

EFFICIENZA DI FILTRAZIONE DI NANOPARTICELLE CON MATERIALE ELETTROTESSUTO CONTENENTE NANOFIBRE ULTRASOTTILI DI NYLON-6

Francesca Camilla Bruno^{1,2,*}, Yu-Ying Kuo^{1,3}, Jing Wang^{1,3}

¹ Dep. of Civil, Environmental and Geomatic Engineering, Institute of Environmental Engineering, ETH Zurich, Svizzera.

² Politecnico di Milano, DICA Sezione Ambientale, Milano.

³ Laboratory for Analytical Chemistry, Empa, Dübendorf, Svizzera.

Sommario – L’electrospinning è un processo che utilizza un campo elettrico al fine di generare nanofibre cilindriche (NFs) con diametro medio intorno a 100 nm, e nanofibre ultrasottili (UNFs) aventi un diametro inferiore ai 20 nm. Le fibre sono create attraverso l’elongazione di un jet elettrificato ricavato da una soluzione di polimeri. Tale metodo produce fibre con differenti diametri e forme, tra cui sfere, ragnatele, diramazioni, nastri e fibre scisse longitudinalmente. Il primo obiettivo della ricerca riguarda lo studio dettagliato del processo dell’electrospinning, col fine di correlare gli effetti dei parametri operativi sulla forma delle nanofibre. Le proprietà quali concentrazione ed età della soluzione, parametri operativi e ambientali quali la distanza tra il punto di espulsione della soluzione e il piatto di deposito e l’umidità relativa sono i fattori chiave che determinano la morfologia delle nanofibre. A spiegazione del meccanismo di formazione delle UNFs si propone una sequenza data dalle fibre a nastro che vengono inizialmente stirate ed allungate dal campo elettrico, e poi successivamente sottoposte a una rapida fase di separazione del film esterno e del solvente. Il secondo obiettivo della ricerca è verificare se e come le nanofibre influenzano l’efficienza di filtrazione di un filtro in commercio qualora depositate sulla superficie. L’analisi è stata eseguita con l’ausilio di test di filtrazione aventi diversi set-up operativi su due filtri in commercio con presenza e assenza di nanofibre sulla superficie. Le nanofibre depositate sui filtri sono state create con differenti soluzioni e conseguentemente sono caratterizzate da una diversa morfologia. In base allo studio svolto sulla morfologia delle fibre e ai test sperimentali è stato poi sviluppato un modello col fine di stimare l’efficienza di filtrazione e la perdita di carico dovuti alla struttura delle UNFs in combinazione con le NFs. Il modello è composto da molteplici strati caratterizzati da diverse aree a reti esagonali che rappresentano ogni tipologia di struttura. Da questo studio emerge che le nanofibre ultrasottili, quando depositate sulla superficie di un filtro in commercio, ne migliorano notevolmente le prestazioni. È stato registrato un importante aumento di efficienza e di perdita di carico in esperimenti effettuati con ridotta velocità tangenziale su filtri aventi nanofibre create da soluzioni con alta viscosità, lungo tempo di deposito e breve distanza tra il punto di espulsione della soluzione e la superficie di deposito. La ricerca effettuata dimostra che un processo di filtrazione ad alta efficienza con limiti di spazio e peso del filtro può essere effettuata utilizzando le UNFs.

Parole chiave: *electrospinning, filtrazione, nanofibre, nanoparticelle, filtro elettrotessuto.*

* Per contatti: ETH Zürich, Institute of Environmental Engineering, HIF CO46.2, Stefano-Francini-Platz 3, CH-8093 Zürich, Switzerland. Francescacamilla.bruno@gmail.com.

FILTRATION PERFORMANCE AGAINST NANOPARTICLES BY ELECTROSPUN NYLON-6 MEDIA CONTAINING ULTRATHIN NANOFIBERS

Abstract – Electrospinning is a straightforward process that uses an electric field to produce polymer ultrathin nanofibers with a diameter of 100 nm (NFs) and ultrathin nanofibers with a diameter of 20 nm (UNFs). The electrospinning process is composed by a creation followed by an elongation of an electrified driven jet of polymer solution. This method produces fibers with different sizes and shapes among which beads, spider webs, branches, flat ribbons, and longitudinally split fibers. The first aim of this study was to understand the electrospinning process at a scientific level in order to correlate the effects of the operational parameters on the nanofibers structure. Solutions properties such as concentration and age, operational and ambient parameters such as distance tip-to-collector and humidity are the key factors that influence the nanofibers structure. The sequence that ribbon-like fibers are stretched by the electric force, followed by rapid phase separation of the splitting film is proposed as a formation mechanism of the UNFs. The second aim of the study was to verify if and how the fibers influence the efficiency of a commercial filter when split on its surface. The filtration tests were performed in different set-up conditions, analysing the efficiencies of two different types of filters with and without nanofibers on the surface. Different polymer solutions resulted in different nanofibers morphologies. Based on the morphological study a model of hexagonal nets is developed in order to estimate the filtration efficiency by the UNF structure. The estimated efficiency due to the UNFs is then combined with the contribution from the un-split nanofibers (NFs) to compute the total filtration efficiency and pressure drop for each of the electrospun media by applying a layered multiple zone model. It has been found that ultrathin nanofibers strongly improve the efficiency of a commercial filter if split on its surface. An increase of the efficiency and pressure drop has been recorded with nanofibers created with high viscosity of the solution, long collecting time, short distance tip-to-collector and tested with low face velocity. This research shows that a filtration process with high filtration efficiency requirements but only limited space available and/or light weight limitations, could be performed by using UNFs.

Keywords: *electrospinning, filtration, nanofibers, nanoparticles, electrospun filters.*

Ricevuto il 22-1-2016. Correzioni richieste il 23-2-2016. Accettazione il 11-4-2016.

1. INTRODUZIONE

I materiali composti da nanofibre sono diventati popolari poiché possono essere utilizzati in una vasta varietà di applicazioni quali garze, elettrodi, sensori, catalizzatori, vettori di farmaci, batterie/celle, condensatori, e filtri (Lu and Ding 2008; Wang et al. 2013). Le nanofibre hanno eccellenti proprietà, tra cui un elevato rapporto superficie/volume, elevata porosità, flessibilità delle funzioni di superficie ed elevate proprietà meccaniche. Le nanofibre hanno un'efficienza di filtrazione più alta rispetto ai filtri fibrosi convenzionali. In più, lo strato di materiale intercettato ("cake") che si accumula sulla superficie del filtro può essere facilmente rimosso al fine di prolungare la vita del filtro (Wang et al. 2008 a, b).

L'elettrospinning è un processo conosciuto per essere una tecnica relativamente veloce per produrre fibre da micro a nanoscala con una grande varietà di soluzioni, motivo per cui si è cominciato a studiarlo ed utilizzarlo anche nel campo della tecnologia di separazione dei materiali. A tal proposito numerose ricerche sono state svolte sulla formazione e sulla morfologia delle fibre, e sulla valutazione qualitativa e quantitativa delle proprietà di filtrazione dei diversi materiali elettrotessuti (Yao et al. 2010). Dal 2006 (Ding et al. 2006) i ricercatori sono stati in grado di produrre materiali elettrotessuti composti da nanofibre cilindriche (NFs) e da nanofibre ultrasottili (UNFs) con una vasta varietà di soluzioni, ottimizzando i parametri di processo durante la fase di produzione. La struttura risultante, unica nel suo genere, solitamente appare come una struttura a ragnatela sviluppata in 2D avente una dimensione dei pori inferiore di un ordine di grandezza rispetto alle quella ottenuta con fibre elettrotessute convenzionali. Grazie alla presenza di una distribuzione di fibre duale, i materiali composti sia da UNFs che da NFs sono ottimali per intercettare un più ampio intervallo di dimensioni di particelle durante la filtrazione.

