



**UNIVERSITA' POLITECNICA DELLE MARCHE**

**FACOLTA' DI INGEGNERIA**

**Corso di Laurea triennale in Ingegneria Civile e Ambientale**

**SISTEMI FILTRANTI ELETTROFILATI: VERIFICA EFFICIENZA FILTRANTE E  
DISINQUINANTE PER ARIA DEGLI AMBIENTI INTERNI**

**ELECTROSPUN FILTERING SYSTEMS: VERIFICATION OF FILTERING AND  
DEPOLLUTING EFFICIENCY OF INDOOR AIR**

Relatrice

Tesi di laurea

Prof. Maria Letizia Ruello

Alessandro Petricca

Correlatrice

Ing. Chiara Giosuè

## INDICE

<b>1. INTRODUZIONE</b> .....	<b>3</b>
1.1 IMPORTANZA QUALITA DELL' ARIA NEGLI AMBIENTI INTERNI .....	3
1.2 PARTICOLATO SOTTIL .....	4
1.3 ESIGENZA DI DEPURARE L'ARIA E SCOPO DELLA TESI .....	6
<b>2. SVILUPPO MATERIALI FILTRANTI ELETTROFILATI</b> .....	<b>7</b>
2.1 COS'E' L' ELETTROFILATURA .....	7
2.2 VANTAGGI .....	8
2.3 QUALI MATERIALI POSSONO ESSERE UTILIZZATI .....	10
<b>3. PLA</b> .....	<b>13</b>
3.1 COS'E' IL PLA .....	13
3.2 VANTAGGI .....	15
<b>4. FILTRI ELETTROFILATI GIA SVILUPPATI</b> .....	<b>18</b>
4.1 FILTRI IN SOLO PLA .....	18
4.2 FILTRI COMPOSITI .....	26
4.3 TABELLA DI RIEPILOGO .....	36
<b>5. CARATTERIZZAZIONE DEI FILTRI FATTA IN LABORATORIO</b> .....	<b>39</b>
5.1 CARATTERIZZAZIONE DELLA MORFOLOGIA .....	39
5.1.1 ANALISI MICROSCOPIO OTTICO .....	39
5.1.1.1 METODI .....	39
5.1.1.2 RISULTATI .....	39
5.1.2 ANALISI MICROSCOPIO ELETTRONICO SEM .....	41
5.1.2.1 METODI .....	41
5.1.2.2 RISULTATI .....	43
5.2 ISOTERMA DI ADSORBIMENTO .....	45
5.2.1 METODI .....	45
5.2.2 RISULTATI .....	47
5.3 PROVE DI EFFICIENZA .....	47
5.3.1 METODI .....	48
5.3.2 RISULTATI .....	49
<b>6. CONCLUSIONI</b> .....	<b>55</b>
<b>7. SITOGRAFIA E BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>56</b>

## 1. INTRODUZIONE

### 1.1. IMPORTANZA DELLA QUALITÀ DELL'ARIA NEGLI AMBIENTI INTERNI

L'aria che respiriamo in casa, al lavoro e sui mezzi pubblici, può compromettere il nostro benessere poiché spesso all'interno più che all'esterno si concentrano agenti inquinanti chimici, biologici e fisici pericolosi per la salute umana.

Lo dimostra la relazione ISPRA 117/2010 "Inquinamento indoor: aspetti generali e casi studio in Italia" [11] nel quale si nota che le concentrazioni rilevate per i più comuni inquinanti indoor non sono sempre trascurabili, soprattutto se confrontate con i valori guida nazionali e internazionali.

Lo studio conferma due evidenze. Da un lato l'esistenza di casi di inquinamento indoor, dovuti alla presenza di fonti di emissione interne o ad effetti di concentrazione causati da un errato ricambio d'aria e dall'altro come la popolazione possa essere sempre più esposta a questo inquinamento poiché anche in Italia si trascorre gran parte della giornata in ambienti confinati, soprattutto all'interno dell'abitazione (53-67%). Anche i mezzi di trasporto, i luoghi lavorativi o di studio costituiscono ambienti confinati in cui le persone passano una percentuale considerevole della giornata (15-35%).

Conoscere questa forma di inquinamento e prevenirla è fondamentale quindi per il benessere delle persone. Il Ministero della Salute, dal proprio sito, fornisce una definizione di 'inquinamento indoor': "la modifica della normale composizione o stato fisico dell'aria atmosferica interna, dovuta alla presenza nella stessa di una o più sostanze in quantità e con caratteristiche tali da alterare le normali condizioni ambientali e di salubrità dell'aria stessa e tali da costituire un pericolo ovvero un pregiudizio diretto o indiretto per la salute dell'uomo."

L'inquinamento indoor può provocare una combinazione di sintomi spesso chiamata "sindrome da edificio malato" (Sick Building Syndrome o SBS), una sindrome descritta come una situazione in cui gli occupanti di un edificio manifestano fenomeni che appaiono legati al tempo passato in un edificio, ma senza che possano essere identificate cause specifiche o malattie.

Solitamente, l'edificio "malato" presenta problemi nel sistema di riscaldamento, ventilazione e condizionamento (Heating Ventilation and Air Conditioning, HVAC). Altri problemi derivano dal fenomeno di rilascio alcuni materiali usati nella costruzione dello stesso, dalla presenza di composti organici volatili (VOC), di muffe (mold health issues), dal ristagno di ozono (come quello prodotto da una fotocopiatrice) o dalla mancanza di filtrazione del ricircolo dell'aria.

Le particelle inquinanti presenti negli spazi interni si suddividono in due categorie: quelli cosiddetti "inquinanti biologici" e quelli "chimico-fisici". Questi ultimi si suddividono in: Gas di combustione (NOx ossido di azoto, SO<sub>2</sub> biossido di zolfo, CO monossido di carbonio), VOC, Particolato atmosferico aero-disperso (PM10 e il PM2,5), Idrocarburi policiclici aromatici (IPA).

Gli inquinanti biologici, invece, sono di origine naturale o generati da comportamenti o fattori messi in atto da attività antropiche, spesso inconsapevolmente. Negli spazi indoor sono molto

eterogenei e comprendono: pollini e spore delle piante, batteri, virus, funghi, alghe e alcuni protozoi.

## 1.2 PARTICOLATO SOTTILE

Poniamo ora un'attenzione specifica ad un preciso tipo di inquinante: il particolato sottile.

Con particolato atmosferico si fa riferimento al complesso e dinamico insieme di particelle, con l'esclusione dell'acqua, disperse in atmosfera per tempi sufficientemente lunghi da subire fenomeni di diffusione e trasporto. Le particelle con un diametro fino a 10  $\mu\text{m}$  vengono chiamate particolato fine, in grado di penetrare nel tratto respiratorio superiore (naso, faringe e trachea) e le particelle con diametro inferiore a 2,5 micrometri, particolato fine in grado di penetrare profondamente nei polmoni specie durante la respirazione dalla bocca.

In base alla normativa sulla qualità dell'aria la definizione esatta di PM<sub>10</sub> è di tipo operativo. "Il PM<sub>10</sub> è la frazione di particelle raccolte con un sistema di selezione avente efficienza stabilita dalla norma (UNI EN12341/2001) e pari al 50% per il diametro aerodinamico di 10  $\mu\text{m}$ . Spesso, in modo improprio, si definisce il PM<sub>10</sub> come la frazione di particelle con diametro uguale o inferiore a 10  $\mu\text{m}$ . Considerazioni analoghe valgono per il PM<sub>2.5</sub> (UNI EN14907/2005)".

Il PM può anche essere classificato da un punto di vista funzionale. In tal caso, per particolato ultra fine (UFP o UP) si parla di polvere respirabile, cioè in grado di penetrare profondamente nei polmoni fino agli alveoli. Nano polveri di particolato con diametro dell'ordine di grandezza dei nanometri (un nanometro sarebbe PM 0,001), si tratta, in questo caso, di misure atomiche e molecolari.

Il particolato aerodisperso è di origine naturale (erosione, eruzioni vulcaniche, pollini e spore) ed antropica (combustioni per la produzione d'energia per il riscaldamento, trasporti, industrie, cantieri edili).

Negli ambienti indoor il particolato proviene principalmente dal fumo di sigaretta, dalle fonti di combustione, dall'ambiente esterno, dagli spray, dalla cottura degli alimenti, da batteri, spore e pollini e dalle attività degli occupanti.

Il particolato aerodisperso è in grado di adsorbire gas e vapori tossici sulla superficie delle particelle. Tale fenomeno contribuisce ad aumentare le concentrazioni degli inquinanti gassosi che raggiungono le zone più profonde del polmone, trasportati dalle particelle PM<sub>10</sub> e PM<sub>2.5</sub>.

Numerosi studi hanno evidenziato una correlazione tra esposizione acuta a particolato aerodisperso e sintomi respiratori, alterazioni della funzionalità respiratoria, ricoveri in ospedale e mortalità per malattie respiratorie.

Inoltre, l'esposizione prolungata nel tempo a particolato, già a partire da basse dosi, è associata all'incremento di mortalità per malattie respiratorie e di patologie quali bronchiti croniche, asma e riduzione della funzionalità respiratoria.

L'esposizione cronica, inoltre, è verosimilmente associata ad un incremento di rischio di tumore delle vie respiratorie. Il cancro è stato associato in particolare con l'esposizione a particolato di combustione (particolato più fine); la fuliggine ha infatti proprietà cancerogene e numerosi

idrocarburi aromatici policiclici, alcuni dei quali cancerogeni, sono assorbiti sul particolato fine che viene inalato profondamente nei polmoni.

L'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS) ha raccomandato di mantenere la concentrazione di tale inquinante al livello il più basso possibile, non esistendo un livello soglia al disotto del quale non sono dimostrabili effetti sulla salute.

Per limitare gli effetti del particolato sulla salute diversi organi hanno imposto dei valori di riferimento relativi all'aria esterna, per esempio:

1) Il D.Lgs. 155/2010 ha confermato per il PM10 i limiti già in vigore (ex DM 60/2002): 50 µg/m<sup>3</sup> come media delle 24 ore da non superare più di 35 volte l'anno; 40 µg/m<sup>3</sup> come media annuale. Per il PM2.5 ha fissato il valore di 25 µg/m<sup>3</sup> come media annuale entro il 01/01/2015.

2) L'OMS ha indicato i seguenti valori guida ("Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide", WHO, 2006): PM2.5: 10 µg/m<sup>3</sup> come media annuale e 25 µg/m<sup>3</sup> come media giornaliera; PM10: 20 µg/m<sup>3</sup> come media annuale e 50 µg/m<sup>3</sup> come media giornaliera.

3) L'US. EPA National Ambient Air Quality Standards indica come limite per il PM10 il valore pari a 150 µg/m<sup>3</sup> in un giorno; per il PM2.5 i valori 15,0 µg/m<sup>3</sup> in un anno e 35 µg/m<sup>3</sup> in un giorno.

Per rimanere all'interno dei limiti indicati vengono consigliate dal Ministero della Salute delle misure di controllo come:

- Munire tutte le fonti di riscaldamento di areazione verso l'esterno.
- Mantenere aperte le porte delle altre stanze quando si utilizzano radiatori portatili privi di scarico.
- Scegliere stufe a legna di dimensioni adeguate, che soddisfino i requisiti per le emissioni standard; accertare che tutti gli sportelli sulle stufe a legna siano a tenuta stagna.
- Mantenere i dispositivi di riscaldamento regolarmente controllati, far riparare immediatamente ogni fessura.
- Mantenere gli ambienti ben ventilati.
- Usare l'estrattore d'aria con scarico all'esterno quando si cucina.
- Effettuare regolare controllo e pulizia da parte di personale esperto dei sistemi di riscaldamento (caldaie, canne fumarie, camini).
- Eventuali sistemi di ventilazione meccanica devono essere dotati di idonei filtri ed essere regolarmente controllati.
- Non fumare negli ambienti chiusi.
- Mantenere un'umidità relativa nelle abitazioni di 35-40%.

### 1.3 SCOPO DELLA TESI

Arieggiare gli ambienti domestici, come si sarà già ben capito, è fondamentale per ridurre al minimo la quantità di inquinanti e di conseguenza anche il rischio di contrarre infezioni alle vie respiratorie.

In alternativa ai semplici ricambi d'aria, che non garantiscono l'abbattimento delle concentrazioni di inquinanti che provengono dall'ambiente esterno, si può investire in una tecnologia per la purificazione dell'aria indoor come quella formata da sistemi filtranti, ancor più efficiente integrata a un sistema di ventilazione meccanica controllata puntuale. In questo caso, l'aria in ingresso verrebbe filtrata e sanificata, permettendo di gestire in modo ottimale il ricambio d'aria in singoli ambienti confinati.

Lo scopo di questa tesi è la caratterizzazione di una membrana filtrante, ottenuta tramite la tecnica dell'elettrofilatura di un materiale polimerico chiamato Acido Polilattico (PLA), e verificare che essa abbia i requisiti necessari per essere usata all'interno di un purificatore d'aria confrontandolo anche con materiale filtrante già in commercio come dispositivo di protezione ad uso personale.

## 2. MATERIALI FILTRANTI ELETTROFILATI

### 2.1 COS'È L' ELETTROFILATURA

L'elettrospinning, o elettrofilatura, è un processo mediante il quale un polimero in soluzione o fuso può essere filato in fibre di piccolo diametro, grazie ad un campo elettrico ad alto potenziale; esso è caratterizzato da una grande semplicità tecnica e da una facile adattabilità.

L'Electrospinning è internazionalmente riconosciuto come una delle nanotecnologie chiave del futuro. Attualmente è la tecnologia più economica, versatile ed efficiente per fabbricare membrane altamente porose, di nano e/o microfibre.

La tecnologia è basata sull'applicazione di una differenza di tensione tra una filiera e un collettore posto a massa che porta all'espulsione di una soluzione polimerica da un capillare.

Il getto di soluzione viene accelerato e allungato dal campo elettrico esterno e si assottiglia mentre viaggia verso il collettore, formando fibre continue solide mentre il solvente evapora.

La filiera (spinneret) è collegata ad una siringa contenente il polimero fuso o in soluzione che, grazie all'uso della pompa, può essere fatto passare nella filiera con un flusso costante e controllabile.

Quando viene applicata un'alta differenza di potenziale tra il capillare della siringa ed il collettore (di solito tra 1 e 30 kV) si forma una goccia di polimero in estrusione in punta alla filiera.

Man mano che si aumenta la tensione la goccia viene sottoposta alla forza repulsiva tra le sue cariche superficiali e alla forza di Coulomb esercitata dal campo elettrico esterno.

Sotto l'azione di queste forze, la goccia viene quindi distorta in una forma conica comunemente detta cono di Taylor.

Non appena il campo elettrico supera un certo valore, le forze elettrostatiche prevalgono sulla tensione superficiale della goccia di polimero causando l'espulsione di un getto di liquido.

Il solvente nel percorrere la distanza verso il collettore evapora, incrementando così la carica superficiale del gettito.

Questo aumento di carica induce instabilità nel getto, che subisce un processo di stiramento e di "frusta" (whipping motion), portando così alla formazione di un filo lungo e sottile.

Questo si ha nel caso in cui si utilizzino soluzioni ad alta viscosità mentre, in altre tecniche come l'elettrospraying si utilizzano soluzioni a bassa viscosità che causano la frammentazione del getto in goccioline

Attratta dal collettore messo a terra, la fibra carica va poi a depositarsi sopra come un tessuto non tessuto con orientazione casuale

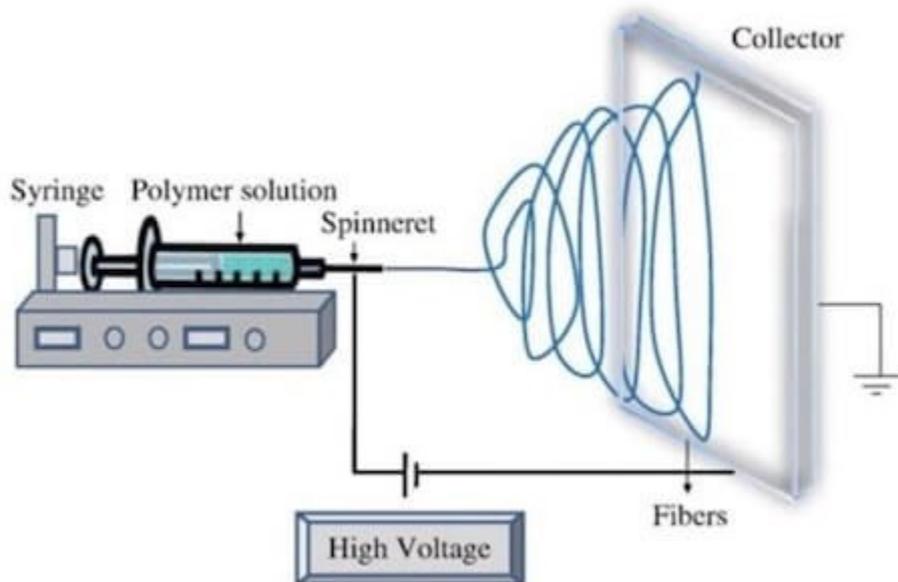


Figura 2) schema del processo di elettrofilatura con set up orizzontale

Il processo di electrospinning può essere influenzato da un ampio numero di variabili. I parametri che controllano il processo sono stati classificati in termini di proprietà delle soluzioni, di variabili controllabili e di parametri ambientali.

Le proprietà della soluzione includono: viscosità, conducibilità, peso molecolare del polimero, momento di dipolo e costante dielettrica, volatilità del solvente.

Gli effetti delle proprietà della soluzione possono essere difficili da isolare senza andare a variare un altro parametro che può influire sulle altre proprietà della soluzione (per esempio, cambiando la conduttività può cambiare anche la viscosità).

Le variabili controllabili comprendono invece : portata, intensità del campo elettrico, distanza tra la punta della filiera e il collettore, forma della punta della filiera, composizione del collettore e geometria. Infine i parametri ambientali includono temperatura, umidità e velocità dell' aria.

## 2.2 VANTAGGI

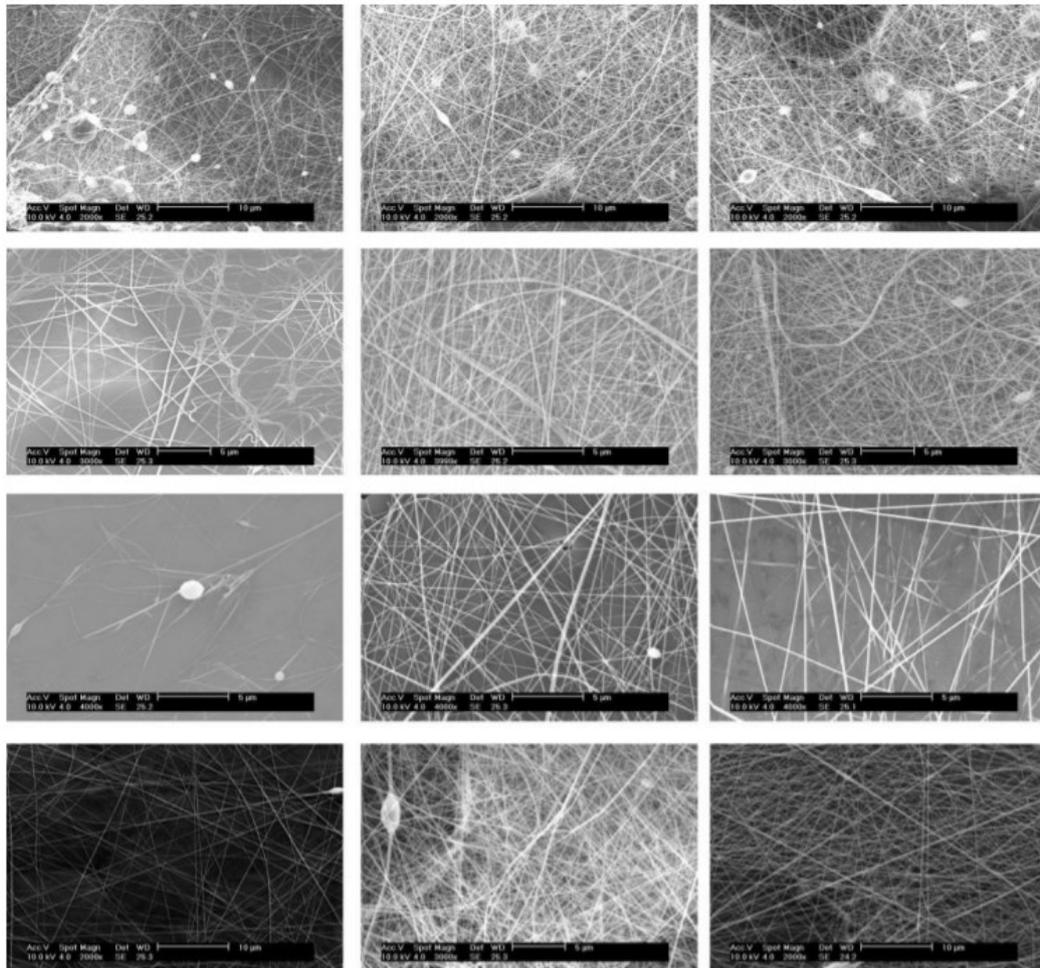
Quando i diametri delle fibre in materiale polimeriche sono ridotte dai micrometri ai nanometri si ottengono le nanofibre, che possiedono diverse caratteristiche sorprendenti:

- Una superficie molto grande rispetto al volume
- Flessibilità nelle funzionalità delle superfici
- Prestazioni meccaniche superiori (durezza e resistenza a trazione) rispetto a qualsiasi altra forma note di materiale

Queste proprietà eccezionali rendono le nanofibre polimeriche ottime candidate per importanti applicazioni come: rinforzi in materiali composti, sistemi di filtrazione, protesi mediche, tessuti non tessuti, schermatura elettromagnetica, dispositivi a cristalli liquidi, materiali composti

resistenti alla delaminazione, applicazioni biomediche, cosmetici, somministrazione e preparazione dei farmaci, dispositivi ottici e telefoni, indumenti protettivi.

