazione con quella ricavata dalla cosiddetta “prova blank” ovvero la prova effettuata senza l’inserimento del filtro in cui il calo del livello di concentrazione nel tempo è dovuto unicamente ad una fuoriuscita del COV dalla teca in cui avviene la prova. In questo modo si riesce a capire la quantità di composti organici volatili effettivamente adsorbiti dal filtro.

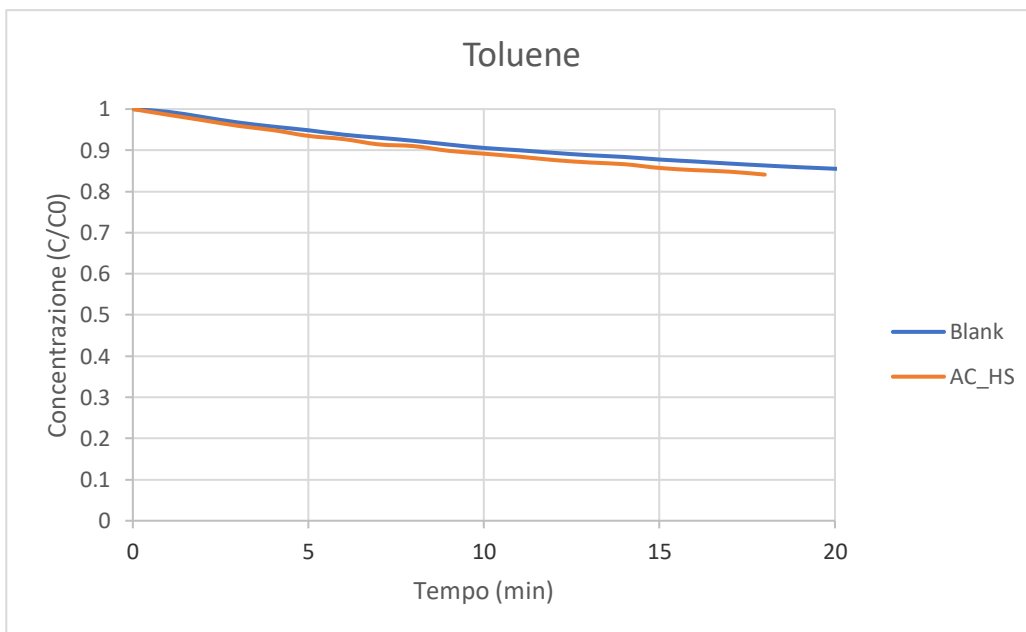
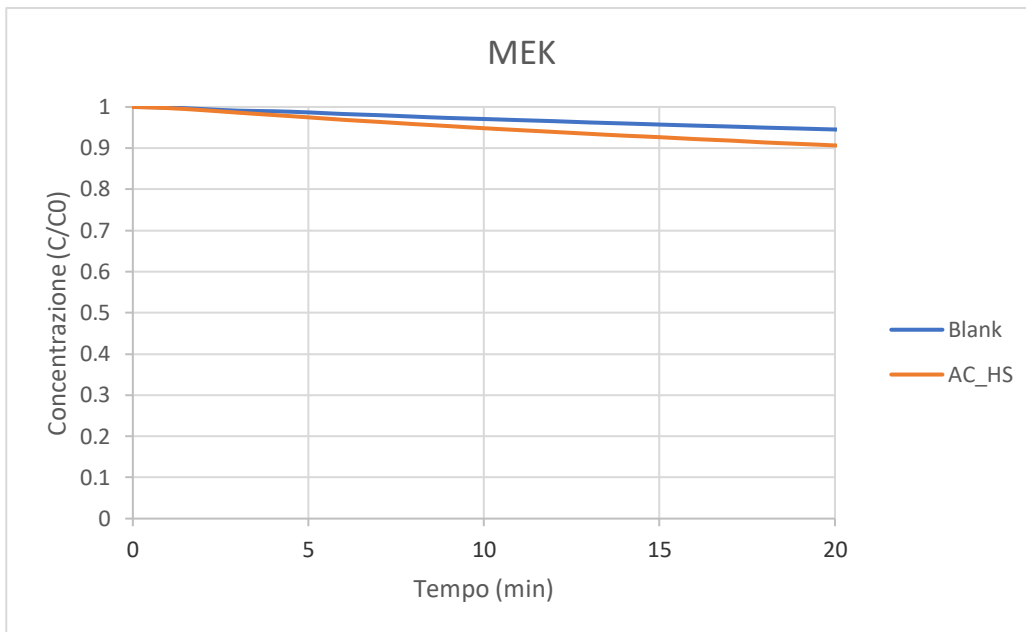


Fig 32,33: grafici ottenuti utilizzando rispettivamente MEK e toluene. AC_HS sta per “activated carbon hazelnut shell”.