La morfologia delle NFs e delle UNFs può essere controllata variando i parametri di processo di formazione delle fibre, quali concentrazione della soluzione, campo elettrico applicato, distanza di deposito e umidità ambiente relativa. È di particolare interesse il meccanismo di formazione della struttura delle UNFs, dal momento che la sua comprensione può aiutare a prevedere la loro morfologia, il tasso di stratificazione, la dimensione dei pori e potrebbe portare ad un migliore controllo della struttura. Un consenso sui meccanismi di for-

mazione però è ancora mancante. In questo articolo si propone una possibile spiegazione sulla formazione delle UNFs basato sullo stiramento delle fibre a nastro e la conseguente rapida fase di separazione del film elettrotessuto esterno.

Inoltre le nostre ricerche in letteratura non hanno ritrovato alcun modello numerico che studia in dettaglio il comportamento delle nanofibre in fase di filtrazione. Questo è dovuto a diversi motivi, tra i quali predomina il fatto che la teoria classica delle singole fibre e le espressioni analitiche del moto in regime laminare sono adatte a calcolare l'efficienza e la perdita di carico solo per fibre con un diametro minimo di 100 nm (Wang et al. 2008 a, b). Un'ulteriore difficoltà riguarda modellizzare il cambiamento di regime del flusso conseguente ai molteplici ordini di grandezza delle strutture.

Con opportuni accorgimenti comunque, si riesce a ricavare la perdita di carico e l'efficienza di filtrazione di un filtro composto da fibre aventi due tipi di diametro. In questo lavoro è stato costruito un modello numerico con molteplici strati caratterizzati da aree differenti con l'obiettivo di stimare l'efficienza di filtrazione di questa struttura composta da sia NFs sia UNFs.

2. MATERIALI E METODI

2.1. Produzione del materiale filtrante

I materiali filtranti sono stati prodotti con la tecnica dell'elettrospinning, la quale permette di produrre un filo di polimero plastico che si deposita su una struttura portante.

Il polimero plastico utilizzato è il Nylon-6 (pellets Aldrich, Usa) dissolto in acido formico (puro >98%, Fuka, Germany) in differenti concentrazioni, dal 5 al 25 wt%, senza ulteriori purificazioni. Il polimero è stato disciolto attraverso una miscelazione continua a temperatura ambiente per 12 ore. Ogni soluzione di polimero è stata poi immessa in una siringa per operazioni successive.

2.1.1. Electrospinning

L'apparecchiatura dell'elettrospinning consiste nell'accoppiamento di una pompa per siringhe (NE-300, New Era Pump System Inc., Usa) con una siringa avente un ago di acciaio inossidabile contenente la soluzione di polimero. Durante il processo il fluido viene pompato orizzontalmente con una portata costante di 5 $\mu\text{l}/\text{min}$. Tramite un elettrodo posto sulla punta dell'ago è applicata una tensione fino a un valore massimo di +30 kV ge-

nerata da un generatore di campo elettrico (ES30R-5W, gamma High, Voltage Research, Inc., Usa). Di fronte alla siringa, in posizione ortogonale all'ago, è posizionato un piatto di deposito delle fibre connesso a terra a una distanza standard di 15 cm. Al fine di analizzare le fibre a livello microscopico attraverso il SEM, le nanofibre sono deposte su un foglio di alluminio, posizionato sul piatto di deposito. Al fine di analizzare il comportamento delle fibre in fase di filtrazione, le nanofibre sono deposte su un filtro in commercio sagomato in forma circolare. Due tipologie di filtri sono analizzati: carta da filtro (Whatman, CAT no. 1001-055, GE Healthcare, spessore 180 μm) e un filtro di poliestere elettrotessuto (Reemay 2275, Fiberweb plc., Germany, 25 g/m^2 , spessore 150 μm). Quest'ultimo è stato utilizzato nel modello numerico, e rappresenta il substrato di poliestere su cui le nanofibre si depositano. Le immagini ottenute con il microscopio elettronico hanno confermato che la struttura delle fibre elettrotessute depositata sui tre diversi materiali non presenta significative differenze morfologiche.

Il sistema di produzione nel suo complesso è inserito all'interno di una camera connessa a terra di dimensioni 100 x 50 x 60 cm^3 . Le condizioni ambiente nella camera sono monitorate attraverso un sensore di temperatura e di umidità relativa (CMO-Sens SHT21, Sensirion AG, Switzerland). Il processo dell'electrospinning è stato operato in condizioni di temperatura ambiente circa pari a 22-25°C e in umidità relativa ambiente pari al 40-50% RH, quando non specificato diversamente. L'umidità relativa all'interno della camera è sottoposta a variazioni attraverso l'uso controllato di un umidificatore/deumidificatore. I campioni elettrotessuti, una volta prodotti, sono lasciati sul piatto di deposito o sulle pareti all'interno della camera e lasciati essiccare all'aria per almeno 24 ore prima che ulteriori analisi siano eseguite.

2.2. Caratterizzazione dei campioni

2.2.1. Sem Image Analysis

Al fine di studiare la morfologia delle fibre attraverso il microscopio elettronico a scansione (SEM) (Nova NanoSEM 230, and Esem XL30, FEI, Usa), sui campioni elettrotessuti viene applicato uno strato di platino spessore di circa 3.2, 3.5 nm attraverso un dispositivo di rivestimento a vuoto (MED020, Bal-Tec, Liechtenstein). Lo spessore dello strato di platino è misurato con uno strumen-

to di misurazione ai cristalli di quarzo (QSG 070, Bal-Tec, Liechtenstein).

Il diametro delle fibre e la loro distribuzione sono misurati attraverso un analizzatore di immagini (ImageJ v1.45s). Per ogni campione sono effettuate almeno 80 misurazioni.

2.2.2. Test di filtrazione e perdita di carico

Al fine di effettuare misurazioni analitiche sulla efficienza di filtrazione delle nanofibre elettrotessute sono stati effettuati test in condizioni simili agli studi effettuati da Kim et al. (2007), Wang et al. (2007) e Wang e Tronville (2014). Sono state quindi utilizzate particelle di cloruro di sodio (NaCl) con dimensioni comprese tra i 15 e i 450 nm, generate da un nebulizzatore (TSI 3079, TSI Inc., Shoreview, MN, Usa) e classificate da un Analizzatore Dinamico Meccanico (DMA, TSI 3081, TSI Inc., Shoreview, MN, Usa). Le concentrazioni di particelle a monte e a valle del filtro sono misurate con un Contatore di Particelle a nuclei di Condensa (CPC, TSI 3775, TSI Inc., Shoreview, MN, Usa) dopo circa 30 secondi, cioè una volta raggiunta la stabilizzazione delle concentrazioni di particelle nel flusso. Un misuratore di pressione (Senso-PP1000-00-K, Sensomatik AG, Switzerland) è connesso sia a monte che a valle del filtro al fine di misurare la perdita di carico. La misurazione è eseguita prima di effettuare i test di filtrazione per ogni variazione di velocità tangenziale del flusso sul filtro.

2.3. Modello numerico del filtro elettrotessuto

Per valutare teoricamente la prestazione di filtri elettrotessuti è stato sviluppato un modello numerico (Figura 1) schematizzato in una successione di strati caratterizzati dalla presenza di NFs e UNFs

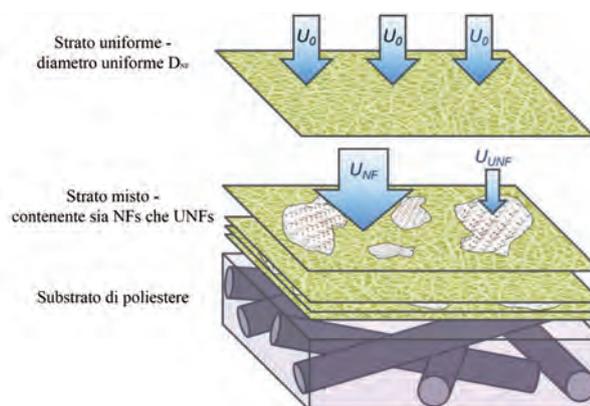


Figura 1 – Rappresentazione del modello a strati multipli composto sia da NFs che UNFs, depositate al di sopra del substrato di poliestere

posti al di sopra del substrato di poliestere, corrispondente al filtro in commercio, caratterizzato da fibre di diametro $D_{SUB} = 17 \mu\text{m}$. Il modello prevede due tipologie di strati: strati uniformi e strati misti. Gli strati uniformi sono composti solamente da NFs, per le quali si assume un diametro costante D_{NF} , mentre gli strati misti sono composti da zone con presenza di NFs e di nanostrutture ratificate di UNFs, aventi diametro costante assunto pari a $D_{UNF} = 20 \text{ nm}$. Il numero totale di strati, sia uniformi che misti, è indicato con N e la probabilità per ognuno di questi strati di essere uno strato misto è stabilito da un fattore di miscelazione q . Su ognuno degli strati misti si calcola il fattore di copertura media A , il quale indica la frazione complessiva della superficie dello strato coperta da UNFs. N , q ed A hanno permesso di ricavare la perdita di carico, la solidità e la velocità del flusso tangenziale relative ai singoli strati e al filtro nel suo complesso, così come mostrato in Kuo et al. (2014).