Occorre tener presente che molte di queste applicazioni non hanno ancora raggiunto il livello industriale ma sono solo presenti in laboratorio di ricerca e sviluppo. Tuttavia, il loro promettente potenziale si prevede possa attrarre attenzione ed investimenti sul mondo accademico dai governi e dall'industria del mondo intero.



*Figura 3) filtri elettrofilati visti al microscopio elettronico a scansione (SEM)*

Lo sviluppo di materiali ad alte prestazioni per la filtrazione e la purificazione di liquidi e gas è stato il primo settore industriale a sperimentare l'applicazione delle nanofibre elettrofilate, addirittura nei tardi anni Trenta del secolo scorso.

Nel 1938, presso il Karpov Institute, i ricercatori Petryanov-Sokolov, Rosenblum e Fuchs svilupparono l'idea di immettere nanofibre elettrofilate all'interno di materiali filtranti, pensati come componenti di maschere antigas ed oggi noti appunto come filtri di Petryanov.

Negli anni Sessanta, venivano riportate produzioni di 20 milioni di metri quadri di fibre elettrofilate per anno. Oggi numerose aziende, incluse alcune multinazionali, sono attive nella produzione di elementi filtranti che contengono materiali nanofibrosi.

È stato possibile dimostrare che al decrescere del diametro delle fibre di cui sono costituiti i filtri, la rimozione di contaminanti e particolato da un fluido acquisisce maggiore efficienza, così come diminuisce la dimensione minima delle particelle che possono essere catturate.

Inoltre, lavorando in specifiche condizioni con certi polimeri, si riesce ad inserire nelle fibre un grado di porosità elevatissimo con dimensione dei pori controllabile. Applicazioni commercialmente valide non sono ancora conosciute a livello industriale, anche se numerosi progetti hanno portato a risultati incoraggianti.

Su tutti si distingue l'industria dei filtri e delle membrane dove l'aspetto della porosità spinta e controllabile e l'elevata superficie specifica di alcune nano fibre sono la base per la realizzazione di manufatti con efficienza e prestazioni superiori agli attuali standard. Sono in sviluppo, ad esempio processi per la realizzazione di filtri antibatterici e membrane di separazione per affinità che hanno la funzione di legare le biomolecole desiderate a dei legami chimici presenti sulla superficie delle nano fibre.

### 2.3 QUALI MATERIALI POSSONO ESSERE UTILIZZATI

Le classi di materiali ad oggi sottoposti ad electrospinning sono:

- Polimeri naturali
- Polimeri sintetici (etenici e da condensazione)
- Compositi
- Ceramiche
- Semiconduttori

Di questi solo i polimeri, i compositi polimerici e loro soluzioni sono direttamente elettrofilabili mentre gli altri necessitano di post processing delle fibre, in particolare, dopo essere state elettrofilate le nanofibre di materiale ceramico vanno sottoposte a sinterizzazione.

**I polimeri naturali** sono impiegati principalmente in ingegneria tissutale per la presenza di gruppi funzionali superficiali quali la sequenza RGD (arginina, glicina, acido aspartico) in grado di complessare le proteine di legame della membrana cellulare e quindi promuovere il processo di adesione cellulare (non a caso la maggior parte di questi materiali è un componente della ECM stessa).

È stata talvolta notata una parziale denaturazione delle proteine superficiali come conseguenza sia del processo di electrospinning e/o all'uso di fluoroalcoli come solventi, in particolare nella lavorazione del collagene. Questa classe di polimeri è prevalentemente impiegata in solution electrospinning. I polimeri naturali principalmente impiegati sono:

- Fibroina della seta
- Chitosano
- Collagene

- Acido ialuronico
- Gelatina
- Fibrinogeno

I **polimeri sintetici** vengono impiegati in sostituzione di quelli naturali perché possono essere sviluppati ad hoc in modo che presentino le caratteristiche desiderate per la particolare applicazione (caratteristiche meccaniche, velocità di degradazione, etc...) Polimeri sintetici tipicamente impiegati in applicazioni biomediche sono:

- PGA
- PLA
- PCL
- PU
- PP
- PET
- PE
- PMMA
- PS
- Nylon

Nel proseguo della relazione approfondiremo soprattutto fibre i PLA.

E' molto importante anche valutare che tipo di solvente si utilizza. Sostanzialmente un solvente svolge due funzioni nel processo di electrospinning:

- La prima è dissolvere le molecole polimeriche per formare il getto elettrificato, a questo scopo in primo luogo il solvente deve essere adatto al tipo di polimero che si vuole dissolvere e si devono valutare le interazioni intermolecolari tra i due componenti del sistema binario polimero-soluzione che possono essere attrattive o repulsive a seconda del solvente scelto
- La seconda è condurre le molecole dissolte verso il collettore. In questa fase intervengono le caratteristiche di volatilità, tensione di vapore, tensione superficiale e punto di evaporazione a determinare in ultima analisi la morfologia della fibra ottenuta, infatti:

la tensione di vapore influenza la velocità e quindi il tempo di evaporazione

La volatilità del solvente determina la formazione di nanostrutture poiché influenza il processo di separazione di fase e la sua velocità

La tensione superficiale influenza la dimensione del diametro della fibra, minore è la tensione superficiale minore risulta il diametro della fibra prodotta. Questa caratteristica dipende però sia dal tipo di solvente che dalla concentrazione di polimero.

Vengono riportate di seguito le caratteristiche di alcuni solventi:

Solvents	Surface tension (mN/m)	Dielectric constant	Boiling point (°C)	Density (g/ml)
Chloroform	26.5	4.8	61.6	1.498
Dimethyl formamide	37.1	38.3	153	0.994
Hexafluoro isopropanol	16.1	16.70	58.2	1.596
Tetrahydrofuran				
Trifluoro ethanol	26.4	7.5	66	0.886
Acetone	21.1	27	78	1.393
Water	25.20	21	56.1	0.786
Methanol	72.8	80	100	1.000
Acetic acid	22.3	33	64.5	0.791
Formic acid	26.9	6.2	118.1	1.049
Dichloro methane	37	58	100	1.21
Ethanol	27.2	9.1	40	1.326
Tri fluoro acetic acid	21.9	24	78.3	0.789
	13.5	8.4	72.4	1.525

*Tabella 1 solventi più utilizzati per electrospinning*

### 3. PLA

#### 3.1 COS'È IL PLA

L'acido polilattico (PLA), o più correttamente il poli(acido lattico), è il polimero dell'acido lattico. Talvolta, tale tipologia di materiale assume anche il nome di polilattide.

Si tratta di un polimero termoplastico che deriva da zuccheri naturali, come amido di mais e canna da zucchero, e rappresenta una valida alternativa sostenibile alla plastica, in particolare quella monouso. Negli ultimi anni, grazie soprattutto alla sempre maggiore sensibilità di aziende e singoli nei confronti dell'inquinamento, la richiesta di questo genere di materiale è cresciuta molto.

I polilattidi sono derivati dell'acido lattico, la cui struttura chimica presenta un carbonio chirale. In natura, l'acido lattico è presente nella sua forma L-acido lattico. L'acido lattico, inoltre, sempre a livello naturale, tende a formare dimeri ciclici, i quali presenteranno diversa stereoisomeria: L-L, D-D, meso

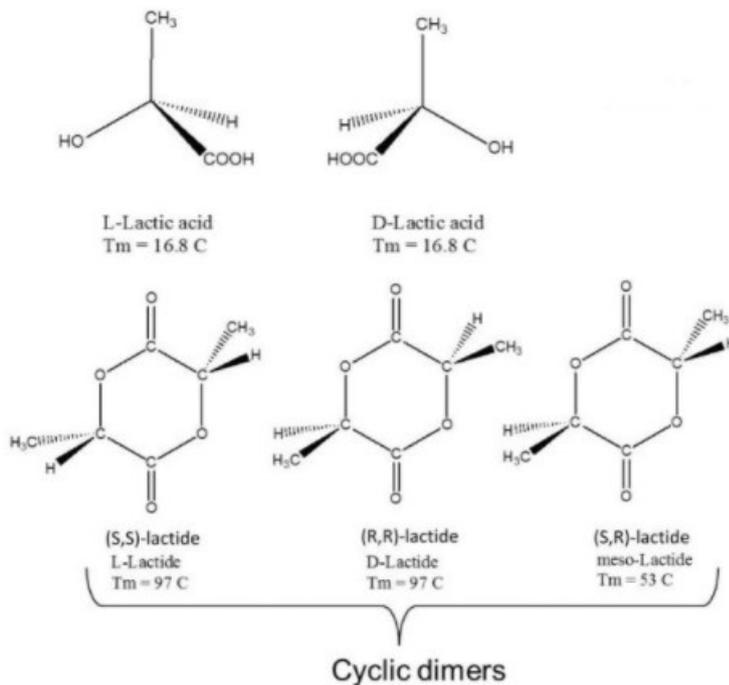


Figura 4) stereoisomeri dell'acido lattico

Da un punto di vista applicativo si tratta di un materiale estremamente rigido, con una elevatissima trasparenza e la capacità di fondere a temperature relativamente basse.

Quest'ultima caratteristica lo rende particolarmente idoneo ad essere lavorato con molteplici tecnologie di trasformazione. Il fatto che sia un materiale idoneo al contatto con gli alimenti gli ha permesso di diventare un valido sostituto di molti materiali plastici tradizionali abitualmente usati nell'imballaggio rigido e flessibile.

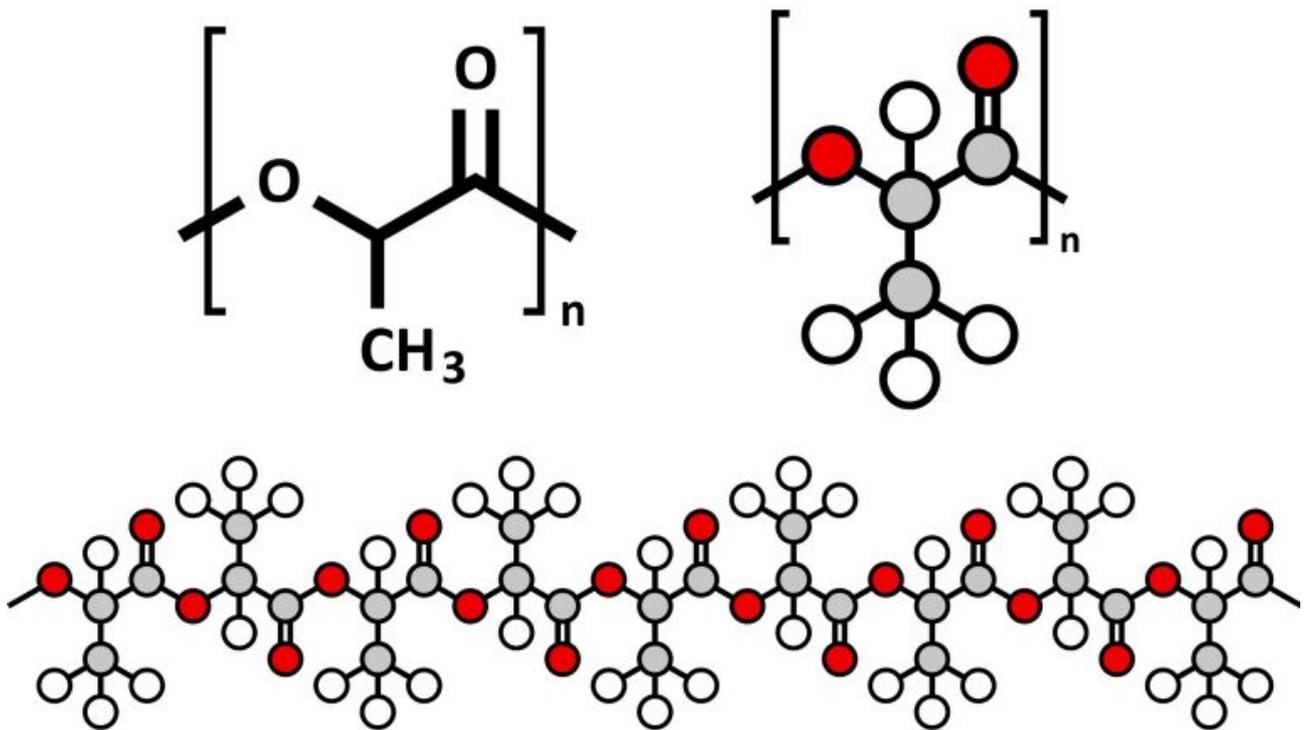


Figura 5) molecola di PLA

La polimerizzazione dell'acido è particolare. Essa, infatti, porta inizialmente ad ottenere delle molecole con un basso peso molecolare, in quanto la velocità della reazione di polimerizzazione viene presto bilanciata da quella della reazione di de-polimerizzazione.

In altri termini, all'aumentare del peso molecolare della catena in formazione, si ha una riduzione della velocità di polimerizzazione, fino ad eguagliare la velocità di de-polimerizzazione. A tal scopo, al fine di favorire la formazione di macromolecole a maggior peso molecolare, è necessario operare una distillazione azeotropica dell'acqua prodotta durante la polimerizzazione.

La fase di polimerizzazione dell'acido lattico permette anche un controllo della stereochemica della struttura. È così possibile ottenere PLA amorfo o semi-cristallino. Il controllo stereochemico è possibile variando la percentuale di forma D ed L dell'acido lattico da polimerizzare. Questo, inoltre, permette anche una modulazione delle proprietà del prodotto polimerizzato.

Sulla base di quanto descritto sopra, si possono ottenere PLA con diverse tatticità, in funzione della stereochemica del prodotto di partenza. In particolare, si può produrre PLA:

**isotattico:** dalla polimerizzazione di L-acido lattico o D-acido lattico, separatamente l'uno dall'altro;

**sindiotattico:** dalla polimerizzazione di dimeri in forma meso;

**eterotattico:** dalla polimerizzazione di una miscela racemica di dimeri.

## 3.2 VANTAGGI

### **Biodegradabilità**

Uno dei vantaggi dell'uso di PLA è la possibilità di essere degradato al contrario degli altri polimeri derivanti da combustibili fossili come, ad esempio, il PET. Il processo di degradazione è però molto lento e molto dipendente dai fattori ambientali esterni.

L'acido polilattico rimane stabile nelle condizioni meteorologiche quotidiane. Per farlo decomporre rapidamente ed efficacemente dopo l'uso, è necessario che la temperatura dell'ambiente superi i 60 gradi e l'umidità sia maggiore del 20%. In condizioni ottimali, come una temperatura di 65 gradi e un'umidità del 95%, il tempo di biodegradazione può arrivare fino a 50 giorni. L'acido polilattico PLA può essere degradato attraverso la degradazione abiotica, cioè i legami estere verranno idrolizzati anche in assenza di enzimi che catalizzano la reazione.

Questi enzimi intervengono solo nella fase successiva per degradare gli oligomeri rimanenti fino alla completa mineralizzazione (biodegradazione). Il PLA ha un'ovvia capacità di recupero dell'umidità, che influirà sulla sua biodegradabilità. In condizioni di elevata umidità, il materiale si decompone rapidamente quando la temperatura supera i 60 °.

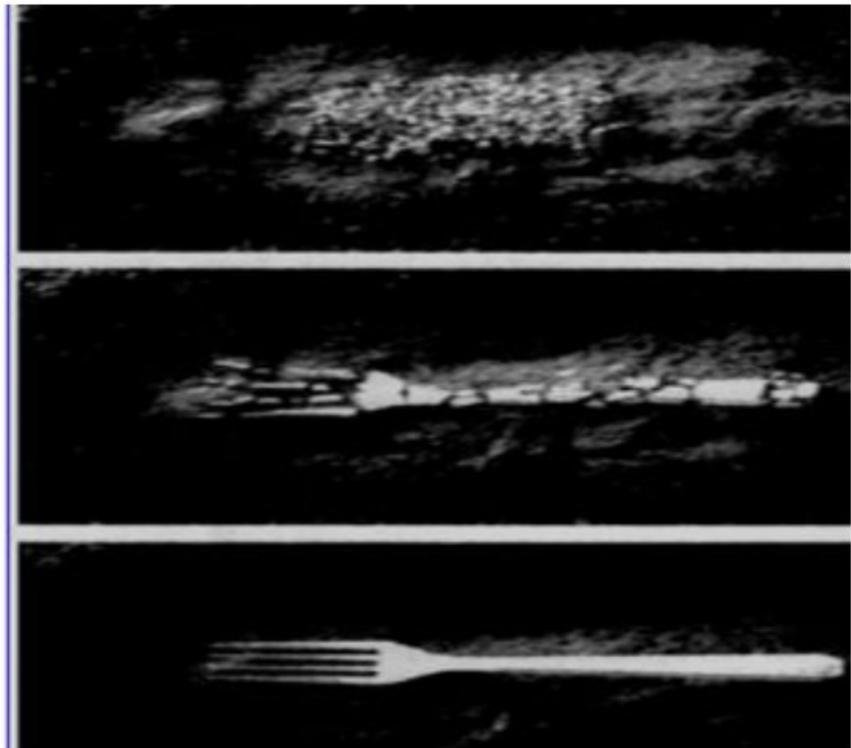
In ottica di economia circolare non conviene degradarlo ma reinserirlo nel circolo. Una delle strade più studiate è quella della depolimerizzazione così da riottenere l'acido lattico, il problema è che, come abbiamo visto, è facile ottenere miscele racemiche che sono difficili da separare.

In generale, comunque, si sconsiglia lo smaltimento del materiale insieme alla plastica tradizionale essendo che gli enormi valori aggiunti si perdono se il PLA viene trattato con le altre plastiche dove va solo ad alimentare quella miscela in fin dei conti non riciclabile di plastiche diverse, la così detta "Plastic soup".

45 days

33 days

0 days



*Figura 5) decomposizione oggetto in PLA presa dall' articolo "Acido Polilattico: il sostituto della plastica" del sito thedifferentgroup.com*

### **Basso impatto ambientale**

Il PLA deriva da fonti e risorse rinnovabili (mais, grano, o riso), è biodegradabile, riciclabile e compostabile. La sua produzione consuma anche anidride carbonica. Queste caratteristiche di sostenibilità rendono il PLA un attraente biopolimero.

L' origine vegetale dell' acido polilattico fa sì, inoltre, che esso anche disperso in mare, una volta dissolto o ridotto a microplastiche, non è tossico né per il pesce né per l'uomo che lo mangia, e che, anche se bruciato non rilascia metalli pesanti o gas tossici nell' atmosfera.

Il PLA necessita tra il 25-55% in meno di energia per la produzione rispetto ai polimeri a base petrolifera; ciò dimostra che l'uso di minore energia rende la produzione di PLA potenzialmente vantaggiosa.

### **Proprietà meccaniche e termiche**

Il PLA ha lavorabilità termica migliore rispetto ad altri biopolimeri come (PHA), (PEG), o (PCL), può essere lavorato attraverso stampaggio a iniezione, estrusione, soffiaggio, termoformatura e filatura della fibra.