Analizzando i grafici concentrazione-tempo si può notare che il carbone attivo derivante dalla lavorazione dei gusci di nocciola non possiede buone capacità di adsorbimento né di solventi polari (MEK), né di solventi apolari (toluene). Questo è deducibile dalla poca distanza che intercorre tra la curva della prova blank e quella della prova effettuata con il filtro.

4.4 Prova di adsorbimento in acqua

Si testa l'efficacia del carbone attivo in acqua, cioè la sua proprietà di adsorbire un colorante (in particolare il metil-orange che è utilizzato solitamente nei liquidi perché indicatore del pH dell'acqua, ha infatti la proprietà di colorare di rosso in pH acidi e di avvicinarsi all'arancione man mano il pH si avvicina a valori basici). La prova è stata effettuata per confermare la mancanza di proprietà di adsorbimento dei COV, da parte del carbone attivo, emersa nella prova precedente.

4.4.1 Svolgimento della prova e risultati

La preparazione della prova è riassumibile nei seguenti passaggi:

- Si utilizzano 2mg di metil-orange su un totale di 200ml di acqua deionizzata
- Si preparano 4 campioni, in ognuno dei quali il rapporto tra il carbone e l'acqua deionizzata con colorante è 0.1mg:25ml:
 1. carbone attivo derivante dalle nocciole e con K_2CO_3 utilizzato come sostanza attivante (attivato chimicamente) etichettato come AC- K_2CO_3 -HS;
 2. carbone attivo derivante da olio di oliva e con CO_2 utilizzato come sostanza attivante (attivato fisicamente) - campione di riferimento, con superficie specifica pari a $778\text{ m}^2/\text{g}$, etichettato come AC- CO_2 -OS;
 3. biochar (carbone non attivo) derivante dall'olio di oliva - campione di riferimento, con superficie specifica pari a $251\text{ m}^2/\text{g}$, etichettato come B-CG;
 4. biochar derivante dalla nocciola etichettato come B-HS.
- I quattro campioni sono poi miscelati nell'agitatore magnetico per due ore.
- Successivamente si separa, con dei semplici imbuti, il carbone attivo dal resto della soluzione, già visualmente si nota subito che il colore è leggermente cambiato perché parte del colorante è stato adsorbito dal carbone attivo. La concentrazione di colorante presente in soluzione dopo il trattamento viene confrontata con quella nota iniziale per capire la quantità effettiva di colorante adsorbito.



Figura 34: campioni di acqua deionizzata e colorante.



Figura 35: miscelazione dei campioni in 4 diversi agitatori magnetici.



Figura 36: campioni al termine della miscelazione. A sinistra il campione senza aggiunta di carbone che servirà per confrontare il colore post-adsorbimento.



Figura 37: imbuti utilizzati per rimuovere il carbone.

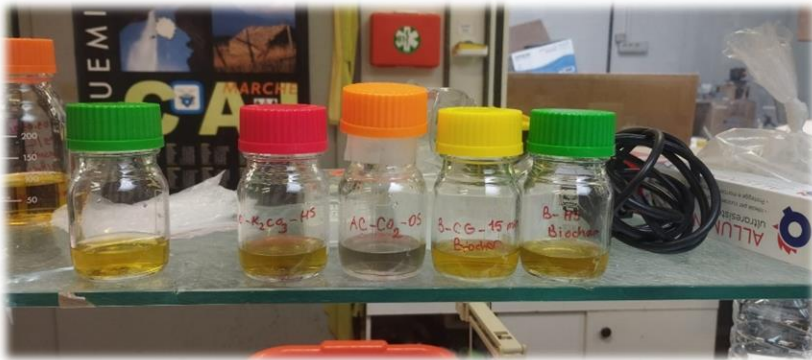


Figura 38: campioni dopo la rimozione del carbone attivo, solo uno sembra avere un colore totalmente diverso (trasparente) rispetto a quello iniziale.