Le immagini ricavate attraverso il SEM, consultabili nella sezione “risultati e discussione”, permettono di visualizzare le caratteristiche morfologiche del materiale, su cui si è andati a costruire il modello a multistrato. Occorre puntualizzare che il modello rimane comunque una semplificazione della realtà in quanto non considera le fibre che si incrociano ed accavallano l’un l’altra e le disuniformità locali. Inoltre, ipotizzando che gli effetti

dei diversi strati siano indipendenti gli uni dagli altri, il modello semplifica le analisi legate sia alla perdita di carico che alla efficienza di filtrazione.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1. Produzione delle UNFs di Nylon-6

Le attività sperimentali hanno portato alla produzione di fibre, e quindi di materiali filtranti, influenzate dalle diverse condizioni di preparazione e deposizione dei polimeri utilizzati. Le analisi hanno indagato gli effetti sulla morfologia delle nanofibre dei parametri operativi quali umidità ambiente relativa, distanza di deposito, concentrazione ed età della soluzione, e tensione elettrica. In particolare, variando la concentrazione della soluzione e l’umidità relativa ambiente sono stati riscontrati effetti sulla morfologia analoghi a quelli riportati in letteratura (Ding et al., 2006; Costolo et al., 2008).

3.2. Morfologia delle fibre

Durante l’electrospinning si ottiene una vasta varietà di strutture e nanofibre aventi diversa tipologia e grandezza di diametro: fibre circolari, fibre ramificate, fibre a nastro, strutture a ragnatela, strutture sferiche e fibre scisse longitudinalmente, come mostrato in Figura 2.

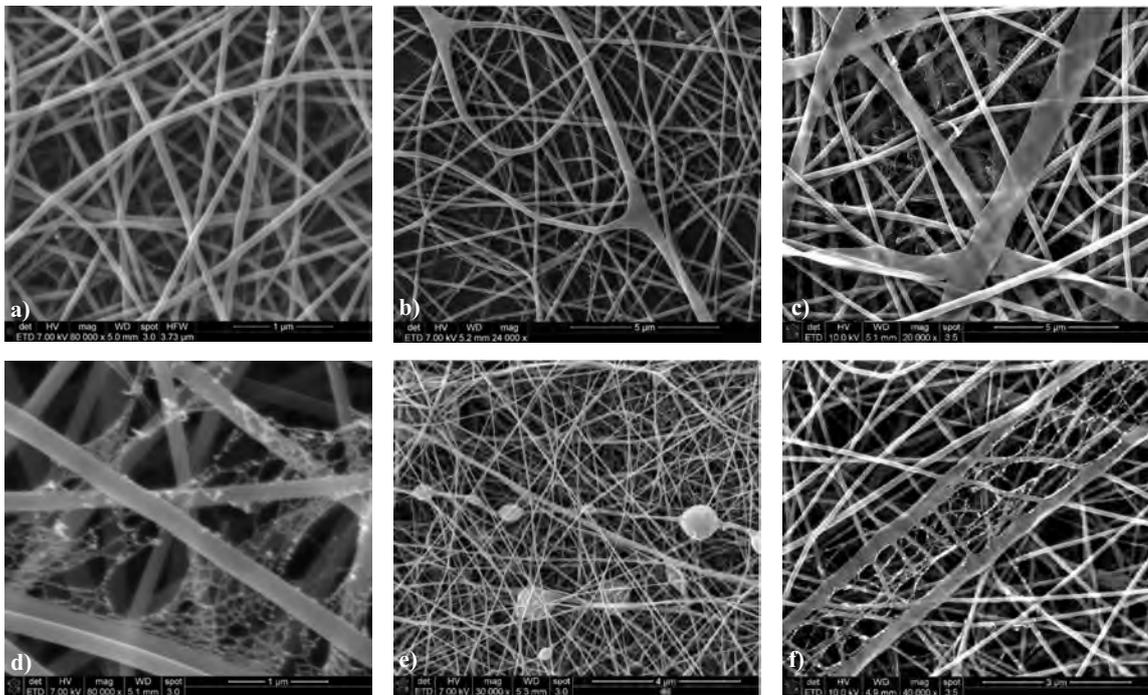


Figura 2 – Immagini SEM delle diverse tipologie di strutture ottenute col materiale elettrotessuto. Dall’alto a sinistra al basso a destra ritroviamo: fibre circolari, fibre ramificate, fibre a nastro, strutture a ragnatela, strutture sferiche e fibre scisse longitudinalmente

La formazione di queste morfologie deriva da diversi fattori: instabilità del getto e della carica elettrica, evaporazione del solvente, effetti fluidodinamici.

In generale, i principali parametri che influenzano la morfologia delle fibre sono umidità ambiente relativa, concentrazione ed età della soluzione, e distanza di deposito. I primi tre parametri influenzano la viscosità della soluzione, e quindi la tensione superficiale. Questa forza è il parametro principale del processo, in quanto favorisce la formazione di strutture sferiche aventi una superficie limitata per unità di massa.

3.2.1. Concentrazione della soluzione e umidità ambiente relativa

La viscosità della soluzione è un valore fondamentale per la formazione delle fibre. Infatti, quando la viscosità è inferiore a un valore minimo, sul piatto di deposito si ritrovano solo delle strutture sferiche. La concentrazione della soluzione influisce direttamente sulla viscosità: più questa aumenta, più le strutture sferiche tendono a scomparire e trasformarsi in fibre cilindriche aventi un diametro progressivamente maggiore, fino alla formazione delle fibre a nastro. Nelle condizioni opera-

tive standard (tensione elettrica = +20 kV, distanza di deposito = 15 cm, umidità relativa ambiente 40% RH), la struttura UNF nei campioni elettrotessuti è rilevabile solo quando la concentrazione della soluzione è maggiore del 15% (Figura 3a). In tutti i campioni dove si rileva la presenza delle fibre a nastro si ritrovano anche le UNFs.

La Figura 3b mostra che le fibre cilindriche NFs ed alcune strutture sferiche sono ottenute quando RH è 70% o maggiore. Un progressivo aumento nella frazione coperta da UNF avviene invece quando l'umidità ambiente relativa diminuisce dal 50% al 10%.

3.2.2. Distanza di deposito

Quando la distanza di deposito, definita come la lunghezza tra la punta dell'ago della siringa e il piatto di deposito delle fibre, è in condizioni standard (15 cm), la struttura UNFs viene formata efficacemente.