Il poli(acido lattico) ha interessanti proprietà fisiche e meccaniche (resistenza e rigidità, buona lavorabilità e biodegradabilità) ma presenta una relativamente bassa stabilità termica, bassa durezza, bassa tenacità (caratterizzata da resistenza all'urto Izod a partire da 2,5-3 kJ/m<sup>2</sup>) e basso allungamento alla trazione (inferiore al 4%).

E' un materiale molto fragile, con allungamento a rottura intorno al 5%, ciò ne limita l'uso nelle applicazioni che necessitano di una deformazione plastica elevata come, ad esempio, viti e piastre di fissaggio.

#### 4. FILTRI ELETTROFILATI GIA SVILUPPATI

##### 4.1 FILTRI IN SOLO PLA

In letteratura esistono già diversi studi su filtri in nanofibre di PLA elettrofilati. Questi studi possono essere divisi sostanzialmente in due grandi gruppi: quelli che studiano tessuti composti di solo PLA e quelli dove il PLA è combinato ad altri componenti.

Al primo gruppo appartiene lo studio **“Depth filtration of airborne agglomerates using electrospun bio-based polylactide membranes”**[1] del 2018 in cui si studiano le dimensioni e le efficienze di vari tipi di fibre di PLA. Il diametro delle fibre è stato variato variando la concentrazione della soluzione polimerica o utilizzando PLA con catene estese. L'estensione della catena è stata ottenuta mediante estrusione di materiale fuso reattivo utilizzando un estensore di catena disponibile in commercio, Joncryl® con concentrazioni pari a (0.25, 0.50, 0.75, and 1 wt/wt%).

Il PLA a catena estesa risultante (PLA-J), è stato successivamente sciolto in una miscela di solventi 3:7 DCM:TFE ed elettrofilato. Le membrane filtranti utilizzate per gli esperimenti di filtrazione erano: membrane con entanglement di catena potenziato mediante l'uso di Joncryl, ovvero: 6,5% PLA-J0,5 e 8% PLA-J1, membrane PLA puro, ovvero: 15% PLA, 17,5% PLA, e 22,5% PLA.

I corrispondenti diametri medi delle fibre di questi campioni erano: 0,45, 1,9/0,27 (per il diametro bimodale), rispettivamente 0,97, 1,36 e 3,09 µm. I risultati del test di filtrazione sono presentati in questa tabella:

Dust particles used for filtration test	Sample	Fiber diameter (nm)	Dust retained/upstream (mg)	Dust downstream (mg)	Dust downstream (%) penetration	Efficiene (%)
Clay particles (average particle size 12.07 µm)	6.5%PLA-J0.5	450 ± 200	3.004 ± 0.9	0.016	0.6 ± 0.9	99.37 ± 1.0
	8%PLA-J1	1900 ± 550 270 ± 70	2.898 ± 0.6	0.010	0.3 ± 0.2	99.67 ± 0.4
	15%PLA	970 ± 500	2.509 ± 0.5	0.018	0.6 ± 1.1	99.38 ± 1.0
	17.5%PLA	1360 ± 500	2.217 ± 0.7	0.002	0.08 ± 0.2	99.94 ± 0.1
	22.5%PLA	3090 ± 600	1.916 ± 0.8	0.008	0.5 ± 0.4	99.02 ± 0.9
Carbon black particles (average particle size 0.235 µm)	6.5%PLA-J0.5	450 ± 200	1.775 ± 0.006	0.070	3.9 ± 0.5	96.08 ± 0.4
	8%PLA-J1	1900 ± 550 270 ± 70	1.761 ± 0.741	0.018	0.9 ± 0.4	99.06 ± 0.4
	15%PLA	970 ± 500	2.476 ± 0.331	0.023	1.0 ± 0.7	99.04 ± 0.7
	17.5%PLA	1360 ± 500	1.417 ± 0.419	0.048	3.7 ± 1.9	98.21 ± 2.0
	22.5%PLA	3090 ± 600	2.396 ± 0.359	0.042	1.7 ± 0.3	98.40 ± 0.4

Tabella 2) efficienze e diametri di filtri ottenuti da soluzioni di PLA a varie soluzioni.

Poiché le membrane filtranti 8% PLA-J1 sono costituite da una combinazione di fibre sottili e spesse (con 0,27 e 1,9 µm, rispettivamente), l'elevata efficienza e la bassa penetrazione

potrebbero essere dovute alla presenza di fibre di diametro significativamente più piccolo (0,27  $\mu\text{m}$ ), il più piccolo impiegato in questo studio.

Nello studio **“Filtration of fine particles in atmospheric aerosol with electrospinning nanofibers and its size distribution”**[2] (2014), invece diverse concentrazioni di soluzioni di PLA (7%, 9%, 10%, 12%) sono state preparate sciogliendo PLA in rapporti in peso DMF/DCM (80/20) e completamente disciolte mediante agitazione. I parametri tipici per gli esperimenti di elettrofilatura erano i seguenti: la tensione elettrica applicata era di 20 kV, la distanza tra la filiera e il tamburo messo a terra era di 15 cm e la velocità di alimentazione era fissata a 0,5 mL/h.

Con la concentrazione fissata al 7% le fibre si presentano poco omogenee e con numerose imperfezioni al contrario di quanto accade con concentrazioni superiori. I diametri delle fibre aumentavano all'aumento della concentrazione polimerica. Ed era circa  $282 \pm 75$  nm per il 9% in peso,  $486 \pm 45$  nm per il 10% in peso e  $813 \pm 196$  nm per il 12% in peso. Le fibre più spesse sono state ottenute ad una concentrazione maggiore.

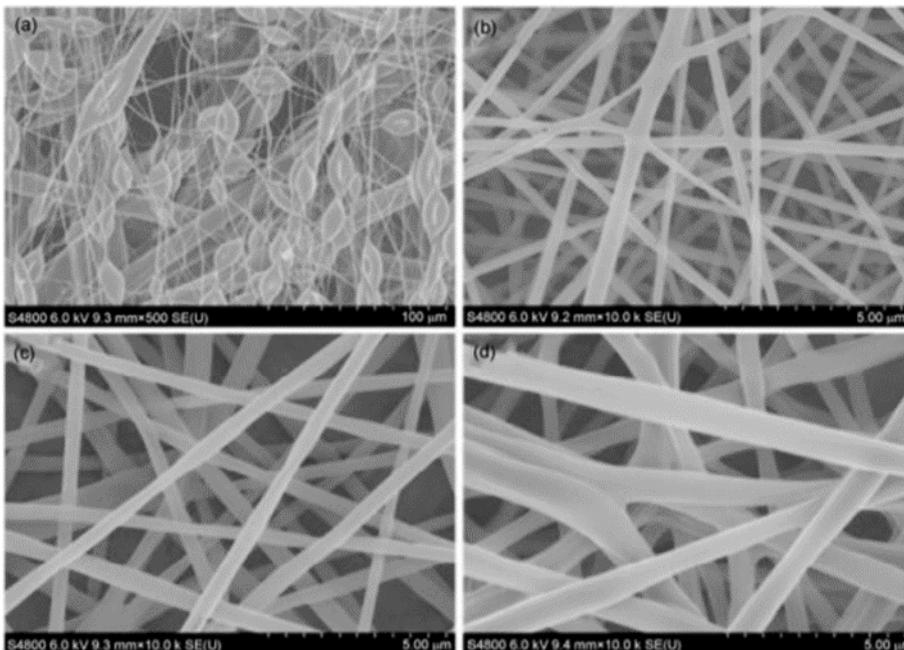


Figura 6) Le micrografie SEM delle nanofibre di PLA filate con diverse concentrazioni di PLA. (a) 7% in peso; (b) 9% in peso; (c) 10% in peso; (d) 12% in peso.

Gli strati di nanofibre (ottenuti con concentrazioni di PLA pari al 10% wt) con spessore di circa 2,2, 3,0, 4,5 e 8,8  $\mu\text{m}$ , controllati dal tempo di elettrofilatura, sono stati utilizzati per progettare diversi materiali filtranti compositi. Le particelle fini nell'aerosol atmosferico in un giorno di foschia (PM 2,5 era  $195,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) sono state utilizzate come fonte di polvere per il test di filtrazione.

L'efficienza di filtrazione ( $\eta$ ) può essere espressa dalla concentrazione di massa delle particelle nel flusso d'aria prima e dopo l'uso dei materiali filtranti:  $\eta = (\rho_1 - \rho_2) / \rho_1$  dove  $\rho_1$  e  $\rho_2$  ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) sono le concentrazioni di massa delle particelle nel flusso d'aria rispettivamente prima e dopo l'uso dei materiali filtranti. Le efficienze di filtrazione delle membrane composite rispetto all'aumento dello spessore delle nanofibre (2,2, 3,0, 4,5, 8,8  $\mu\text{m}$ ) erano rispettivamente del 15,1%, 19,8%, 40,1% e 53,2%. L'efficienza di filtrazione sulle particelle (intervallo 0,3-10  $\mu\text{m}$ ) rispetto all'aumento dello

spessore delle nanofibre (0, 2,2, 3,0, 4,5, 8,8  $\mu\text{m}$ ) era rispettivamente del 12,9%, 29,8%, 32,2%, 62,3% e 73,9%.

Nello studio “**Poly (l-lactic acid) hierarchical porous nanofibrose membrane for ultrafine particulate aerosol filtration**” [3](2019), I granuli di PLLA sono stati sciolti mediante un sistema a doppio solvente a concentrazioni comprese tra 1,6 e 2,2% in peso. Questo sistema a doppio solvente è costituito da DCM e DMF a 19: 1 p / p.L'operazione di elettrofilatura è stata condotta da un'unità di elettrofilatura in nanofibra a temperatura ambiente ( $25 \pm 2^\circ \text{C}$ ) e umidità del  $50 \pm 5\%$ . 5 mL / h attraverso un ago di metallo con un diametro interno di 0,8 mm. La membrana fibrosa PLLA è stata raccolta su un rullo rotante metallico collegato a terra il cui diametro è di 10 cm. La tensione e la distanza di ricezione tra l'ago e il rullo rotante sono state impostate rispettivamente a 23 kV e 30 cm. Per il post-trattamento, la membrana PLLA raccolta è stata immersa in acetone per 5 minuti a temperatura ambiente e quindi essiccata all'aria.

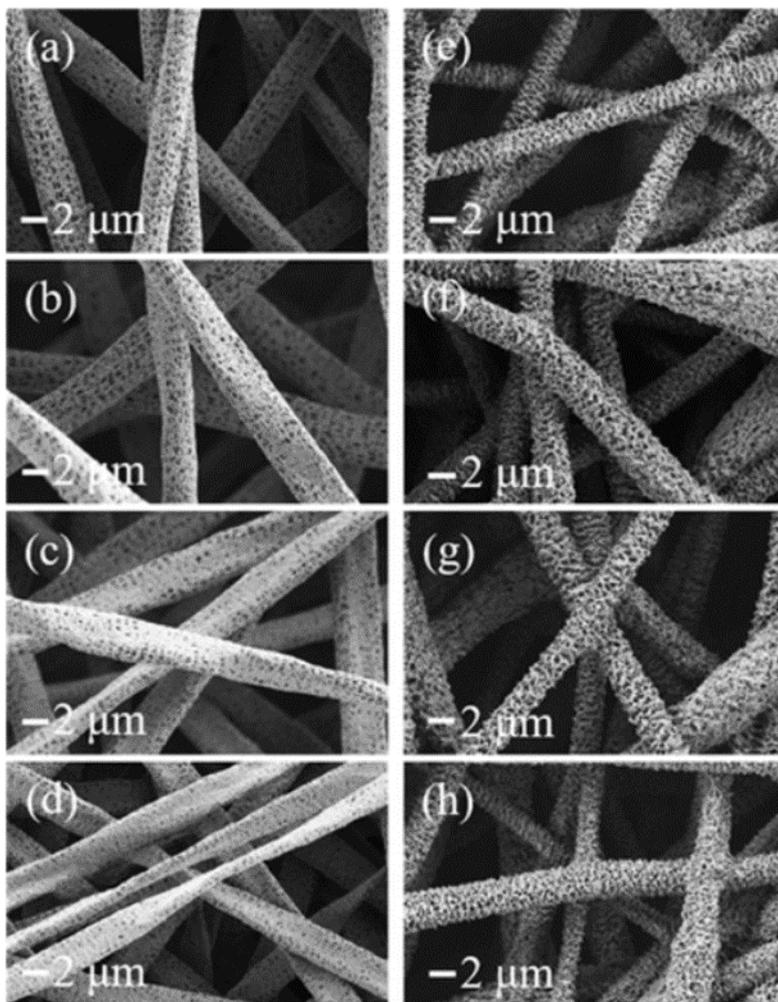


Figura 6) Immagini SEM della membrana fibrosa elettrofilata con diverse concentrazioni di PLLA (% in peso), (a) 1,6 (S1-B); (b) 1,8 (S2-B); (c) 2,0 (S3-B); e (d) 2,2 (S4-B) e dopo il post-trattamento (e) 1.6 (S1-B); (f) 1,8 (S2-B); (g) 2,0 (S3-B); e (h) 2,2 (S4-B).

Sebbene ci siano anche alcuni pori sulla superficie della fibra prima del trattamento, la struttura porosa in fiore è significativamente diversa dopo il trattamento successivo. Nel frattempo, tutte le fibre piatte si riprendono per essere rotonde. Il diametro delle fibre porose è notevolmente

aumentato, soprattutto per le fibre provenienti da soluzioni ad alta concentrazione. Questo tipo di struttura porosa garantisce un significativo miglioramento della superficie specifica e del volume dei pori.

L'efficienza di filtrazione supera il 99,9%. Nello stesso ambiente di prova, le membrane superano l'efficienza di filtrazione della membrana filtrante non tessuta commerciale (99,53%).

Lo studio **“Preparation of Hierarchically Structured Nano / Porous PLA Composite Fibrous Membranes for Air Filtration”**[4] (2015) , presenta la fabbricazione di membrane strutturate gerarchicamente per la filtrazione dell'aria composte da fibre PLA porose (con diametro micro e pori nanometrici sulla superficie delle fibre) e nanofibre PLA (con diametro medio della fibra inferiore a 150 nm) in diverse modalità di combinazione variando i rapporti di massa delle fibre PLA-N e delle fibre PLA-P (1/5, 1/4, 2/4 e 3/3). Le soluzioni di PLA a concentrazioni del 7% in peso sono state preparate sciogliendo il PLA in una miscela di DCM / DMAC (10/1, p / p) agitando per 24 ore.

le fibre PLA risultanti, fibre PLA-P con morfologie diverse sono state preparate variando l'umidità relativa dal 15% al 60% mentre gli altri parametri sono stati mantenuti costanti (con una velocità di alimentazione di 1 ml / he alta tensione applicata di 16 kV), le fibre formate con un'umidità relativa del 15% mostrano una superficie relativamente liscia con pochi nanopori poco profondi e una deviazione di grande diametro con un diametro medio di 1,00  $\mu\text{m}$ . Quando l'umidità relativa è aumentata al 30%, più nanopori appaiono sulla superficie delle fibre e più i diametri delle fibre sono relativamente uniformi con un diametro medio di 1,56  $\mu\text{m}$ . Quando l'umidità relativa è aumentata al 45% e al 60%, i nanopori sono diventati densamente distribuiti sulle superfici delle fibre e i diametri medi delle fibre hanno raggiunto rispettivamente 1,71  $\mu\text{m}$  e 1,88  $\mu\text{m}$ .

Sample humidity (%)	Fiber diameter ( $\mu\text{m}$ )	Surface nanopore coverage (%)	Average nanopore diameter (nm)
15	1.00 $\pm$ 0.29	1.85	30 $\pm$ 6
30	1.56 $\pm$ 0.18	14.25	43 $\pm$ 10
45	1.71 $\pm$ 0.15	22.38	62 $\pm$ 16
60	1.88 $\pm$ 0.23	23.63	64 $\pm$ 17

Tabella 3) diametri della fibra, porosità e dimensione dei pori per campioni di fibra ottenuti alle umidità rispettivamente di 15%; 30%; 45%; 60%.

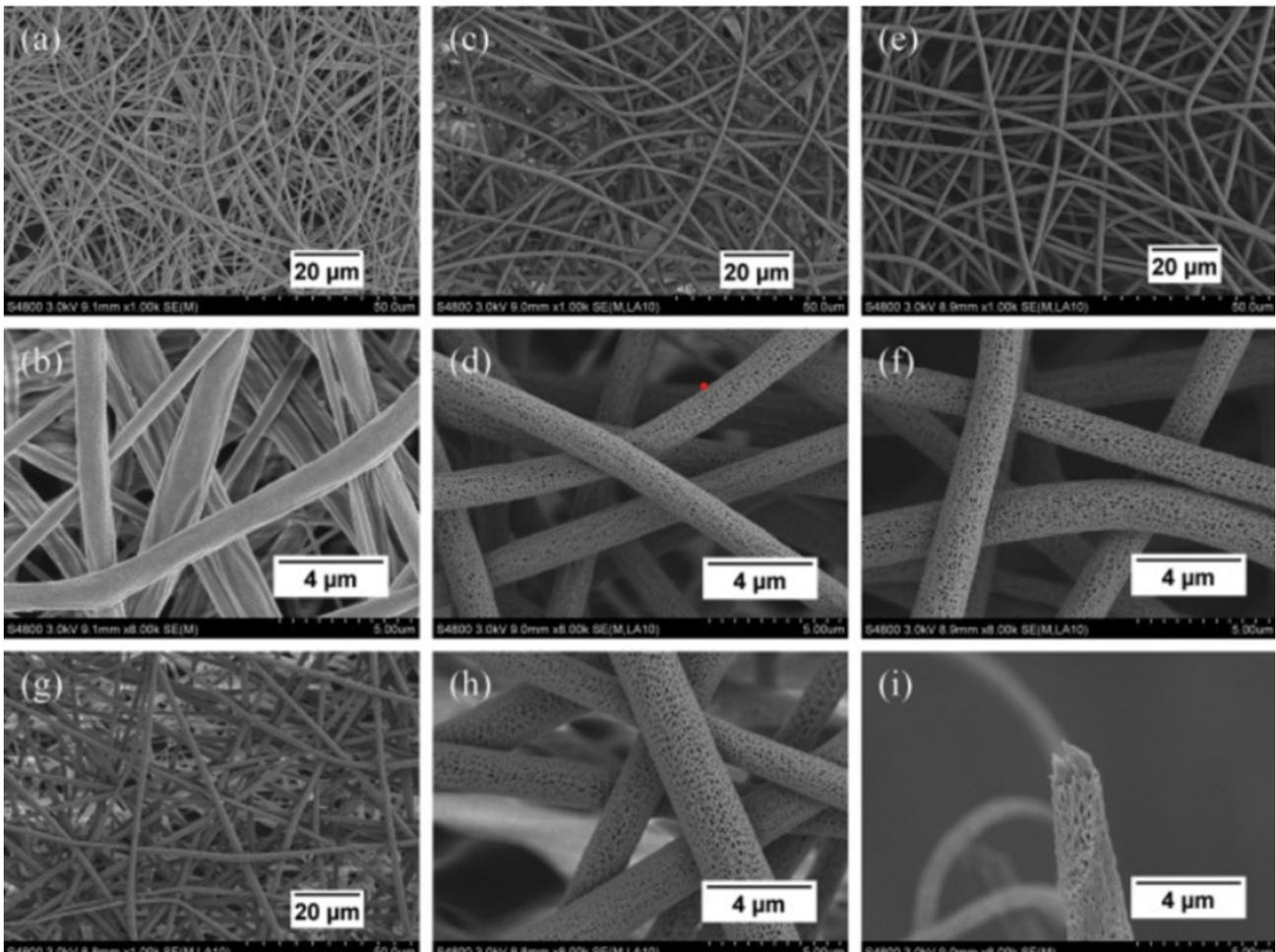


Figura 7) Immagine SEM delle membrane fibrose PLA-P fabbricate in varie umidità relative: (a) 15%, (c) 30%, (e) 45% e (g) 60%. Le immagini altamente ingrandite corrispondenti alle membrane sono mostrate rispettivamente in (b), (d), (f) e (h). (i) Immagine in sezione trasversale della fibra PLA-P fabbricata con un'umidità relativa del 45%.

l'efficienza di filtrazione del PLA-N / PLA-P con il rapporto di massa di 1/5 aumentata notevolmente (dal 98,64% al 99,869%), nel frattempo, la caduta di pressione delle membrane interessate ha subito un leggero aumento da 155,5 Pa a 221,7 Pa , dovuto alla ridotta dimensione dei pori indotta dall'aumento del contenuto di fibre PLA-N. Quando i rapporti di massa raggiungono 1/4, 2/4, 3/3 e 6/0, l'efficienza di filtrazione delle membrane interessate varia leggermente, aumentando dal 99,969% al 99,989%, 99,995% e 99,992% con la caduta di pressione aumentata significativamente da 320,8 a 553,2, 650,1 e 829,3 Pa. Questo fenomeno potrebbe essere attribuito ai pori passanti gradualmente più piccoli, alla distribuzione delle dimensioni dei pori passanti più stretti e alla maggiore densità di impaccamento dovuta all'aumento del contenuto di fibre PLA-N nel relative membrane, che forse non solo migliorano la capacità di cattura delle particelle ma impediscono anche la penetrazione del flusso d'aria attraverso la membrana.