In conclusione, solo nel campione contenente carbone attivo ricavato da olio di oliva si può riscontrare un adsorbimento significativo del colorante. Negli altri campioni, invece, il colore (che denota anche la quantità di colorante contenuta nel becher) è molto simile a quello del campione in cui non è stato aggiunto il carbone attivo.

Il carbone attivo derivante dalla lavorazione dei gusci di nocciola è caratterizzato, quindi, da una scarsa capacità di adsorbimento del metyl-orange in acqua, cosa che conferma anche i risultati ottenuti nella prova di adsorbimento dei COV.

5. CONSIDERAZIONI FINALI

Lo scopo della prima parte di questo elaborato è stato quello di realizzare filtri a base di PLA e metterli a confronto, in termini di filtrazione del particolato, con dispositivi di protezioni noti, quali mascherine chirurgiche o FFP2, e componenti di quest'ultime come il polipropilene. I risultati hanno evidenziato come i filtri realizzati raggiungessero un'efficienza di filtrazione addirittura maggiore che, però, comportava una caduta di pressione ancora troppo alta.

Per il futuro, sarebbe utile sviluppare metodi per ridurre la perdita di carico causata dal filtro. Inoltre, sarà importante pianificare il passaggio dalla sperimentazione su piccola scala a quella su larga scala.

Nella seconda parte del lavoro, invece, ci si è concentrati sull'ampliamento della gamma di biopolimeri utilizzabili per la realizzazione dei filtri antiparticolato, in sostituzione dei polimeri petrolchimici tradizionalmente adoperati. Per quanto riguarda l'acetato di cellulosa, sono stati riscontrati numerosi problemi, in particolare nel processo di elettrofilatura in quanto la viscosità delle soluzioni a base di acetato ha impedito la fuoriuscita del liquido attraverso l'ago. D'altra parte, impiegando le soluzioni a base di colofonia, si sono formati filtri con delle fibre spesso inopportune sia per diametro che per distribuzione all'interno del filtro stesso, come testimoniano le immagini al microscopio.

Per il futuro occorre testare l'efficacia di altri biopolimeri oppure trovare un rapporto soluto su solvente più efficace per permettere lo sviluppo di fibre nei filtri a base di colofonia.

Infine, nella terza ed ultima parte del lavoro ci si è dedicati allo studio di un carbone attivo derivante da gusci di nocciole e completamente sostenibile, sottoponendolo a prova BET, prova di adsorbimento dei COV e prova di adsorbimento del metyl-orange in acqua. Entrambe le prove di adsorbimento hanno evidenziato come questo tipo di carbone attivo non abbia alcuna proprietà di adsorbimento.

In futuro, si potrebbe ottimizzare la lavorazione degli scarti di rifiuti, come i gusci di nocciola, per produrre carbone attivo con una maggiore efficienza di adsorbimento.

BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA

- Hui Li, Zhe Wang, Haiyan Zhang and Zhijuan Pan. College of Textile and Clothing Engineering, Soochow University, National Engineering Laboratory for Modern Silk, Soochow University, China.
- Roberta Orlando, Merve Polat , Alireza Afshari , Matthew S. Johnson and Peter Fojan. Department of the Built Environment, Aalborg University, Copenhagen, Denmark; Department of Chemistry, University of Copenhagen, Denmark; Department of Materials and Production, Aalborg University, Aalborg, Denmark.
- Rethinam Senthil, Vijayan Sumathi³, Alagumuthu Tamilselvi, Serdar Batikan Kavukcu⁵ & A. Wilson Aruni.
- Shengnan Lv , Xin Zhao , Lei Shi , Gaokai Zhang , Shubo Wang , Weimin Kang and Xupin Zhuang.
- EN 14683:2019+AC:2019
- <https://www.governo.it/it/ministeri/ministero-dellambiente-e-della-tutela-del-territorio-e-del-mare>
- <https://www.eea.europa.eu/en>
- <https://www.tecnosida.it/>
- <https://www.chimicaverde.it/>
- <https://inveniosolutions.it/>
- <https://www.alfatest.it/tecniche/sem-microscopia-elettronica-scansione/>
- https://www.googleadservices.com/pagead/aclk?sa=L&ai=DChcSEwiRrLnB1fSGAxU9T0ECHUM0DJ8YABAAGgJ3cw&ase=2&gclid=Cj0KCQjwsuSzBhCLARIsAicdLm6Kwrgy0PVZi84Qk_NObownCiKLFO4cMCsRhIp_Nj5pntn9n_XZuH8aAjx1EALw_wcB&ohost=www.google.com&cid=CAESV-D2-ud86A2k7IicMwiwNcSIIPRHyo1MXxNOrTF1ldEb5Cs3Q-8CFWYgK8RSyPW0dxTLHW74Ga2nJRXGaVOYzWiw5i6WeuBDjnV_wDwvIRMZzWi6c-oDQ&sig=AOD64_3GtbXY9ZNDCiTCMSXOLMyPUkiPLQ&q&nis=4&adurl&ved=2ahUKEwiwhrTB1fSGAxWT8gIHHY5DD6EQ0Qx6BAgLEAE