Accorciando la distanza a 5 cm, le UNFs non si espandono pienamente (Ding et al. 2006). La struttura a rete infatti risulta compatta e l'area totale di copertura è limitata (Figura 4). Allungare la distanza di deposito però non sempre porta beneficio alla percentuale di copertura delle UNFs. I nostri

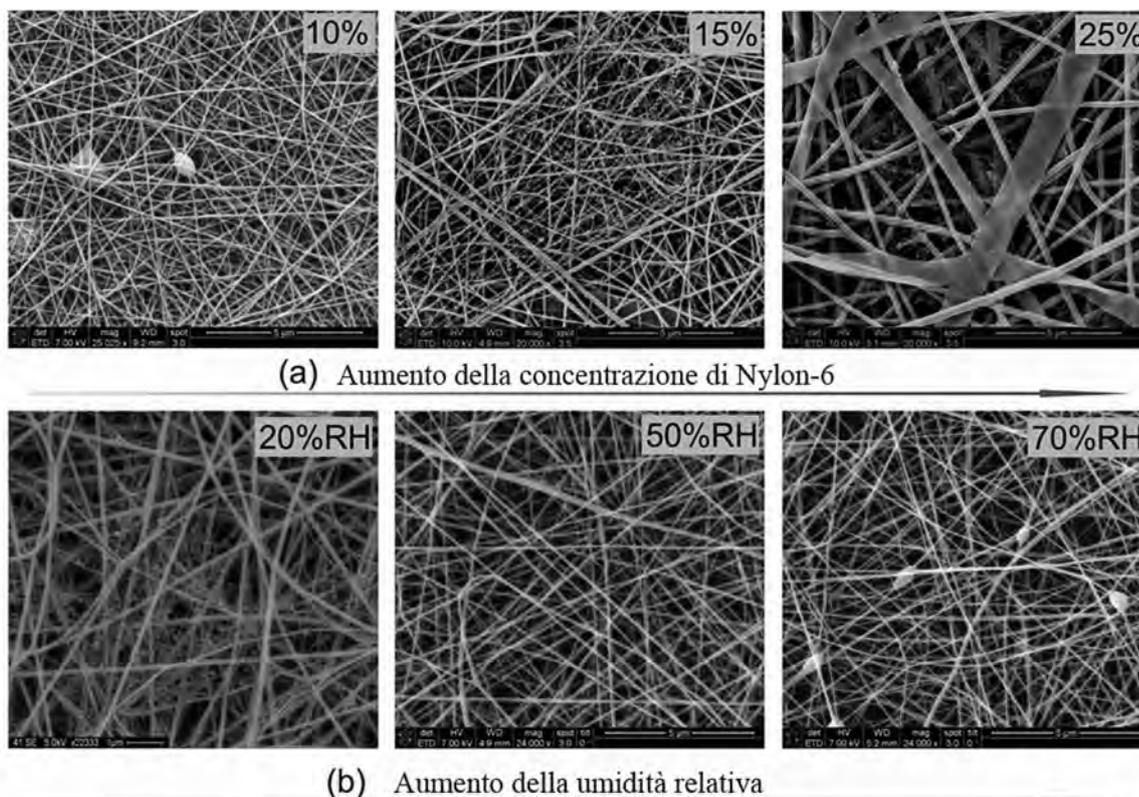


Figura 3 – Immagine SEM del materiale elettrotessuto ottenuto dalle soluzioni di Nylon-6 a diverse concentrazioni (a) e diversi valori di umidità relativa (b). Scala delle immagini: 1 μm a eccezione di (b – 20% RH), la cui scala è 5 μm

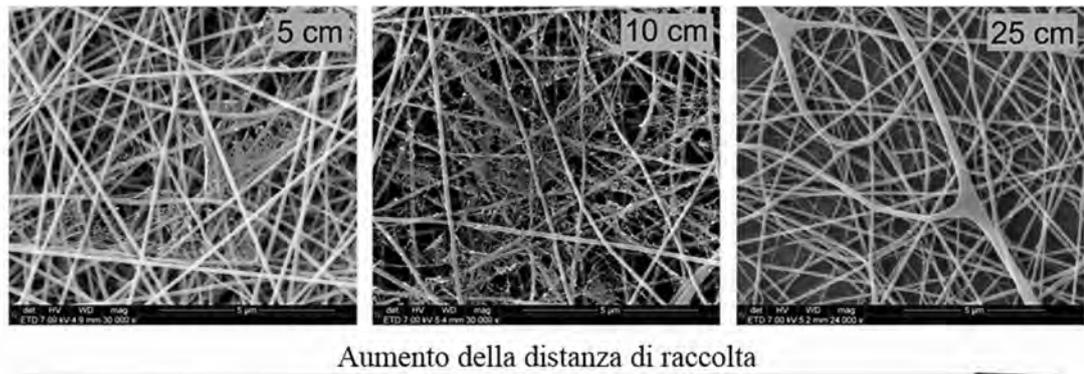


Figura 4 – Immagini SEM del materiale elettrotessuto ottenuto da soluzione di Nylon-6 con concentrazione al 20% depositato a diverse distanze di raccolta

studi dimostrano che la densità delle UNFs diminuisce significativamente e si ottiene un numero di strati di fibre inferiore quando la distanza di deposito è estesa a 25 cm. Durante il processo dell'elettrospinning infatti la carica elettrica delle NFs e delle UNFs diminuisce progressivamente maggiore è il contatto con l'aria. Le nanofibre perdono quindi spinta verso il piatto di deposito e si depositano sul fondo della camera, come è stato ritrovato al termine dei processi di produzione.

3.2.3. Età della soluzione

Rispetto agli altri parametri, l'effetto sulla morfologia delle UNFs causata dall'invecchiamento del-

la soluzione di polimeri è scarsamente menzionata in letteratura. La Figura 5 mostra le immagini SEM dei campioni prodotti da soluzioni di Nylon-6 con concentrazioni 10, 20 e 25 wt% appena preparati e dopo due mesi. È evidente come le fibre a nastro e le UNFs non risultano rilevabili sui campioni ottenuti dalla soluzione invecchiata. Le cause possono essere attribuite alla progressiva degradazione del Nylon-6 da parte dell'acido formico in periodi molto lunghi. È infatti dimostrato che il Nylon-6 può essere attaccato dall'acido formico e degradarsi in una serie di oligomeri a catena corta con sufficienti monomeri in forma ionica – $C(=O)NH_2^+$ – (Schaeffgen and Trivisonno 1951;

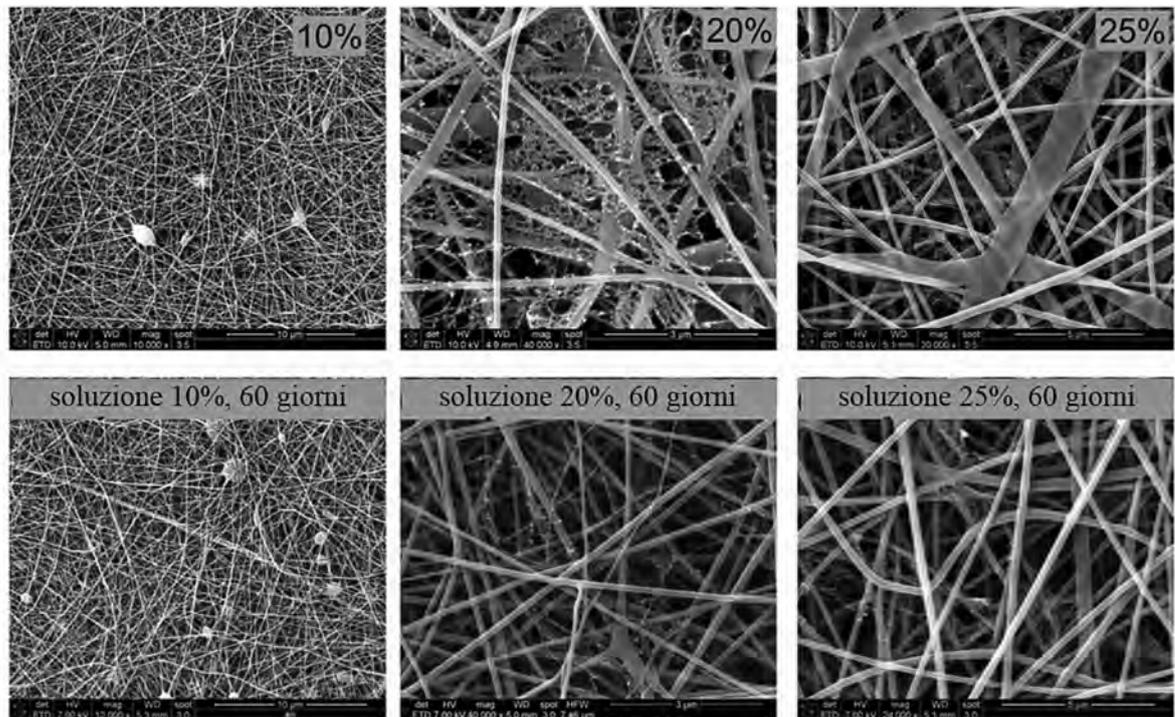


Figura 5 – Immagini SEM del materiale elettrotessuto appena preparato e dopo 60 giorni ottenuto con diverse concentrazioni

Nam et al., 2011). L'accorciamento delle catene molecolari di Nylon-6 diminuisce la viscosità della soluzione, mentre un aumento del numero degli ioni può aumentarne la conduttività. Di conseguenza, le soluzioni invecchiate comportano una diminuzione del diametro delle NFs e un aumento del numero e un ingrandimento delle strutture sferiche. Da soluzioni con bassa viscosità risulta meno probabile che si formino fibre a nastro, il che comporta quindi una diminuzione della frazione coperta da UNFs.