Nello studio **“Bead-on-string poly (lactic acid) porous fibrous membranes for air filtration” (2015) [5]** , membrane nanofibrose “bead-on-string”, cioè con imperfezioni nelle fibre, porose PLA per la filtrazione dell'aria sono state fabbricate in condizioni di elettrofilatura controllate regolando la concentrazione della soluzione e il sistema del solvente. Le soluzioni di PLA a concentrazioni

comprese tra 4,5 e 6% in peso sono state preparate sciogliendo PLA in una miscela di DCM (Diclorometano) / DMAC (N, N-dimetilacetammide) (10/1, p / p) agitando per 24 ore. Inoltre, sono state preparate soluzioni di PLA al 5% in peso in miscele DCM / DMAC con rapporti in peso variabili (6/1, 8/1 e 12/1). La soluzione polimerica è stata caricata in una siringa di vetro ed espulsa a una velocità di alimentazione controllabile (1 ml / h) attraverso un ago metallico con un diametro interno di 850  $\mu\text{m}$  azionato da una pompa a siringa. Alla punta dell'ago è stata applicata una tensione elevata (15 kV).

Le fibre risultanti contenevano fibre sottili e microsfele di dimensioni micro e sub-micro lungo l'asse della fibra, la formazione di queste perle potrebbe essere attribuita alla bassa viscosità della soluzione e allo stiramento insufficiente durante la frustata del getto.

Le fibre “bead-on-string” sono state elettrofilate da una soluzione PLA al 4,5% in peso. Le fibre erano composte da fibre sottili con un diametro medio di 143,8 nm e microsfele di dimensioni micro e sub-micro con un BA medio di 17,71  $\mu\text{m}^2$  lungo l'asse della fibra. Il BMR medio delle fibre era del 18,42%. Quando la concentrazione della soluzione PLA è stata aumentata al 5% in peso e 5,5% in peso, il numero di perle sulle fibre è diminuito drasticamente e la dimensione delle perle è aumentata, i diametri medi delle fibre corrispondenti sono aumentati a 273,6 e 721,5 nm e il BA (area delle imperfezioni) medio aumentato a 31,31 e 71,76  $\mu\text{m}^2$ , rispettivamente. Il BMR (rapporto area imperfezioni/area membrana) medio, tuttavia, è sceso rispettivamente al 13,08% e al 12,12%. Questi cambiamenti potrebbero essere attribuiti al drammatico aumento della viscosità della soluzione causato dalla maggiore concentrazione della soluzione anche se la conduttività della soluzione PLA era ridotta

PLA concentration (wt%)	Viscosity (mPa s)	Conductivity ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ )	Fiber diameter (nm)	BA ( $\mu\text{m}^2$ )	BMR (%)	Porosity (%)
4.5	35.1	15.33	143.8 $\pm$ 33.2	17.71	18.42	75.3
5	45.2	9.81	273.6 $\pm$ 41.0	31.31	13.08	87.1
5.5	56.9	5.12	721.5 $\pm$ 120.1	71.76	12.12	80.7
6	70.4	3.46	939.5 $\pm$ 226.5	–	–	77.6

*Tabella 4) indica viscosità, conducibilità, diametro della fibra, porosità, area imperfezioni, e rapporto imperfezione/filamento di nanofibre ottenute per concentrazioni di PLA pari a 4,5%, 5%, 5,5%, 6%.*

Il campione fabbricato dalla concentrazione del 4,5% in peso (PLA-4,5) possiede un volume dei pori maggiore con una larghezza dei pori inferiore a 10 nm rispetto a quella del PLA-5, mentre un volume dei pori molto inferiore con una larghezza dei pori compresa tra 15 e 65 nm, che può essere attribuito all'aumento dei relativi grandi mesopori e macropori sulle perle e BA che hanno diminuito le aree di contatto tra le singole fibre. Inoltre, l'aumento significativo di BA e del diametro delle fibre e la presenza di più macropori con mesopori diminuiti sulle fibre può essere la

ragione per cui il PLA-5.5 ha una larghezza dei pori maggiore, una superficie BET più piccola e una porosità inferiore rispetto a quella del PLA-5. Inoltre, il PLA-6 ha un volume dei pori relativamente inferiore e una larghezza dei pori inferiore per macropori meno piccoli sulle fibre prive di perline.

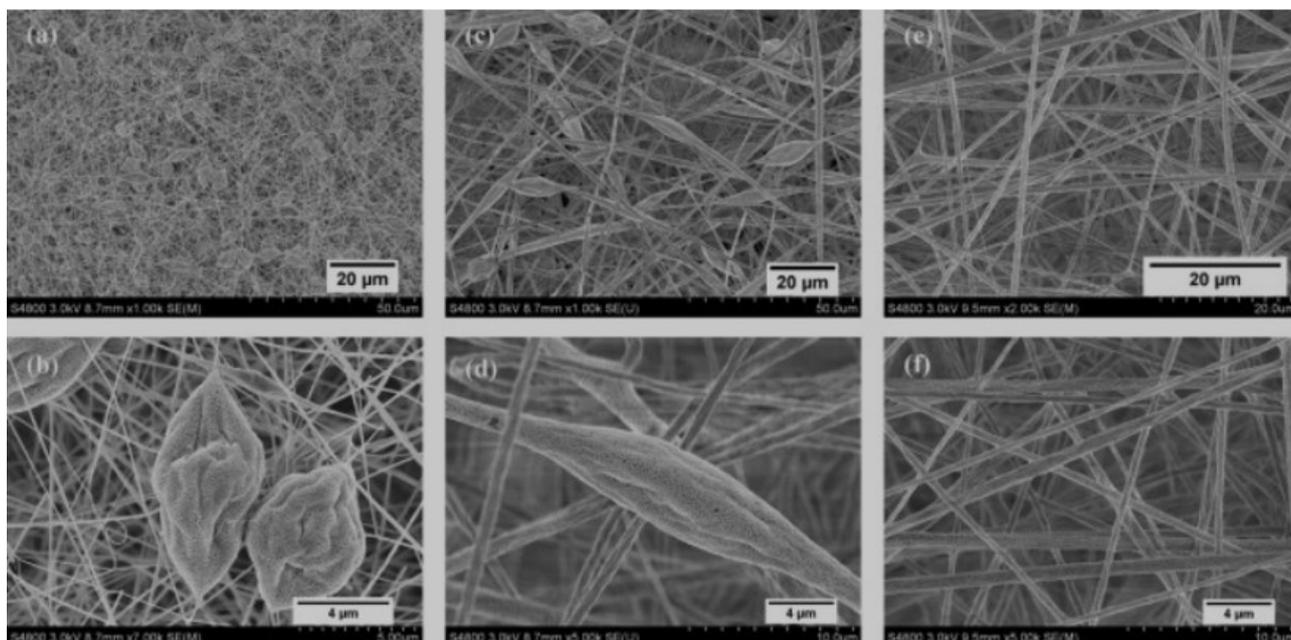


Figura 8) Immagini SEM delle membrane fibrose PLA fabbricate a varie concentrazioni: (a) 4,5, (c) 5,5, (e) soluzioni di PLA al 6% in peso in DCM / DMAC (10/1, p / p). Le immagini altamente ingrandite corrispondenti alle membrane sono mostrate rispettivamente in (b), (d) e (f).

Analizzando le fibre ottenute variando il rapporto di DCM / DMAC (peso / peso) è stato variato (6/1, 8/1 e 12/1). All'aumentare del contenuto di DCM nelle miscele di solventi, il numero di granuli nelle fibre è aumentato, il BMR medio è aumentato e il diametro delle fibre sottili tra i granuli è diminuito da, il che potrebbe essere dovuto alla diminuzione della viscosità della Soluzione PLA perché DCM è un buon solvente per PLA. Tuttavia, quando il rapporto tra i componenti della miscela di solventi raggiungeva 12/1, il BA medio diminuiva. Questo fenomeno può essere spiegato dalla forte diminuzione della viscosità della soluzione, che ha aumentato la tensione superficiale della soluzione e una limitata interazione polimero-polimero che ha contribuito a generare goccioline più piccole, e una velocità di evaporazione troppo alta che si traduce in trasferimento di calore, che tende anche a limitare la dimensione della goccia

DCM/DMAC	Viscosity (mPa s)	Conductivity ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ )	Fiber diameter (nm)	BA ( $\mu\text{m}^2$ )	BMR (%)	Porosity (%)
6/1	49.1	12.65	322.5 $\pm$ 53.0	21.22	8.49	79.7
8/1	47.8	11.83	293.4 $\pm$ 69.7	22.58	9.74	82.5
10/1	45.2	9.81	273.6 $\pm$ 41.0	31.31	13.08	87.1
12/1	38.2	6.58	178.6 $\pm$ 43.5	24.20	14.31	84.1

*Tabella 5) indica viscosità, conducibilità, diametro della fibra, porosità, area imperfezioni, e rapporto imperfezione/filamento di nanofibre ottenute per diversi rapporti DCM/DMAC.*

Si può trovare che il volume dei pori aumentava bruscamente con la larghezza dei pori nell'intervallo di 10-50 nm quando i rapporti di peso DCM / DMAC aumentavano da 6/1 a 10/1, il che potrebbe essere attribuito a più mesopori e macropori formati su perline e l'aumento di BA e BMR che hanno contribuito a separare le fibre. L'aumento del volume dei mesopori e la diminuzione del diametro delle fibre sono in buon accordo con il notevole aumento della superficie BET (aumentata da 21,76 m<sup>2</sup> / ga 31,00 m<sup>2</sup> / g) e della porosità. Inoltre, il campione fabbricato da soluzioni di PLA al 5% in peso con rapporti in peso di miscela di solventi (DCM / DMAC) di 12/1 (PLA-5-12) possiede un volume dei pori molto più elevato di quello di PLA-5-6 e PLA-5- 8 con larghezza dei pori inferiore a 50 nm, che è ben coerente con l'aumento dei mesopori sulle perle.

Per studiare le strutture dei pori passanti (vuoti tra le fibre) delle membrane fibrose in PLA bead-on-string porose, sono state fabbricate fibre PLA bead-on-string porose diversamente strutturate da soluzioni PLA di P4.5D10, P5D10, P5.5D10, P5D6 e P5D8. Le fibre sono state depositate direttamente su un rullo rotante metallico collegato a terra per formare membrane nanofibrose (NM4.5-10, NM5-10, NM5.5-10, NM5-6 e NM5-8). I pesi base delle membrane erano rispettivamente 5,18, 5,21, 5,31, 5,25 e 5,27 g / m<sup>2</sup>.

<b>Solution no.</b>	<b>Membrane no.</b>	<b>Basis weight (g/m<sup>2</sup>)</b>	<b>Mean flow through-pore size (µm)</b>
P4.5D10	NM4.5-10	5.18	2.18
P5D10	NM5-10	5.21	3.27
P5.5D10	NM5.5-10	5.31	3.97
P5D6	NM5-6	5.25	2.45
P5D8	NM5-8	5.27	2.68

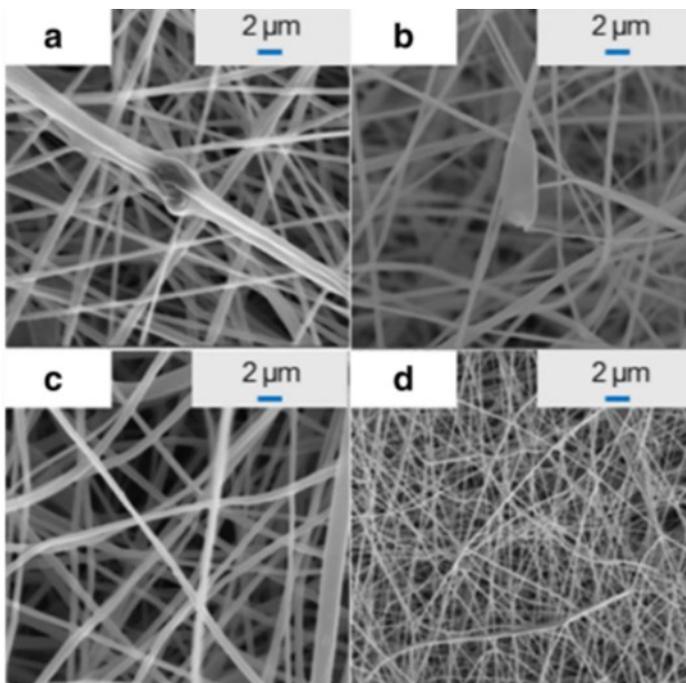
*Tabella 6) Densità e dimensioni dei pori passanti ottenuti per diverse soluzioni di PLA*

L'efficienza di filtrazione di NM4.5-10 è la più alta tra le membrane fibrose a causa delle sue dimensioni dei pori passanti più piccole, della maggiore densità di impaccamento delle fibre, del diametro della fibra più piccola della membrana e delle perle molto più piccole. È interessante notare che l'efficienza di filtrazione di NM5-6 è inferiore a quella di NM5-10 quando la velocità frontale è inferiore o uguale a 10 cm / s. Questo fenomeno contraddice la teoria in cui una diminuzione della dimensione dei pori aumenta l'efficienza di filtrazione, perché la dimensione media dei pori passanti di NM5-6 (2,59 µm) è molto più piccola di quella di NM5-10 (3,27 µm ), rivelando il ruolo chiave delle sfere con mesopori e aree superficiali BET elevate nel determinare le prestazioni della membrana.

## 4.2 FILTRI COMPOSITI

Appartiene a questo gruppo di studi la pubblicazione **“Electrospun bead-in-string fibrous membranes prepared from polysilsesquioxane-immobilising poly(lactic acid) with low filtration resistance for air filtration”**[6](2019) in cui hanno studiato le condizioni ottimali per la preparazione di membrane fibrose elettrofilate perline in filo a base di polisilsesquiossano (PSQ)-poli(acido lattico) immobilizzante (PLA-PSQ). Quindi, la membrana fibrosa è stata utilizzata per la filtrazione dell'aria. Si è scoperto che l'immobilizzazione di PSQ in PLA fa sì che nelle fibre si formino più strutture di perline ben distribuite, che migliorano alcune proprietà delle membrane fibrose.

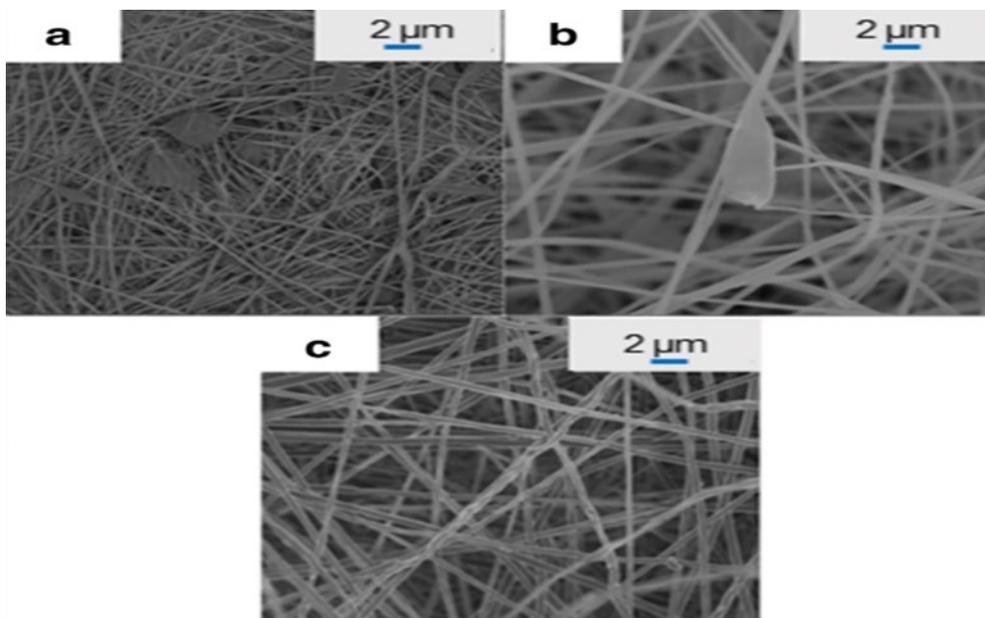
L'immobilizzazione di PSQ a PLA è stata ottenuta come segue: circa 40 g di PLA e 0,8 g di PSQ sono stati pesati, miscelati bene e posti in un miscelatore discontinuo; la reazione è stata condotta per 8 min ad una temperatura di 180 °C e una velocità di rotazione di 60 rpm per ottenere poli(acido lattico) (PLA-PSQ) immobilizzante PSQ. Quantità specificate di PLA vergine e PLA-PSQ sono state rispettivamente sciolte in una soluzione mista di DCM/DMF (VDCM:VDMF = 7:3) per ottenere soluzioni di filatura PLA e PLA-PSQ. Quattro g di PLA vergine sono stati pesati e disciolti in DCM/DMF (VDCM:VDMF = 7:3), e il PSQ che pesava il 2% in peso di PLA è stato disperso per ottenere una soluzione di filatura PLA/PSQ. Le condizioni di filatura erano le seguenti: tensione di filatura 16 kV, temperatura di filatura 30 °C, umidità di filatura 35~50%, distanza di ricezione 8~20 cm. Le membrane fibrose elettrofilate PLA/PSQ e PLA-PSQ sono state preparate nello stesso modo.



*Figura 9) Effetto della distanza di elettrofilatura sulla morfologia delle membrane fibrose PLA-PSQ (A, B, C, D rappresentano le distanze di ricezione di 8, 12, 16 e 20 cm, rispettivamente)*

La regolazione della tensione di filatura e della distanza di ricezione può modificare il diametro e la morfologia della fibra. L'effetto della tensione di filatura sul processo di elettrofilatura si manifesta

principalmente nell'intensità del campo elettrico. Maggiore è la tensione di filatura, più favorevole è la formazione di membrane fibrose con un elevato rapporto lunghezza-diametro, che migliora l'efficienza di filtrazione dell'aria. Pertanto, una tensione di filatura più elevata è più favorevole per la filatura di membrane fibrose più fini. A causa della tensione di filatura limitata dello strumento, è stata scelta una tensione massima di 16 kV per l'elettrofilatura. Inoltre, le distanze di ricezione influenzano la dimensione e la distribuzione delle fibre. Quando la distanza di filatura aumenta, il diametro della membrana della fibra filata diminuisce. Il risultato è correlato all'effetto della distanza di filatura sul diametro della fibra nella distanza di filatura più breve. A una distanza di filatura più breve, il solvente non avrà abbastanza tempo per evaporare prima che la fibra si depositi sul collettore, il che si traduce in una formazione di fibre più spesse. Pertanto, gli effetti della concentrazione della soluzione di filatura sulla morfologia della membrana fibrosa di PLA sono stati studiati a una tensione di filatura di 16 kV e una distanza di filatura di 12 cm. Si può osservare che man mano che la concentrazione della soluzione di filatura diminuisce gradualmente da 10 g/100 mL a 6 g/100 mL, sulla superficie della membrana fibrosa si formano gradualmente delle perle.



*Figura 10) Effetto della concentrazione della soluzione di elettrofilatura sulla morfologia delle membrane fibrose PLA-PSQ (A, B e C rappresentano le concentrazioni di 6, 8 e 10 g/100 mL). \*Tensione di elettrofilatura 16 kV, temperatura di elettrofilatura 35 °C, umidità di elettrofilatura 50%, distanza di elettrofilatura 12 cm*

La membrana fibrosa PLA-PSQ del tipo a perline è stata preparata quando la tensione di filatura era di 16 kV, la temperatura di filatura era di 35 °C, l'umidità di filatura era del 35% e la distanza di filatura era di 12 cm. PLA e il sistema PLA riempito con PSQ (PLA/PSQ) sono stati sottoposti agli esperimenti di filatura nelle stesse condizioni, e sono state ottenute la morfologia della fibra e la distribuzione del diametro. Dal confronto si può vedere che le perle di membrana fibrosa PLA-PSQ sono più uniformi di quelli della membrana fibrosa PLA/PSQ. La distribuzione del diametro delle fibre mostra che la distribuzione del diametro delle fibre PLA-PSQ è più stretta, il che indica che il legame tra PSQ e PLA migliora l'uniformità della membrana fibrosa PLA. Inoltre, confrontando la larghezza media dei pori e la distribuzione di PLA, PLA-PSQ e PLA/PSQ si può vedere che la

larghezza media dei pori della membrana fibrosa PLA-PSQ è la più grande, il che è dovuto alla formazione di molte strutture a perline sulla fibra. Di conseguenza, le perle inibiscono l'impilamento delle fibre e la larghezza dei pori aumenta.