Indice delle tabelle

TAB.1: TABELLA RIASSUNTIVA DEI PARAMETRI UTILIZZATI NEI DUE FILTRI PRODOTTI	10
TAB.2: RISULTATI PROVA DI FILTRAZIONE.....	13
TAB.3: PARAMETRI ELETTROFILATURA E CARATTERISTICHE DEL PROCESSO.....	27
TAB 4: PARAMETRI ELETTROFILATURA CON SOLUZIONI A BASE DI COLOFONIA O COLOFONIA MODIFICATA.....	31

Indice delle figure

FIG. 1: ESEMPI DI FONTI DI EMISSIONE INQUINANTI.....	3
FIG. 2: ELECTROSPINNING UTILIZZATO IN LABORATORIO E POMPA VOLUMETRICA.....	7
FIG.3: AGITATORE MAGNETICO.....	10
FIG.5: TUBO IN PVC UTILIZZATO NELLA PROVA DI FILTRAZIONE E CAPP A DI ASPIRAZIONE PER CONVOGLIARE IL FLUSSO D'ARIA VERSO L'ESTERNO, NELL'APERTURA VA INSERITO IL FILTRO DA ANALIZZARE CON IL SUPPORTO.....	12
FIG.6: PROVINI, CON RELATIVO SUPPORTO, UTILIZZATI NELLA PROVA DI FILTRAZIONE. DA SINISTRA VERSO DESTRA RISPETTIVAMENTE 10% PLA, POLIPROPILENE, MASCHERINA FFP2, MASCHERINA CHIRURGICA.....	12
FIG.7,8,9: RISULTATI PROVA DI FILTRAZIONE SU TRE PROVINI DI MASCHERINA CHIRURGICA	16
FIG.10,11,12: RISULTATI PROVA DI FILTRAZIONE SU TRE PROVINI DI MASCHERINA FFP2.....	17
FIG.13,14: RISULTATI DELLA PROVA DI FILTRAZIONE SU PROVINI DI POLIPROPILENE.....	18
FIG.15,16: RISULTATI DELLA PROVA DI FILTRAZIONE SU PROVINI DI 10% PLA IN ACETONE.....	19
FIG.17,18,19: RISULTATI DELLA PROVA DI FILTRAZIONE SU PROVINI DI 13%PLA IN ACETONE.....	20
FIG.20: GRAFICO DI COMPARAZIONE DELLE EFFICIENZE DI FILTRAZIONE MEDIE PER PM10.....	21
FIG.21: GRAFICO DI COMPARAZIONE DELLE EFFICIENZE DI FILTRAZIONE MEDIE PER PM2.5.....	22
FIG.22: GRAFICO DI COMPARAZIONE DELLA CADUTA DI PRESSIONE MEDIA.....	23
FIG.23,24: RISPETTIVAMENTE AGO CON DIAMETRO MINORE OSTRUITO (22 GAUGE 0.51 INCH, BLU IN ALTO) ED AGO CON DIAMETRO MAGGIORE UGUALMENTE OSTRUITO (17 GAUGE 0.51 INCH, ARANCIONE IN BASSO).....	28
FIG. 25: TRE ESEMPI DI SOLUZIONI UTILIZZATE, DA SINISTRA VERSO DESTRA 50% COLOFONIA MODIFICATA SU ETANOLO, 60% COLOFONIA MODIFICATA SU ETANOLO E 75% COLOFONIA MODIFICATA SU ETANOLO.....	31
FIG.26: DUE ESEMPI DI COME APPAIONO I FILTRI APPENA REALIZZATI.....	32
FIG.27: COMPONENTI DI UN MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE.....	34
FIG.28: SEM UTILIZZATO PER L'ANALISI DEI CAMPIONI PRESI DAI FILTRI REALIZZATI. SI DISTINGUONO A SINISTRA IL MICROSCOPIO VERO E PROPRIO CON LA MANIGLIA PER ACCEDERE ALLA CAMERA NELLA QUALE È RIPOSTO IL CAMPIONE E A DESTRA IL COMPUTER UTILIZZATO PER LEGGERE LE IMMAGINI E REGOLARE I PARAMETRI FONDAMENTALI.....	35
FIG.29: STRUMENTO UTILIZZATO PER LA PROVA BET.....	44