3.2.4. Tensione elettrica

Nei precedenti studi sulle morfologie delle NFs e delle UNFs la tensione elettrica è stata un fattore chiave nell'ottenere diversi tipi di strutture (Costolo et al., 2008; Ding et al., 2006). Nella nostra ricerca questo fattore, però, non ha influenzato la struttura delle fibre in maniera significativa, né in condizioni standard né variando la tensione applicata tra +15 kV e +30 kV. La densità delle UNFs risulta costantemente bassa e il diametro medio delle NFs è mantenuto intorno tra i 80 nm e i 110 nm per soluzioni a concentrazione 10 e 20 wt%. Sembra che un medio-alto valore di umidità relativa ambiente, mantenuta attorno al 40% RH in condizioni standard, contenga l'influenza della tensione applicata risultando così una divergenza tra i nostri risultati e la letteratura.

3.3. Meccanismo di formazione

Le informazioni di letteratura e le acquisizioni ottenute sperimentalmente hanno portato a formulare una ipotesi sul meccanismo di formazione delle UNFs come il risultato dello stiramento delle fibre a nastro a causa di forze elettriche e dalla seguen-

te rapida fase di separazione tra film esterno e solvente che forma le strutture a ragnatela (Tsou et al., 2011).

L'ipotesi formulata prevede che il film esterno del getto possa venire stirato dalla forza elettrica. La soluzione rimanente all'interno del getto viene quindi esposta all'aria attraverso le fratture della superficie ed espansa fino a creare un film sottile, per poi subire una fase di separazione che porta il film esterno a essere caratterizzato da due tipologie di aree differenti: una ricca di solvente e una ricca di polimeri. Inoltre, le condizioni ambientali favorevoli possono far evaporare rapidamente il solvente dal film esterno dilatato, e quindi mantenere la fase della separazione nel primo stadio prima che la fibra si espanda, in cui le aree rispettivamente ricche di solvente e ricche di polimeri possono essere guidate dalla tensione superficiale e ricombinarsi al fine di creare uno strato omogeneo. Le regioni ricche di solvente infine sono caratterizzate da un'elevata porosità, mentre le regioni ricche di polimeri formano una struttura a ragnatela interconnessa.

Abbiamo ritrovato esempi nei nostri campioni per corroborare la nostra proposta del processo di formazione delle UNFs. La Figura 6a mostra una fibra a nastro parzialmente spaccata longitudinalmente, la cui parte interna mostra la struttura a ragnatela UNF. La Figura 6b mostra una fibra cilindrica (sezione I), che è stirata in direzione longitudinale fino a creare un nastro (sezione II), che infine si rompe e forma una struttura a ragnatela UNF (sezione III). Sulla base del nostro meccanismo, è chiaro che le condizioni favorevoli per ottenere una struttura UNF sono: film esterno della fibra con sufficiente forza e rapida evaporazione del getto di polimero. L'influenza della concentra-

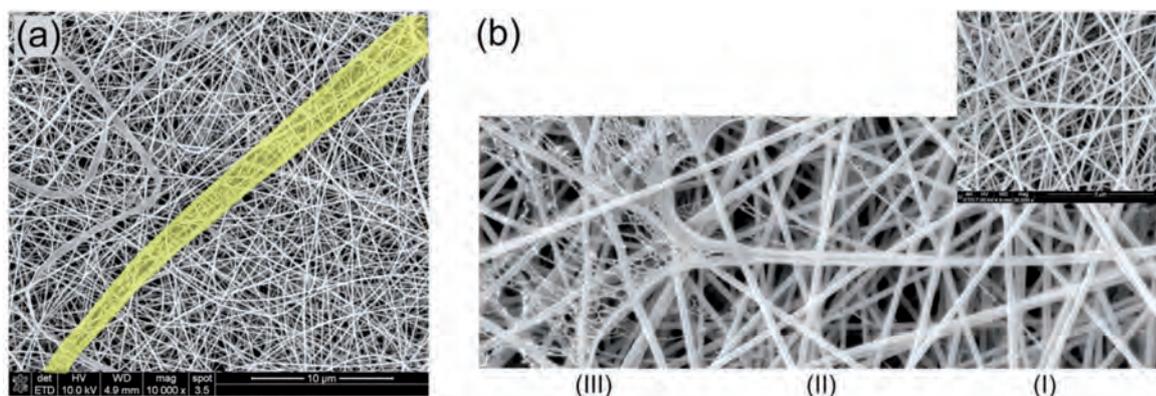


Figura 6 – Il meccanismo di formazione illustrato tramite immagini SEM: una fibra a nastro parzialmente spaccata longitudinalmente (a), e una fibra parzialmente spaccata in direzione longitudinale (b) caratterizzata da tre sezioni (I, II, III)

zione del polimero è ovvia, in quanto c'è un limite della quantità di molecole di polimero necessario per formare un film esterno con adeguata resistenza.

L'umidità relativa ambiente, come proposto da Ding et al. (2006), controlla la velocità di evaporazione del solvente all'interno del getto. Le molecole d'acqua nell'ambiente tendono ad essere assorbite dalla soluzione di acido formico durante la preparazione della soluzione e i processi di elettrospinnig, a causa della più bassa pressione di vapore dell'acqua in presenza dell'acido formico (Xu et al. 2003). L'umidità relativa ambiente elevata impedisce l'evaporazione delle molecole d'acqua assorbite, facendo sì che la presenza di queste rallenti il tasso di evaporazione dell'acido formico in accordo con la legge di Henry. Il processo di solidificazione decelerato fornisce tempo sufficiente per l'aggregazione evitando che la struttura si fissi nei primi stadi della fase di separazione, impedendo così la formazione della struttura UNF.

3.4. Analisi della prestazione del materiale elettrotessuto UNF

Le prestazioni dei materiali filtranti prodotti sono stati valutati per una serie di campioni, caratterizzati dalla tipologia del filtro in commercio e dalle diverse modalità di produzione nelle nanofibre. Inizialmente è stato analizzato solamente il filtro in commercio, i cui risultati sono stati poi confrontati con quelli ottenuti dai test di filtrazione effettuati sui campioni composti dal filtro in commercio avente le nanofibre depositate su una delle superfici. I test sono stati effettuati utilizzando la medesima apparecchiatura e con gli stessi parametri di processo, a eccezione dei test effettuati con velocità di filtrazione differente. Le caratteristiche delle nanofibre depositate sulla carta da filtro sono illustrate in Tabella 1, mentre le caratteristiche delle nanofibre sul substrato di poliestere, la velocità

Tabella 1 – Parametri operativi corrispondenti alla produzione delle nanofibre depositate sulla carta da filtro

Campione	Concen. PA	Distanza di raccolta	Tempo di raccolta
No.	(w/w)	[cm]	[min]
A	10%	15	10
B	10%	15	20
C	20%	15	20

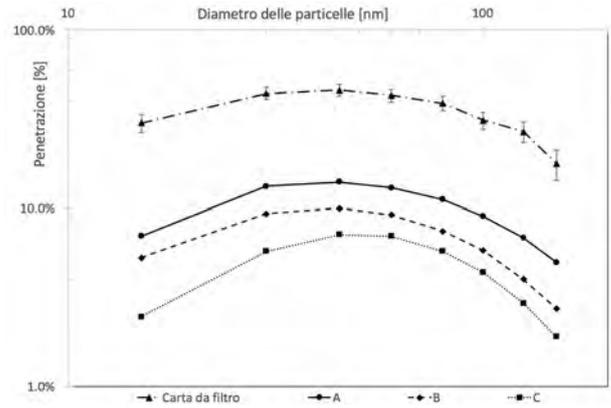


Figura 7 – Curve di penetrazione dei campioni A, B e C e della carta da filtro

del flusso di filtrazione e i risultati del modello sono illustrati in Tabella 2.