La tabella seguente mostra le prestazioni di filtrazione dell'aria di PLA, PLA-PSQ e PLA/PSQ

Electrospinning fibre	Pressure drop [Pa/ $\mu\text{m}$ ]	Filter traffic [L/min]	0.3 $\mu\text{m}$ NaCl Separation efficiency[%]
PLA	37.85	32	100.00
PLA/PSQ	33.50	32	99.98
PLA-PSQ	21.43	32	100.00

*Tabella 7) caduta di pressione e percentuale di rimozione ottenute per membrane con solo PLA; PLA/PSQ; PLA-PSQ.*

Nello studio **“Preparation and Properties of sc-PLA/PMMA Transparent Nanofiber Air Filter” [7](2018)**, invece la soluzione di soffiaggio assistita da induzione elettrostatica è stata utilizzata per fabbricare stereocomplesso di polilattide (sc-PLA), che fungeva da rinforzo per migliorare il punto di reticolazione fisica per limitare significativamente il movimento della catena molecolare di poli (metilmetacrilato) (PMMA) e migliorare le proprietà meccaniche nanofibre sc-PLA/PMMA. Inoltre, l'introduzione di sc-PLA ha portato alla formazione di una struttura in nanofibra composita spessa/sottile, che è vantaggiosa per le proprietà meccaniche. Pertanto, sono stati ottenuti filtri dell'aria sc-PLA/PMMA con una trasparenza di ~83% con rimozione del 99,5% di PM<sub>2,5</sub> e un aumento del 140% delle proprietà meccaniche quando il 5% in peso di sc-PLA è stato aggiunto al PMMA. Quindi, l'aggiunta di sc-PLA ai filtri trasparenti può migliorare efficacemente le loro prestazioni.

Le soluzioni di filatura sono state preparate sciogliendo PMMA e varie quantità di PLA (PLLA:PDLA = 1:1 in peso) in HFIP. Quindi, i filtri in nanofibra sc-PLA/PMMA sono stati fabbricati da ESB con un'attrezzatura autocostruita. I parametri di filatura erano i seguenti: tensione di induzione di 20 kV, pressione dell'aria di 0,1 MPa, velocità di alimentazione della soluzione di 10 mL/he distanza di raccolta di 40 cm. Le nanofibre ESB sono state raccolte utilizzando una rete di rame messa a terra con dimensioni di 2 × 3 mm. I contenuti di PLLA/PDLA, che rappresentano il peso del PMMA, sono stati utilizzati per contrassegnare le nanofibre sc-PLA/PMMA finali. X% significa che sc-PLA è l'X% della qualità del PMMA.

Le nanofibre di PMMA da soluzione all'8% in peso non hanno una buona morfologia e si osservano alcune perline. Quando PLLA/PDLA è stato aggiunto al PMMA, le fibre avevano una buona morfologia e una superficie liscia. È interessante notare che l'aggiunta di PLLA/PDLA ha portato alla formazione di una struttura composita con fibre spesse e sottili. Le nanofibre hanno mostrato una distribuzione bipolare del diametro. Ad esempio, con il 5% in peso di PLLA/PDLA, il numero di fibre sottili era superiore a quello delle fibre spesse. Il diametro delle fibre sottili era di 250 nm, mentre quello delle fibre spesse era di 550 nm. All'aumentare della quantità di PLLA/PDLA, aumentavano i diametri delle fibre sottili e spesse. Il diametro medio della fibra sottile è passato da 250 a 550 nm e quello delle fibre spesse è passato da 550 a 1300 nm. Nel frattempo, la differenza tra i diametri delle fibre spesse e sottili è aumentata significativamente e la quantità di fibre sottili è diminuita gradualmente. Quando è stato aggiunto il 25% in peso di PLLA/PDLA, sono state osservate alcune fibre sottili; il diametro delle fibre sottili era di 400–600 nm e quello delle fibre spesse era di 1200–1400 nm.

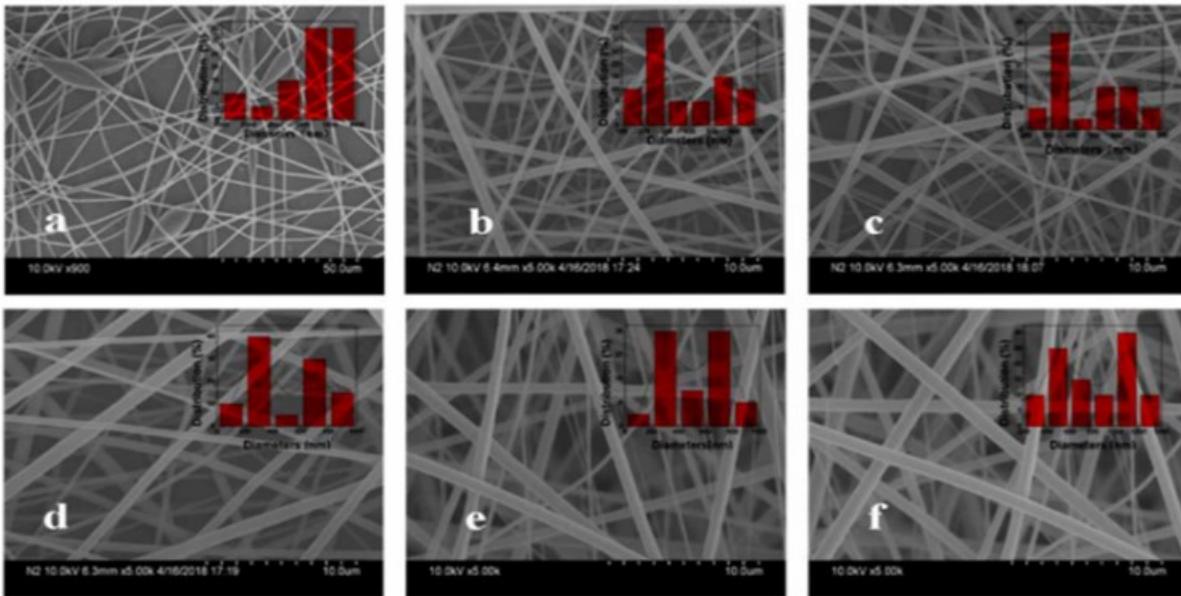


Figura 11) micrografie SEM e distribuzione dei diametri di nanofibre di sc-PLA/PMMA con concentrazioni pari a: a) 0% wt; b) 5% wt; c) 10% wt; d) 15% wt; e) 20% wt; f) 25% wt

Tutti i filtri hanno dimostrato una distribuzione della dimensione dei pori concentrata tra 0,6 e 2,7  $\mu\text{m}$  e un singolo picco di distribuzione. Come accennato in precedenza, l'aggiunta di sc-PLA ha aumentato il numero di fibre spesse. Pertanto, la dimensione media dei pori aumentava gradualmente all'aumentare della quantità di aggiunta; tuttavia, il filtro in PMMA puro aveva un diametro medio dei pori grande a causa della scarsa morfologia di filatura. L'efficienza di rimozione del PM<sub>2.5</sub> dei filtri sc-PLA/PMMA è stata testata con un'apparecchiatura di filtraggio AFC-131 a una portata di 0,2 m/s. Come mostrato nella tabella, le efficienze di rimozione del PM<sub>2.5</sub> dei filtri in nanofibra con contenuto di sc-PLA del 5, 10, 15 e 20% in peso sono rispettivamente del 99,52%, 99,95%, 99,99% e 96,35%, che sono di filtro in nanofibra PMMA (95,40%) e filtri standard ad alta efficienza (95%). Come riportato in un lavoro precedente, la filtrazione per diffusione, specialmente nel campo di flusso a bassa velocità, aiuta ad aumentare l'adeguata interazione tra fibre e particelle e migliorare l'efficienza di rimozione delle particelle. I filtri in nanofibra sc-PLA/PMMA hanno generato diametri variabili e le fibre sottili hanno mostrato un evidente effetto di filtrazione per diffusione. L'elevata porosità (>70%) ha indotto il filtro con una potente permeabilità all'aria.

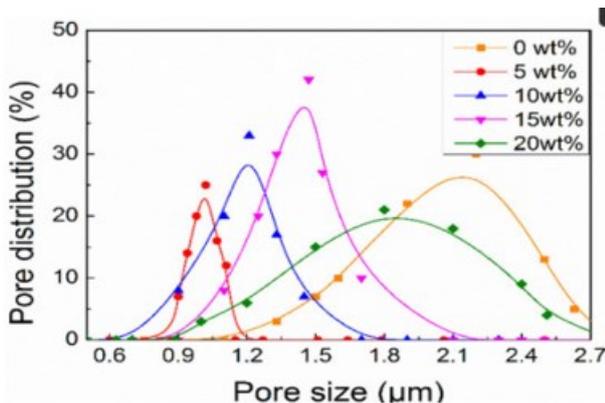


Grafico 1) distribuzione dei pori per dimensione

Sample	P (%)	E (%)	$\Delta P$ (Pa)	$Q_F$ (Pa <sup>-1</sup> )
0 wt %	80	95.40	32	0.0962
5 wt %	81	99.52	46	0.1161
10 wt %	75	99.95	65	0.1169
15 wt %	72	99.99	67	0.1374
20 wt %	73	96.35	35	0.0966

Tabella 8) indica porosità, efficienza di rimozione, caduta di pressione e fattore di qualità di membrane di PLA con soluzione iniziale a diversa concentrazione.

Nello studio **“PLA / (chitosan nanoparticles) composite porous nano fibrous membrane with excellent air filtration and antibacterial performance”**[8] (2018) , un set di campioni (set A) composto da soluzioni di PLA di diverse concentrazioni (4 wt%, 5 wt%, 6 wt%, 7 wt% e 8 wt%), mentre il rapporto di massa delle NP del chitosano rispetto al PLA era 1: 4 (p / p). L'altro (set B) era composto da soluzioni di PLA con una concentrazione dell'8% in peso contenenti diversi rapporti di massa di NP di chitosano (i rapporti di NP di chitosano rispetto a PLA erano 0: 8, 1: 8, 1,5: 8, 2: 8 e 2,5: 8 (w / w)). La soluzione preparata di PLA / chitosano è stata caricata in una siringa da 5 ml con una punta dell'ago di calibro 21 collegata a un alimentatore di tensione ed espulsa a una velocità di alimentazione controllabile (1 ml / h), azionata da una pompa a siringa. Alla punta dell'ago è stata applicata un'alta tensione (18 kV). Le fibre composite

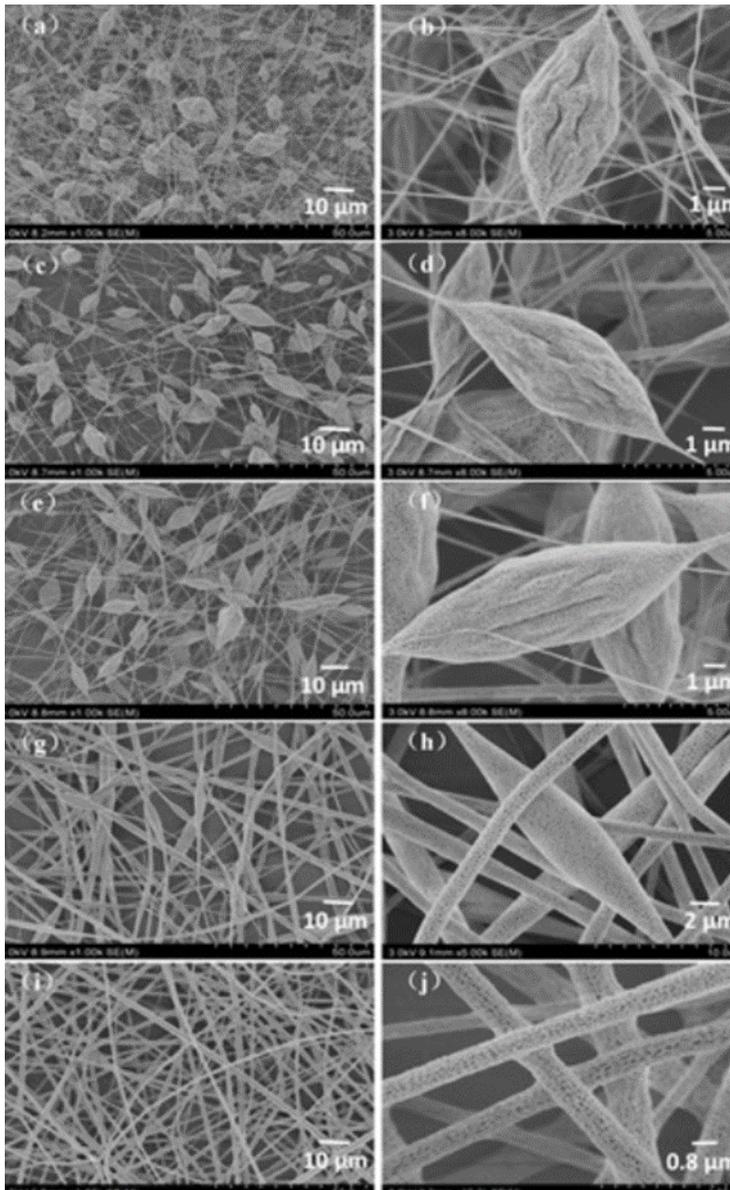


Figura 12) Immagini FE-SEM delle membrane fibrose PLA / chitosano preparate a diverse concentrazioni: (a, b) 4 wt% PLA, 1 wt% CS; (c, d) 5% in peso di PLA, 1,25% in peso di CS; (e, f) 6% in peso di PLA, 1,5% in peso di CS; (g, h) 7% in peso di PLA, 1,75% in peso di CS; e (i, j) 8% in peso di PLA, 2% in peso di CS.

PLA / chitosano sono state depositate sui tessuti non tessuti avvolti attorno a un rullo metallico collegato a terra rotante a 5,5 m / min, posizionato a 14 cm dalla punta dell'ago.

Il chitosano disciolto nella soluzione potrebbe aumentare la densità di carica del getto del polimero, risultando in un diametro minore delle fibre. Per identificare se le NP del chitosano hanno influenzato o meno la morfologia delle fibre, fibre PLA / chitosano con diversi contenuti di chitosano (CS) (i rapporti tra NP del chitosano e PLA erano 0: 8, 1: 8, 1.5: 8, 2 : 8 e 2.5: 8) sono stati preparati e analizzati. Come riportato nella tabella, il diametro delle fibre PLA / chitosano era maggiore di quello delle fibre PLA pure. Tuttavia, le morfologie delle fibre con diversi livelli di chitosano non hanno mostrato alcuna distinzione evidente, inclusa la larghezza e la copertura dei nanopori della superficie. Ciò dimostra che l'aumento del contenuto di chitosano ha avuto scarso effetto sulla viscosità delle soluzioni, come riflesso dal minor numero di cambiamenti nella

morfologia. Inoltre, la dispersione delle NP del chitosano nella soluzione per fabbricare le fibre elettrofilate ha reso il processo semplice e facile da controllare.

Samples	Diameter/ $\mu\text{m}$	Width of Pores/nm	Coverage of Pores/%	Mean Flow through-Pore Size/ $\mu\text{m}$
0 wt % CS + 8 wt % PLA	1.21 $\pm$ 0.21	58.52 $\pm$ 18.97	23.22	4.50
1 wt % CS + 8 wt % PLA	1.34 $\pm$ 0.34	63.72 $\pm$ 18.02	23.85	7.25
1.5 wt % CS + 8 wt % PLA	1.31 $\pm$ 0.26	64.97 $\pm$ 16.32	24.46	7.53
2 wt % CS + 8 wt % PLA	1.35 $\pm$ 0.28	59.52 $\pm$ 20.57	23.81	7.92
2.5 wt % CS + 8 wt % PLA	1.35 $\pm$ 0.26	53.19 $\pm$ 20.39	23.57	7.72

Tabella 9) indica diametri, larghezza dei pori, porosità e dimensioni dei pori passanti di campioni di nanofibra in PLA combinata con diverse concentrazioni di chitosano.

le NP di chitosano sono state aggiunte a soluzioni di PLA e sono state disperse in modo omogeneo senza influenzare la viscosità della soluzione. La capacità di filtrazione è valutata filtrando particelle di aerosol NaCl con un diametro medio di massa di 260 nm. Rispetto alla membrana PLA pura (99,90%), l'efficienza di filtrazione delle membrane fibrose PLA / chitosano era leggermente inferiore al 98,10-98,99%, mentre il contenuto di chitosano non aveva quasi alcun effetto sull'efficienza di filtrazione.

Nella pubblicazione **“Air filtration and antimicrobial capabilities of electro-spun PLA / PHB containing ionic liquid”**[9] (2015) membrane fibrose di PLA / PHB sono state preparate mediante elettrofilatura, mostrando una buona resistenza meccanica e un grande potenziale per applicazioni di filtrazione del particolato. Inoltre, piccole quantità di IL [DDA][NO<sub>3</sub>] sono state aggiunte alla soluzione PLA / PHB prima del processo di elettrofilatura per creare un mezzo filtrante non tossico con attività antimicrobica.

La soluzione di PLA alla concentrazione del 4,5% in peso è stata preparata sciogliendo il PLA in cloroformio agitando per 24 ore. Inoltre, una soluzione di PHB al 5% in peso è stata preparata in cloroformio riscaldando per 10 minuti. Le soluzioni sono state miscelate in un rapporto di 6: 1 (PLA / PHB), consentendo alle nanofibre di avere la struttura desiderata. La soluzione polimerica è stata caricata in una siringa di vetro ed espulsa a una velocità di alimentazione controllabile (0,3 ml / min) attraverso un ago metallico con un diametro interno di 0,8 mm e una lunghezza di 50 mm azionato da una pompa a siringa. Un'alta tensione (17 kV) è stata applicata alla punta dell'ago attraverso un'alimentazione ad alta tensione. Le membrane nanofibrose PLA / PHB sono state depositate su una piastra rotante metallica collegata a terra posizionata a 15 cm dalla punta dell'ago. Le condizioni di elettrofilatura per tutti gli esperimenti sono state mantenute a temperatura costante (23 ° C  $\pm$  2 ° C) e umidità relativa (35%  $\pm$  5%).

Per indagare ulteriormente l'effetto di proprietà come l'aggiunta di IL sull'efficienza di filtrazione, sono state preparate diverse composizioni di soluzioni di filatura ed elettrofilate nelle stesse condizioni.

Sample name	Spinning time (min)	[DDA][NO <sub>3</sub> ] content (%)	Basis weight (mg/cm <sup>2</sup> )	Thickness (μm)
F1	15	0	2.0 ± 0.1	66 ± 7
F2	15	0.5	2.3 ± 0.3	67 ± 8
F3	15	1	2.6 ± 0.3	66 ± 12
S1	7	0	0.72 ± 0.03	47 ± 8
S2	7	0.5	0.89 ± 0.19	52 ± 10
T2	5	0.5	0.61 ± 0.04	35 ± 7

Tabella 10) indica le densità e gli spessori ottenuti per campioni per diverse concentrazioni di [DDA][NO<sub>3</sub>] e diversi tempi di filatura

Il tempo di filatura è correlato positivamente sia allo spessore che al peso base. Il peso base aumenta gradualmente con il contenuto di [DDA] [NO<sub>3</sub>]. Inoltre, lo spessore è abbastanza simile per membrane di uguale tempo di filatura (circa 70 μm per F1, F2, F3 e circa 50 μm per S1 e S2).