FIG.30: INTERNO DELLA TECA CON SONDA (BLU) E FILTRO CON RELATIVO SUPPORTO.....	46
FIG 31,32: GRAFICI OTTENUTI UTILIZZANDO RISPETTIVAMENTE MEK E TOLUENE.....	47
.....	49
FIGURA 33: CAMPIONI DI ACQUA DEIONIZZATA E COLORANTE.....	49
FIGURA 34: MISCELAZIONE DEI CAMPIONI IN 4 DIVERSI AGITATORI MAGNETICI.....	49
FIGURA 35: CAMPIONI AL TERMINE DELLA MISCELAZIONE. A SINISTRA IL CAMPIONE SENZA AGGIUNTA DI CARBONE CHE SERVIRÀ PER CONFRONTARE IL COLORE POST-ADSORBIMENTO.....	49
FIGURA 36: IMBUTI UTILIZZATI PER RIMUOVERE IL CARBONE.....	50
FIGURA 37: CAMPIONI DOPO LA RIMOZIONE DEL CARBONE ATTIVO, SOLO UNO SEMBRA AVERE UN COLORE TOTALMENTE DIVERSO (TRASPARENTE) RISPETTO A QUELLO INIZIALE.....	50

Ringraziamenti

La realizzazione di questa tesi è la parte finale di un viaggio lungo e impegnativo che non sarebbe stato possibile senza l'aiuto di molte persone a cui vorrei esprimere la mia gratitudine.

Innanzitutto, vorrei ringraziare la mia relatrice, la professoressa Maria Letizia Ruello, e la mia correlatrice, la Dott.ssa Natalia Czerwinska, per il progetto di cui mi hanno fatto partecipe e per il loro costante supporto e la loro disponibilità a chiarire e risolvere le difficoltà cui sono andato incontro durante il tirocinio e nella stesura della tesi stessa.

Un ringraziamento speciale va ai miei genitori che mi hanno agevolato in tutti i modi possibili, mi hanno supportato dall'inizio alla fine, ma soprattutto sopportato anche nei momenti in cui era veramente difficile.

Vorrei inoltre ringraziare mio fratello Andrea e mio zio Giovanni, che hanno condiviso con me momenti di gioia e di tristezza e che mi hanno aiutato molte volte a ritrovare la necessaria spensieratezza per affrontare le nuove sfide che avevo di fronte.

Un ringraziamento va anche a mio zio Massimo e mia zia Pina, che anche se un po' più lontani hanno sempre fatto il tifo per me, e a mia cugina Carmen che mi è stata d'esempio nell'intraprendere il percorso universitario.

Non posso non nominare tutti i miei nonni che sono sempre stati fieri di me e mi hanno trasmesso una fiducia incrollabile. La loro presenza amorevole e il loro sostegno mi hanno dato la forza e la sicurezza per affrontare ogni ostacolo.

Un grazie di cuore va anche alla mia ragazza, Mariabeatrice, fonte inesauribile di consigli utili che è stata sempre al mio fianco ed è stata la prima persona con cui condividere la gioia di una vittoria e la delusione dopo una sconfitta.

Infine, ringrazio i miei fantastici amici, sia del gruppo di Loreto che hanno reso speciale ogni mio traguardo e mi hanno confortato e tirato su di morale dopo ogni sconfitta, è anche grazie a loro che non mi sono mai perso d'animo, ma non posso non nominare le nuove amicizie fatte all'università che hanno trasformato anche le peggiori giornate di studio in bei giorni memorabili.