La carta da filtro presenta una relativamente buona efficienza per particelle con dimensioni superiori a 200 nm, per tale motivo il range di particelle testato si è limitato tra i 15 e i 150 nm. Le curve di penetrazione (cioè, l'inverso dell'efficienza di filtrazione) dei filtri composti dalla carta da filtro e le nanofibre sono state ricavate empiricamente attraverso i test di filtrazione e sono illustrate nella Figura 7.

L'obiettivo della ricerca è studiare in dettaglio il comportamento delle nanofibre in fase di filtrazione di particelle tra i 15 e 450 nm, per tale motivo è stato utilizzato e poi modellizzato il filtro di poliestere. Le curve di penetrazione dei filtri composti dal substrato di poliestere assieme alle nanofibre state ricavate empiricamente attraverso i test di filtrazione e sono illustrate nelle Figure 8 e 9.

I risultati ottenuti testando entrambe le tipologie di filtro dimostrano che il miglioramento dell'effi-

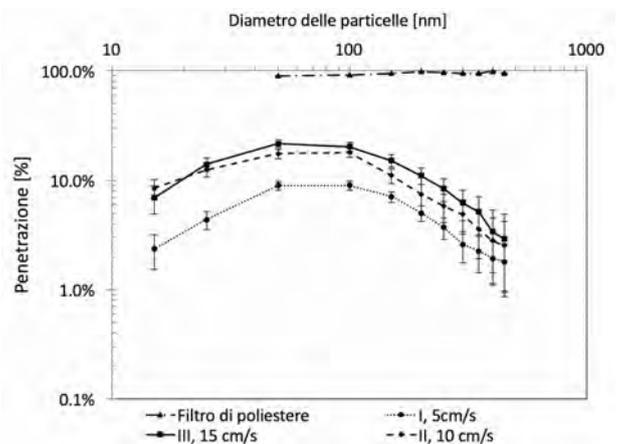


Figura 8 – Curve di penetrazione dei campioni I, II e III e del filtro di poliestere

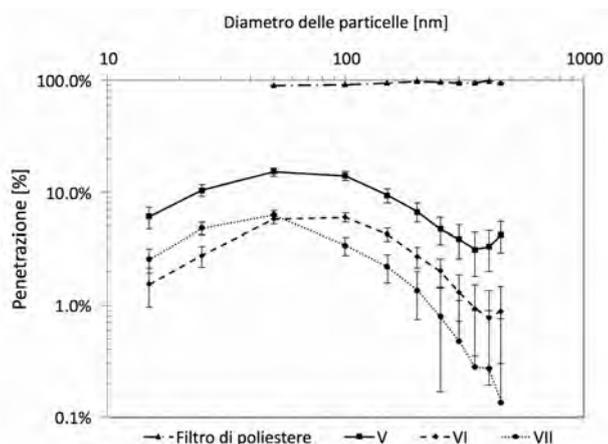


Figura 9 – Curve di penetrazione dei campioni V, VI e VII e del filtro di poliestere

cienza ricavato grazie alla presenza delle nanofibre è direttamente correlato alla viscosità della soluzione, alla distanza e al tempo di deposito. Quando la viscosità è alta, anche l'efficienza aumenta, come è stato ritrovato dai test effettuati con soluzioni a diverse concentrazioni ed età. La distanza e il tempo di deposito influenzano il numero di strati di nanofibre: più la distanza è breve e il tempo di deposito è lungo, più numerosi sono gli strati, e conseguentemente più alta è l'efficienza. Si riscontra una perdita di carico proporzionale alla velocità del flusso tangenziale, alla concentrazione della soluzione, alla distanza di deposito e al tempo di deposito.

La velocità di filtrazione influenza l'efficienza in maniera inversamente proporzionale. Dalla Figura 10 si può notare come il quantitativo di particelle di NaCl intercettate è maggiore nel filtro a sinistra (testato con velocità di filtrazione pari a 5 cm/s) rispetto al filtro di destra (testato con velocità di filtrazione pari a 15 cm/s).

Il modello numerico sviluppato ha permesso di analizzare in dettaglio le caratteristiche di un set di materiali elettrotessuti (6 campioni): diametri NF e UNF, perdita di carico, solidità efficace, numero di strati efficaci, fattore di miscelazione, frazione di copertura UNF. Questi valori sono mostrati in Tabella 2.

3.4.1. Test di filtrazione a differenti velocità tangenziali

I campioni I, II e III sono filtri elettrotessuti prodotti con una soluzione di nylon al 20 wt% prodotti in differenti processi di electrospinning in condizioni standard e testati con differenti velocità ortogonali. La Figura 11 mostra le curve del modello con velocità ortogonali pari a 5, 10, 15 cm/s mentre i valori stimati, come la solidità efficace α e il numero di strati N , derivano dal prodotto del fattore di miscelazione q e dalla frazione di copertura A . La penetrazione misurata empiricamente attraverso i test di filtrazione aumenta all'aumentare della velocità tangenziale da 5 a 15 cm/s, come previsto. Le curve mostrano un accordo generale con i rispettivi risultati degli esperimenti mentre le stimate perdite di carico hanno una discrepanza rispetto ai risultati degli esperimenti inferiore all'11%. Le curve ricavate mediante il modello sono vicine l'un l'altra per particelle più grandi (100 nm) in quanto la velocità del flusso influenza l'efficienza di filtrazione del meccanismo di diffusione più dell'intercettamento (Hung e Leung 2011). La dimensione delle particelle a cui corrisponde un valore di penetrazione più elevato (MPPS, Most Penetrating Particle Size) diminuisce moderatamente all'aumentare della velocità tangenziale del flusso. È inoltre il caso di menzionare che l'elevata resistenza all'aria delle UNFs porta ad un flus-

Tabella 2 – Parametri strutturali della struttura del filtro e i parametri operativi corrispondenti alla produzione dei filtri e ai test di filtrazione

Campione	Parametri operativi			Proprietà Caratteristiche			Proprietà NF/UNF stimate			
	Concen. PA	Distanza di raccolta	Velocità tangenziale U_0	Diametro medio NF D_{NF}	Diametro medio UNF D_{UNF}	Perdita di carico ΔP_{totale}	Solidità efficace α_{NF}	Strati efficaci N	Fattore di miscelazione q	Frazione di copertura UNF A
No.	(w/w)	[cm]	[cm/s]	[mm]	[nm]	[Pa]				
I	20%	15	5	0.103	20	57	0.0054	86.17	15.50%	84.61%
II	20%	15	10	0.103	20	92	0.0054	86.17	15.50%	84.61%
III	20%	15	15	0.103	20	155	0.0054	86.17	15.50%	84.61%
IV	-	-	10	-	-	3				
V	10%	15	10	0.058	20	81	0.0039	82.71	12.60%	83.59%
VI	20%	15	10	0.102	19	164	0.0068	88.24	19.11%	85.12%
VII	20%	10	10	0.112	21	283	0.0169	65.38	23.39%	78.85%