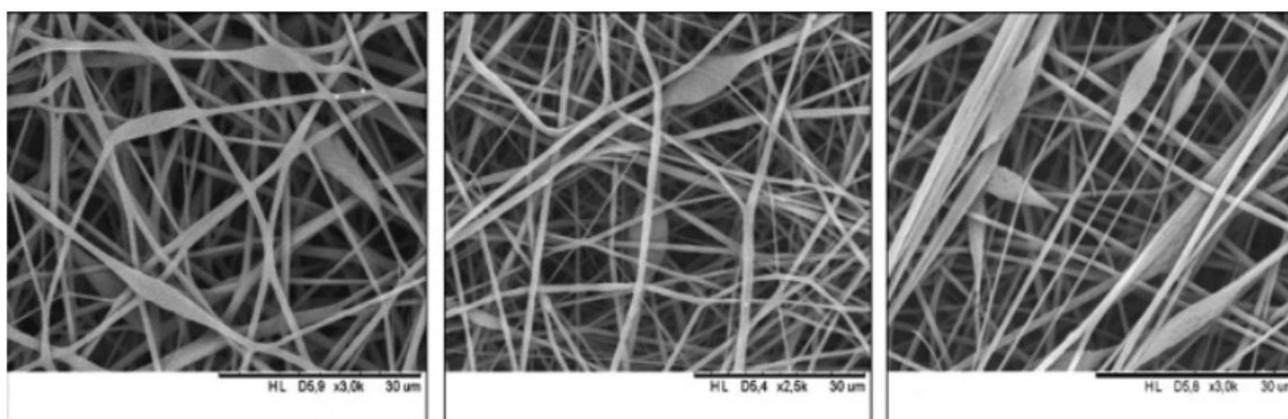


Figura 13) Immagine SEM del filtro F1 (sinistra), F2 (centro), F3 (destra).

Tutte le membrane sono state prodotte con diametro e morfologia delle fibre simili impostando il rapporto tra la massa del polimero e il volume della soluzione di filatura. Si è infatti osservato che la viscosità della soluzione di filatura determina le caratteristiche delle fibre elettrofilate. Per ottenere fibre più sottili, la concentrazione del polimero può essere ridotta. Tuttavia, dovrebbe essere evitato un valore critico di concentrazione. Come è noto, se la concentrazione del polimero è troppo bassa, si ottengono micro (nano) particelle polimeriche al posto delle fibre e l'elettrospray avviene invece dell'elettrofilatura. Inoltre, per soluzioni di bassa viscosità (o bassa concentrazione) possono ottenersi fibre in rilievo, invece di nanofibre continue e lisce.

Nella ricerca **“A new poly (lactic acid) / titanium hierarchical structured fibrous membrane with excellent antibacterial activity and air filtration performance”**[10] (2016) si riporta lo sviluppo di una membrana fibrosa ibrida PLA / TiO<sub>2</sub> con strutture gerarchiche, inclusi nanopori, sporgenze su

scala nanometrica e elevata rugosità superficiale, che possono rimuovere efficacemente particelle e batteri in un unico passaggio, la combinazione di nanoparticelle di TiO<sub>2</sub>, distribuite uniformemente sulla superficie della fibra, potrebbe aumentare notevolmente la rugosità superficiale senza sacrificare i nanopori sulla superficie della fibra, il che migliora significativamente l'efficienza di cattura delle particelle e facilita la penetrazione del flusso d'aria.

Le soluzioni di PLA a concentrazioni del 7% in peso sono state preparate sciogliendo il polimero PLA in una miscela di DCM / DMAC (10/1, p / p) con agitazione per 24 ore. Inoltre, le TiO<sub>2</sub> NP con un diametro medio di 21 nm sono state aggiunte alla miscela di DCM / DMAC (10/1, p / p) con trattamento ad ultrasuoni per 90 min e poi il polimero PLA disciolto nella miscela preparata (DCM / DMAC / TiO<sub>2</sub>) con agitazione per 24 h. È stato preparato il 7% in peso di soluzioni PLA contenenti 0,5, 1, 1,5, 1,75 e 2% in peso di TiO<sub>2</sub> NP. La soluzione PLA / TiO<sub>2</sub> preparata è stata caricata in una siringa di vetro ed espulsa a una velocità di alimentazione controllabile (1 mL / h) attraverso un ago metallico con un diametro interno di 850 μm azionato da una pompa a siringa. Un'alta tensione (23 kV) è stata applicata alla punta dell'ago attraverso un'alimentazione ad alta tensione. Le fibre ibride PLA / TiO<sub>2</sub> sono state depositate su un rullo rotante metallico collegato a terra a 5,5 m / min, posizionato a 12 cm dalla punta dell'ago.

Aumentando il contenuto di TiO<sub>2</sub> (con umidità e tensione costanti), la struttura superficiale delle fibre ibride PLA / TiO<sub>2</sub> è stata notevolmente modificata creando strutture ruvide su scala nanometrica con nanoparticelle di TiO<sub>2</sub> aggiuntive (TiO<sub>2</sub> NP) attaccate alla superficie delle fibre senza sacrificare i nanopori e i diametri delle fibre del PLA /TiO<sub>2</sub>-0.5, PLA / TiO<sub>2</sub>-1, PLA / TiO<sub>2</sub>-1.5, PLA / TiO<sub>2</sub>-1.75 e PLA / TiO<sub>2</sub>-2 sono leggermente aumentati da 1,29 μm a 1,40 μm con una deviazione del diametro gradualmente crescente, che potrebbe essere attribuita al conducibilità indebolita e viscosità aumentata delle soluzioni composite

Sample	Concentration of PLA (wt%)	Concentration of TiO <sub>2</sub> NPs (wt%)	Viscosity (mPa·s)	Conductivity (μs/cm)	Fiber diameter (μm)
PLA	7	0	135	2.65	1.29 ± 0.15
PLA/TiO <sub>2</sub> -0.5	7	0.5	144	1.21	1.31 ± 0.17
PLA/TiO <sub>2</sub> -1	7	1	158	0.86	1.33 ± 0.20
PLA/TiO <sub>2</sub> -1.5	7	1.5	178	0.71	1.34 ± 0.22
PLA/TiO <sub>2</sub> -1.75	7	1.75	202	0.62	1.36 ± 0.24
PLA/TiO <sub>2</sub> -2	7	2	236	0.54	1.40 ± 0.30

*Tabella 11) indica viscosità, conduttività e diametro di fibre elettrofilate di PLA alla soluzione del 7% wt al variare della concentrazione di TiO<sub>2</sub> in peso.*

il volume cumulativo dei nanopori ha registrato una crescita costante con l'aumento del contenuto di TiO<sub>2</sub> (la concentrazione di TiO<sub>2</sub> NP non era superiore all'1,75% in peso), il che indicava il ruolo chiave dei TiO<sub>2</sub> NP nel miglioramento della superficie specifica; il volume

cumulativo dei nanopori della membrana fibrosa PLA / TiO<sub>2</sub>-2 era leggermente inferiore a quello della membrana fibrosa PLA / TiO<sub>2</sub>-1.75. Questo fenomeno potrebbe essere attribuito alla formazione di grandi agglomerati sulla superficie delle fibre PLA / TiO<sub>2</sub>-2. Si è visto chiaramente che i pori erano distribuiti principalmente nell'intervallo da 10 a 120 nm.

Inoltre, i volumi dei pori nell'intervallo dei macropori aumentavano con l'aumento del contenuto di TiO<sub>2</sub> attaccato alle fibre di PLA quando la concentrazione di TiO<sub>2</sub> NP era inferiore al 2% in peso, il che può essere attribuito alla maggiore rugosità, alle protuberanze gradualmente aumentate e ai nanopori più grandi sulla superficie delle fibre indotti dall'incorporazione di TiO<sub>2</sub> NP. Gli agglomerati di dimensioni micron formate sulla superficie delle fibre PLA / TiO<sub>2</sub>-2 possono portare al fatto che i volumi dei pori della relativa membrana fibrosa nell'intervallo mesoporo e macroporo erano inferiori a quelli della membrana fibrosa PLA / TiO<sub>2</sub>-1,75.

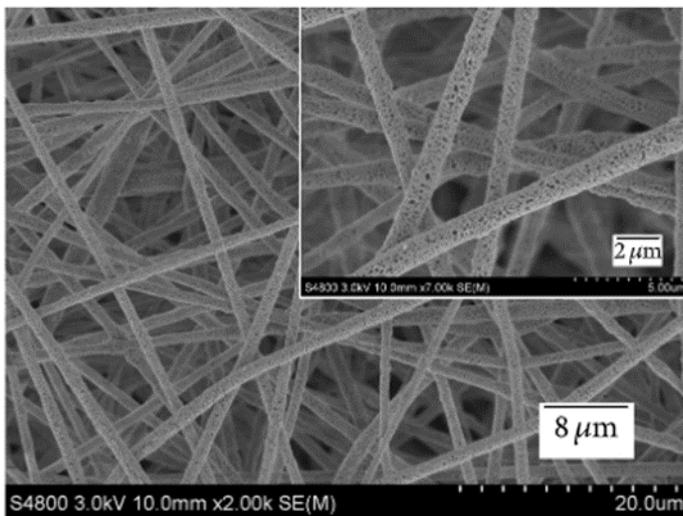


Figura 14) Immagini SEM di PLA / TiO<sub>2</sub>-0.5

Prepariamo membrane fibrose ibride PLA / TiO<sub>2</sub>, FM1 (contenente 0% in peso di TiO<sub>2</sub> preparato all'umidità relativa del 45%), FM2 (contenente 1% in peso di TiO<sub>2</sub> preparato all'umidità relativa del 45%), FM3 (contenente 1,75% in peso di TiO<sub>2</sub> preparato all'umidità relativa del 45%), FM4 (contenente 1,75% in peso di TiO<sub>2</sub> preparato all'umidità relativa del 15%) e FM5 (contenente 1,75% in peso di TiO<sub>2</sub> preparato all'umidità relativa del 60%). La peggiore efficienza alla filtrazione si riscontra per l' FM4 (99,965% alla velocità di 14,1 m/s), questo risultato potrebbe essere dovuto al fatto che la superficie specifica relativamente bassa e i pochi nanopori sulla superficie della fibra indotti da una bassa umidità relativa hanno indebolito l'efficienza di cattura delle particelle fini della fibra, e la dimensione dei pori passanti piccola e strettamente distribuita a causa del piccolo diametro della fibra può andare contro la penetrazione dell'aria. Vale la pena notare che l'efficienza di filtrazione di FM5 era del 99,972% a una velocità frontale di 14,1 cm / s

leggermente inferiori a quelli di FM3 (99,990%) alla velocità frontale corrispondente a causa di una superficie specifica relativamente piccola, poche sporgenze e un grande diametro delle fibre.

#### 4.3 TABELLA DI RIEPILOGO

Si fornisce di seguito una tabella riassuntiva dei dati relativi ai filtri in nanofibre di PLA presentati, riportando le condizioni in cui si effettua l' elettrospinning (solventi utilizzati (ed in che rapporto), velocità, distanza dal collettore, voltaggio); eventuali componenti aggiuntivi (e il rapporto di massa con cui sono aggiunti) il diametro dei filamenti; il diametro dei nanopori; ed efficienza di filtrazione.

ref	polimer	solvent	ratio v/v	ratio (%)	polimer addizione	ratio	v (ml/h)	ddp (kV)	d (cm)	diam (nm)	diam nanopores (nm)	filtration efficiency (%)
1	pla	DCM/TFE	3/7	6/1	joncryn (chain extender)	1/2				450		99.37
				8/1		1/1				1900		99.67
				15/1						970		99,38
				17/1						1360		99,94
				22/1						3090		99,02
2	pla	dmf/dmc	8/2	9/1			0,5	15	20	282		
				10/1						486		
				12/1						813		
3	pla	dcm/dmf	19/1	1/1			5	30	23	1325	2	99,9
				2/1						247	18	99,9

										5		
4	pla-p	dcm/dm ac	10/ 1	7/1	pla-n	1/5	1		16	100 0	30	99,869
						1/4						99,969
						2/4						99,989
						3/3						99,995
5	pla	dcm/dm ac	10/ 1	4/1			1	12	16	143, 8		99,997
				5/1						173, 6		99,997
				5/1						721, 5		99,94
				6/1						939, 5		
			6/1	5/1						322, 5		99,993
			8/1							233, 4		
			12/ 1							178, 6		99,995
6	pla	dcm/dm f	7/3	6/1	psq	0,8/ 4		12	16	600		99,98
7	pla-sc			5/1	pmma		10	40	20	250 - 550		99,52
8	pla	dcm/dm ac	10/ 1	8/1	chitosa no	0/8	1	14	18	121 0	58,52	99,9
						1/8				134 0	63,62	98,1
						1,5/ 8				131 0	62,94	98,78
						2/8				135 0	59,52	98,26
						2,5/				135	53,19	98,89

						8				0		
9	pla	chloroform		4/1	phb	3/8	0,3	15	17	500		
10	pla	dcm/dmac	00:00	7	TiO2	0,50%	1	12	23	1310		
						1%				1330		99,993
						1,50%				1340		
						1,75%				1360		99,956
						2%				1400		

*Tabella 12) riassunto delle efficienze e dei diametri delle fibre al variare di altre caratteristiche come parametri di filatura, aggiunta di un componente, e soluzione iniziale del PLA.*

## 5. CARATTERIZZAZIONE DEI FILTRI

In questa ricerca sono state svolte delle attività di laboratorio al fine di caratterizzare una membrana in PLA (acido polilattico) da utilizzare come filtro, ottenuta tramite elettrofilatura e confrontarne la morfologia, le caratteristiche fisiche e la capacità di filtrazione del particolato sottile di diverse dimensioni con quelle di una membrana usata per produrre una mascherina commerciale filtrante per uso personale. I materiali caratterizzati sono:

- il primo il PLA
- il secondo la membrana filtrante di una mascherina.

### 5.1 CARATTERIZZAZIONE DELLA MORFOLOGIA

Tali tipologie di materiali sono state sottoposte a: caratterizzazione della morfologia tramite l'osservazione al microscopio (sia quello ottico sia elettronico a scansione (Scanning electron Microscope - SEM), la valutazione della superficie specifica tramite delle isoterme di adsorbimento e una prova di efficienza per valutare le capacità di filtrazione del particolato.

#### 5.1.1 ANALISI MICROSCOPIO OTTICO

##### 5.1.1.1 METODI

Per prima cosa si è ritenuto utile studiare la morfologia della membrana, osservando dei campioni al microscopio ottico (*figura 15*).

Il microscopio ottico è costituito da 2 sistemi di lenti inserite in un tubo ottico: l'oculare, in cui si guarda, e l'obiettivo, situato in prossimità dell'oggetto da osservare. Nel microscopio ottico gli oggetti da osservare devono essere attraversati dalla luce. La distanza minima al di sotto della quale non è possibile percepire due punti tra loro distanti è detto potere di risoluzione, che nel microscopio ottico è di 400 volte superiore a quello dell'occhio umano.

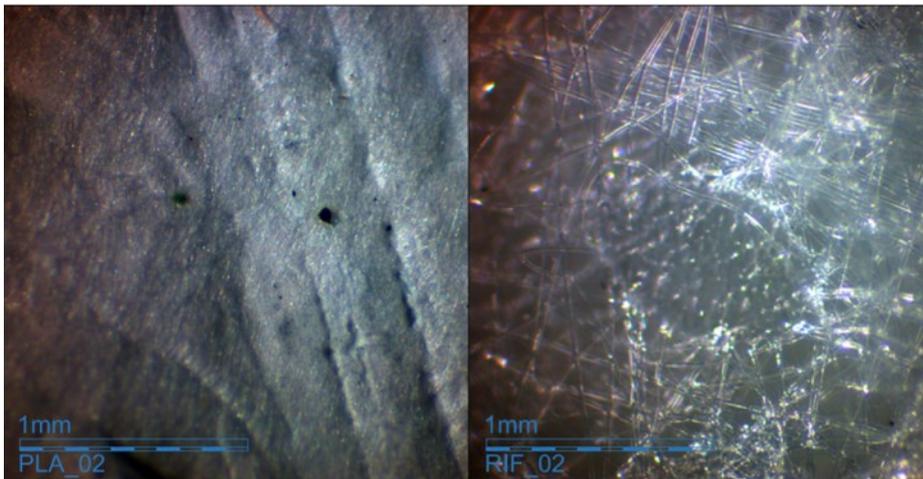
I campioni vengono predisposti sul tavolino del microscopio e si procede all'osservazione, iniziando da un basso ingrandimento. Per la messa a fuoco si abbassa il tubo ottico azionando la vite macrometrica fino a che il vetrino sia vicino all'obiettivo, facendo attenzione a non danneggiare il preparato. Per mettere a fuoco si sposta l'obiettivo dal basso verso l'alto, azionando successivamente con la vite micrometrica.

##### 5.1.1.2 RISULTATI

Sono stati osservati un campione di filtro ed uno di mascherina e per ciascuno sono state ricavate delle immagini a due ingrandimenti diversi. (*Figure 16a,16b,16c,16d*)).

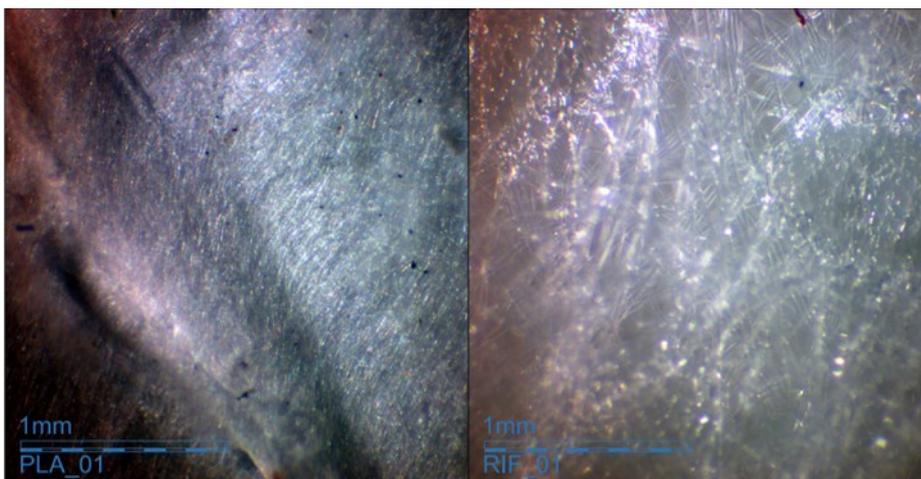


*Figura 15) microscopio ottico*



*Figura 16a) filtro al primo ingrandimento*

*Figura 16b) Mascherina al primo ingrandimento*



*Figura 16c) filtro al secondo ingrandimento*

*Figura 16d) mascherina al secondo ingrandimento*

E' possibile dall' immagine riconoscere i filamenti di tessuto della mascherina che possono essere misurati attraverso delle elaborazioni in Auto Cad. In tabella 13) i diametri misurati grazie all'elaborazione dell'immagine.

diametri mascherine ( $\mu\text{m}$ )																		
	1,16	1,28	1,6	1,59	2,24	1,8	2	1,39	1,75	2,07	2,07	2,04	1,91	1,57	1,67	2	2,02	

Tabella 13) diametri della mascherina fotografati al microscopio ottico e quotati su Autocad.

Le dimensioni dei diametri delle fibre vanno da un massimo di 2,24  $\mu\text{m}$  ad un minimo di 1,16  $\mu\text{m}$  con un valore medio pari a 1,77  $\mu\text{m}$ .

Al contrario della mascherina, nel filtro non è possibile distinguere chiaramente la tessitura delle fibre al microscopio ottico. Questo significa che il filtro in PLA è costituito da dei filamenti più sottili che portano ad una superficie specifica maggiore.

## 5.1.2 ANALISI AL SEM

### 5.1.2.1 METODI

Per avere una visione migliore delle fibre si analizza un campione di nanofibra in PLA al microscopio elettronico a scansione (SEM) *Figura (17)*. La microscopia elettronica è una tecnica che sfrutta l'interazione tra un fascio di elettroni e gli atomi che compongono il campione in esame, e permette di generare immagini con ingrandimenti molto elevati superando il limite risolutivo della microscopia ottica potendo in alcuni casi raggiungere risoluzioni a livello atomico.

In generale quando si osserva un oggetto non è possibile risolvere due punti la cui distanza sia inferiore alla lunghezza d'onda ( $\lambda$ ) della sonda utilizzata e la microscopia ottica ha come limite fisico la  $\lambda$  della luce (nell'ordine delle centinaia di nm nel range del visibile). Dato che nel microscopio elettronico vengono utilizzati gli elettroni (che rispetto ai fotoni hanno una  $\lambda$  di circa tre ordini di grandezza inferiore) il limite risolutivo del microscopio a scansione è di gran lunga superiore, nell'ordine dei nanometri.

Il microscopio non sfrutta la luce come sorgente di radiazioni. Il fascio viene generato da una sorgente elettronica che emette un flusso di elettroni primari concentrato da una serie di lenti elettromagnetiche e deflesso da una lente obiettivo.

A contatto con il campione si generano due fasci di elettroni: Elettroni retrodiffusi generati dallo scattering elastico degli elettroni che rimbalzano indietro dal campione senza attraversarlo; e Elettroni secondari che vengono generati quando un elettrone del fascio primario scalza un elettrone da un atomo sulla superficie del campione.

Questi elettroni sono catturati da uno speciale rilevatore e convertiti in impulsi elettrici che vengono inviati in tempo reale, ad uno schermo (un monitor) dove viene eseguita simultaneamente una scansione analogica. Il risultato è un'immagine in bianco e nero ad elevata risoluzione e grande profondità di campo, che ha caratteristiche simili a quelle di una normale immagine fotografica.





0,49	0,67	0,55
0,58	0,56	0,49
0,48	0,49	0,54
0,39	0,67	0,52
	0,34	0,68
	0,47	0,45
	0,5	0,38
	0,45	0,39
	0,9	0,45
		0,57
		0,38
		0,39
		0,45
		0,57
		0,38
		0,33
		0,67
		0,41
		0,45
		0,47
		0,51
		0,57
		1,02
		0,75
		0,55
		0,42
		0,49
		0,48

*Tabella 14) dimensioni delle fibre rilevate dalle fotografie al SEM e quotate tramite Autocad.*

## 5.2 ISOTERMA DI ADSORBIMENTO

### 5.2.1 METODI

Per valutare la superficie specifica del filtro si procede alla valutazione dell'Isoterma di adsorbimento.

Si prendono 4 campioni di filtro in PLA (A,B,C,D) quadrati di lato circa 0,5 cm contenuti in 4 contenitori di vetro di massa diversa. I contenitori vengono pesati con una bilancia di precisione al centomillesimo di grammo prima vuoti poi con il filtro all'interno.

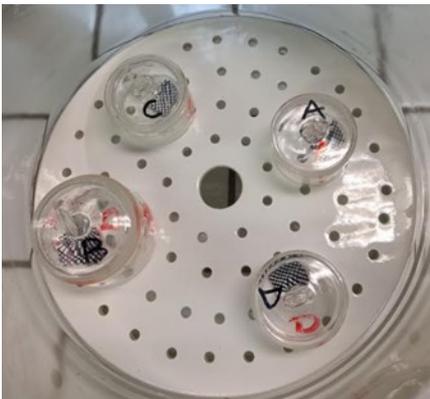


Figura 19) contenitori con all' interno i filtri

Successivamente si lasciano i contenitori aperti in un essiccatore (figura 10) con delle soluzioni di acido solforico a concentrazioni variabili e dopo 24 ore si valuta l'incremento di peso dovuto all'adsorbimento di vapor d'acqua.

La soluzione di acido solforico, con l'aumentare della sua concentrazione, abbassa l'umidità relativa dell'ambiente circostante; quindi possiamo pensare alla situazione dei campioni nello stesso ambiente della soluzione al 96% come immersi in aria secca.

Viceversa, al diminuire della concentrazione di acido l'umidità relativa sale e di conseguenza aumenta anche il peso del campione per via delle molecole d'acqua che si adsorbono su tutta la superficie del campione. La grandezza dell'incremento della massa del campione ci dà informazioni sulla grandezza della superficie specifica.

Le concentrazioni, con le umidità relative ad esse associate, con cui vengono posti a contatto i campioni sono riportati nella seguente tabella (tabella 15):

conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	umidità relativa (%)
96	0
80	1
60	20

50	36,9
40	57
30	75,9
20	88,5
10	96,2
0	100

Tabella 15) Umidità relativa corrispondente alla concentrazione di soluzione di acido solforico immessa nell' ambiente

### 5.2.2 RISULTATI

Viene poi elaborato con Excel un grafico ( grafico 2)) che riporta gli andamenti degli incrementi di peso di ciascun campione (A,B,C,D), e della media di tutti e quattro, sottoposto al variare dell' umidità relativa dell' ambiente (anche detta Isoterma di adsorbimento).

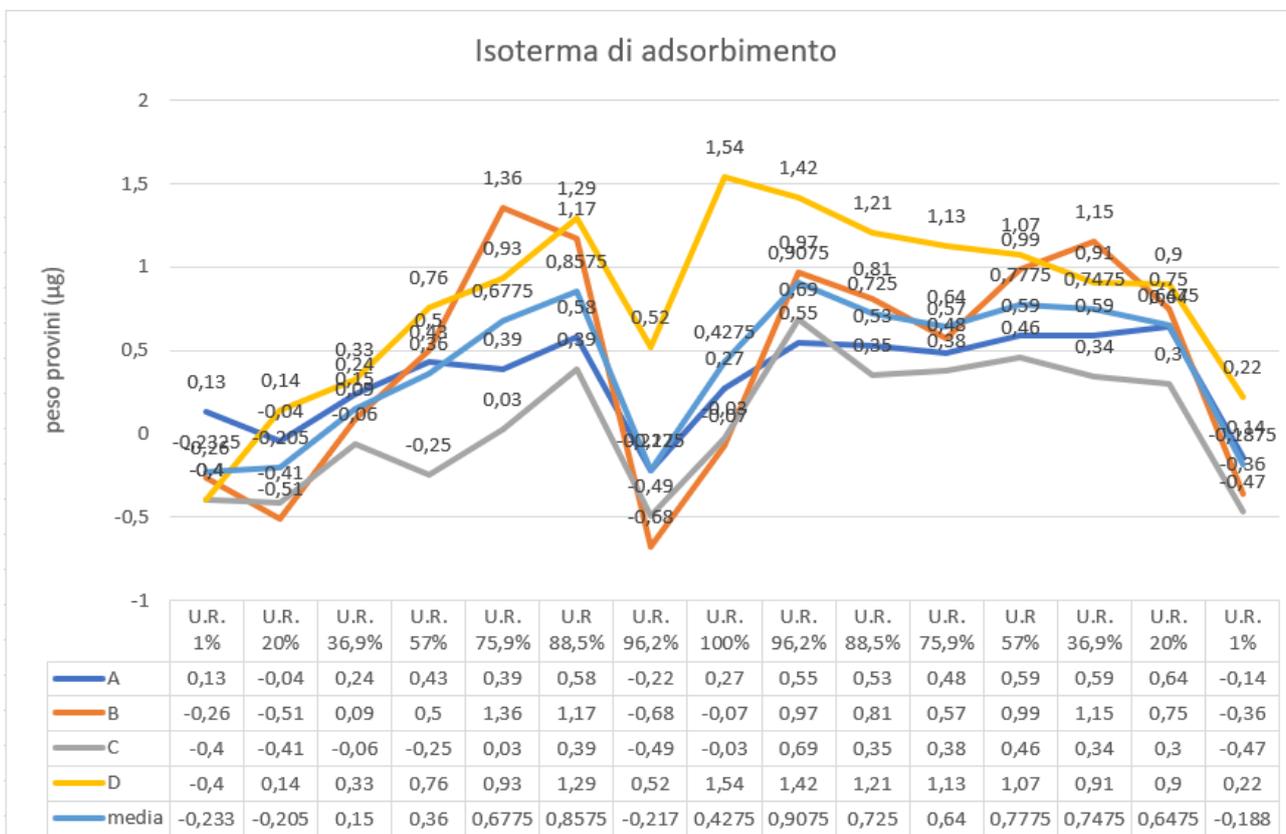


Grafico 2) incrementi di peso al variare dell' Umidità relativa

Si nota che le variazioni sono molte piccole e l'andamento del grafico è molto influenzato dalla sensibilità dello strumento. Per questo motivo non otteniamo indicazioni utili per ottenere la superficie specifica.

## 5.3 PROVA DI EFFICIENZA

### 5.3.1 METODI

Per la prova di efficienza si è preparato un ambiente confinato di pianta 2x3 metri e altezza di 2,5 metri in cui vengono inseriti un umidificatore a ultrasuoni caricato con una soluzione di NaCl al 2% in peso, allo scopo di generare un aerosol di particelle, con dei ventilatori che hanno il compito di tenere miscelata l'aria.



Figura 20) Interno della camera

All'altezza di 1,05 metri dal suolo viene fatto un foro circolare con diametro di 5 centimetri nel quale viene inserito un tubo cilindrico dello stesso diametro. Il tubo è stato diviso in tre parti che vengono poi assemblate: nella prima parte (4,5 cm) è presente del silica gel allo scopo di abbassare l'umidità relativa dell'aria da analizzare, nella sezione di estremità della seconda parte è montata l'eventuale membrana filtrante mentre nella sezione di estremità della terza parte viene installata una ventola da 12 volt con la funzione di rendere uniforme il flusso in uscita alla velocità di 0,8 m/s.



Figura 21) Ventola



Figura 22) Silica gel

Alla fine di tale strumento troviamo un rilevatore Grimm che monitora la concentrazione di particelle in diverse classi dimensionali.



Figura 23) rilevatore Grimm

Sono state fatte tre prove con tre ripetizioni ciascuna, in una prova non venivano inseriti filtri (blank test), nella seconda veniva inserito come filtro una mascherina chirurgica nella terza la membrana filtrante in PLA.

In tutte e tre le prove si parte senza filtro e con generatore di aerosol acceso. Dopo che si rileva una concentrazione di 2000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (di solito dopo circa 5 minuti) si spegne il generatore di aerosol e si aspetta che la concentrazione si stabilizzi intorno ai 1600  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  di particelle di diametro superiore a 0,23  $\mu\text{m}$  in uscita a questo punto nella seconda e terza prova si procede a montare le membrane filtranti. Dopo 20 minuti si procede a smontare il filtro e si lascia decrescere la concentrazione per una durata complessiva della prova di circa 50 minuti.

### 5.3.2 RISULTATI

I dati rilevati dal Grimm possono essere plottati su dei grafici mostrando l'andamento delle concentrazioni di particelle di varie dimensioni nel tempo:

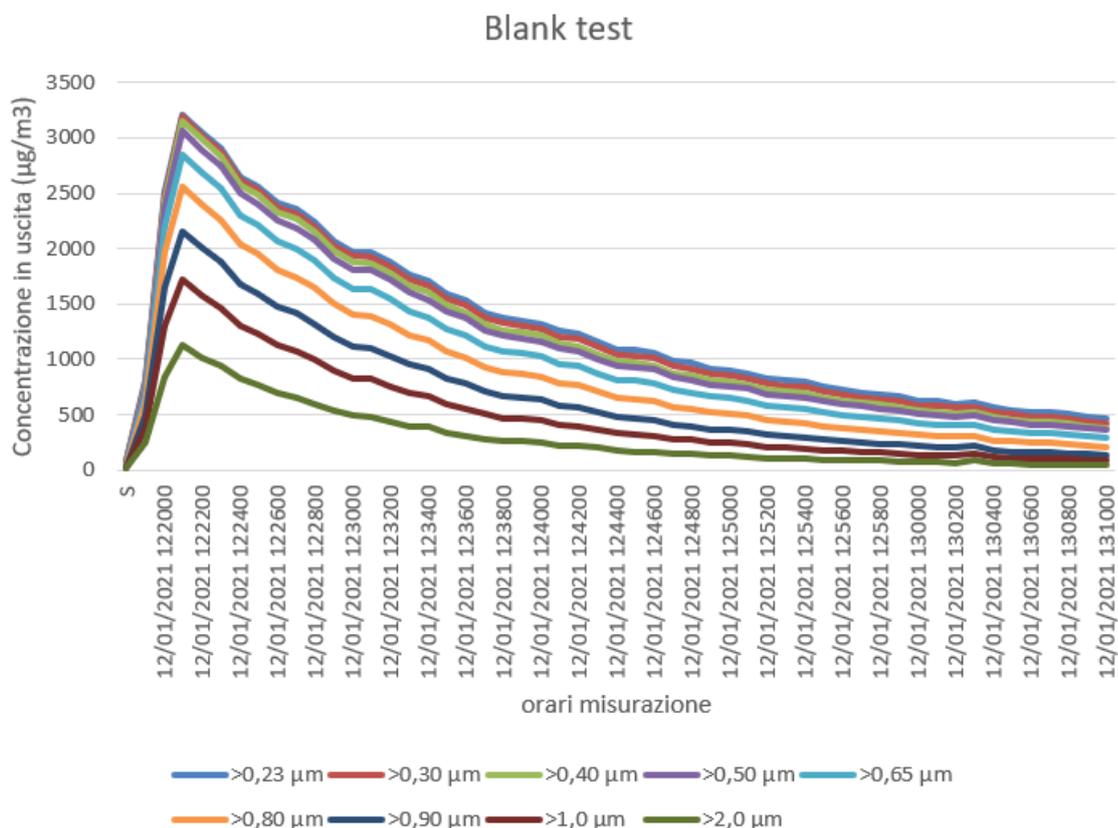


Grafico 3) Risultati Blank Test

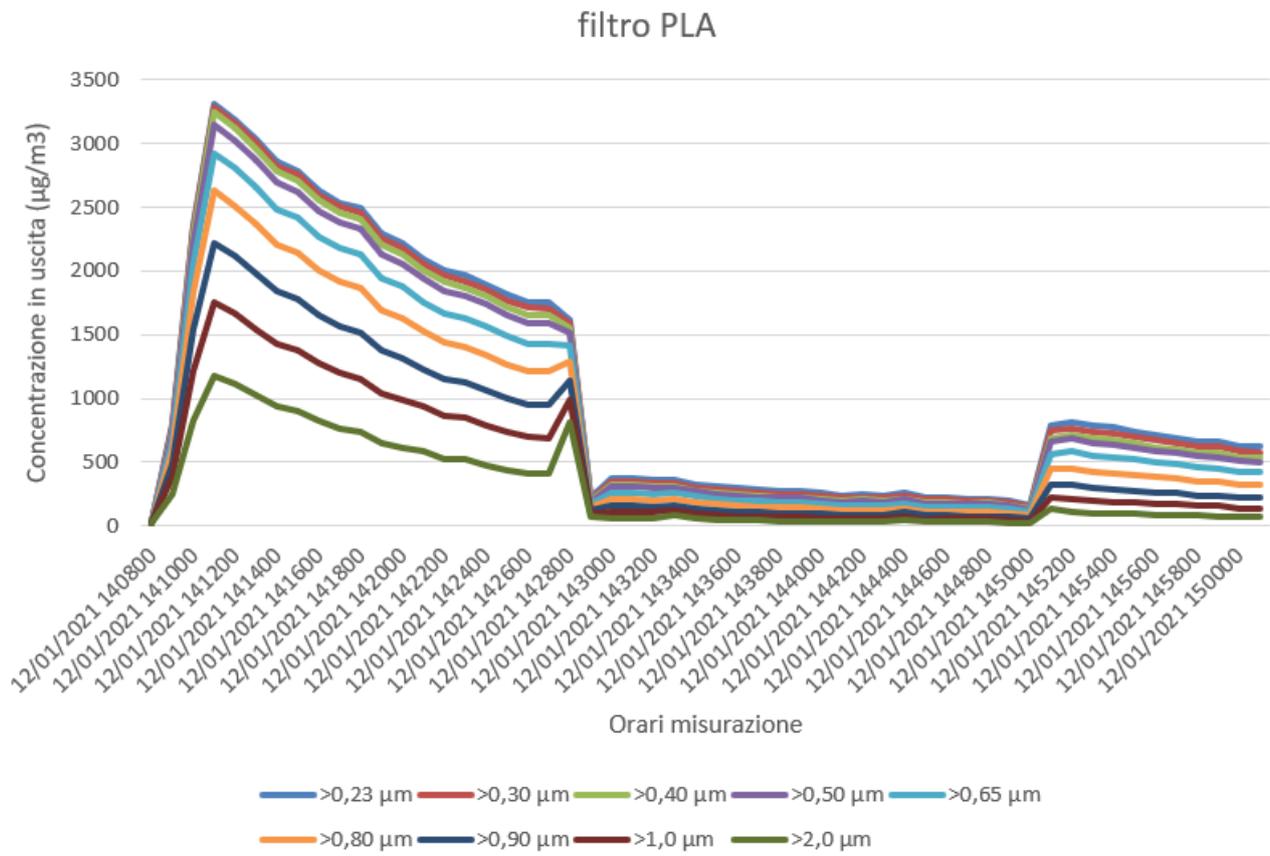
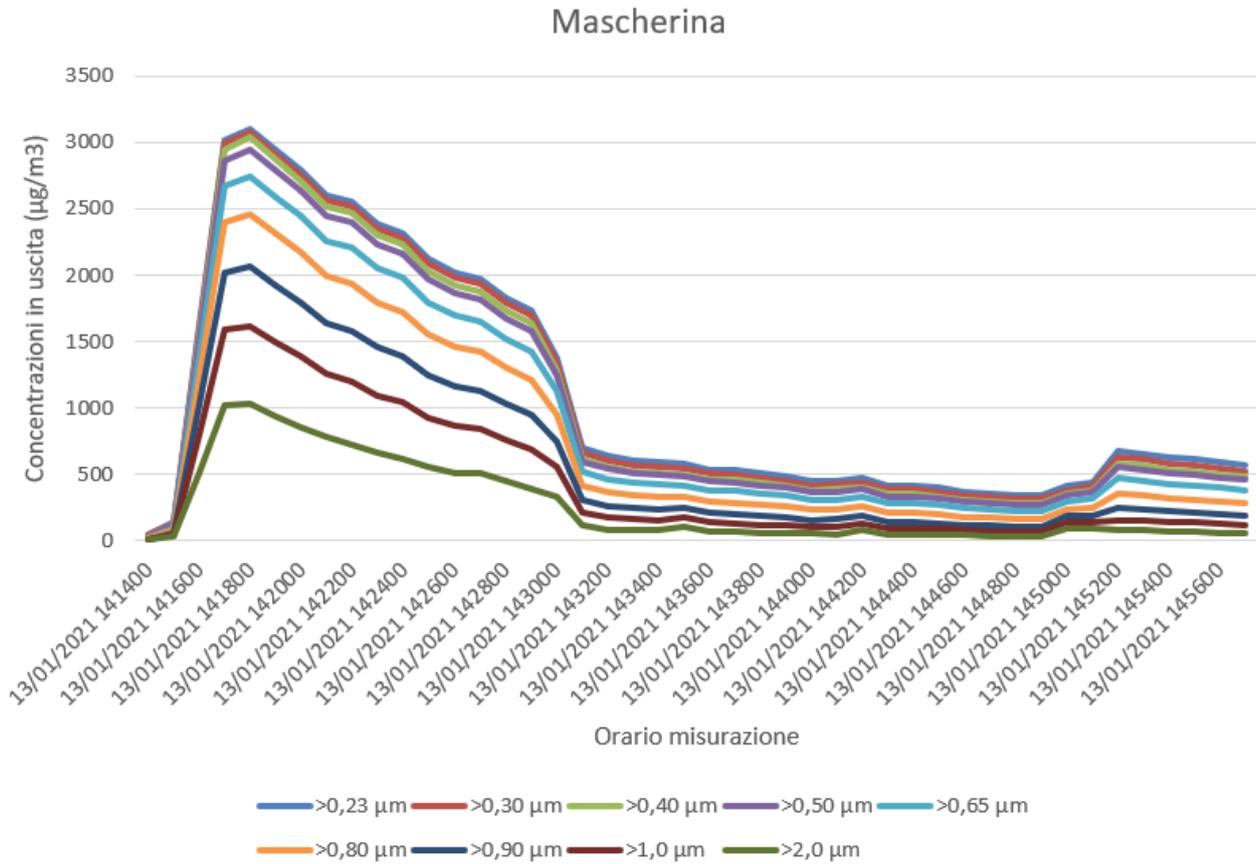


Grafico 4) Risultati test con Filtro in PLA



**Grafico 5) Risultati test con Mascherina**

E' stato possibile, limitandosi per semplificare il grafico alla sola concentrazione di particelle >0,23 µm, provare a sovrapporre i grafici delle prove con filtro, con mascherina e blank, notando come i tre grafici abbiano un andamento simile fino al punto in cui si monta la membrana filtrante. Dopo di che si nota una brusca riduzione della concentrazione sia nella prova con la mascherina, che, ancora più marcatamente, nella prova con il filtro in PLA. Passati circa 20 minuti si estraggono le membrane ed i grafici tornano ad essere comparabili.

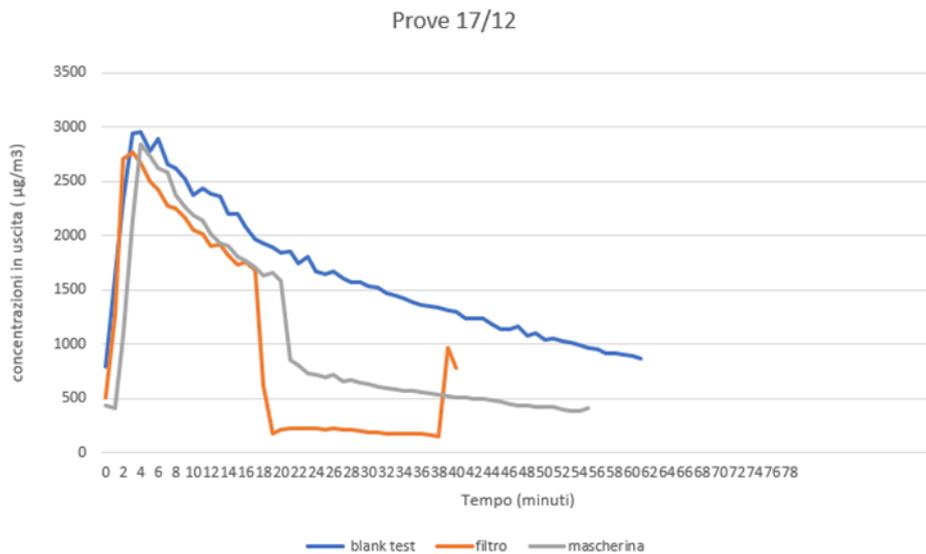


Grafico 6) Comparazioni dei valori delle prove “a vuoto”, con il filtro e con la mascherina ottenute il 17/12/2020

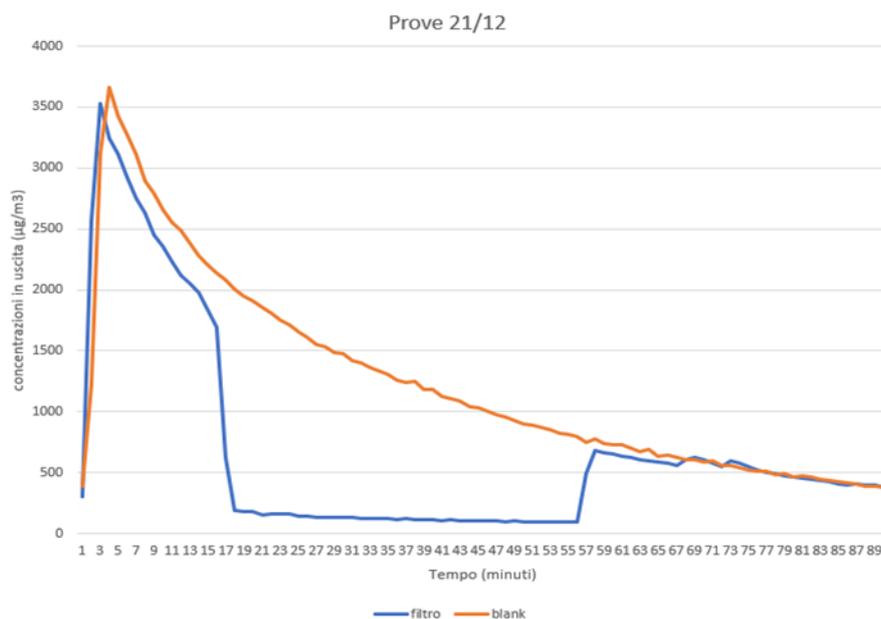


Grafico 7) Comparazione dei valori delle prove “a vuoto” e con filtro ottenute il 21/12

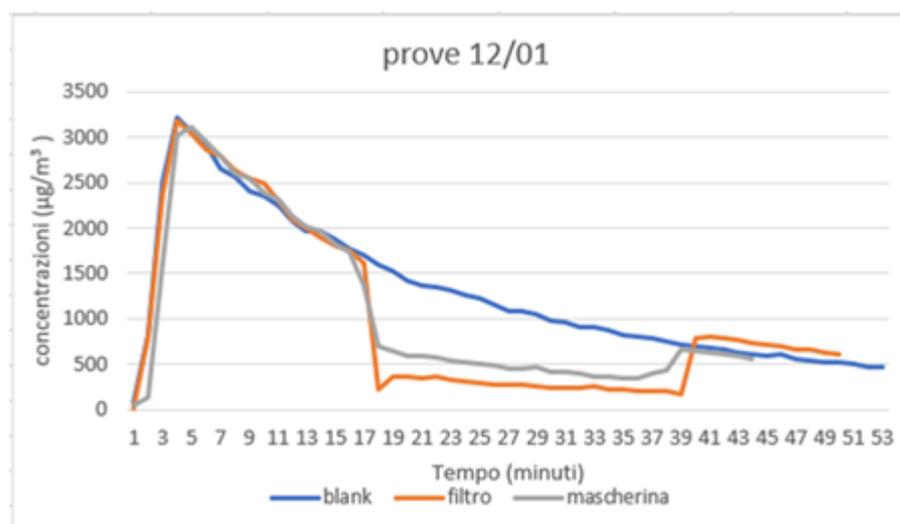


Grafico 8) Comparazioni dei valori delle prove “a vuoto”, con il filtro e con la mascherina ottenute il 21/01/2021

E' interessante anche mettere a confronto le efficienze del filtro e della mascherina per le particelle di tutti i diametri misurati dal rilevatore Grimm. In particolare valutare le efficienze al “minuto 0”, cioè quando vengono inserite le membrane filtranti, ottenute dividendo la differenza tra le concentrazioni precedenti l' inserimento e di quella successiva per la concentrazione precedente con la formula:

$$E(0) = (C1 - C2)/C1$$

Dove:

C1 = concentrazione precedente inserimento filtro

C 2 = concentrazione successiva all' inserimento del filtro

Viene valutata anche l' efficienza al "minuto 20" (quando, cioè, viene rimossa la membrana) ottenuta dividendo la differenza tra le concentrazioni successive alla rimozione della membrana filtrante e quella antecedente per quella successiva con la formula:

$$E(20) = (C4 - C3)/C4$$

Dove:

C3 = concentrazione prima della rimozione del filtro

C4 = concentrazione dopo il rinsertimento del filtro

I risultati sono raccolti nei seguenti diagrammi a barre.

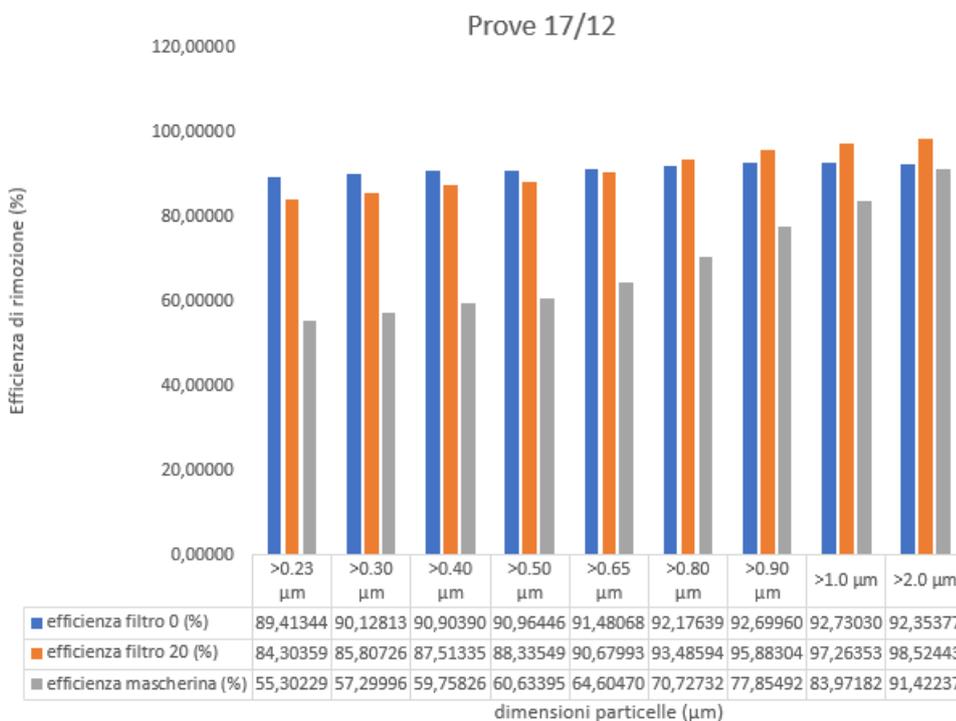
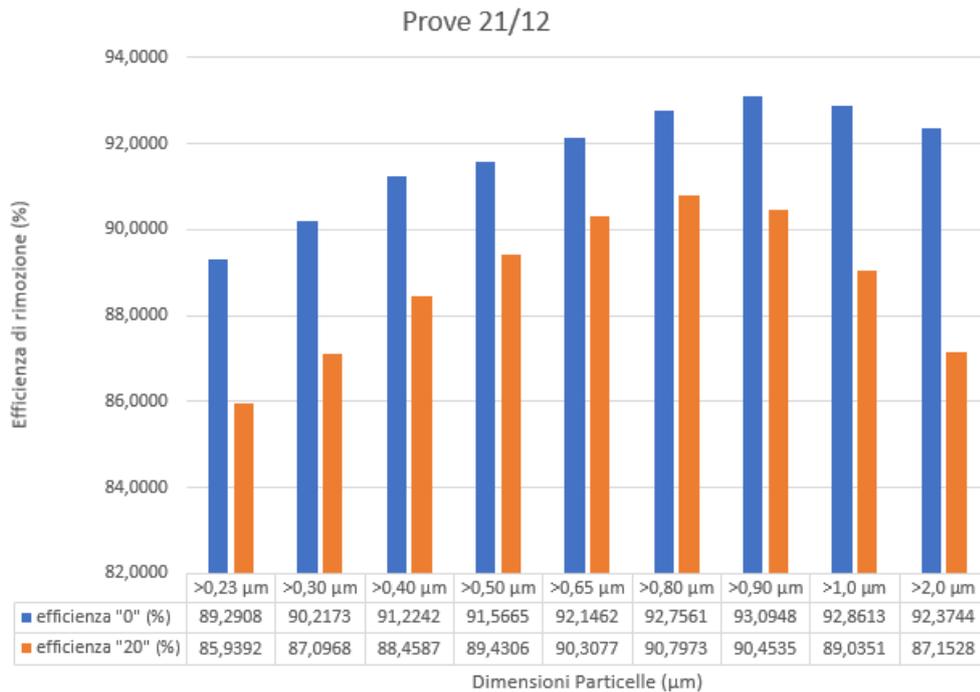
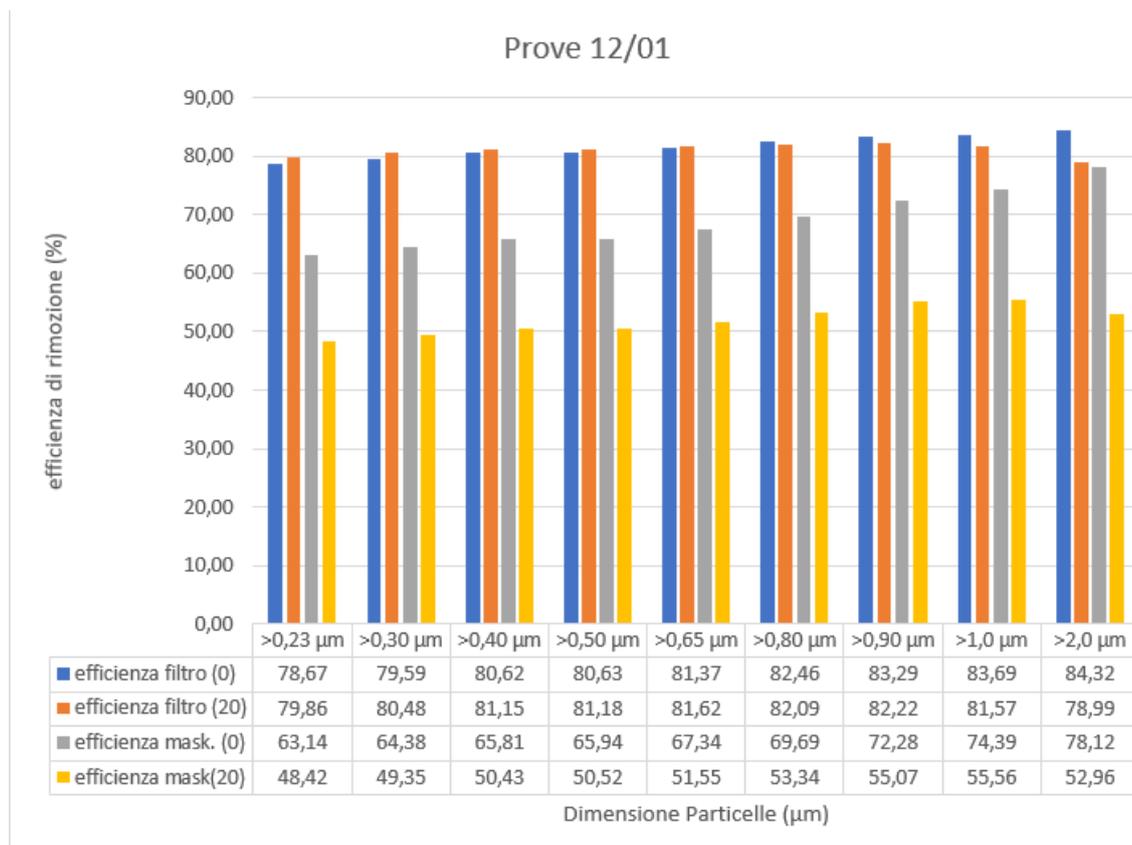


Grafico 9) efficienze del filtro e della mascherina nella prova del 17/12



*Grafico 10) efficienze del filtro nella prova del 21/12*



*Grafico 11) efficienze della mascherina e del filtro nella prova del12/01*

Facendo le medie per tutte le efficienze per ogni categoria di grandezza della particella si vanno a comparare le efficienze di mascherina e filtro:

	>0,23 μm	>0,30 μm	>0,40 μm	>0,50 μm	>0,65 μm	>0,80 μm	>0,90 μm	>1,0 μm	>2,0 μm
efficienz a media filtro (%)	84,58	85,55	86,64	87,02	87,93	88,96	89,61	89,53	88,95
efficienz a media mask(%)	55,62	57,01	58,67	59,03	61,17	64,59	68,40	71,31	74,17

*Tabella 16) efficienze del filtro e della mascherina ottenute facendo la media delle efficienza ottenuta per ogni classe dimensionale delle particelle in tutte e tre le prove.*

Si nota che le percentuali di rimozione medie del filtro sono abbastanza omogenee e variano tra l'84% e il 90%. Quelle della mascherina, invece, sono molto inferiori soprattutto per le particella con un diametro basso ( per le particelle di diametro >0,23 μm le efficienze sono 55,62%) ma le percentuali di rimozioni crescono molto con il crescere del diametro delle particelle ( ad esempio per diametri >2,0 μm l' efficienza di rimozione è pari a 74,17%).

## 6. CONCLUSIONI

Al termine di questo studio, è possibile affermare che le membrane filtranti elettrofilate in PLA testate producono buoni risultati in termini di efficienza filtrante soprattutto se comparate ai risultati ottenuti nella stessa prova dal tessuto filtrante del dispositivo commerciale per la protezione personale.

I migliori risultati sono dovuti in larga parte alla struttura delle fibre ottenute con la tecnica dell'elettrofilatura. In fatti, come si è visto nelle analisi morfologiche sui due tessuti, esiste una sostanziale differenza tra i due per quanto riguarda la dimensione dei filamenti che dipende essenzialmente dalla diversa modalità di produzione di mascherina e filtro.

Nella mascherina commerciale i filamenti sono nell'ordine dei micrometri mentre nella membrana filtrante l'ordine di grandezza è pari alle centinaia di nanometri, ciò comporta un probabile aumento della superficie specifica della membrana, un fattore molto influente per ottenere buoni risultati nell'efficacia di filtrazione.

Purtroppo non si è riuscito ad avere una stima precisa della superficie specifica, tramite la prova delle isoterme di adsorbimento, poiché il campione era troppo piccolo e l'umidità assorbita dal filtro produceva una variazione di peso troppo bassa per la precisione della bilancia utilizzata rendendosi così impossibile da rilevare.

Tuttavia si può affermare con certezza che i tessuti in nanofibra elettrofilata di PLA continuano ad dimostrare un grosso potenziale come materiale filtrante soprattutto per il contrasto alle polveri sottili PM 2,5 e PM 10 per l'aria degli ambienti interni.

## 7. SITOGRAFIA E BIBLIOGRAFIA

<https://www.chimica-online.it/materiali/fibre-tessili/electrospinning.htm>

<http://www.spinbow.it/tecnologia-electrospinning/>

[http://tesi.cab.unipd.it/28962/1/Tesi\\_Zanderigo\\_Silvia.pdf](http://tesi.cab.unipd.it/28962/1/Tesi_Zanderigo_Silvia.pdf)

<https://www.ilnuovosaggiatore.sif.it/article/49>

<https://www.tuttogreen.it/acido-polilattico-pla/>

<https://www.heltyair.com/emergenza-smog-come-difendersi-dalle-polveri-sottili/>

[https://www.salute.gov.it/portale/temi/p2\\_6.jsp?lingua=italiano&id=4389&area=indor&menu=vuoto#:~:text=ossidi%20di%20zolfo%20\(SOx\),\(PM10%2C%20PM2.5\)](https://www.salute.gov.it/portale/temi/p2_6.jsp?lingua=italiano&id=4389&area=indor&menu=vuoto#:~:text=ossidi%20di%20zolfo%20(SOx),(PM10%2C%20PM2.5))

<https://www.thedifferentgroup.com/2020/12/16/acido-polilattico/>

<https://core.ac.uk/download/pdf/79617252.pdf>

<https://www.plasticsoupfoundation.org/en/>

[1] "Depth filtration of airborne agglomerates using electrospun bio-based polylactide membranes "(2018)

Autori: M.K. Selatile, S.S. Ray, V. Ojjo, R. Sadiku

[2] "Filtration of fine particles in atmospheric aerosol with electrospinning nanofibers and its size distribution" (2014)

Autori: LI J., SHI X.F., GAO F. , LIU L. , CHEN R. , CHEN C. , ZHANG Z.

[3] "Poly (l-lactic acid) hierarchical porous nanofibrose membrane for ultrafine particulate aerosol filtration" (2019)

Autori: J. Song, B. Zhang, Z. Lu, Z. Xin, T. Liu, W. Wei, Q. Zia, K. Pan, R. Hugh Gong, L. Bian, Y. Li and J. Li

[4] "Preparation of Hierarchically Structured Nano / Porous PLA Composite Fibrous Membranes for Air Filtration" (2015)

Autori: Z. Wang, Z. Pan

[5] "Bead-on-string poly (lactic acid) porous fibrous membranes for air filtration"(2015)

Autori: Z. Whang, Z. Pan, C. Zhao

[6] "Electrospun bead-in-string fibrous membrane prepared from polysilsesquioxane-immobilising poly(lactic acid) with low filtration resistance for air filtration" (2019)

Autori: Q. Cao, X. Meng, S. Tan, Z. Xin, L.S. Turng, J. Li, Z. Yao, Z. Zahi, R. Duan

[7] "Preparation and Properties of sc-PLA/PMMA Transparent Nanofiber Air Filter" (2018)

Autori: S. Lv, X. Zhao, L. Shi, G. Zhang, S. Whang, W. Khang, X. Zuang

[8] "PLA / (chitosan nanoparticles) composite nano-porous fibrous membranes with excellent air filtration and antibacterial performance" (2018)

Autori: H. Li Z. Wang H. Zhang Z. Pan

**[9]** “Air filtration and antimicrobial capabilities of electro-spun PLA / PHB containing ionic liquid” (2015)

Autori: A. Nicosia, W. Geparda, J. Foksowicz-Flaczyk, J. Walentowska, D. Wesolek, B. Vazquez, F. Prodi

**[10]** “A new poly (lactic acid) / titanium hierarchical structured fibrous membrane with excellent antibacterial activity and air filtration performance” (2016)

Autori: Z. Whang, Z. Pan, C. Zhao, J. Whang, F. Belosi

**[11]** ISPRA 117/2010 “Inquinamento indoor: aspetti generali e casi studio in Italia”

## RINGRAZIAMENTI

Ci tengo a ringraziare la relatrice Prof. Maria Letizia Ruello e la Correlatrice Ing. Chiara Giosuè per la supervisione, Pierpaolo e Natalia per il prezioso aiuto fornito durante le prove in laboratorio, mia madre Ermelinda , mio padre Bruno, mia sorella Paola , amici e parenti tutti.