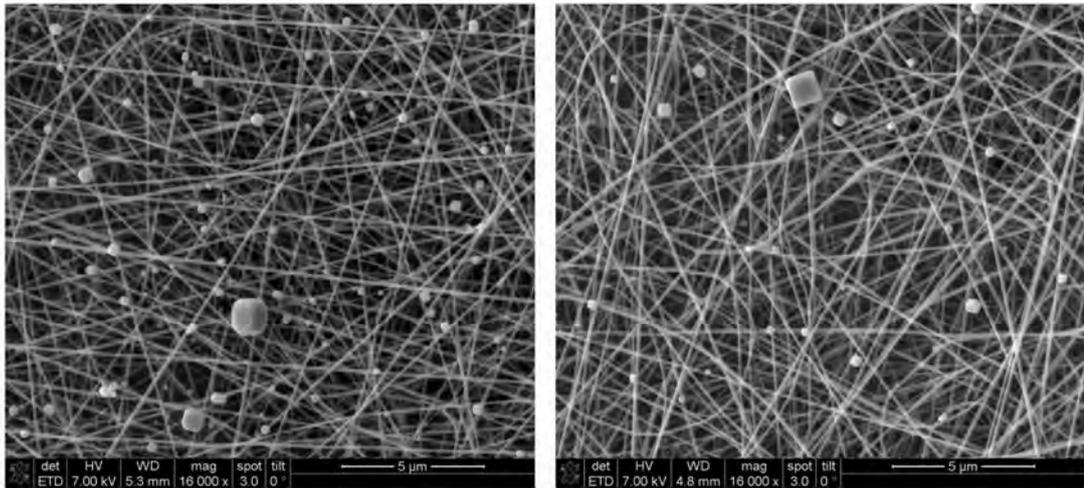


Figura 10 – Immagini SEM di un filtro post-filtrazione con presenza di nanoparticelle di NaCl (velocità del flusso tangenziale: 5 e 15 cm/s)

so d'aria estremamente asimmetrico attraverso il campione. Anche se la copertura UNFs è oltre l'84% dell'area di uno strato misto, il volume dell'aria passante attraverso le zone UNF è solo un sesto del volume d'aria totale. In aggiunta, il 13,1% della densità totale UNF introduce più del 60% della perdita di carico.

3.4.2. Test di filtrazione per differenti materiali elettrotessuti

L'efficienza di filtrazione dei campioni prodotti con diverse concentrazioni di Nylon-6 sono mostrate in Figura 12. Da una soluzione a 10 wt% elettrotessuta per 10 minuti (campione V), l'efficienza di filtrazione è significativamente migliorata in confronto al campione costituito dal solo substrato (campione IV). Come previsto (Wang et al., 2008 a, b), il materiale che costituisce le nanofibre fornisce una più piccola MPPS e una più alta efficienza di filtrazione rispetto al substrato. La MPPS è all'incirca 70 nm e la corrispondente penetrazione è circa il 27% del campione V, mentre per il campione IV la MPPS è circa 400 nm e la penetrazione corrispondente è pari al 99%. L'aumento di efficienza comporta però un aumento di perdita di carico. La pressione del campione V è 81 Pa, 27 volte più alta del campione IV. Per campioni prodotti con la soluzione avente polimero al 20 wt% (campioni VI, VII), la perdita di carico è più che raddoppiata, a causa di un aumento della solidità e del fattore di miscelazione (Tabella 2).

Gli effetti della distanza di deposito possono venire analizzati confrontando i campioni VI e VII. La Tabella 2 mostra che il campione VII ha NF

più spesse, solidità più elevata, e un numero inferiore di strati di fibre rispetto al campione VI. In più, la frazione effettiva di copertura di UNFs del campione VII è pari al 78%, leggermente meno dell'85% del campione VI. Tutti i fenomeni possono essere spiegati con il nostro meccanismo proposto: con una distanza di deposito breve il getto liquido ha meno tempo per essere tessuto ed allungato prima della deposizione sul piatto collettore. Come risultato, la stessa quantità di polimero si deposita in una area del collettore più piccola, ottenendo strati di fibre più spessi e densi. Per lo stesso motivo le fibre a nastro, responsabili delle formazioni UNF, sono meno estese. Questo risulta che le strutture UNF nel campione VII sono meno uniformemente distribuite sulla superficie ma hanno una densità localizzata più elevata, così come ritrovato nelle immagini SEM. Coerentemente con l'inferiore numero di strati del campione VII, la MPPS si riduce da 94 a 58 nm quando la distanza di deposito diminuisce da 15 cm a 10 cm, mentre la penetrazione corrispondente si aggira intorno a 0,059 per entrambi i campioni. Le nanoparticelle con dimensioni inferiori a 80 nm (misura corrispondente all'incrocio delle due curve) possono avere una maggiore penetrazione nel Campione VII che nel VI.

Come si può notare dalle Figure 11 e 12, esistono ancora alcune discrepanze tra i risultati del modello e i dati sperimentali, soprattutto per particelle inferiori a 50 nm. Le strutture a ragnatela UNF dei filtri campione non hanno una misura dei pori uniforme come invece semplificato, ed alcune possono rompersi parzialmente a causa della elevata forza elettrica di stiramento, portan-

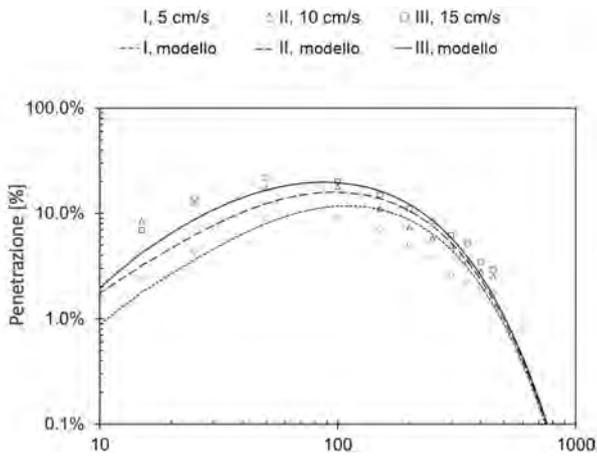


Figura 11 – Dati sperimentali e modellizzazione della penetrazione per i campioni I, II e III

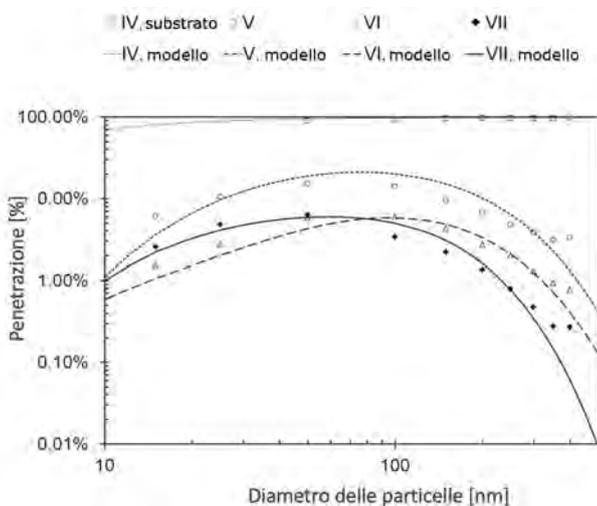


Figura 12 – Dati sperimentali e modellizzazione della penetrazione per i campioni IV, V, VI, e VII

do così a zone con una porosità locale più elevata. Queste variazioni possono risultare in una maggiore penetrazione rispetto alle curve ricavate col modello. Per il campione VII, che ha meno tempo a disposizione per lo stiramento prima della deposizione, c'è una probabilità inferiore che le ragnatele UFN si rompano. In più, noi semplifichiamo il modello con l'assunzione che il materiale del filtro consista in strati paralleli segregati e che le efficienze di ogni strato siano indipendenti. In realtà i filtri sono composti da fibre con orientamenti casuali, e non risultano visibili distanziamenti tra gli strati. Il moto delle particelle nel flusso tangenziale alla fibra è dipendente dal percorso effettuato, con la possibilità che le particelle passino da un flusso laminare a uno di flusso di transizione e viceversa. In ogni caso, abbiamo ottenuto un accordo soddisfacente per molteplici materiali con differenti condizioni di test di

filtrazione e con i parametri strutturali ottenuti dalla combinazione del modello con i dati sperimentali. Tale risultato dimostra che il modello dà una buona descrizione della struttura del materiale e della fisica di esso.

4. CONCLUSIONI

Abbiamo investigato la produzione di materiale elettrotessuto composto da Nylon-6, includendo l'influenza delle proprietà della soluzione e diversi parametri di processo sulla struttura UFN, una struttura a ragnatela 2D caratterizzata da fibre aventi diametro di circa 20 nm. Basandoci sulla morfologia delle fibre, noi proponiamo che la formazione della struttura UFN può risultare dalla rottura dei filtri a nastro a causa della forza elettrica esterna, seguita da una fase di separazione rapida del film tessuto. La formazione è fortemente dipendente dalla concentrazione della soluzione polimero e dalla sua età, dalla distanza di deposito, e dalla umidità relativa ambiente.

Le prestazioni di filtrazione di materiali filtranti elettrotessuti sono state valutate con una serie di test di laboratorio. Le attività sperimentali si sono concentrate sulla valutazione degli effetti associati alla concentrazione ed età della soluzione, alla distanza e tempo di deposito delle fibre, e della velocità del flusso d'aria tangenziale contenente aerosol di NaCl monodispersi di diverse misure. I risultati mostrano che sia la efficienza di filtrazione che la perdita di carico aumentano con l'aumento della densità delle UFN.

I risultati sperimentali sono stati interpretati tramite lo sviluppo di un modello numerico costituito da molteplici strati caratterizzati da diverse aree, costruito con il supporto di espressioni analitiche adattate al regime di flusso laminare e alla struttura a ragnatela UFN per simulare la perdita di carico e la efficienza di filtrazione per un filtro costituito da NFs e da UNFs. I risultati della simulazione sono in buon accordo con gli esperimenti sotto diversi condizioni di test di filtrazione. La frazione di UFN calcolata è qualitativamente in accordo con quelle osservate con le immagini SEM. I nostri risultati mostrano che le nanofibre migliorano di molto l'efficienza di filtrazione di un filtro commerciale se deposte sulla sua superficie. Il miglioramento è direttamente correlato con la concentrazione e l'età della soluzione, il tempo e la distanza di deposito, e inversamente alla velocità del flusso tangenziale. Conseguentemente, le UFNs so-

no potenzialmente un buon candidato per la filtrazione dell'aria quando è richiesta una efficienza di filtrazione elevata, quando è desiderato un peso minimo e quando è disponibile per il filtro uno spazio ridotto.

5. SVILUPPI FUTURI

Negli ultimi anni ci sono stati importanti progressi sulle nanofibre elettrotessute e le loro applicazioni. Nel campo della filtrazione dell'aria, gli studi effettuati dimostrano che le nanofibre ultrafini possono essere applicate su filtri in commercio al fine di migliorarne significativamente l'efficienza da 1-10% a 90-99%.

E in futuro? Innanzitutto sono necessari studi più approfonditi con lo scopo di analizzare nel dettaglio se e come le strutture a ragnatela influenzano la filtrazione: sono resistenti a sufficienza per intrappolare una nanoparticella, o vengono distrutte col flusso? Un aumento della loro densità e spessore di queste portano ad avere un filtro più efficiente?

La tecnica dell'electrospinning deve essere inoltre perfezionata: occorre evitare lo spreco di soluzione (e quindi la formazione delle strutture sferiche che casualmente vengono spruzzate sul piatto di deposito), occorre produrre nanofibre uniformi con diametro inferiore ai 30 nm, e sperimentare diversi tipi di soluzioni e variabili di processo. Al momento lo strato uniforme UFN con totale assenza di NF non è ancora stato ottenuto, ma i calcoli mostrano che una miglior efficienza delle UFN può essere raggiunta.

La tecnica di filtrazione inoltre può essere migliorata. Per ottenere un maggiore controllo e conoscenza approfondita del processo occorrono più test e modelli teorici dettagliati. È interessante inoltre avere una precisa valutazione delle percentuali del filtro elettrotessuto corrispondenti alle fibre aventi diametri diversi. Grazie a questi valori infatti si può inserire nel modello il contributo di ognuna classe di fibre e avere risultati più accurati.

Uno studio interessante è quello di analizzare le performance di filtrazione utilizzando aria proveniente da diversi ambienti: aria da interni e aria da esterni, con concentrazioni variabili di particelle. Questo studio sarebbe il primo passo per verificare che questo tipo di filtrazione è versatile e conveniente, e quindi è possibile valutare la realizzazione di una produzione di scala e la commercializzazione delle nanofibre ultrasottili.

6. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- Costolo M.A., Lennhoff J.D., Pawle R., Rietman E.A., Stevens A.E. (2008) A Nonlinear System Model for Electrospinning Sub-100 nm Poly-acrylonitrile fibres. *Nanotechnology*, 19:035707.
- Ding B., Li C.R., Miyauchi Y., Kuwaki, O., Shiratori S. (2006) Formation of Novel 2D Polymer Nanowebs via Electrospinning. *Nanotechnology*, 17:3685-3691.
- Hung C.-H., Leung W.W.-F. (2011) Filtration of Nano-Aerosol Using Nanofiber Filter Under Low Peclet Number and Transitional Flow Regime. *Sep. Purif. Technol.*, 79:34-42.
- Kim S. C., Harrington M.S., and Pui D.Y.H. (2007) Experimental Study of Nanoparticles Penetration Through Commercial Filter Media. *J. Nano-part. Res.*, 9:117-125.
- Kuo Y.-Y., Bruno F.C., Wang. (2014) Filtration Performance Against Nanoparticles by Electrospun Nylon-6 Media Containing Ultrathin Nanofibers, *Aerosol Science and Technology*, 48:12, 1332-1344. DOI: 10.1080/02786826.2014.985782.
- Lu P., Ding B. (2008) Applications of Electrospun Fibers. *Recent Pat. Nanotechnol.*, 2:169-182.
- Nam K.-T., Pant H.R., Jeong J., Pant B., Kim B., Kim H.-Y. (2011). Solvent Degradation of Nylon-6 and its Effect on Fiber Morphology of Electrospun Mats. *Polym. Degrad. Stability*, 96:1984-1988.
- Schaeffgen J.R., Trivisonno C.F. (1951) Polyelectrolyte Behavior of Polyamides: Viscosities of Solutions of Linear Polyamides in Formic Acid and Sulfuric Acid. *J. Am. Chem. Soc.*, 73:4580-4585.
- Tsou S.-Y., Lin H.-S., Wang, C. (2011) Studies on the Electrospun Nylon 6 Nanofibers from Polyelectrolyte Solutions: 1. Effects of Solution Concentration and Temperature. *Polymer*, 52:3127-3136.
- Wang J., Kim S.C., Pui D.Y.H. (2008b) Figure of Merit of Composite Filters with Micrometer and Nanometer Fibers. *Aerosol Sci. Technol.*, 42:722-728.
- Wang J., Kim S.C., Pui, D.Y.H. (2008a) Investigation of the Figure of Merit for Filters with a Single Nanofiber Layer on a Substrate. *J. Aerosol Sci.*, 39:323-334.
- Wang J., Tronville P. (2014) Toward Standardized Test Methods to Determine the Effectiveness of Filtration Media Against Airborne Nanoparticles. *J. Nanopart. Res.* 16:2417, DOI: 10.1007/s11051-014- 2417-z.
- Wang X., Ding B., Sun G., Wang M., Yu J. (2013) Electrospinning/Netting: A Strategy for the Fabrication of Three-Dimensional Polymer Nano-Fiber/Nets. *Prog. Mater. Sci.*, 58:1173-1243.
- Xu Q., DeWitte M., Sloan J.J. (2003) The Effect of Formic Acid on the Deliquescence of Model Sea-Salt Aerosol Particles. *Atmos. Environ.*, 37:911-919.
- Yao F., Xu L., Lin B., Fu G.-D. (2010) Preparation and Applications of Functional Nanofibers Based on the Combination of Electrospinning, Controlled Radical Polymerization and 'Click Chemistry.' *Nanoscale*, 2:1348-1357.



INGEGNERIA DELL'AMBIENTE

per il 2016 è sostenuta da:

