



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

Sede Amministrativa: Università degli Studi di Padova

Dipartimento di Scienze Chimiche

SCUOLA DI DOTTORATO DI RICERCA IN SCIENZE MOLECOLARI
INDIRIZZO SCIENZE CHIMICHE
CICLO XXIV

**STUDIO DI PROCESSI AL PLASMA FREDDO A PRESSIONE ATMOSFERICA PER IL
TRATTAMENTO DELLE FIBRE TESSILI**

Direttore della Scuola: Ch.mo Prof. Maurizio Casarin

Coordinatore d'indirizzo: Ch.mo Prof. Maurizio Casarin

Supervisore: Ch.ma Prof.ssa Cristina Paradisi

Co-supervisore: Dr. Illya Kulyk

Dottorando: Marco Scapinello

Indice

Riassunto.....	V
Summary.....	IX
Capitolo 1 Introduzione	1
1.1 Premesse, contenuti ed obiettivi del progetto di dottorato	1
1.2 Organizzazione della tesi	2
1.3 Il plasma: definizione e classificazione.....	3
1.4 La generazione del plasma	5
1.5 Reazioni elementari nel plasma.....	10
1.6 Scarica a barriera di dielettrico (DBD, <i>Dielectric Barrier Discharge</i>).....	13
1.7 Sorgenti remote di plasma (torce al plasma).....	16
1.8 Applicazioni dei plasmi atmosferici.....	18
1.8.1 Applicazioni nell'ambito della scienza dei materiali.....	18
1.8.2 Applicazioni in ambito tessile	20
1.8.2.1 Incremento del carattere idrofilico	21
1.8.2.2 Aumento dell'adesione.....	21
1.8.2.3 Miglioramento delle proprietà di tintura	22
1.8.2.4 Idrofobicità ed oleofobicità	22
1.8.2.5 Deposizione di <i>coating</i>	23
1.8.2.6 Pulizia di superfici	23
1.8.2.7 Disinfezione e sterilizzazione.....	24
1.8.2.8 Restringimento della lana	24
1.8.3 Applicazioni ambientali.....	26
1.8.4 Applicazioni nell'ambito biomedicale.....	28
Bibliografia	32
Capitolo 2 Apparat i e procedure sperimentali	35
2.1 L'apparato DBD su scala di laboratorio.....	35
2.1.1 Montaggio dei campioni per il trattamento al plasma	38
2.1.2 Il trattamento in aria e in atmosfere pure.....	38
2.2 Plasma Jet.....	39
2.3 Caratterizzazione dei substrati	40
2.3.1 Spettroscopia FT-IR in modalità ATR	40
2.3.2 Microscopia confocale – Raman	41
2.3.3 Microscopia a scansione elettronica	43
2.3.4 Microscopia a forza atomica.....	44
2.3.5 Bagnabilità	45
2.3.6 Restringimento.....	46
2.4 Caratterizzazione dei prodotti gassosi.....	48
2.4.1 Campionamento dei gas di processo.....	48
2.4.2 Analisi gas-cromatografiche <i>off-line</i>	49
2.4.3 Analisi FT-IR <i>in-line</i>	50
2.4.4 Analisi <i>in-line</i> mediante spettrometria di massa con sorgente di ionizzazione chimica a pressione atmosferica (APCI-MS).....	50
Bibliografia	54

Capitolo 3 Il trattamento della lana mediante plasma atmosferico	55
3.1 La lana	55
3.1.1 Le principali proprietà della lana	57
3.1.2 Il restringimento della lana.....	58
3.2 Obiettivi della ricerca sulla lana	61
3.3 Tipologia dei campioni di lana utilizzati	62
3.4 Analisi dei prodotti in fase gassosa	64
3.4.1 Analisi <i>off-line</i> : GC-MS, GC-FID e GC-TCD	64
3.4.2 Analisi <i>in-line</i> : spettroscopia FT-IR e spettrometria di massa.....	66
3.4.2.1 Analisi del gas di processo in assenza di substrato tessile ("bianco").....	66
3.4.2.2 Il ruolo dell'umidità	78
3.4.2.3 La scarica sulla lana	81
3.4.2.4 La scarica in azoto.....	85
3.5 Effetti del trattamento al plasma sulla bagnabilità	88
3.5.1 Definizione del metodo	88
3.5.2 Influenza dei parametri di esercizio	89
3.5.2.1 Tempo di trattamento	89
3.5.2.2 Distanza tra gli elettrodi (<i>gap</i>)	90
3.5.3 Influenza dei parametri elettrici	91
3.5.3.1 Potenza.....	91
3.5.4 Influenza dei parametri legati al gas di processo	92
3.5.4.1 Flusso	92
3.5.4.2 Umidità.....	93
3.5.4.3 Natura del gas.....	93
3.6 Trattamento della maglieria di lana: effetto della pulizia della fibra.....	99
3.6.1 Misure di attivazione su materiali a differente grado di pulizia.....	99
3.6.2 Stabilità degli effetti del trattamento.....	100
3.7 Effetti del trattamento al plasma sull'antirestringimento	103
3.7.1 Trattamento in aria secca	103
3.7.2 Il ruolo dell'umidità	105
3.7.3 Trattamento con differenti gas di processo	106
3.7.4 Il ruolo dell'ozono	107
3.8 Studio dell'ossidazione nei trattamenti in aria secca.....	110
3.9 Erosione.....	115
3.10 Trattamento in azoto	123
3.11 Conclusioni.....	126
Bibliografia.....	128
Capitolo 4 Il trattamento del cotone mediante plasma atmosferico	131
4.1 Il cotone	131
4.1.1 Proprietà del cotone.....	133
4.2 Obiettivi della ricerca sul cotone	134
4.3 Effetti del trattamento al plasma.....	135
4.3.1 Scelta del materiale e delle condizioni di scarica.....	135
4.3.2 Studio della bagnabilità impartita dal trattamento in aria secca ..	135

4.3.3	Analisi dei gruppi polari	136
4.3.4	Analisi dei radicali e dei gruppi idroperossidici	140
4.3.5	Erosione e rugosità	146
4.4	Pretrattamento al plasma atmosferico nella deposizione di nanocluster d'argento.....	150
4.4.1	Metodo di deposizione dei nano-cluster d'argento.....	151
4.4.2	Metodo di determinazione dell'argento.....	152
4.4.3	Solidità ai lavaggi	153
4.4.4	Omogeneità della deposizione.....	154
4.4.5	Effetto del plasma	155
4.5	Pretrattamento al plasma atmosferico in un processo di <i>grafting</i> con sali d'ammonio quaternario	158
4.5.1	<i>Grafting polymerization</i>	159
4.5.2	Fattibilità del processo	161
4.5.3	Metodo di determinazione dei siti aggraffati.....	164
4.5.4	Effetto del plasma	165
4.6	Conclusioni.....	168
	Bibliografia	169
Capitolo 5 Caratterizzazione del plasma mediante spettroscopia ottica di emissione..		171
5.1.	<i>Reforming</i> del metano attivato dal plasma per la produzione di idrogeno...	171
5.2.	Apparato sperimentale, procedure e tecniche di analisi	173
5.3.	Caratterizzazione delle specie eccitate	176
5.3.1.	Accensione del generatore in atmosfere di azoto	177
5.3.2.	Accensione del generatore in atmosfere di argon.....	182
5.3.3.	Caratterizzazione del plasma di metano	183
5.3.4.	La misura della densità del plasma	185
5.4.	Conclusioni.....	187
	Bibliografia	188
Capitolo 6 Conclusioni		189

Riassunto

L'argomento di questa tesi riguarda l'applicazione di plasmi non termici a fibre e materiali tessili allo scopo di ottenere particolari proprietà ed effetti come l'antirestringimento, la bagnabilità, l'attivazione per successivi finissaggi liquidi. Il lavoro è nato da una collaborazione con CIVEN (Coordinamento Interuniversitario Veneto per le Nanotecnologia) e mi ha dato un'opportunità di combinare, acquisire ed integrare competenze e metodi d'indagine sia appartenenti sia al mondo della ricerca di base che di quella applicata. Ho utilizzato un prototipo di reattore su scala di laboratorio, realizzato per applicazioni specifiche in ambito tessile, il quale genera una scarica a barriera di dielettrico (DBD) in aria o in altri gas a pressione atmosferica e temperatura ambiente, producendo plasmi non termici altamente reattivi. Tali plasmi contengono elettroni ed altre specie reattive come ioni, atomi, molecole eccitate e radicali, le quali possono attivare reazioni che richiedono elevata energia e che sono quindi difficilmente realizzabili a temperatura ambiente. Per tale ragione e per i bassi costi d'impianto e di esercizio (non sono richieste apparecchiature da vuoto, né operazioni di riscaldamento) questa tipologia di plasmi si prospetta ideale per applicazioni di tipo industriale.

Il mio progetto di tesi ha riguardato lo studio, la caratterizzazione e l'ottimizzazione delle interazioni di diversi plasmi atmosferici con il materiale tessile (in particolare lana e cotone), determinando gli effetti che tale interazione produce sul materiale trattato e correlandola alle specifiche condizioni utilizzate. L'apparato sperimentale sviluppato da CIVEN è stato realizzato per la ricerca in un campo fortemente applicativo, ma possiede la flessibilità ed il controllo dei parametri e delle condizioni sperimentali necessari allo svolgimento di indagini scientifiche rigorose. L'apparato consiste di una sorgente di plasma (con due possibili configurazioni, in modalità *diretta* e *remota*), di un alimentatore, di una camera isolata dall'ambiente esterno e a tenuta (fino ad un livello di contaminazione valutato in 10 ppm di ossigeno) all'interno della quale viene generata la scarica, e di una linea di ingresso del gas da sottoporre alla scarica che consente di preparare e controllare i flussi di gas puri o in miscela; sono state inoltre utilizzate diverse strumentazioni per le analisi del plasma, del gas di processo (GC/MS e GC/FID, FT-IR, spettrometria di massa con sorgente APCI) e dei substrati trattati (SEM, AFM, micro-Raman, FTIR ATR e vari saggi per

verificare la bagnabilità ed il restringimento). I materiali utilizzati sono la lana ed il cotone, utilizzati sotto forma di fibra, tessuto e maglieria.

L'analisi del gas di processo è stata effettuata comparando i risultati con e senza il materiale tessile. Questi esperimenti suggeriscono che l'ossigeno atomico è la principale specie attiva nella scarica in aria secca, responsabile dell'ossidazione osservata sia nel gas che nei substrati trattati. Poiché il materiale tessile può rilasciare umidità durante il trattamento al plasma, è stato condotto uno studio per valutare il ruolo e l'effetto dell'umidità in questi processi. In condizioni di aria umida la densità di ossigeno atomico diminuisce, determinando una minore concentrazione di ozono e di N_2O_5 e una maggiore concentrazione di acido nitrico; in queste condizioni i radicali OH e OOH sono probabilmente i maggiori responsabili dell'ossidazione osservata. Queste osservazioni spiegano i risultati ottenuti quando la scarica è condotta in presenza di lana, ovvero: la scomparsa dell'ozono è anticipata e si ottengono effetti ossidativi anche in azoto puro. Entrambi questi risultati sono imputabili al rilascio di umidità da parte del materiale tessile con conseguente produzione di radicali OH ed OOH. In questi esperimenti sono inoltre stati rivelati altri prodotti gassosi, attribuiti all'ossidazione della lana come CO_2 , CO e acido isocianico (HNCO).

Quando il plasma di aria secca è usato per il trattamento del materiale di lana, la bagnabilità aumentata per effetto dell'ossidazione superficiale. Dalle misure micro-Raman si osserva la presenza di acido cisteico, probabilmente formato dall'ossidazione dei ponti disolfuro presenti in elevata concentrazione negli strati più esterni della fibra. All'aumentare dell'energia di trattamento le reazioni di ossidazione coinvolgono progressivamente strati via via più profondi rispetto alla superficie della fibra. Inoltre, concluso il trattamento al plasma, gli effetti da esso risultanti non solo persistono ma aumentano gradatamente nel tempo: nei due mesi successivi al trattamento il segnale dell'acido cisteico cresce, presumibilmente per ossidazione atmosferica facilitata dal danneggiamento subito dalla superficie a seguito dell'esposizione al plasma. Infatti le analisi mediante SEM e AFM mostrano rotture dei bordi di scaglia, oltre che fessurazioni e buchi in conseguenza di trattamenti ad elevata energia. Inoltre è possibile osservare una nanorugosità la cui intensità cresce all'aumentare dell'energia. L'idrofilicità impartita e la rugosità della superficie impartite dal trattamento al plasma cooperano in sinergia a produrre gli effetti macroscopici di anti-restringimento e di anti-infeltrimento osservati.

Le differenti strutture e nature chimiche della fibra di cotone influenzano il meccanismo di ossidazione indotto dal plasma. La bagnabilità viene incrementata per la formazione di nuovi gruppi carbonilici e carbossilici e per la presenza di radicali derivati dal trattamento, rilevati rispettivamente, da analisi FTIR in modalità ATR e da saggi basati sulla reazione con DPPH. L'erosione superficiale elimina lo strato più esterno della fibra di cotone (parete primaria). Tutti questi effetti possono incrementare ed ottimizzare il risultato di finissaggi liquidi: questa aspettativa è stata verificata in due processi per l'ottenimento di proprietà antibatteriche basati, rispettivamente, sulla sintesi di nanocluster d'argento e sulla formazione di strati di sali d'ammonio quaternario mediante grafting polymerization. Il trattamento preliminare al plasma del tessuto è risultato vantaggioso, soprattutto se effettuato a bassa energia.

Infine, durante una breve esperienza presso i laboratori del Prof. Jerzy Mizeraczyk presso l'Istituto Swewalsky dell'Accademia Polacca delle Scienze a Danzica, ho avuto l'opportunità di imparare ad utilizzare un altro potente strumento diagnostico per la caratterizzazione del plasma, la spettroscopia ad emissione ottica (OES), tecnica che è attualmente in corso di allestimento presso il gruppo di plasma atmosferico presso l'Università di Padova. A Danzica ho partecipato ad un progetto riguardante il reforming del metano mediante plasma per la produzione di idrogeno. Il plasma viene generato mediante una sorgente a microonde, che produce notevoli effetti termici. Utilizzando l'OES è stato possibile caratterizzare alcuni importanti sistemi di emissione dovuti alla presenza di specie eccitate di atomi, molecole, radicali e ioni, caratteristici di questi sistemi contenenti metano ed azoto, in particolare il secondo sistema positivo di N_2 , il primo sistema negativo di N_2^+ , il CN violetto e il sistema C2 Swan. Analizzando gli spettri, mediante la simulazione delle bande spettrali con il programma Specair è stata determinata la temperatura media elettronica, vibrazionale e rotazionale del plasma. Inoltre, è stata misurata la densità del plasma mediante l'analisi linea H_β dell'idrogeno.

I risultati della ricerca effettuata per il dottorato dimostrano che il plasma atmosferico non termico rappresenta una grande promessa per il trattamento dei tessuti: offre il vantaggio di sostituire o di migliorare i processi liquidi costosi e di forte impatto ambientale e al tempo stesso di ottenere risultati simili o anche migliori nei materiali trattati.

La grande complessità di questi sistemi e il gran numero di variabili sperimentali che li caratterizzano richiedono l'utilizzo di quante più tecniche diagnostiche possibili per analizzare il plasma ed i processi chimici da esso indotti. Durante il mio progetto di tesi ho avuto l'opportunità di utilizzare e familiarizzare con moderne tecniche di analisi e caratterizzazione negli ambiti della microscopia, della cromatografia, della spettrometria di massa, e delle spettroscopie FT-IR e di emissione ottica. Inoltre, per la natura multidisciplinare di questo campo della ricerca applicata, ho potuto ampliare e arricchire il mio background chimico con conoscenze ed esperienze nell'ambito della scienza dei materiali, della fisica dei plasmi e dell'ingegneria elettrica.

Summary

This thesis deals with the application of non-thermal plasmas to textile fibers and materials to achieve desired effects and properties such as anti-shrinking, anti-felting, wetting and the activation for wet finishing. The work was performed in collaboration with CIVEN (Coordinamento Interuniversitario Veneto per le Nanotecnologie) and gave me the unique opportunity to experience, learn and merge competences and methods of contemporary academic and applied research. A dedicated prototype lab-scale plasma reactor was used which employs dielectric barrier discharges (DBD) in air or in other gases at room temperature and pressure to produce strongly reactive non-thermal plasmas. Such plasmas contain electrons and other reactive species including excited molecules, ions, atoms, and radicals which can activate extensive and highly energy demanding chemical reactions, otherwise difficult to access at ambient conditions. For this reason and for the low costs associated with their production and use, with neither heating nor operation under reduced pressure required, such plasmas are strongly appealing for industrial developments and applications.

The main goals of my thesis project were to study, characterize and optimize the interaction of different atmospheric plasmas with textile materials (wool and cotton), to determine the effects of such interactions on the treated materials and to correlate them with the specific experimental conditions used. The experimental apparatus was developed by CIVEN to allow for the flexibility and controllability necessary for rigorous research work albeit in a strongly applied field. It consists of a plasma source (two configurations are possible, for *direct* and *remote* plasma generation, respectively), a power supply, a pneumatically isolated chamber for plasma application and textile treatment, a gas feeding line for the preparation and flow regulation of the gas/gas mixture of desired nature and composition to feed the plasma, and an array of instruments for the analysis of the plasma, of the process gas (GC/MS and GC/FID, FT-IR, APCI mass spectrometry) and of the treated solid materials (SEM, AFM, micro-Raman, FT-IR ATR, and various functional tests to assess wetting and shrinking properties). Two types of textiles were considered, wool and cotton.

The analysis of the plasma processed gas was performed by comparing the results observed with and without interposed textile material. These experiments suggest that atomic oxygen is the main primary active species in a dry air discharge. This explains the observed oxidation of the gas and of the substrates. Since the textile

material can release moisture during plasma treatment, the role of humidity in the discharge was also studied. Under humid air conditions the density of atomic oxygen appears to be reduced, as inferred by the presence of less ozone and N_2O_5 and more nitric acid in the process gas; under these conditions OH and OOH radicals are most likely responsible for the observed oxidation reactions. When wool fibers are introduced in the discharge chamber, additional water is fed to the plasma, consistent with the following observations: lower amounts of ozone are present and oxidation takes place also in pure nitrogen. Moreover, other products are detected which are attributed to the oxidation of wool, notably CO_2 , CO and isocyanic acid (HNCO).

When dry air plasma was used for wool fabrics processing, the material wettability increased due to oxidation of the surface. Micro-Raman analysis revealed the presence of cysteic acid, likely formed via oxidation of disulfide bonds. The penetration of the oxidation reaction beyond the surface layers of the fabric increases progressively with the treatment energy, but the effects were not stable in time: during a two-month test the cysteic acid signal increased, presumably due to atmospheric oxidation facilitated by the surface damage caused by the plasma treatment. Indeed SEM and AFM analysis showed that exposure to plasma partially infringes the surface of the wool scales: several flakes, holes and cracks appeared as a consequence of high energy treatments. Moreover, a nano-roughness was observed which, for the same point analysis, increased with treatment energy. The hydrophilic surface and its roughness cooperate in synergy to produce the anti-felting and anti-shrinking macroscopic effects obtained with plasma treatment.

The different chemical nature and structure of cotton fibers influences the oxidation mechanism induced by plasma. The increased wettability is attributed to the new carbonyl and carboxylic groups and radicals resulting from the treatment and detected by FTIR analysis and radical determination by DPPH reaction. The surface erosion eliminated the outer layer of cotton fibers. All these effects are interesting for the possibility to enhance and optimize the results of wet finishing processes: two different antimicrobial finishings, based on silver nanoclusters and on quaternary ammonium salts, were tested and show some advantage, especially for low energy treatment.

Finally, during a short stage in the laboratories of Prof. Jerzy Mizeraczyk at the Swewalsky Institute of the Polish Academy of Sciences in Gdansk, I had the

opportunity to experience with another powerful diagnostic tool for plasma characterization, optical emission spectroscopy (OES), which is currently being implemented in the atmospheric plasma group at the University of Padova. In Gdansk I participated to a project dealing with plasma assisted methane reforming for hydrogen production. A microwave plasma source was used in this research, which allowed me to acquire some experience also with high temperature plasmas. Using OES we succeeded in characterizing a few important systems related to the gas composition and the radiative active specie (including radicals, ions, atoms or excited molecules), in particular the second positive system of N_2 , the first negative system of N_2^+ , the CN violet system and the C_2 Swan system. From the analysis and simulation of the appropriate spectral bands the plasma average electronic, vibrational and rotational temperatures were also determined. Moreover, the plasma density was also measured by H_β line analysis.

In conclusion, the results of the research carried out for my doctoral thesis show that non-thermal plasma holds great promise for the treatment of fabrics: it offers the advantage of doing away with costly and environmentally impacting wet processes while at the same time producing similar or even better results in the treated materials. The great complexity of these systems and the large number of experimental variables that affect their composition and reactivity call for the implementation of as many diagnostics as possible to monitor the plasma and the induced chemical processes. During my thesis project I had the opportunity to use and familiarize with the most important ones, ranging from microscopy, to chromatography, to mass spectrometry, to FT-IR, to optical emission spectroscopy. In addition, due to the multidisciplinary nature of this field of applied research, I managed to extend and enrich my chemical background with knowledge and expertise in material science, plasma physics and electrical engineering.

1. Introduzione

1.1 Premesse, contenuti ed obiettivi del progetto di dottorato

Il plasma è il quarto stato della materia, presente in natura in percentuale molto maggiore rispetto agli altri tre (gas, liquido e solido): è uno stato ionizzato costituito, oltre che da atomi e molecole neutre, da elettroni, ioni e radicali. I plasmi sono classificati in base al grado di ionizzazione, alla temperatura ed alla pressione. Plasmi di diverse caratteristiche e natura sono anche prodotti artificialmente per essere utilizzati nelle applicazioni più disparate che spaziano dal trattamento di materiali, ai processi di fotocopiatura, alle sorgenti di ionizzazione a pressione atmosferica per spettrometri di massa, fino ad applicazioni nel campo ambientale (purificazione dell'aria e delle acque) ed energetico (processi di *reforming*), per illuminazione (lampade al neon) e per dispositivi elettronici (televisori al plasma).

I plasmi di cui mi sono occupato principalmente durante il dottorato sono i plasmi non-termici a pressione ambiente, detti anche di non-equilibrio in quanto l'energia media degli elettroni è molto maggiore rispetto a quella degli ioni e dei neutri. Possono essere prodotti molto facilmente mediante scariche elettriche corona o a barriera di dielettrico (DBD) in un gas (aria) a temperatura e pressione ambiente. Per scopi applicativi questi plasmi sono quindi particolarmente attraenti, anche dal punto di vista economico, in quanto sono sistemi molto reattivi ottenuti senza costi associati al riscaldamento e all'uso di pompe e sistemi da vuoto. È quindi logico che lo sviluppo e lo sfruttamento del loro grande potenziale siano attualmente perseguiti attivamente anche a livello industriale.

Gli studi condotti per questa tesi riguardano il trattamento con plasmi atmosferici di fibre tessili e sono stati condotti in larga parte presso i laboratori di ricerca di CIVEN (Coordinamento Interuniversitario Veneto per le Nanotecnologie, presso Marghera) nell'ambito di una collaborazione col Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Padova: hanno quindi una forte connotazione applicativa e costituiscono un utile punto di incontro fra obiettivi, esigenze e metodi della ricerca di base e della ricerca industriale. Lo studio ha affrontato la caratterizzazione del plasma per migliorare le nostre conoscenze sulla natura, composizione e reattività di questi complessi sistemi

altamente reattivi con l'obiettivo di controllarli e sfruttarli al meglio per ottenere gli effetti e le proprietà desiderate nei materiali trattati.

Un valore aggiunto di questo progetto di tesi è stato per me l'opportunità di acquisire la formazione e competenze di una figura professionale nuova per il mercato del lavoro nazionale, ma ben rappresentata e richiesta in altri paesi fra cui ad esempio il Giappone e, vicino a noi, la Germania: lo scienziato/tecnologo dei plasmi. Ho infatti avuto modo di approfondire ed integrare la mia preparazione chimica con conoscenze e competenze di vari settori della fisica, della scienza dei materiali e dell'ingegneria elettrica. In particolare ho studiato ed utilizzato le principali tecniche diagnostiche per la caratterizzazione dei plasmi, compresa la spettroscopia ottica di emissione che ho sperimentato durante un breve soggiorno all'estero presso un laboratorio specializzato (Swewalsky Institute of Fluid-Flow Machinery dell'accademia polacca delle scienze a Danzica, sotto la direzione del Prof. Mizeracyk). È auspicabile e pare molto probabile che l'esperto di plasmi possa in futuro contribuire sempre di più allo sviluppo di nuovi processi e tecnologie competitivi per quanto riguarda gli aspetti chiave relativi al consumo energetico e all'impatto ambientale. Un approccio attuale e lungimirante nell'affrontare i grossi problemi dei nostri giorni ricompresi negli ambiti dell'energia e dell'ambiente, è infatti basato sulla combinazione di diverse tecnologie e forme di energia per ottimizzare i processi e limitarne l'impatto negativo: in quest'ottica il veicolo energetico costituito dai plasmi rappresenta un'arma potente ancora da conoscere e sfruttare a pieno nella ricerca di utili sinergie. Alcuni importanti esempi riguardano processi integrati di catalisi eterogenea e catalisi al plasma per l'ossidazione di inquinanti dell'aria; fotocatalisi assistita dal plasma per il trattamento delle acque; processi di combustione assistiti dal plasma [1-2].

1.2 Organizzazione della tesi

Questo capitolo di introduzione riguarda i plasmi, in particolare i plasmi a temperatura e pressione ambiente, ne descrive le principali caratteristiche, i metodi per generarli e studiarli ed alcune importanti applicazioni.

Nel Capitolo 2 ho riportato la descrizione delle apparecchiature e delle procedure sperimentali utilizzate durante la tesi sia per produrre il plasma e trattare i campioni che per effettuare le analisi dei materiali trattati e del gas di processo. Le apparecchiature

per il trattamento al plasma sono prototipi originali realizzati su progetto di CIVEN ed utilizzano scariche a barriera di dielettrico per produrre il plasma. Per le analisi del gas di processo ho utilizzato tecniche di cromatografia (GC-MS), di spettroscopia FT-IR e di spettrometria di massa APCI-MS. Per le analisi delle fibre trattate ho utilizzato tecniche spettroscopiche (FT-IR in modalità ATR e Raman), di microscopia (a scansione elettronica SEM e a forza atomica AFM) nonché saggi funzionali per la caratterizzazione della bagnabilità e del restringimento.

Il Capitolo 3 riguarda il trattamento della lana, mentre il Capitolo 4 riguarda il cotone. Sono descritte le principali caratteristiche di queste fibre, i risultati di esperimenti condotti in diverse condizioni sperimentali e con diversi obiettivi e discussi i vantaggi dell'uso del plasma rispetto a trattamenti umidi convenzionali. In particolare ho studiato come i fenomeni caratteristici del trattamento mediante plasma atmosferico (ossidazione e erosione della superficie) influenzino gli effetti impartiti come la bagnabilità (per la lana ed il cotone) e l'antirestringimento (per la lana), i quali hanno una possibile applicazione industriale.

Il Capitolo 5 riguarda l'attività che ho svolto durante un breve soggiorno a Danzica presso il gruppo di Hydrogen Energetics Department con l'obiettivo di sperimentare l'applicazione di una tecnica potente per la diagnostica dei plasmi, la spettroscopia ottica di emissione (OES).

Infine nel Capitolo 6 riassumo le principali conclusioni che si possono trarre dai risultati del lavoro svolto durante il dottorato.

1.3 Il plasma: definizione e classificazione

Langmuir definì per primo nel 1928 il concetto di plasma come un gas ionizzato contenente elettroni liberi e ioni positivi in numero eguale, cosicché la carica spaziale risultante sia molto piccola [3]. All'interno di esso si possono trovare anche altre specie quali ioni negativi, molecole neutre e radicaliche nonché specie eccitate. Le specie cariche in particolare rendono il plasma un ottimo conduttore elettrico e sono responsabili delle sue caratteristiche proprietà elettriche.

Vari sono i parametri che si possono utilizzare per caratterizzare il plasma: il primo di questi è la densità delle specie componenti (espressa in unità di misura $1/m^3$), ovvero gli elettroni (n_e), gli ioni (n_i) e le specie neutre (n_0). Definita la densità per le specie è

possibile ricavare il grado di ionizzazione $a = n_i / (n_i + n_0)$; si possono così distinguere gas debolmente ionizzati in cui a tende a 0 (valori tipici di 10^{-6} per plasmi industriali e da laboratorio); oppure altamente ionizzati in cui a tende a 1, fino ad avere plasmi totalmente ionizzati se a è pari a 1 (per sistemi di plasma termonucleare: come *tokamak*, *stellarator*, *plasma pinches* ed altri [4]).

Altro parametro fondamentale per caratterizzare il plasma è la temperatura. All'interno del plasma le diverse specie determinano il valore della temperatura con la loro energia media. L'energia del campo elettrico viene accumulata dagli elettroni lungo il loro cammino libero e, tramite le collisioni, trasferita alle particelle pesanti. Durante la collisione l'energia perduta dagli elettroni è relativamente piccola in rapporto alle masse in gioco. Inizialmente la temperatura elettronica risulta maggiore della temperatura delle particelle pesanti. Con il susseguirsi delle collisioni tra elettroni e particelle pesanti le temperature tendono ad eguagliarsi a meno di fenomeni particolari di raffreddamento.

La differenza di temperatura fra gli elettroni e le particelle pesanti risulta proporzionale a $(E/p)^2$ dove E è il campo elettrico e p la pressione. Per bassi valori di E/p avremo che le temperature degli elettroni sono prossime a quelle delle particelle pesanti: siamo di fronte ad un plasma in equilibrio termodinamico ($T_e = T_{ioni} = T_{neutri}$), caratterizzato da una singola temperatura in ogni punto dello spazio. Questi plasmi vengono definiti plasmi in equilibrio o termici e sono rappresentati in natura dalla corona solare.

Particolarmente interessanti sono i plasmi lontani dalle condizioni di equilibrio, comunemente indicati come “plasmi di non equilibrio” o “plasmi non termici” o “plasmi freddi”: in questi plasmi la temperatura elettronica (del valore di circa di 1 eV, approssimativamente 11600K) è molto maggiore di quella del gas e quindi delle specie neutre, che risulta invece prossima alla temperatura ambientale ($T_e > T_{ioni} = T_{neutri}$). Sono gli elettroni ad alta energia che determinano la ionizzazione e i processi chimici all'interno della scarica. In natura l'aurora boreale rappresenta l'esempio di un plasma in non equilibrio termico.

Industrialmente vengono utilizzate entrambe le tipologie di plasma, sebbene con scopi differenti: i plasmi termici, più energetici e con una forte componente termica vengono utilizzati soprattutto per operazioni di taglio, mentre i plasmi freddi, più selettivi, vengono utilizzati principalmente per modifiche superficiali.

Infine la pressione è un ulteriore parametro utilizzato per caratterizzare i plasmi freddi: si possono distinguere plasmi in vuoto o a bassa pressione (*Low Pressure Discharge* o LPD) oppure plasmi a pressione atmosferica (*Atmospheric Pressure Discharge* o APD). Il plasma freddo offre tre caratteristiche importanti che lo rendono appetibile per applicazioni nel campo della chimica e della scienza dei materiali:

- la presenza di concentrazioni anche molto elevate di specie ad alto contenuto di energia e chimicamente reattive (per esempio elettroni, ioni, atomi e radicali, stati eccitati e fotoni di differente lunghezza d'onda);
- queste specie chimicamente reattive sono prodotte ad una temperatura vicina alla temperatura ambiente;
- nel caso di plasmi a pressione atmosferica i bassi costi di esercizio per la mancanza di camere e pompe da vuoto.

1.4 La generazione del plasma

Lo studio sperimentale delle scariche è storicamente basato su sistemi simili ai comuni tubi al neon usati per illuminazione [5], dove ad un tubo a bassa pressione contenente un gas è applicato un campo elettrico costante (scariche DC). La misura della caratteristica corrente-tensione (V-I) del tubo fornisce l'andamento tipico mostrato in Fig.1.1. Appare evidente come la relazione tra V e I non sia lineare e come lungo la curva si incontrino transizioni tra differenti regimi, con importanti ed improvvise variazioni della conducibilità del gas.

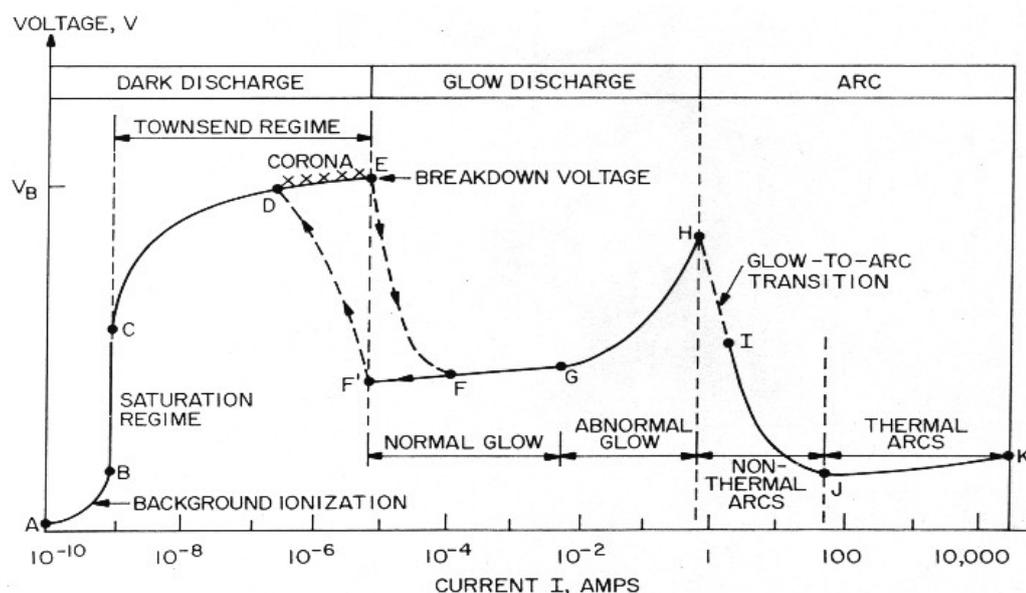


Fig. 1.1. Curva caratteristica V-I per un tubo di scarica a bassa pressione.

Con riferimento alla Fig. 1.1 si distinguono i seguenti regimi:

A-C regime di saturazione. Partendo dal punto A della curva applicando bassi voltaggi si rileva un debole passaggio di corrente, dovuto alla presenza di una ionizzazione di fondo dovuta all' di raggi cosmici o di altre radiazioni ionizzanti. Il campo elettrico applicato è in grado di estrarre dal volume gli elettroni e gli ioni liberi già presenti, ma non di produrre ulteriore ionizzazione. Il tratto verticale BC indica il raggiungimento della corrente di saturazione, condizione in cui i portatori di carica estratti (elettroni e ioni) nell'unità di tempo sono pari al numero di quelli creati.

C-E regime di Townsend. Aumentando ulteriormente il valore del campo elettrico, un elettrone tra due urti successivi guadagna abbastanza energia cinetica da ionizzare una molecola neutra, producendo uno ione positivo ed un elettrone secondario. Si ha quindi una moltiplicazione a valanga dei portatori di carica che corrisponde ad un andamento esponenziale della corrente in funzione della tensione applicata. Questo regime prende il nome di scarica di *Townsend*. Questa zona comunque è caratterizzata da valori bassi di corrente e dall'assenza di emissione di luce, pertanto è anche conosciuta come scarica oscura.

E Breakdown elettrico. Nel regime di scarica oscura gli ioni o i fotoni generati nella scarica e incidenti sul catodo, provocano l'emissione di elettroni secondari, i quali generano ulteriore ionizzazione. Ad un valore determinato di potenziale V_B il numero di elettroni secondari sarà sufficiente ad auto-sostenere la scarica. Questa situazione si definisce *breakdown* e rappresenta il primo massimo della curva caratteristica V-I. Si assiste ad una forte crescita della corrente senza aumentare il potenziale applicato. Matematicamente questa condizione è definita dal criterio di Townsend:

$$\gamma \exp \alpha d - 1 = 1; \quad \alpha d = \ln \frac{1}{\gamma} + 1 \quad .$$

dove α è il primo coefficiente di Townsend e rappresenta il numero di elettroni prodotti per unità di lunghezza del tubo di scarica, mentre γ è il coefficiente di emissione di elettroni secondari, caratteristica del tipo di materiale che costituisce gli elettrodi.

Relazioni empiriche (curve di Paschen) mettono in relazione il valore del potenziale di innesco V_B con il prodotto tra la pressione p e la lunghezza d del tubo di scarica. Esiste un valore minimo di V_B chiamato punto di Stoletov che rappresenta la spesa energetica minima per autosostenere la scarica: valori di pd più piccoli di quello ottimale corrispondono alla condizione in cui il numero di collisioni ionizzanti tra gli elettrodi è

piccolo, ovvero d è minore del cammino libero medio di ionizzazione, mentre per pd grandi gli elettroni perdono quantità maggiori di energia nelle collisioni e quindi sono necessari campi più intensi per sostenere il *breakdown*.

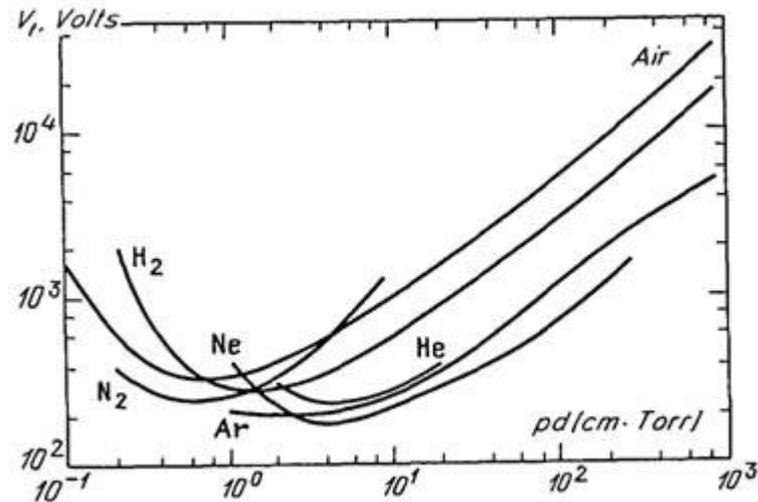


Fig. 1.2. Curve di Paschen al variare della composizione del gas. Il minimo rappresenta il punto di Stoletov [6].

E-H scariche luminose (glow). Oltre la soglia di *breakdown* l'accumulo di carica spaziale porta ad un'autoregolazione della corrente in uno stato stazionario. Inoltre si assiste ad un rapido incremento della corrente con piccole variazioni del potenziale applicato, oltre che alla comparsa di radiazione luminosa che definisce questo regime come *glow discharge* (letteralmente scarica a bagliore).

Il regime di *glow* si divide in due zone: la scarica normale o *Normal Glow Discharge* (NG) e la scarica anomala (AG). Il regime di NG corrisponde al tratto FG della Fig. 1.1 nel quale la tensione è quasi indipendente dalla corrente totale attraverso il tubo. Questo perché la densità di corrente rimane approssimativamente costante, ma avviene un aumento dell'area del catodo interessata dalla scarica, sino all'esaurimento della superficie disponibile in corrispondenza del punto G della Fig. 1.1, dove si ha la transizione al regime anomalo di scarica (*Abnormal Glow Discharge*). Oltre questa condizione per ottenere una crescita di I occorre aumentare notevolmente V , modificando la densità di corrente e spostando quindi il punto di lavoro dal minimo della curva di Paschen; in queste condizioni la scarica diviene più luminosa (tratto GH).

H-K arco elettrico. La curva caratteristica $V-I$ mostra un secondo massimo che rappresenta la transizione dalla scarica *glow* verso il regime di arco elettrico. All'aumentare del potenziale applicato la densità di corrente diventa sempre maggiore e

gli effetti termici sul catodo dovuti alle collisioni ioniche si fanno sempre più intensi: questi promuovono l'emissione di elettroni per effetto termoionico, contribuendo ad un ulteriore aumento della corrente (tipicamente $I > 1$ A con valori possibili sino a 10^4 A): si osserva inoltre un'elevata luminosità. In genere sulla caratteristica V-I si identifica una regione di arco non-termico caratterizzata da una resistenza anomala (tratto I-J) in cui la tensione decresce all'aumentare della corrente e in cui si osserva che il plasma prodotto dalla scarica non è in equilibrio termodinamico; al crescere della corrente si entra in un regime in equilibrio termodinamico (arco termico, tratto J-K della Fig. 1.1) dove la tensione cresce debolmente con la corrente applicata.

Tutte le considerazioni fatte fin qui per il tubo di scarica a bassa pressione sono valide anche a pressione atmosferica con alcune differenze: prima di tutto il tratto E-H è talmente ridotto che la transizione passa direttamente ad arco se non si utilizzano particolari accorgimenti. Aumentando la pressione si riduce infatti il cammino libero medio degli elettroni, di conseguenza diminuisce l'energia acquisita tra un urto e l'altro, ma aumenta la frequenza portando ad un maggiore e più efficiente scambio di energia tra gli elettroni e le molecole neutre. La temperatura dei neutri e degli ioni cresce e si raggiunge l'equilibrio termico con $T_e = T_h$, come si osserva in Fig. 1.3. L'arco elettrico ha un utilizzo industriale importante (torce per la saldatura e il taglio di manufatti), ma è utile prevenire questa transizione per poter utilizzare il plasma per la funzionalizzazione chimica delle superfici.

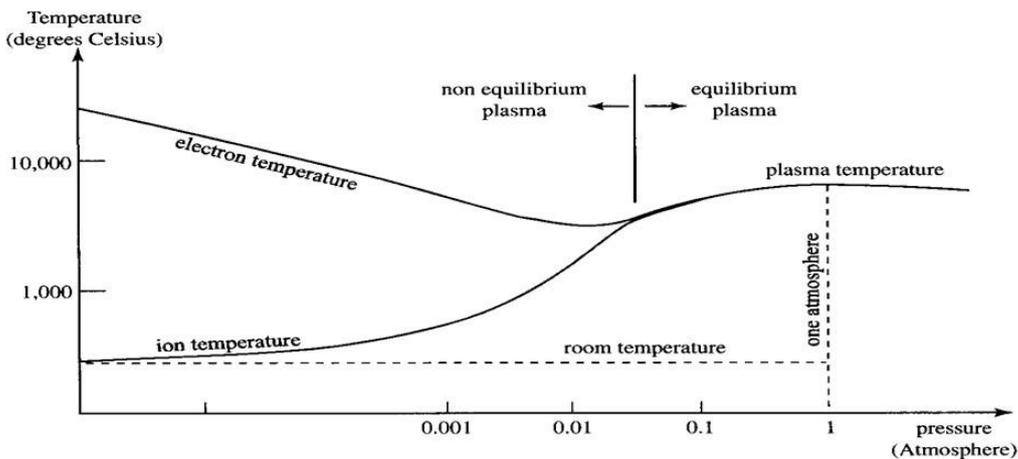


Fig. 1.3. Relazione tra le temperature elettronica e ionica al variare della pressione [7].

L'utilizzo di impulsi o di un dielettrico da interporre tra gli elettrodi non dà il tempo all'intero sistema di giungere all'equilibrio termico anche se localmente le temperature

sono elevate: quindi anche a pressione atmosferica è possibile ottenere plasmi non termici, utilizzabili per le varie applicazioni della scienza dei materiali.

A bassa pressione e piccole distanze tra gli elettrodi ($pd < 4000$) il meccanismo di *breakdown* è spiegato dal criterio di Townsend. Per sistemi ad alta pressione prove sperimentali hanno indicato che la formazione di scariche avviene a velocità superiori a quelle previste dal criterio di Townsend e risultano indipendenti dal materiale degli elettrodi (cioè l'emissione di elettroni secondari può essere trascurata). Partendo da queste considerazioni Meek e Loeb [8] e Raether [9] hanno sviluppato un nuovo meccanismo di scarica chiamato di *streamer*, il quale spiega anche la formazione dei fulmini. Uno *streamer* è uno stretto canale di ionizzazione caricato positivamente che si propaga ad elevatissima velocità (circa un centesimo della velocità della luce) lungo il percorso lasciato da un'intensa valanga elettronica. In essa gli elettroni e gli ioni viaggiano a velocità differenti, creando una separazione di carica: sulla testa della valanga si concentrano gli elettroni, mentre gli ioni positivi restano indietro generando un dipolo di lunghezza $1/\alpha$ e carica $N_e = \exp(\alpha x)$. Il dipolo altera il campo elettrico locale, che ha valori più elevati in testa accelerando la ionizzazione: viceversa all'interno della valanga esso ha valori minori rispetto a quello esterno e causa quindi il rallentamento della ionizzazione.

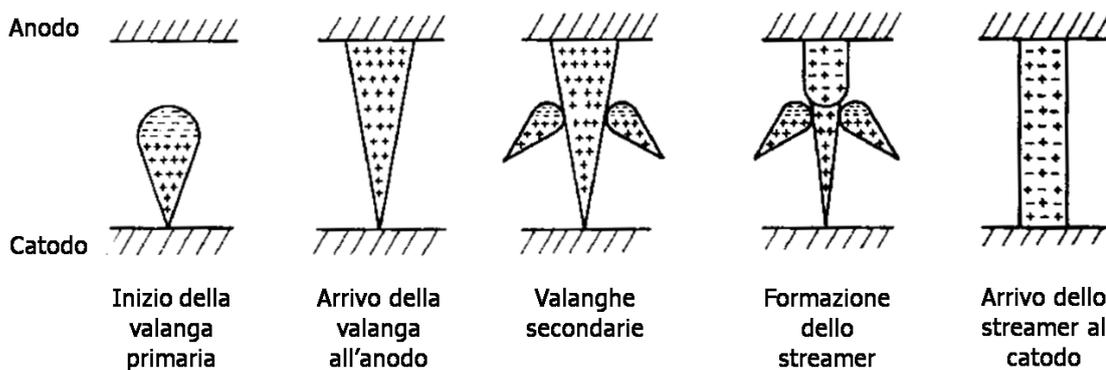


Fig. 1.4. Schema della dinamica di formazione dello streamer.

Quando la valanga raggiunge l'anodo gli elettroni vengono depositati, mentre gli ioni lasciano un canale ionico aperto, lo *streamer* positivo, che si propaga dall'anodo verso il catodo: i fotoni ad alta energia emessi dalla valanga primaria innescano fenomeni di fotoionizzazione nelle vicinanze di essa, iniziando valanghe secondarie. Gli elettroni delle valanghe secondarie risentono del campo elettrico del canale ionico e vengono trascinate in esso, creando un canale di plasma quasi neutro.

Lo *streamer* negativo invece ha bisogno di ampie distanze per formarsi, quando la valanga primaria è abbastanza intensa, e si propaga in entrambe le direzioni: verso il catodo si comporta come lo *streamer* positivo, mentre verso l'anodo gli elettroni dalla testa della valanga primaria neutralizzano la traccia ionica delle valanghe secondarie, formate per fotoionizzazione oppure dagli stessi elettroni della testa.

Affinché tale meccanismo avvenga occorre che il campo elettrico generato dalla carica spaziale nella valanga E_a eguagli quello esterno E_0 , ovvero venga soddisfatto il criterio di Meek:

$$\alpha d \frac{E_0}{p} = \ln \frac{4\pi\epsilon_0 E_0}{e\alpha^2} \approx 20; N_e = \exp \alpha d \approx 3 \cdot 10^8$$

1.5 Reazioni elementari nel plasma

In questo capitolo saranno brevemente trattati gli aspetti essenziali riguardanti la chimica dei plasmi attraverso le reazioni elementari riconducibili agli elettroni, agli ioni, alle molecole neutre ed eccitate presenti nel plasma [10].

All'interno di un campo elettrico e/o magnetico, indispensabile per ottenere il plasma, elettroni e ioni risentono degli effetti del campo: gli elettroni, per la loro piccola massa subiscono effetti più marcati. Nel loro moto le specie cariche subiscono collisioni che possono essere elastiche o anelastiche. Le collisioni elastiche, più frequenti, sono caratterizzate dalla conservazione dell'energia interna della particella responsabile dell'urto, per cui i processi risultanti saranno *scattering* geometrici e ridistribuzioni dell'energia cinetica (*Coulomb Scattering*). Le collisioni anelastiche sono invece più importanti perché trasferiscono parte dell'energia cinetica, acquisita per la presenza del campo elettrico, alle specie presenti nel plasma, generando i fenomeni di ionizzazione, eccitazione, emissione di luce e di energia termica tipici di questi sistemi.

Questi processi elementari possono essere descritti attraverso relazioni matematiche in cui compaiono alcuni parametri collisionali come la sezione d'urto (*cross section*), la probabilità d'urto, il cammino libero medio, la frequenza di interazione ed infine il coefficiente che descrive la velocità di reazione, dipendente dai parametri sopra descritti. Tutte queste grandezze dipendono dalle proprietà intrinseche del sistema considerato (come ad esempio la pressione, la natura dei gas, il potenziale applicato) ed in base a questi fattori è possibile in alcuni casi regolare e controllare la risposta del plasma e quindi la sua reattività e gli effetti che ne possono derivare.

Le reazioni di ionizzazione (formazione di un elettrone e di uno ione positivo da molecole neutre) possono avvenire mediante diversi processi:

- Interazione di elettroni con molecole neutre
 - $e^- + A \rightarrow A^+ + e^- + e^-$
 - $e^- + AB \rightarrow A + B^+ + e^- + e^-$ (ionizzazione dissociativa)
 - $e^- + A \rightarrow A^* + e^- \rightarrow A^+ + e^- + e^-$ (ionizzazione a stadi)
- fotoionizzazione (per la presenza di radiazione ad elevata energia tipicamente nel range degli UV)
 - $h\nu + A \rightarrow A^+ + e^-$
- impatto tra particelle ad elevato peso (con urti tra atomi o molecole eccitati e atomi o molecole neutre)
 - $A^* + B \rightarrow A + B^+ + e^-$ (ionizzazione di Penning)
 - $A^* + B \rightarrow AB^+ + e^-$ (ionizzazione associativa)
- meccanismi che coinvolgono le superfici degli elettrodi che forniscono elettroni, ioni e fotoni per effetti vari come quello termoionico, fotoelettrico ed altri.

Gli ioni positivi così generati giocano un ruolo molto importante nella chimica dei plasmi, soprattutto a bassa pressione. Una delle principali reazioni cui partecipano è la ricombinazione con gli elettroni per ottenere specie neutre, con un rilascio dell'energia in eccesso in diverse forme:

- $e^- + AB^+ \rightarrow AB^* \rightarrow A + B^*$ (ricombinazione ione-elettrone dissociativa)
- $e^- + A^+ \rightarrow A^* \rightarrow A + h\nu$ (ricombinazione ione-elettrone)
- $e^- + A^+ + M \rightarrow A^* + M \rightarrow A + M$ (ricombinazione ione-elettrone a tre corpi, con M che può essere una molecola)

Moltissime altre reazioni degli ioni coinvolgono invece molecole neutre (*reazioni ione-molecola*). Fra queste, molto comuni sono la formazione di complessi (*clusters*), favorito a pressione atmosferica, e lo scambio di carica, osservati sia per gli ioni positivi che per quelli negativi:

- $A^+ + A + A \rightarrow A_2^+ + A$ (processo di formazione di complessi)
- $A^+ + B \rightarrow A + B^+$ (scambio di carica)

Nei gas elettronegativi (come l'aria che contiene O₂) grande importanza hanno gli ioni negativi, formati principalmente per dissociazione da attacco elettronico o per reazione a tre corpi:

- $e^- + AB \rightarrow (AB^-)^* \rightarrow A + B^-$ (dissociazione da attacco elettronico)

- o $e^- + A + M \rightarrow A^- + M$ (dissociazione da attacco elettronico a tre corpi)

Meno importanti sono altre vie di formazione coinvolgenti radiazioni o reazioni di dissociazione con formazione contemporanea di ioni positivi e negativi. Tra le reazioni a carico degli ioni negativi occorre citare quelle di distacco di un elettrone e quelle di ricombinazione con ioni positivi:

- o $A^- + B \rightarrow (AB^-)^* \rightarrow AB + e^-$ (distacco associativo)
- o $e^- + A^- \rightarrow A + e^- + e^-$ (distacco da impatto elettronico)
- o $A^- + B^* \rightarrow A + B + e^-$ (distacco per collisione con particella eccitata)
- o $A^- + B^+ \rightarrow A + B$ (ricombinazione ione-ione per collisione binaria)
- o $A^- + B^+ + M \rightarrow A + B + M$ (ricombinazione ione-ione a tre corpi)

Accanto a queste reazioni occorre considerare anche quelle riguardanti le specie attivate (specie eccitate e radicali) con molecole neutre che creano una grande complessità nel plasma. I radicali soprattutto hanno una particolare importanza per i sistemi a pressione atmosferica dove la vita degli ioni è molto limitata.

In Fig. 1.5 è riportato uno schema che mostra la dipendenza di questi meccanismi dal tempo: in una prima fase (scala di tempi attorno a 10^{-10} s) avvengono processi di ionizzazione, eccitazione, dissociazione, emissione di luce e trasferimento di carica, con un'efficienza che dipende sia dalla natura chimica delle molecole coinvolte che dal sistema di generazione della scarica e dai parametri di processo (per esempio la frequenza nelle tecniche impulsive, la crescita del potenziale e tante altre).

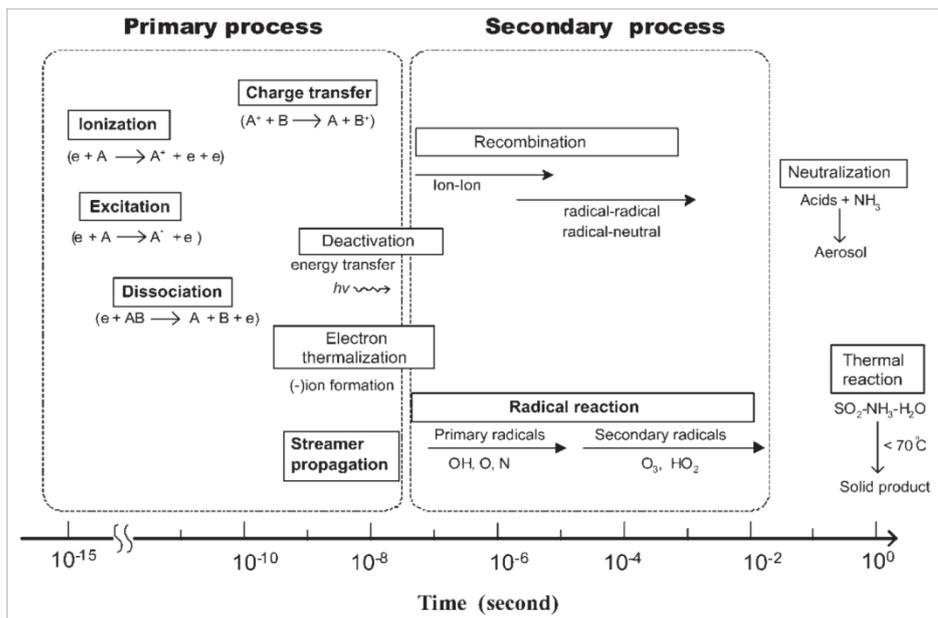


Fig. 1.5. Evoluzione temporale delle reazioni elementari e dei processi che avvengono nel plasma [11].

I processi secondari avvengono successivamente e coinvolgono le specie generate dai processi primari. Ulteriori reazioni sono a carico dei radicali prodotti e delle molecole reattive formati per ricombinazioni tra radicali e neutri.

1.6 Scarica a barriera di dielettrico (DBD, *Dielectric Barrier Discharge*)

La scarica DBD [12] è stata sviluppata per la prima volta da Siemens nel 1857 [13]. Gli studi iniziali furono rivolti verso la produzione di ozono a partire da atmosfere di ossigeno e di aria. Il primo reattore era costituito da una coppia di tubi di vetro concentrici in cui il gas veniva fatto fluire nello spazio anulare. Gli elettrodi erano posizionati esternamente ai tubi di vetro per cui il plasma non era in contatto diretto con gli elettrodi. Sviluppi successivi hanno portato all'inizio del XX secolo alla produzione dei primi impianti industriali DBD per la generazione di ozono e allo studio, caratterizzazione e razionalizzazione di queste scariche.

Le configurazioni tipiche dei sistemi DBD prevedono l'utilizzo di almeno un dielettrico in contatto con un elettrodo o posto tra i due elettrodi (paralleli o coassiali) del sistema. Il sistema può anche utilizzare due o più dielettrici. La presenza di questo elemento isolante richiede l'impiego di un voltaggio alternante per ottenere la scarica: la costante dielettrica, lo spessore e la derivata del potenziale rispetto al tempo dU/dt determinano la quantità di corrente che viene trasmessa attraverso il dielettrico.

I dielettrici più utilizzati sono vetro, silice, materiali ceramici, strati sottili di silicone o *layer* polimerici, mentre per alcune applicazioni si utilizzano speciali rivestimenti (*coating*).

Quando il campo elettrico applicato è sufficiente a generare il *breakdown* (30 kV/cm per l'aria) in molti gas si osserva un elevato numero di micro-scariche alla pressione ordinaria di 1 atm. La presenza di queste microscariche è stata documentata mediante fotografie attraverso un elettrodo trasparente, "*Lichtenberg figure*" [14]. Nel caso di gas quali elio o miscele ricche in elio, la scarica diventa sia macroscopicamente che microscopicamente omogenea, ed è definita come diffusa (*Atmospheric Pressure Glow Discharges* o APGD) per differenziarla dalle scariche microscopicamente omogenee ottenibili con i gas nobili a bassa pressione (*Glow Discharges* o GD).

Le microscariche sono di breve durata, tipicamente dell'ordine di qualche nanosecondo, e spazialmente separate, rappresentabili quindi come canali cilindrici con diametro di alcune centinaia di micron o inferiore.

La deposizione della carica sulla superficie del dielettrico avviene tuttavia su una superficie molto maggiore della sezione delle microscariche; quindi, grazie alla presenza del dielettrico si ottiene una deposizione di carica relativamente estesa pur partendo dalla tipica distribuzione filamentare di una scarica di *breakdown* ad alta pressione.

La dinamica della scarica in una DBD procede nel modo seguente: le scariche vengono attivate localmente laddove il campo di *breakdown* viene superato per fluttuazioni o imperfezioni degli elettrodi, oppure per effetto di una sorgente disomogenea di pre-ionizzazione; la scarica genera rapidamente una valanga elettronica che si deposita sul dielettrico, distribuendosi su uno strato superficiale più esteso del canale della scarica; questo accumulo di carica diminuisce il campo elettrico su una regione estesa, impedendo quindi il generarsi di nuove scariche nel volume circostante.

La formazione della scarica attraversa in genere due fasi descritte precedentemente: la prima fase prevede la formazione delle valanghe elettroniche ed è sostanzialmente analoga al regime di *Townsend* nel tubo di scarica; durante la seconda fase elettroni e ioni si separano creando un campo di carica spaziale portando così al meccanismo di formazione dello *streamer*.

È importante distinguere lo *streamer*, canale debolmente ionizzato, dalla microscarica ovvero la serie di processi che iniziano con la formazione della valanga di elettroni e terminano con la deposizione della carica sul dielettrico, che ha una durata di qualche decina di nanosecondi. Successivamente alla deposizione della carica elettrica il volume interessato dalla microscarica mostra deboli livelli di ionizzazione che costituiscono il residuo della microscarica (*microdischarge remnant*) per un tempo relativamente lungo (10 μ s e oltre per una distanza tra gli elettrodi di 1 mm). Il residuo della microscarica facilita la formazione di nuove microscariche nello stesso punto, alla successiva inversione della polarità. Se più microscariche successive cadono nello stesso punto esse appaiono come continue ed uniformi, spiegando così la presenza dei filamenti visibili. La presenza dei residui della microscarica e della loro non completa dissipazione, spiega l'effetto memoria riscontrabile in questi sistemi.

Il dielettrico ha la doppia funzione di limitare la quantità di carica e l'energia impartita individualmente da ogni scarica e di distribuire le microscariche sull'intera superficie dell'elettrodo. Ogni microscarica può trasportare una carica di circa 100 pC, ed energie di qualche μJ . Di conseguenza il riscaldamento locale in aria è molto modesto, tipicamente di una decina di gradi.

Ricerche sulle DBD hanno permesso di comprendere come modulare le caratteristiche della scarica mediante l'utilizzo di particolari proprietà dei gas, variando pressione e temperatura, ottimizzando la geometria degli elettrodi e le proprietà del dielettrico. Un esempio è il raggio della microscarica: esso è inversamente proporzionale alla densità del gas (n) e dipende dalla derivata del coefficiente di ionizzazione effettivo (α_{eff}) rispetto al campo elettrico ridotto (E/n) al valore di *breakdown*. Il coefficiente α_{eff} risulta pari al coefficiente di ionizzazione opportunamente sottratto ad un valore di correzione (η) definito come coefficiente di attacco (*attachment coefficient*) [2]. Nei gas elettronegativi, η ha valore molto basso così la derivata di α_{eff} rispetto a E/n risulta più ripida. Ne consegue che il valore del raggio delle micro-scariche nei seguenti gas cresce nell'ordine:

$$\text{ossigeno} < \text{CO}_2 < \text{aria} < \text{azoto} < \text{xenon} < \text{elio}.$$

La carica trasferita Q dipende dalle proprietà elettriche del gas ed è influenzata dalla distanza tra le superfici metalliche dei due elettrodi (*gap*) e dalle proprietà del dielettrico. Q è proporzionale al *gap* e al valore di ε/g (ε è la permeabilità relativa e g lo spessore del dielettrico) e non dipende dalle caratteristiche del gas.

Elettricamente la scarica DBD ha una alimentazione in corrente alternata, con frequenze nel range delle decine di KHz. Le microscariche hanno durata di nanosecondi perciò, durante ogni ciclo se ne svilupperanno in numero elevato, tipicamente circa 10^6 microscariche al secondo ogni cm^2 , ma questo valore dipende dalla potenza specifica e dalla presenza di fonti di pre-ionizzazione. Ogni microscarica si comporta allo stesso modo: inizia ad un determinato voltaggio e termina dopo aver trasportato e depositato una certa quantità di carica.

Il calcolo della potenza effettiva della scarica può essere ricavato dalla seguente relazione, proposta da Manley [15]:

$$P = 4fC_D^2 + (C_D C_G)^{-1} U_{\text{min}} (U - U_{\text{min}}) \quad \text{con } U_{\text{min}} < U;$$

dove f indica la frequenza, C_D e C_G le capacitance del dielettrico e del *gap*, U il voltaggio di picco e U_{min} il voltaggio a cui le microscariche compaiono.

Nella curva caratteristica corrente tempo in Fig. 1.6 si possono osservare le microscariche come numerosi picchi di breve intensità e durata (nanosecondi) sopra la corrente capacitiva. Compaiono solo al raggiungimento del potenziale minimo U_{min} di accensione (il punto 2 e il punto 4 della curva) e terminano all'inversione di polarità (potenziale di picco U , al punto 3 e al punto 1). Analizzando il diagramma di Lissajous che rappresenta il potenziale vs la carica, si possono ottenere importanti informazioni riguardanti la scarica: l'area contenuta nel parallelogramma è pari all'energia consumata durante un ciclo, la derivata dei tratti 2→3 e 4→1 rappresenta la capacitanza del dielettrico C_D , la forma indica una capacitanza ideale (nel caso di linee rette) oppure la presenza di un carico resistivo (il parallelogramma viene smussato diventando un'elisse).

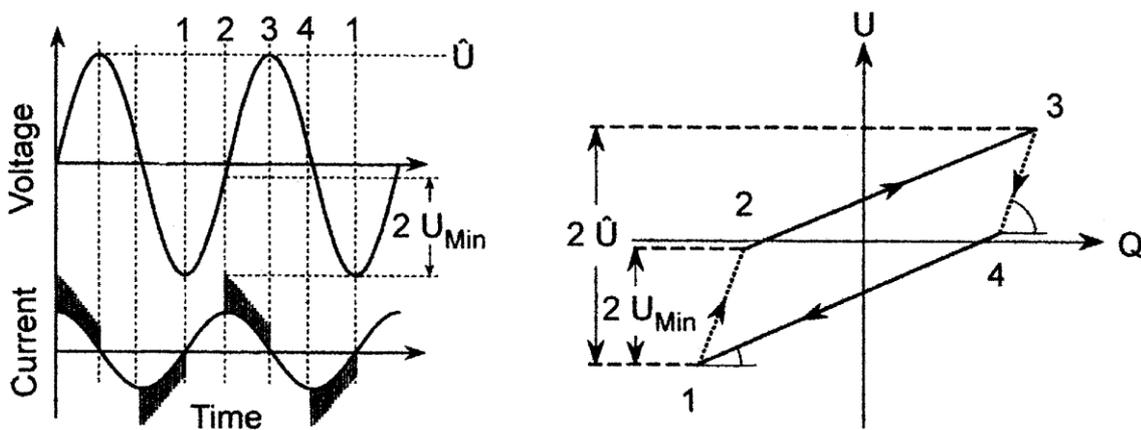


Fig. 1.6. Esempio di un oscillogramma di una scarica DBD con la rappresentazione dell'attività delle microscariche e relativo diagramma di Lissajous.

1.7 Sorgenti remote di plasma (torce al plasma)

Per ottenere una scarica uniforme e non filamentare è possibile modificare il sistema DBD introducendo gas nobili (APGD) oppure modificando la geometria del sistema. Un altro metodo conveniente consiste nell'utilizzare una sorgente remota di plasma [16, 17]: in questi sistemi il plasma viene generato lontano dall'oggetto da trattare ed i prodotti della scarica vengono portati direttamente sul substrato attraverso un elevato flusso di gas. Mediante questi tipi di sorgente è possibile trattare non solo superfici piane ma anche superfici tridimensionali, superando il limite dei plasmi diretti (superficie planare di spessore inferiore ai 4-5 mm). A seconda della geometria dell'apparato è possibile avere scariche di forma puntuale (ad esempio Plasmatreat), lineare (ad esempio AcXys) o altre particolari.

Le varie tipologie di torce possono essere divise in base alla sorgente di generazione al plasma in diverse categorie:

- Torce al plasma ad arco
- Sorgenti remote di plasma generati da DBD o scariche corona modificate.
- Plasmi a radiofrequenza RF, Plasma Jet (APPJ), Cold Plasma Torch
- Torce al plasma a microonde MW

Le sorgenti ad arco sono provviste di un corpo contenente un elettrodo (catodo), un ugello ed una fiamma contenente le specie attive. La scarica viene generata tra il catodo e l'anodo, che può essere l'ugello oppure l'oggetto da trattare nel caso degli archi trasferiti. Le temperature sono elevate (8000-15000K) per cui tali sorgenti vengono utilizzate soprattutto per le applicazioni dove il contributo termico è importante (ad esempio nelle operazioni di taglio). All'interno della scarica vengono generate correnti elevate (50-600 A), grazie anche all'alto grado di ionizzazione presente (la densità elettronica n_e raggiunge valori di $10^{21} - 10^{26} \text{ m}^{-3}$). Negli ultimi anni sono comparse torce ad arco più fredde che permettono anche di trattare substrati termosensibili.

È preferibile utilizzare altre sorgenti per applicazioni meno termiche, basate su geometrie di scariche DBD o corona. In questi sistemi le densità raggiunte all'interno del plasma sono molto minori ($10^{10} - 10^{15} \text{ m}^{-3}$) così come le temperature raggiunte dal gas ($T_e > 10000 \text{ K}$, ma T_n fino alcune centinaia di gradi). Per assicurare che le specie del plasma raggiungano la superficie da trattare si utilizzano gas nobili o azoto (effetto Penning).

Le sorgenti a RF sono molto studiate da anni ed hanno trovato un'importante applicazione nella chimica analitica attraverso le strumentazioni ICP (inductive coupled plasma). Tralasciando le torce con caratteristiche termiche (che hanno applicazioni anche nel trattamento dei rifiuti) occorre menzionare il Plasma Jet (APPJ) e il Cold Plasma Torch.

Il primo sistema è molto simile alle classiche torce ad arco, con un elettrodo centrale che viene alimentato in radiofrequenza a 13.56 MHz. La scarica compare applicando una tensione tra l'elettrodo ed il corpo di 100-150V in uno spazio di scarica di 1-1.6 mm. A queste frequenze solo gli elettroni riescono a seguire le oscillazioni del campo elettrico per la loro massa ridotta (gli ioni che pesano almeno 1000 volte di più hanno velocità più basse). Il gas ionizzato esce dall'ugello ad un flusso di circa 12 m/s (argon o elio con gas per funzionalizzare): l'alto flusso di processo ed i bassi valori di

potenziale impediscono la transizione ad arco e stabilizzano la scarica. Questo sistema trova applicazioni anche nella deposizione di film di silossani.

La sorgente Cold Plasma Torch invece prevede la presenza di un tubo di quarzo all'interno del corpo per stabilizzare la scarica. In entrambe queste sorgenti la temperatura del gas in uscita è variabile tra 400 e 500°C e la densità elettronica è pari a $10^{17} - 10^{18} \text{ m}^{-3}$.

Nei sistemi a MW invece è presente un sistema di generazione della radiazione (magnetron) alla frequenza di 2.45 GHz. La radiazione viene convogliata nel punto di scarica tramite una guida d'onda opportunamente dimensionata (con un elemento di tuning per controllare la radiazione incidente e riflessa). Nel punto di massima intensità della radiazione si inserisce un particolare sistema che confina la scarica (ad esempio un tubo di quarzo) e che permette l'afflusso dei gas di processo. I flussi vengono inseriti vorticosamente per stabilizzare la scarica, portandola sul campione da trattare. Queste sorgenti sono particolarmente calde con temperature dei neutri che arrivano anche a migliaia di gradi e densità elevate ($n_e = 10^{19} - 10^{22} \text{ m}^{-3}$).

Mediante alcuni particolari costruttivi (microstrip, linea coassiale) è possibile generare microplasma con temperature e dimensioni ridotte, utili nell'ambito dei trattamenti superficiali.

1.8 Applicazioni dei plasmi atmosferici

1.8.1 Applicazioni nell'ambito della scienza dei materiali

L'atmosfera fortemente reattiva dei plasmi atmosferici rende questa tecnologia molto interessante nel campo della modifica dei materiali. I trattamenti sono prevalentemente superficiali e vengono utilizzati per vari scopi: pulizia delle superfici, attivazione, erosione e funzionalizzazione [17,18].

La pulizia delle superfici consiste nella rimozione di contaminanti (oli, polveri, agenti chimici e biologici) dal substrato. L'utilizzo di questa tecnologia sta prendendo sempre più piede per le limitazioni all'utilizzo di particolari solventi (clorurati in primis) a seguito di stringenti normative ambientali. Occorre salvaguardare i substrati, così si preferisce utilizzare plasmi freddi a pressione atmosferica.

Il meccanismo di rimozione non è ancora ben identificato anche perché dipende dal tipo di sorgente utilizzata e dal tipo di inquinante presente; ad ogni modo a pressione

atmosferica radicali e specie metastabili svolgono un ruolo determinante nel processo di rimozione dei contaminanti organici.

Modificando alcuni parametri come il gas di processo è possibile utilizzare il plasma atmosferico per erodere la superficie del substrato, ovvero ottenere un *etching* della superficie. Affinché il processo sia affidabile e riproducibile come quello analogo in vuoto occorre utilizzare elio come gas, introducendo piccole quantità di ossigeno il quale produce la principale azione di erosione. Questi processi stanno prendendo sempre più piede per la forte spinta dell'industria elettronica, dove sono di fondamentale importanza.

L'attivazione invece include una serie di operazioni allo scopo di preparare la superficie del substrato a successivi trattamenti, favorendo la bagnabilità del sistema o migliorando le proprietà di adesione. Il plasma introduce nuovi gruppi sulla superficie, i quali dipendono essenzialmente dalla composizione del gas utilizzato. Tra i più utilizzati sono gas o miscele di gas contenenti ossigeno (che introducono funzioni idrofiliche) oppure gas come CF_4 , SF_6 e altri gas fluorurati (i quali inducono proprietà idrofobiche e anti-aderenti). L'attivazione di polimeri deve essere eseguita prima del successivo trattamento, poiché sono stati osservati decadimenti degli effetti per il riarrangiamento delle funzionalità all'interno del polimero. Per questo motivo molti processi di attivazione di polimeri sono stati messi nelle linee di processo, come scariche corona molto funzionali per tale scopo.

Utilizzando invece gas di processo polimerizzanti è possibile ottenere depositi funzionali sulla superficie del substrato (per ottenere proprietà elettriche, proprietà barriera, resistenza alla corrosione ed altre), mantenendo le proprietà intrinseche del materiale. Il plasma è utilizzato come un mezzo chimico reattivo usato per avviare le reazioni di polimerizzazione. Il precursore può essere iniettato direttamente nella scarica (modalità *diretta*), oppure introdotto nella regione successiva alla scarica (*afterglow*) dove sopravvivono solo le specie attive con tempi di vita lunghi (modalità *remota*). La prima configurazione assicura una maggiore decomposizione delle molecole di precursore, mentre la seconda solo rotture parziali che mantengono le funzionalizzazioni delle molecole di partenza: a seconda del precursore e degli scopi è preferibile l'una o l'altra modalità.

I precursori generalmente possono essere introdotti come gas (in seguito ad evaporazione) oppure come liquidi nebulizzati sottoforma di aerosol (in questo caso la

tecnica prende il nome di Atmospheric Pressure Plasma Liquid Deposition o APPLD). In quest'ultimo caso le reazioni sono ancora meno aggressive ed è possibile depositare anche sostanze bioattive come enzimi e proteine [19].

Sempre nel campo dei rivestimenti si possono trovare applicazioni nella tecnica del plasma spray [20]: in questo caso una polvere fine (di dimensioni micrometriche) sospesa nel gas che alimenta anche la torcia al plasma viene sparata ad elevata velocità sul substrato da ricoprire; l'azione del calore, della velocità d'impatto e della presenza delle specie attive del plasma rendono la superficie delle particelle fusa o semi-fusa e a contatto con il substrato solidifica formando il rivestimento. Lo spessore ottenuto può essere modificato in base ai parametri di processo, da pochi nanometri fino ad alcuni millimetri; inoltre il rivestimento ottenuto è poroso. È possibile ottenere il rivestimento di materiali metallici, ceramici e misti poiché i plasmi utilizzati sono termici (con temperature che raggiungono i 15000 K). Queste tecnologie sono molto utilizzate soprattutto nell'industria aeronavale.

L'utilizzo nell'industria di plasmi termici, soprattutto ad arco, è presente da molto tempo per applicazioni che spaziano dal taglio degli oggetti (cutting arc plasma), alla saldatura di componenti (welding arc plasma), oltre che per alcuni processi dell'industria metallurgica e nel trattamento di rifiuti tossici.

1.8.2 Applicazioni in ambito tessile

Il trattamento al plasma nel tessile [21] è diventato sempre più popolare come tecnica di pretrattamento o finissaggio per la modifica di superfici [22]. Offre numerosi vantaggi rispetto ai processi chimici convenzionali: in particolare, evitando l'uso di acqua e di altri prodotti chimici, risulta più economico e più ecologico, con costi ridotti di reagenti chimici e di smaltimento degli effluenti [23].

I plasmi non-termici o freddi sono particolarmente adatti all'applicazione nel caso di tessuti composti da polimeri termosensibili.

Le prime pubblicazioni sul trattamento di prodotti tessili mediante plasmi sono comparse nella letteratura scientifica circa 70 anni fa. Varie sono le tipologie di plasma utilizzate, che spaziano da plasmi in vuoto a plasmi a pressione atmosferica, e notevoli sono gli effetti ed i risultati osservati. Nonostante questi progressi il passaggio verso un'industrializzazione della tecnica nel tessile non è ancora stato compiuto. Tuttavia negli ultimi anni la globalizzazione e le crescenti limitazioni poste dalle legislazioni

ambientali (UE) pongono questa tecnica in una posizione preminente per la sostituzione di processi chimici convenzionali e per l'ottenimento di materiale tessile dall'alto valore aggiunto.

Nei paragrafi successivi sono brevemente descritti i principali effetti osservati a seguito di trattamenti al plasma di tessuti e riportati nella letteratura scientifica.

1.8.2.1 Incremento del carattere idrofilico

L'utilizzo del plasma per migliorare la bagnabilità dei tessuti è stato applicato con successo in numerose varianti: il trattamento punta all'introduzione di gruppi polari come $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ e $-\text{NH}_2$, e/o di radicali che possono reagire successivamente al trattamento.

Diversi studi sono stati effettuati variando il tipo di plasma [24], il tipo di gas [25] ed il substrato analizzato [26]. L'effetto di plasmi a bassa pressione risulta comparabile a quello in APGD, mentre meno efficiente risulta la scarica filamentare DBD. I trattamenti in ossigeno, azoto e aria sono più efficienti rispetto a quelli in gas nobili a pressione atmosferica, che comunque richiedono una certa quantità di ossigeno per introdurre gruppi polari come $-\text{COOH}$, $-\text{C}=\text{O}$ e $-\text{OH}$ [27].

Dopo il trattamento si osserva un decadimento dell'effetto nelle prime 5 ore ed una successiva stabilizzazione. Ulteriori studi sono stati condotti per analizzare l'effetto della natura del substrato, confrontando in particolare il materiale greggio e quello 'purgato' ottenendo una maggior efficienza per quest'ultimo [23], per migliorare l'omogeneità di trattamento intesa come penetrazione dell'effetto del plasma [28] e per valutare l'effetto a seguito dell'invecchiamento del substrato in aria (la bagnabilità ottenuta subisce un decadimento in aria dovuto al riarrangiamento dei gruppi polari creati originariamente sulla superficie verso l'interno delle fibre).

1.8.2.2 Aumento dell'adesione

L'aumento di adesione è dovuto all'introduzione sulla superficie della fibra di gruppi funzionali che mostrino affinità o formino legami chimici con un prodotto, un rivestimento o una matrice composita.

L'interfaccia fra fibra e matrice determina un ruolo importante nel trasferimento delle forze e quindi nelle proprietà meccaniche e chimiche. Miglioramenti introdotti dal

plasma riguardano l'aumento delle interazioni all'interfase, sia per quanto riguarda il numero di legami superficiali che le modifiche della loro natura chimica. In molte pubblicazioni si riporta l'introduzione sulla fibra di gruppi (-NH₂, - OH, - COOH) in grado di reagire con la resina stessa (epossidica) a seguito del trattamento.

1.8.2.3 Miglioramento delle proprietà di tintura

I plasmi sono stati applicati per migliorare le proprietà di tintura: principalmente modificano o rimuovono lo strato più esposto delle fibre (idrofobico nel caso della lana), aumentano i siti di attacco colorante-fibra e promuovono la diffusione del colorante attraverso la superficie verso l'interno della fibra. Questi aspetti si riflettono in una maggiore velocità di tintura, in un migliore sfruttamento del colorante (migliore esaurimento del bagno di tintura) ed in una maggiore omogeneità della tintura. Tali effetti sono stati osservati per vari tipi di fibre.

Circa la durata degli effetti, studi sull'invecchiamento non mostrano significative modifiche in condizioni di laboratorio.

1.8.2.4 Idrofobicità ed oleofobicità

È possibile ottenere idrofobicità in vari modi: il modo più diretto consiste nel trattare il tessuto in un plasma di gas capace di innestare (*grafting*) atomi o gruppi idonei, contenenti tipicamente fluoro. Vari lavori utilizzano tecniche in vuoto con gas contenenti fluoro [29] osservando variazioni dell'angolo di contatto da 0° a 120-140°. Il plasma atmosferico non può essere utilizzato con questo approccio per i rischi correlati all'evoluzione di HF nella scarica: si preferisce utilizzare la scarica per attivare la superficie ed immergere il tessuto in un fluido contenente un monomero idrofobico con un iniziatore per creare radicali sulla superficie del tessuto. Proprietà idrofobiche si sono ottenute su polietilentereftalato (PET) mediante grafting di metilmetacrilato (MMA) e viniltrimetossisilani [30], oppure con altri silani dopo attivazione con scarica corona [31]. In questo caso si sono ottenuti angoli di contatto fino a 127° (71° per il non trattato). Trattamenti troppo prolungati di corona provocano un aumento di idrofilicità per l'ossidazione del silicone.

1.8.2.5 Deposizione di coating

Il plasma può essere usato per depositare strati nanometrici di materiale organico, inorganico o metallico sulla superficie della fibra. I depositi ottenuti sono strati sottili con spessore fino a 200 nm. Fra i vari metodi disponibili le tecniche in vuoto sono le più utilizzate perché danno maggiori garanzie di controllo del processo oltre a permettere di utilizzare in sicurezza gas monomeri tossici. Mediante PVD (Physical Vacuum Deposition) e sputtering è possibile ottenere rivestimenti metallici come alluminio, rame, argento, titanio, zirconio e leghe contenenti nitruri e carburi metallici (per aggiunta di azoto e acetilene alla fase gassosa) allo scopo di aumentare la resistenza meccanica, di diminuire la resistività elettrica e di ottenere proprietà antibatteriche (nel caso dell'argento) [32]. *Coating* organici sono utilizzati generalmente per ottenere film idrofobici: anche in questo caso le tecniche in vuoto come il PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*) sono le più utilizzate per il maggiore controllo dei parametri, la possibilità di utilizzare monomeri pericolosi e la riproducibilità dei risultati.

Negli ultimi anni la letteratura sta registrando i notevoli sforzi del mondo scientifico nell'utilizzo di sorgenti di plasmi atmosferico, soprattutto mediante plasma jet: questi sistemi vengono utilizzati principalmente per la deposizione di film di silice da silossani oppure di rivestimenti di particolari metacrilati. I risultati, seppur molto incoraggianti, mostrano una riproducibilità ancora insufficiente per applicazioni industriali.

Un'applicazione interessante per l'ottenimento di coating utilizza Atmospheric Pressure Plasma Liquid Deposition (APPLD) [33], mediante cui liquidi nebulizzati in microgocce vengono iniettati direttamente nella zona di scarica. Con questa tecnica i monomeri o oligomeri non sono distrutti dalla scarica e possono essere depositati sulla superficie mantenendo le loro funzioni originali.

1.8.2.6 Pulizia di superfici

L'utilizzo del plasma per la pulizia delle superfici richiede selettività per il materiale da rimuovere, al fine di evitare di danneggiare il substrato sottostante. L'utilizzo del plasma per la sbazzatura del cotone e polietilentereftalato (PET)-cotone è stato descritto per la prima volta nel 1973 [34]. Da allora la tecnica ha avuto sempre maggior utilizzo per questioni di tutela ambientale. Per la sbazzatura di cotone e misti cotone-PET

l'utilizzo di scariche a bassa pressione o a pressione atmosferica in ossigeno è risultato molto più efficiente; per migliorare il risultato alla fase di trattamento al plasma viene fatto seguire un lavaggio acquoso per rimuoverne i residui.

1.8.2.7 Disinfezione e sterilizzazione

Il plasma risulta un efficiente mezzo sterilizzante per le energetiche emissioni UV (in vuoto), per le specie cariche e per le specie reattive formate (come ossigeno atomico ed ozono). Il plasma si è sviluppato proprio grazie a queste proprietà, e differenti brevetti sono noti già dal 1938 [35]. Tipicamente il 99,99% di microorganismi vengono eliminati con brevi esposizioni (5 secondi in *One Atmosphere Uniform Glow Discharge Plasma* o OAUGDP, configurazione brevettata da J. R. Roth di Knoxville per una tipologia di scarica GD). Altro approccio utilizzato è la deposizione di argento su tessuti per ottenere proprietà antibatteriche [36]. Per un'efficace sterilizzazione occorre però un trattamento che penetri nella struttura del tessuto.

1.8.2.8 Restringimento della lana

Il fenomeno del restringimento e la natura della lana sono state approfondite nel capitolo 3.1, in questa sezione sono riportati le applicazioni del plasma atmosferico per risolvere questo problema. Il restringimento è un fenomeno indesiderato caratteristico dei tessuti di lana, ed è dovuto alla presenza di due fattori in gioco: le scaglie presenti sulla superficie delle fibre ed il carattere idrofobico della superficie della fibra di lana. In acqua, infatti, le fibre si compattano e ciò provoca, a seguito di agitazione meccanica, un attrito differenziale nel movimento delle fibre scaglia-scaglia o scaglia-contro-scaglia [37]. Il plasma può intervenire in due modi: fisicamente l'azione di etching provoca una diminuzione dell'attrito differenziale ed in linea di principio può anche eliminare le scaglie, chimicamente impartisce idrofilicità alla superficie evitando il compattamento delle fibre.

È stato dato grande impulso a questa tematica di ricerca per favorire la sostituzione dei trattamenti acquosi molto inquinanti (tipicamente clorurazioni) con questi trattamenti molto più eco-compatibili. Sono comparsi varie pubblicazioni e processi sviluppati anche su scala pilota: la maggior parte di questi sono tipicamente trattamenti a bassa

pressione che presentano notevoli limiti a causa degli alti costi di impianto e di operazione.

Carr [38] utilizzando un trattamento tramite scarica corona con aria secca ha studiato i cambiamenti superficiali mediante XPS: si formano nuovi gruppi carbonilici e idrossilici ed i ponti disolfuro vengono ossidati ad acido cisteico, anche se a concentrazioni minori rispetto alla clorurazione classica. Per ottenere un trattamento senza presenza di bruciature viene utilizzata una configurazione con due strati di dielettrico per ricoprire gli elettrodi. Il trattamento produce anche effetti antirestringenti, che risultano però limitati e non penetrano adeguatamente attraverso i substrati più compatti, inoltre riduce la “mano”, ovvero rende il tessuto più secco al tatto.

Gli effetti di antirestringimento vengono persi qualora venga utilizzato un ammorbidente: Thomas ed altri [39] ne propongono uno in particolare (Arristan 64, della classe dei polisilossani) che migliora la sensazione tattile pur mantenendo l'efficienza sull'antinfeltrimento. Korkmaz ed altri [40] hanno svolto alcune indagini su sistemi DBD, ottimizzando le proprietà tintoriali al variare dei parametri di processo.

Mori [41] applicando un trattamento pulsato a pressione atmosferica mette in relazione le proprietà anti-restringenti ottenute con il metodo di valutazione Kawabata (KES) ed in particolare con lo shear hysteresis.

Höcker [42] sviluppa un processo competitivo rispetto ai tradizionali trattamenti Hercosett (blanda ossidazione e rivestimento con resina): sostituendo l'ossidazione chimica con il trattamento al plasma e modificando le tipologie di resine ottiene un restringimento in area dell'1%.

Cai e Qiu [43] utilizzando atmosfere modificate (aria-elio ed ossigeno-elio) non raggiungono il valore necessario ad ottenere la certificazione di antirestringimento (8% in area in seguito a lavaggi standard) e propongono quindi l'utilizzo di un reattivo, Synthappret BAP, per rientrare nella normativa. Sono state da loro studiate anche le proprietà tintoriali, investigando l'esaurimento, la velocità e la solidità del colorante: la bagnabilità incrementa la velocità iniziale, sebbene l'esaurimento finale e la solidità non cambino [44].

Qiu [45] applica anche una sorgente remota per il trattamento di tessuti di lana, studiando l'effetto dell'umidità sui risultati di antirestringimento. Utilizza come gas di processo elio ed una miscela di elio-ossigeno ottenendo nel migliore dei casi restringimenti del 5% in area. Il motivo è da ricercare nella forte erosione delle scaglie.

Wang e Qiu [46] inoltre completano le indagini studiando le proprietà tintoriali al variare delle condizioni operative.

Naebe [47] utilizza il plasma atmosferico come pretrattamento, seguito da una deposizione in emulsione acquosa di polisilossani funzionalizzati con gruppi amminici: ottiene buone proprietà anti-restringenti senza modifiche di quelletattili, ma in questo caso il trattamento APP serve solamente a migliorare la distribuzione dell'emulsione tra le fibre aumentando anche l'adesione alla fibra di lana. Sono stati applicati altri polimeri anche di origine animale come il chitosano [48] ed altri [49].

Anche le singole fibre sono state trattate: Kan ed altri [50] utilizzando un plasma jet in azoto comparano la fibra trattata con quella ottenuta chimicamente dalla clorurazione. Dopo entrambi i trattamenti depositano un ammorbidente commerciale (microemulsione di polisilossani cationici funzionalizzati con gruppi amminici). Hanno studiato il restringimento tramite il metodo del felting ball concludendo che il trattamento al plasma migliora le performance di antirestringimento senza alterare troppo la mano.

1.8.3 Applicazioni ambientali

L'applicazione delle scariche elettriche in campo ambientale ha avuto un forte impulso fin dai primi sviluppi della tecnica: nel 1857 Siemens brevettò la scarica a barriera di dielettrico DBD, come generatore di ozono per la disinfezione di acqua [13]. I primi impianti industriali DBD sono comparsi nel 1893 e da allora sono ancora presenti senza grandi modifiche. Un'altra applicazione importante riguarda i precipitatori elettrostatici utilizzati per la rimozione delle polveri (1908) [51].

Un nuovo impulso all'utilizzo di scariche elettriche per applicazioni ambientali è avvenuto negli anni Settanta del secolo scorso a causa del crescente interesse dell'opinione pubblica nei confronti delle tematiche ambientali e dell'inquinamento.

Da allora numerosi studi sono comparsi nella letteratura del settore [11] in cui sono state confrontate le differenti tipologie di scariche (scariche corona, DBD, scariche di superficie, scariche a microonde, plasma jet e tante altre) con i tradizionali metodi di rimozione catalitica degli inquinanti in termini di efficienza energetica. Molti sono gli inquinanti studiati, a concentrazioni che spaziano dai ppm fino ai punti percentuali. Nonostante tutti questi sforzi solamente per alcune applicazioni hanno trovato uno sbocco industriale.

Tra questi la rimozione di NO_x e SO_2 da fonti stanziali (ad esempio dai fumi dei camini industriali) e da fonti mobili (auto) e la decomposizione di idrocarburi (presenti come inquinanti nell'aria) e VOCs (volatile organic compounds).

La rimozione di NO_x e SO_2 dai fumi dei camini industriali si basa sull'idea di ossidare tali composti e convertirli negli acidi HNO_3 e H_2SO_4 per poi neutralizzare il tutto con ammoniaca per ottenere NH_4NO_3 e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, da utilizzare come fertilizzanti. L'aggiunta di piccole quantità di idrocarburi aumenta la resa di rimozione di NO_x [52]. La chimica di questi processi è ben conosciuta ed è la stessa riguardante la formazione dello smog fotochimico. Per i paesi industrializzati, dove l'agricoltura non è più un'attività chiave, questo processo ha scarsa attrattiva: questi sistemi non sono quindi stati molto diffusi questi sistemi sebbene i vantaggi (rimozione contemporanea di NO_x e SO_2 e polveri [53], oltre che di metalli pesanti dai camini degli inceneritori [54]) siano chiari ed evidenti.

All'ossidazione viene preferita la riduzione degli NO_x dagli scarichi dei veicoli: l'ottenimento di azoto e di altri prodotti innocui è la chiave del processo. Tuttavia per ottenere la riduzione mediante l'utilizzo di un plasma servirebbero quantità di ossigeno molto basse: occorre quindi combinare la scarica elettrica ad un sistema catalitico. Sono così nati differenti approcci (*plasma enhanced catalysis* o *plasma assisted catalysis* PEC, *plasma-driven catalysis* PDC) in cui il catalizzatore può essere inserito direttamente nella zona di scarica [55] oppure situato nella zona di afterglow [56].

Con questi sistemi ibridi (corona pulsata + catalizzatore di TiO_2 o Al_2O_3) è stato possibile ottenere la riduzione ad azoto, ma occorrono un reagente riducente (ad esempio l'etanolo [57]) ed elevate temperature di esercizio ($> 300^\circ\text{C}$); per tali motivi questi studi sono rimasti inapplicati.

Occorre citare anche la rimozione di idrocarburi e VOCs nelle atmosfere inquinate: sono stati compiuti numerosi studi su composti volatili (metanolo, acetone, pirene, benzene, ...), composti contenenti zolfo (dimetilsolfuro, H_2S , ...), cloro (vinilcloruro, tricloroetilene, tricloroetano, CCl_4 , ...) e fluoro (CFC in generale). Il gruppo di ricerca del Dipartimento di Scienze Chimiche cui ho afferito per il dottorato si occupa principalmente dello studio di processi di ossidazione avanzata indotti da plasmi atmosferici per applicazioni ambientali, in particolare per la depurazione dell'aria [58-67] e dell'acqua [68, 69]. L'obiettivo specifico di queste ricerche è lo studio delle specie

reattive (atomi, radicali, ioni) responsabili dei processi di ossidazione e la caratterizzazione degli intermedi e dei meccanismi coinvolti.

È stata dimostrata l'efficacia della tecnica sebbene alcune tecnologie la rendano ancora poco competitiva.

In ogni caso i primi passi per l'industrializzazione dei processi sono stati compiuti negli anni Novanta con l'impianto pilota dell'Enel a Marghera basato su scariche corona pulsate [70]. Da allora nel mondo sono comparsi almeno una trentina di impianti, soprattutto localizzati in Giappone, Corea e Cina. Altri impianti riguardano l'applicazione del plasma negli inceneritori di rifiuti urbani. Un problema è la scalabilità dei generatori necessari per grossi impianti per cui sono attive le ricerche per lo sviluppo di affidabili sistemi di alimentazione con grandi capacità e a basso costo [11].

1.8.4 Applicazioni nell'ambito biomedico

Il campo della biologia e della medicina è uno degli ultimi settori che il plasma sta rapidamente conquistando [10]: fino a pochi anni fa le uniche applicazioni erano legate alla sterilizzazione delle superfici, poi sono comparsi i primi approcci verso la loro biocompatibilizzazione, la risoluzione di problemi dell'ingegneria dei tessuti ed altre applicazioni. Recentemente plasmi freddi sono stati utilizzati per il trattamento diretto in medicina di tessuti vivi, per la sterilizzazione e la cicatrizzazione delle ferite, per la coagulazione sanguigna.

Nell'ambito della sterilizzazione molti studi dimostrano che il trattamento mediante plasmi atmosferici porta all'uccisione anche selettiva di batteri, spore, muffe ed altri patogeni. Molti sono i fattori che portano alla disinfezione (riduzione di un almeno un fattore 100) o alla sterilizzazione (riduzione di almeno 10^4 - 10^5) da questi microorganismi: specie attive (radicali, ioni, atomi e molecole eccitate), radiazioni UV, effetti termici.

Scariche a pressione atmosferica in aria come i sistemi DBD sono molto efficaci e convenienti nella disattivazione dei microorganismi, inoltre è possibile ottenere questi risultati senza particolari effetti termici (possibilità di trattamento di materiali termosensibili). In particolare questi sistemi sono efficaci anche con spore resistenti alle temperature ed altre condizioni estreme come *Bacillus subtilis*, *Bacillus antraci*, *Deinococcus radiodurans*. Per questo motivo diverse applicazioni hanno preso piede

nell'ambito della sterilizzazione di strumenti medici, degli ambienti delle navicelle spaziali e dei cibi.

Vari studi sono stati condotti per la comprensione dei fenomeni di sterilizzazione: sono state osservate diverse cinetiche, dipendenti soprattutto dal microorganismo utilizzato durante lo studio. Nelle curve di sopravvivenza (numero di colonie vs tempo di trattamento) sono state osservate cinetiche “*single slope*” (decadimento lineare) [71], “*two slope*” (con il secondo tratto più pendente del primo) [72] o “*multi-slope*” (con tre o più tratti a diversa pendenza) [72]. Ad ogni cambio di pendenza è associato un diverso meccanismo, spesso causato da differenti apporti delle varie componenti nel processo globale (UV, etching o altro).

I fattori riconosciuti nei processi di sterilizzazione mediante plasmi a pressione atmosferica sono svariati ma il contributo delle specie cariche ha un ruolo predominante nei trattamenti diretti, rendendoli più efficienti rispetto all'utilizzo di sorgenti remote (plasma jet). Elettroni e ioni in genere riescono ad avere una certa penetrazione anche nei liquidi, dove reagiscono con l'acqua e le specie disciolte formando specie altamente ossidanti come OH e O_2^- che svolgono la funzione antimicrobica. Gli ioni stessi possono dare modesti contributi di bombardamento elettronico, non sufficienti a rompere legami chimici, ma abbastanza importanti da alterare i legami ad idrogeno e la struttura delle membrane cellulari. Anche la presenza di forti campi elettrici può causare modifiche alle membrane per fenomeni di elettroporazione: i campi richiesti sono elevati, come quelli generati dalle teste dello *streamer*.

Anche radicali e specie neutre forniscono il loro contributo, così anche plasmi remoti mostrano effetti sterilizzanti. Le specie maggiormente reattive come O e OH hanno una maggiore efficacia, ma anche tempi di vita ridotti. La loro azione avviene sia sulle strutture più esterne (danno ai lipidi insaturi, modifica della permeabilità), che su quelle più interne (*cross-link* del DNA). Ozono e NO_2 hanno un tempo di vita maggiore e causano i danni alle membrane della cellula; O_3 può interagire anche nei processi di respirazione cellulare.

Effetti minori a pressione atmosferica, ma che possono comunque dare un contributo sinergico, sono dovuti alla presenza di UV (effetto principale invece per plasmi a bassa pressione) e di effetti termici (localmente riscaldamenti anche di centinaia di gradi).

È preferibile, dove possibile, applicare un plasma diretto che risulta essere più efficiente rispetto ad un plasma remoto per la presenza contemporanea di tutti i vari fattori sterilizzanti.

Negli ultimi venti anni l'interesse si è spostato sulla sterilizzazione di liquidi reflui e delle acque potabili: la scarica in acqua può avvenire per la presenza di bolle (all'interno delle quali si generano le specie attive) oppure attraverso l'applicazione di forti potenziali per sviluppare archi e scintille sommerse [73]. Questi tipi di scariche sono utilizzabili anche per rimuovere composti organici inquinanti, come nell'applicazione sviluppata nel gruppo di ricerca presso cui ho svolto il lavoro di dottorato [68, 69].

La principale azione antibatterica è dovuta alle onde d'urto che si generano in seguito alle scariche, anche se radicali ioni e specie attive possono essere generate ed intervenire nel meccanismo.

L'applicazione di plasmi direttamente su tessuti viventi è stata resa possibile anche grazie alla costruzione di particolari sorgenti come ad esempio il *floating electrode dielectric barrier discharge* (FE-DBD) [74] oppure i microplasmi delle plasma-pen. Queste sorgenti richiedono alti livelli di sicurezza per evitare che l'elevato voltaggio possa essere dannoso per l'utilizzatore, inoltre occorre evitare che gli stessi fenomeni responsabili della sterilizzazione non danneggino le zone esposte al trattamento.

Nell'ambito dell'ingegneria dei tessuti il plasma offre numerose soluzioni ed applicazioni: la funzionalizzazione delle superfici ed in particolare la regolazione dell'adesione è infatti d'importanza essenziale per la biocompatibilità. In base alle esigenze dell'applicazione occorre una minima interazione (ad esempio per cateteri, lenti oculari, biosensori ed altro) oppure una interazione attiva per una completa fusione dell'impianto con il corpo come nel caso di protesi; oltre a ciò in generale è richiesta la non tossicità e la stabilità del polimero. Il corpo infatti reagisce all'impianto rispondendo alle proprietà di superficie: è importante regolare la chimica e la morfologia della superficie.

Il plasma offre la possibilità di aggraffare ed immobilizzare molecole biocompatibili su superfici varie utilizzando scariche in gas inerti, modificare la morfologia della superficie aumentando la rugosità mediante trattamenti in ossigeno o fluoro (per esempio per le lenti a contatto), aumentare la bagnabilità dei polimeri mediante trattamenti in ossigeno, CO₂, SO₂, H₂O, miscele azoto-NH₃.

In ambito medicale alcuni dispositivi sono già in dotazione per fini chirurgici: bisturi al plasma o “*plasma scalpels*” per il taglio e la cauterizzazione contemporanea, *argon plasma coagulators* (APC), utilizzano scariche che, mediante effetti termici, provvedono a cauterizzare le ferite. Alcuni studi dimostrano anche l’aumento della velocità di coagulazione in assenza di effetti termici. Si stanno diffondendo nell’ambito dentistico dispositivi per la cura delle carie: agli effetti di sterilizzazione abbinano anche sistemi per lo sbiancamento dello smalto (per la produzione di H₂O₂) [75]

Sono presenti alcuni studi sugli effetti di rigenerazione e cicatrizzazione indotti dall’utilizzo di plasmi (per l’azione di NO) oltre che a specifici trattamenti per la cura di malattie della pelle, melanomi, infezioni dell’occhio [76].

Bibliografia

- [1] Industrial Plasma Technologies, Ed. H. Ikegami, N. Sato, A. Matsuda, K. Uchino, M. Kuzuya, A. Mizuno, Kawayy, **2008**.
- [2] J. R. Roth, Industrial Plasma Engineering, Volume 2, Application to Non Thermal Plasma, The Institute of Physics, London, **2001**.
- [3] Langmuir, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.*, **1928**, 14, 628.
- [4] F. Chen, *Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion*, Plenum Press New York and London, 2006.
- [5] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, Wiley, New York (USA), **1994**.
- [6] Y. P. Raizer, *Gas Discharge Physics*. New York: Springer-Verlag, **1991**.
- [7] W. Elenbaas, *The High Pressure Mercury Vapor Discharge*. Amsterdam, The Netherlands: North-Holland, **1951**.
- [8] L. B. Loeb, J. M. Meek, *The Mechanism of Electric Spark*, Stanford University Press, **1940**.
- [9] H. Raether, *Electron Avalanches and Breakdown in Gases*, Butterworth, **1964**.
- [10] A. Fridman, *Plasma Chemistry*. Cambridge University Press, **2008**.
- [11] H-H. Kim, *Plasma Process. Polym.*, **2004**, 1, 91.
- [12] U. Kogelschatz, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **2003**, 23, 1.
- [13] W. Siemens, *Poggendorff's Ann. Phys. Chem.*, **1857**, 102, 66.
- [14] K. Buss, *Arch. Elektrotech.*, **1932**, 26, 261.
- [15] T. C. Manley, *Trans. Electrochem. Soc.*, **1943**, 84, 83.
- [16] A. Schütze, J. Y. Jeong, S. E. Babayan, J. Park, G. S. Selwyn, R. F. Hicks, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **1998**, 26, 1685.
- [17] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, P. Leprince, *Spectrochimica Acta Part B*, **2006**, 61, 2.
- [18] D. Pappas, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **2011**, 29, 020801-1.
- [19] B. Twomey, D. P. Dowling, G. Byrne, W. G. Graham, L. F. Schaper, D. Della Croce, A. Hynes, and L. O'Neill, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **2009**, 37, 961.
- [20] M. I. Boulos, P. Fauchais, E. Pfender, *Thermal Plasmas: Fundamental And Applications. Volume I*, Plenum Press, New York, **1994**.
- [21] R. Morent, N. De Geyter, J. Verschuren, K. De Clerck, P. Kiekens, C. Leys, *Surf. Coat. Technol.*, **2008**, 202, 3427.
- [22] R. Shishoo, *Plasma technologies for textiles*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, **2007**.
- [23] N. Carneiro, A. P. Souto, E. Silva, A. Marimba, B. Tena, H. Ferreira, V. Magalhaes, *Color. Technol.*, **2001**, 117, 298.
- [24] A. M. Wróbel, M. Kryszewski, W. Rakowski, M. Okoniewski, Z. Kubacki, *Polymer.*, **1978**, 19, 908.
- [25] E. Temmerman, Y. Akishev, N. Trushkin, C. Leys, J. Verschuren, *J. Phys., D, Appl. Phys.*, **2005**, 38, 505.
- [26] N. De Geyter, R. Morent, C. Leys, *Surf. Coat. Technol.*, **2006**, 201, 2460.
- [27] E. Temmerman, C. Leys, *Surf. Coat. Technol.*, **2005**, 200, 686.
- [28] R. Morent, N. De Geyter, C. Leys, L. Gengembre, E. Payen, *Text. Res. J.*, **2007**, 77, 471.
- [29] Y. Iriyama, T. Yasuda, D. Cho, H. Yasuda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1990**, 39, 249.
- [30] T. Bahners, S. Ruppert, E. Schollmeyer, *Melliand Textilber. Int.*, **1994**, 9, 770.
- [31] J. Lei, M. Shi, J. Zhang, *Eur. Polym. J.*, **2000**, 36, 1277.
- [32] Y. Dietzel, P. Offermann, J. Scholz, G. Nocke, *Textilveredlung.*, **2002**, 37, 12.

- [33] A. Goodwin, T. Herbert, S. Leadley, F. Swallow, *Proc. of 8th International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry*, Pühajärve, Estonia. **2-2002**, 7.
- [34] P.X. Riccobono, *Text. Chem. Color.*, **1973**, 5, 239.
- [35] F.S. Smith, US PATENT 2132708, **1938**.
- [36] T. Yuranova, A.G. Rincon, A. Bozzi, S. Parra, C. Pulgarin, P. Albers, J. Kiwi, *J. Photochem. Photobiol., A*, **2003**, 161, 27.
- [37] J.Y. Kang, M. Sarmadi, *AATCC Rev.*, **2004**, 4, 28.
- [38] C.M. Carr, K.J. Dodd, M.A. Connors, A. Henderson, J. Vickerman, *J. Soc. Dyers Colour.*, **1994**, 110, 383.
- [39] D. Ganssaue, H. Thomas, *Wool Technol. Sheep Bree.*, **2001**, 49, 302.
- [40] S. Korkmaz, L. Oksuz, S. Helhel. *IEEE Conference Record - Abstracts: The 31st IEEE International Conference on Plasma Science, ICOPS*, **2004**, 391
- [41] M. Mori, V. von Arnim, A. Dinkelmann, M. Matsudaira, T. Wakida. *Journal of the Textile Institute*, **2011**, 102, 534-539
- [42] H. Höcker, *Pure Appl. Chem.*, **2002**, 74, 423.
- [43] Z. Cai, Y. Qiu. *Journal of Applied Polymer Science*, **2008**, 107, 1142-1146.
- [44] Z. Cai, Y. Qiu. *Journal of Applied Polymer Science*, **2008**, 109, 1257-1261.
- [45] H. Xu, S. Peng, C. Xang, L. Yao, J. Sun, F. Ji, Y. Qiu. *Journal of Applied Polymer Science*, **2009**, 113, 3687-3692.
- [46] C. Wang, Y. Qiu. *Journal of Applied Polymer Science*, **2012**, 123, 1000–1006.
- [47] M. Naebe, P. Cookson, R. Denning, X. Wang. *Journal of the Textile Institute*, **2011**, 102, 948-956.
- [48] R. Molina, P. Jovancic, F. Comelles, E. Bertran, P. Erra, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **2002**, 16, 1469.
- [49] A. Hesse, H. Thomas, H. Hocker, *Text. Res. J.*, **1995**, 65, 371
- [50] C. Kan, C. Yuen, W. Tsoi, T. Tang. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **2010**, 38, 1505.
- [51] F. G. Cottrell, *J. Ind. Eng. Chem.*, **1911**, 3, 542.
- [52] K. Hirota, J. Makela, O. Tokunaga, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1996**, 35, 3362
- [53] J. S. Clements, A. Mizuno, W. C. Finney, R.H. Davis, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **1989**, 25, 62.
- [54] S. Masuda, *Pure Appl. Chem.*, **1988**, 60, 727.
- [55] H. H. Kim, K. Tsunoda, S. Katsura, A. Mizuno, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **1999**, 35, 1306.
- [56] S. Subramanian, R. J. Kudla, W. S. Chun, M. S. Chattha, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1993**, 32, 1805.
- [57] H. H. Kim, K. Takashima, S. Katsura, A. Mizuno, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2001**, 34, 604.
- [58] M. Schiorlin, E. Marotta, H.H. Kim, C. Paradisi, A. Ogata, *Plasma Process. Polym.* **2011**, 859.
- [59] H.-H. Kim, A. Ogata, M. Schiorlin, E. Marotta, C. Paradisi, *Catal. Lett.*, **2011**, 141, 277–282.
- [60] E. Marotta, M. Schiorlin, M. Rea, C. Paradisi *J. Phys. D - Appl. Phys.*, **2010**, 43, 124011.
- [61] E. Marotta, M. Schiorlin, M. Rea, C. Paradisi, in *Industrial Plasma Technology*, Y. Kawai, H. Ikegami, N. Sato, A. Matsuda, K. Uchino, M. Kuzuya, A. Mizuno Eds. Y., Weinheim: Wiley VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2010**.
- [62] M. Schiorlin, E. Marotta, M. Rea, C. Paradisi *Environ. Sci. Technol.*, **2009**, 24, 9386-9392.

- [63] E. Marotta, C. Paradisi, *J. Am. Mass Spectrom. Soc.*, **2009**, 20, 697-707.
- [64] B. Zaniol, M. Schiorlin, E. Gazza, E. Marotta, X. Ren, M. E. Puiatti, M. Rea, P. Sonato, C. Paradisi *Int. J. Plasma Env. Sci. Techn.*, **2008**, 2, 65-71.
- [65] E. Marotta, A. Callea, X. Ren, M. Rea, C. Paradisi *Plasma Processes and Polymers*, **2008**, 5, 146-154.
- [66] E. Marotta, A. Callea, M. Rea, C. Paradisi *Environ. Sci. Technol.*, **2007**, 41, 5862-5868.
- [67] E. Marotta, A. Callea, X. Ren, M. Rea, C. Paradisi, *Int. J. Plasma Env. Sci. Techn.* **2007**, 1, 39-45
- [68] E. Marotta, M. Schiorlin, X. Ren, M. Rea, C. Paradisi. *Plasma Process. Polym.*, **2011**, 8, 867-875.
- [69] E. Marotta, E. Ceriani, V. Shapoval, M. Schiorlin, C. Ceretta, M. Rea, C. Paradisi, *C. Europ. Phys. J. Appl. Phys.*, **2011**, 13811.
- [70] G. Dinelli, M. Rea, *J. Electrostat.*, **1990**, 25, 23.
- [71] M. Laroussi, G. Sayler, B. Galscock, B. McCurdy, M. Pearce, N. Bright, C. Malott, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **1999**, 27, 34.
- [72] M. Laroussi, I. Alexeff, W. Kang, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **2000**, 28, 184.
- [73] H. Akiyama, *IEEE Trans. Dielectr. Elec. Insul.*, **2000**, 7, 646.
- [74] G. Fridman, L. Peddinghaus, H. Ayan, A. Fridman, M. Balasubramanian, A. Gutsol, A. Brooks, G. Friedman, *Plasma Chem. and Plasma Process.*, **2006**, 26, 425.
- [75] S. Cheruthazhekatt, M. Černák, P. Slaviček, J. Havel, *J Appl Biomed*, **2010**, 8, 55.
- [76] A. Leonardi, V. Deligianni, P. Brun, M. Aragona, I. Castagliuolo, P. Brun, *New Journal of Physics*, **2009**, 11, 115014.

Capitolo 2

Apparati e procedure sperimentali

In questo capitolo sono descritti gli apparati e le procedure sperimentali utilizzati per lo studio di trattamenti al plasma atmosferico di fibre e tessuti, nonché i metodi per l'analisi e la caratterizzazione sia dei substrati trattati che del gas di processo.

La ricerca è stata compiuta utilizzando principalmente un apparato a scarica a barriera di dielettrico (DBD) sviluppato da CIVEN per il trattamento di materiale tessile su scala di laboratorio, che offre la possibilità di variare e controllare numerosi parametri di processo.

Per alcuni esperimenti ho invece utilizzato una sorgente remota di plasma (*jet*) che permette non solo di attivare ma anche di depositare materiale sulla superficie trattata utilizzando opportuni gas precursori.

2.1 L'apparato DBD su scala di laboratorio

Questo apparato è stato realizzato dalla ditta Tigres GmbH su progetto di CIVEN ed è costituito, come si può osservare nella foto in Fig. 2.1, da una camera per il trattamento al plasma dotata di un'unità mobile contenente il sistema degli elettrodi attivi e di un controelettrodo in acciaio sinterizzato (a) da un'unità di controllo dei parametri di movimento (b), di quelli di scarica (c) e dei gas di alimentazione del plasma (d) oltre che da sistemi per il controllo dell'umidità (e) e dell'ossigeno presenti nel gas (f).

Le caratteristiche che rendono questo apparato particolarmente idoneo per ricerche di base sul trattamento di materiale tessile sono la possibilità di lavorare in atmosfera controllata ed il controelettrodo – porta campioni costruito in acciaio sinterizzato ideale per il trattamento di substrati porosi. La camera di scarica è a tenuta e consente di isolare l'ambiente dove avviene il trattamento al plasma da quello esterno con un livello di ossigeno rilevato inferiore ai 10 ppm. Il controllo avviene mediante misura con una sonda elettrochimica (Adev O₂ Analyser G 1500). La camera è alimentata con il gas puro o con la miscela di gas desiderati attraverso un sistema di distribuzione dotato di regolatori di flusso. L'apparato sperimentale consente inoltre di campionare il gas di processo, ovvero il gas che è stato sottoposto alla scarica, e di sottoporlo ad analisi *off-line* o *in-line* mediante tecniche gascromatografiche, di spettroscopia FT-IR e di

spettrometria di massa. Come descritto nel paragrafo 2.4.1, il campionamento può essere effettuato a monte dell'elettrodo porta campione oppure a valle dello stesso mediante aspirazione attraverso le porosità del materiale sinterizzato di cui è costituito l'elettrodo.

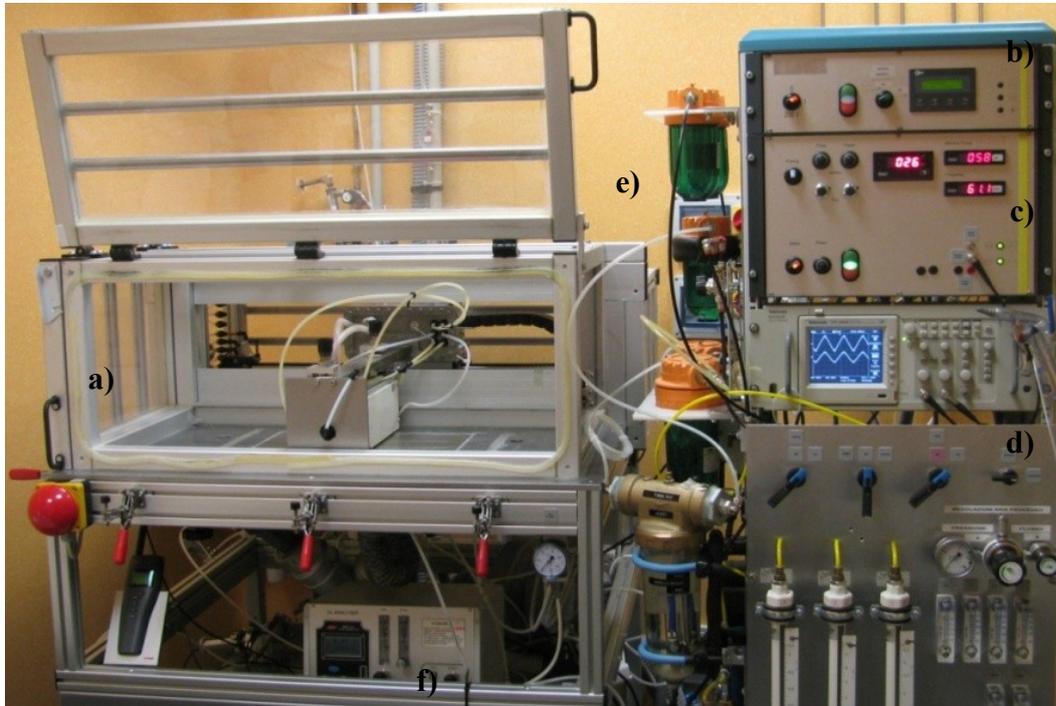


Fig. 2.1. Una foto dell'apparato DBD sperimentale utilizzato.

Gli elettrodi attivi sono costituiti da due barre metalliche a sezione quadrata (di lato 15 mm) ricoperti da materiale ceramico a base di allumina (spessore 2.5 mm). Sono posti ad una distanza regolabile (*gap*) dal controlettrodo costituito da un piatto di acciaio sinterizzato, che permette l'attraversamento dei gas di processo. La scarica può avvenire in modalità diretta o remota (Fig. 2.2). La configurazione maggiormente adottata è quella diretta: in questo caso la scarica è generata nella regione tra gli elettrodi posti allo stesso potenziale ed il controlettrodo a massa sul quale viene fissato il campione. La modalità remota invece consiste nel generare la scarica tra gli elettrodi ponendoli allo stesso valore di potenziale ma contrario in segno. In questo caso il controlettrodo sinterizzato non deve intervenire nella scarica pertanto la scelta del *gap* è fondamentale per non generare scariche dirette parassite. In questa configurazione il campione viene comunque fissato sul piatto sinterizzato e sottoposto all'azione del plasma che, prodotto fra i due elettrodi attivi, viene portato a lambire il campione da un flusso ausiliario di azoto.

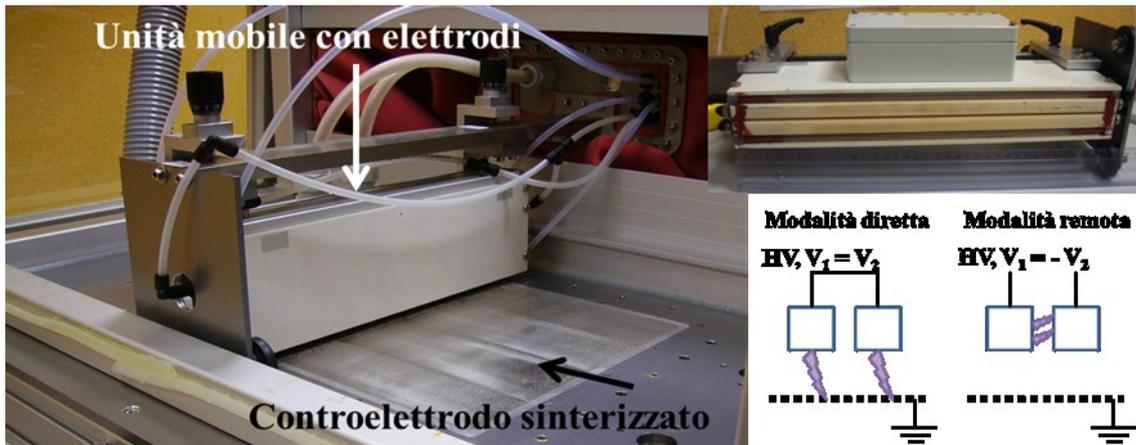


Fig. 2.2. Fotografie dell'unità mobile contenente gli elettrodi rivestiti in ceramica in una veduta laterale e in una dal basso. Nello schema sono presentate le due differenti modalità di generazione della scarica; gli elettrodi attivi sono rappresentati dai riquadri bianchi (sezione longitudinale), il contro elettrodo poroso dalla linea tratteggiata.

In Tabella 2.1 sono riportati i principali parametri di processo misurabili e controllabili e le condizioni utilizzate.

Parametri geometrici e di movimento	
Gap (distanza tra elettrodi e contro elettrodo)	0.5-5.0 mm
Velocità	1-30 m/min
Numero di passate	1 ÷ 99, per ciclo
Parametri di scarica	
Modalità diretta/remota	
Potenza specifica	0-6.5 W/cm ²
Modalità continua/pulsata	
Durata impulsi/pausa	0-25 ms
Frequenza di scarica	ca. 40 KHz
Parametri del gas di processo	
Tipo di gas (aria compressa, N ₂ , O ₂ , CO ₂ , Ar, He, H ₂ , ...)	0-100 %
Isolamento dall'esterno	< 10 ppm di O ₂
Umidità	<5% - 80 %

Tabella 2.1. Principali parametri di processo per l'apparato DBD.

In entrambe le configurazioni il trattamento avviene facendo passare l'unità mobile contenente gli elettrodi attivi sopra il campione. L'energia applicata per unità di superficie ($E_{specifica}$) dipende dalla potenza di scarica (P), dalla velocità (v) e dal numero di passate (n) ed è calcolabile mediante la seguente formula:

$$E_{specifica} [J/cm^2] = t \times P_{specifica} = n \times \frac{d [m]}{v [m/min]} \times \frac{60 [sec]}{1 [min]} \times \frac{P [W]}{A [cm^2]}$$

dove d è la dimensione del plasma lungo la direzione del trattamento (pari a 3 cm per la scarica diretta, 2 mm per quella remota) ed A è la superficie occupata dal plasma che è pari alla superficie della parte metallica degli elettrodi contenuti nell'unità mobile, ovvero $26 \times 3 \text{ cm}^2$ nel caso della scarica diretta e $26 \times 1.5 \text{ cm}^2$ nel caso di quella remota. Lo strumento è fornito di un indicatore di potenza precedentemente calibrato dal costruttore. Per ottenere il valore della potenza applicata (P) si sottrae al valore in lettura il valore di accensione della scarica per quella data configurazione (*gap*, dielettrico, gas, ...). Durante la scarica il valore in lettura oscilla di $\pm 10 \text{ W}$ rispetto ad un valore medio, quindi l'imprecisione di questa misura è legata al valore di P : per trattamenti a 100 W effettivi avremo un'imprecisione del 20 %, mentre a 500 W sarà del 4 %.

2.1.1 Montaggio dei campioni per il trattamento al plasma

Il materiale tessile da trattare viene posizionato sul contro elettrodo sinterizzato, teso e fissato sui bordi con nastro biadesivo ben all'esterno rispetto all'area lambita dal plasma. La massima area trattata è circa $35 \times 26 \text{ cm}$. I primi esperimenti hanno messo in evidenza che il trattamento del tessuto fissato direttamente sul contro elettrodo, induce molto velocemente fenomeni di bruciatura del materiale tessile: per evitare ciò è sufficiente inserire tra il campione ed il contro elettrodo un secondo dielettrico, costituito da una lastra di gomma siliconica di 1 mm di spessore, inerte al plasma atmosferico e certificata come resistente all'ozono. Così facendo le microscariche prodotte portano meno energia e meno carica elettrica ed il trattamento non produce bruciature [1]. Analogamente, per il trattamento di fibre un campione di lunghezza di circa 5 cm viene fissato alle estremità con del nastro adesivo al contro elettrodo in modo tale che l'asse sia posizionato lungo la direzione del movimento dell'unità degli elettrodi.

2.1.2 Il trattamento in aria e in atmosfere pure

L'apparato consente di lavorare in atmosfera controllata escludendo l'ossigeno dell'ambiente esterno fino ad una concentrazione residua di 10 ppm. Per ottenere queste condizioni è necessario avere all'interno della camera una sovrappressione di 10-15 mbar rispetto a quella ambientale. Questa condizione viene ottenuta mediante la

regolazione dei flussi di entrata dei gas di processo e l'aspirazione in uscita dalla camera.

Utilizzando aria come gas di processo si è invece dovuta creare una depressione all'interno della camera di circa 5 millibar per ragioni di sicurezza onde evitare di diffondere nell'ambiente esterno piccole quantità di gas contenente ozono prodotto dalla scarica. In queste condizioni il controllo dell'umidità risulta meno rigoroso, ma comunque adeguato per i brevi periodi di tempo necessari per l'esecuzione del trattamento.

2.2 Plasma Jet

Per alcuni trattamenti eseguiti durante il lavoro di tesi ho utilizzato una sorgente di plasma remoto commerciale: Plasma Blaster di Tigres. Tale sistema consiste in una torcia al cui interno si sviluppa una scarica elettricamente controllata. Il flusso del gas di processo trasporta le specie reattive prodotte dalla scarica sulla superficie del materiale da trattare. L'ugello definisce la forma della scarica, che è circolare (con diametro di circa 4 mm). A seconda delle condizioni di scarica (potenza, gas di processo, forma dell'ugello) la lunghezza della piuma di plasma varia arrivando anche a 20 mm. Il trattamento viene eseguito mediante un braccio robotizzato che sposta il *jet* sul campione fissato ad una distanza d dalla sorgente; tramite il software di gestione viene quindi impostata una scansione con passo (p), velocità (v) e numero di passate ripetuti. L'elettrodo del sistema a potenziale è posizionato al centro della torcia: applicando un elevato voltaggio si sviluppa una scarica tra esso e il corpo che genera il plasma. In questa zona sono formati gli elettroni, gli ioni, i radicali e le specie eccitate, che vengono spinti esternamente dal flusso di gas. Solo le specie attive con un tempo di vita (radicali) più lungo riescono a raggiungere sul campione: queste saranno responsabili degli effetti del trattamento.

Sebbene venga indicata come sorgente fredda, la temperatura del gas in uscita può raggiungere anche i 300°C: per poter trattare soddisfacente senza danneggiamenti substrati termosensibili come i polimeri e le fibre naturali è quindi necessario mantenere l'ugello a distanze adeguate e utilizzare velocità di trattamento elevate.

Il plasma *jet* è stato utilizzato sia per l'attivazione che per la deposizione utilizzando la tecnica APPLD: un precursore in forma di aerosol è stato inserito all'uscita della

sorgente mediante l'utilizzo di un apposito ugello. L'aerosol viene creato da un generatore TSI Constant Output Atomizer 3076: esso permette di ottenere un aerosol di dimensioni controllate (diametro medio di 350 nm con acqua) con una portata massima di 6 g/h di precursore.

Parametri elettrici	
Potenza	150 ÷ 250 W
Parametri geometrici	
Passo	3 mm
Velocità	1 ÷ 20 m/min
Distanza	1 ÷ 20 mm
Parametri di flusso	
Gas ionizzante	Aria/N ₂
Flusso	20 l/min
Gas vettore	Aria/N ₂
Flusso	3 l/min
Quantità Aerosol	6 g/h

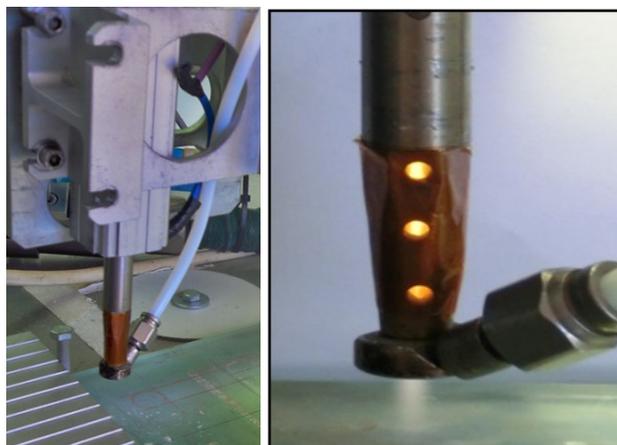


Fig. 2.3. Immagini della sorgente remota di plasma utilizzata. In tabella i principali parametri di processo.

2.3 Caratterizzazione dei substrati

I campioni trattati sono stati caratterizzati con le tecniche di analisi superficiale presenti nei laboratori di CIVEN: spettroscopia FT-IT in modalità ATR, micro-Raman, microscopia a scansione elettronica (SEM) e a forza atomica (AFM).

Sono state inoltre effettuate caratterizzazioni di tipo funzionale basate sulla misura della bagnabilità e, nel caso della lana, del restringimento impartite dal trattamento.

2.3.1 Spettroscopia FT-IR in modalità ATR

Per la caratterizzazione chimica superficiale mediante spettroscopia FT-IR in riflettanza totale attenuata (ATR) è stato utilizzato uno strumento Perkin Elmer Spectrum One.

Il cuore dello spettrometro è l'interferometro di Michelson-Morley costituito da due specchi (uno mobile ed uno fisso), che permette la scansione di tutte le frequenze della radiazione infrarossa generata dalla sorgente. Durante la scansione uno specchio mobile introduce una differenza di cammino ottico generando fenomeni di interferenza costruttiva e distruttiva con il raggio riflesso dallo specchio fisso. Si ottiene così un interferogramma: attraverso la trasformata di Fourier è possibile passare dal dominio del tempo a quello delle frequenze ottenendo lo spettro infrarosso.

Per ottenere la modalità ATR occorre installare nello strumento l'apposito modulo, equipaggiato di un cristallo di selenurio di zinco sul quale viene posto il campione mediante un porta campioni contenente un sensore di pressione applicata.

Essendo una tecnica spettroscopica vibrazionale, è possibile osservare i gruppi funzionali del materiale presenti negli strati più esterni fino a circa 1 μm di profondità: il campione è posto a stretto contatto con un elemento ottico di riflessione interna (cristallo ad elevato indice di rifrazione). Il raggio IR emesso dalla fonte attraversa il cristallo con un angolo di incidenza maggiore dell'angolo critico per la riflessione totale. Giungendo all'interfaccia tra il cristallo e il campione si crea un'onda evanescente che in seguito all'assorbimento della radiazione da parte del campione attenuerà il raggio. In seguito ad una, o più comunemente a più riflessioni, il raggio subirà quindi un'attenuazione sufficiente ad essere rilevata dallo spettrometro generando così lo spettro ATR.

Per assicurare una buona riproducibilità degli spettri occorre avere le stesse condizioni di contatto dei campioni: nel caso dei materiali tessili di per sé porosi questo non è di facile attuazione. Lo strumento dispone di un misuratore della pressione esercitata sul campione per assicurare il contatto: i tessuti sono stati analizzati come tali applicando una forza di 130 *gauge* (unità di riferimento dello strumento) mentre per la maglieria, molto meno compatta, abbiamo estratto due fili dal materiale e li abbiamo posizionati ortogonali fra di loro con l'intersezione posta in contatto con il cristallo mediante una forza di 120 *gauge*. In questo modo si assicurano elevati valori di segnale, non raggiungibili con l'analisi della maglieria tal quale.

Per ogni misurazione sono state effettuate 64 scansioni. Gli spettri acquisiti sono stati elaborati con il programma in dotazione dello strumento Spectrum, applicando la funzione *ATR correction* che rende gli spettri simili a quelli in trasmissione mediante una compensazione della differente assorbività al variare del numero d'onda (a minor frequenza si hanno maggiori valori di assorbanza). Altre correzioni eseguite sono uno *smoothing* automatico per eliminare il rumore e la correzione della linea di base.

2.3.2 Microscopia confocale – Raman

Per queste misure è stato utilizzato uno strumento micro-Raman Witec Alpha 300S composto di un microscopio confocale accoppiato ad uno spettrometro Raman. Questa tecnica spettroscopica permette di analizzare i gruppi funzionali presenti sfruttando

l'effetto Raman. Un campione illuminato da una luce monocromatica (laser Ar-ion, 514.5 nm) diffonde una radiazione la cui energia può essere differente da quella incidente: se lo *scattering* è elastico abbiamo la radiazione Rayleigh, se è anelastico abbiamo quella denominata Stokes (di energia minore rispetto alla luce incidente) e anti-Stokes (di energia maggiore). Dall'analisi delle righe Stokes e anti-Stokes è possibile ricavare informazioni riguardanti le vibrazioni di una molecola e di conseguenza conoscere i gruppi funzionali. La tecnica Raman non è in grado di rilevare tutti i modi di vibrazione come nel caso dell'IR, ma a differenza di quest'ultimo solo quelli che inducono una variazione della polarizzabilità della molecola per effetto della vibrazione. Le due tecniche sono pertanto complementari.

L'accoppiamento di questa tecnica spettroscopica ad un microscopio confocale permette di poter analizzare puntualmente un campione: l'ottica del sistema focalizza il raggio laser in uno spot di dimensioni fisse (diametro 1 μm , profondità 3 μm) e tramite un sistema automatizzato è possibile mappare lungo il piano xy e scansionare in profondità (z), finché la non trasparenza del campione lo permette. L'ottica del sistema infatti elimina i contributi diffusi dovuti al piano fuori fuoco. In tal modo è possibile discriminare il contributo della superficie da quello interno.

I parametri utilizzati per l'acquisizione degli spettri sono riportati in Tabella 2.2.

Parametri strumentali	
$\lambda_{\text{laser}} = 514.5 \text{ nm}$	Temperatura CCD = $-62 \text{ }^\circ\text{C}$
Grating = 1800 righe/mm	Regione analisi = $430 \div 1600 \text{ cm}^{-1}$
Scansione di un punto	Scansione lungo z
x, y, z a scelta	x, y a scelta; $-4 \mu\text{m} < z < 3 \mu\text{m}$
Tempo di integrazione = 10 s	140 spettri (1 ogni 50 nm)
Accumuli hardware = 24	Tempo di integrazione per punto = 10 s
Durata totale scansione = 240 s	Durata totale scansione = 24 minuti

Tabella 2.2. Parametri strumentali adottati nelle misure micro-Raman.

Non disponendo di un sistema di misura dell'intensità del laser ogni prova è stata prima calibrata utilizzando un campione di silicio: la potenza è stata regolata in modo tale che per un campionamento a 0.05 secondi, produca un'intensità della banda a 521 cm^{-1} pari a 350 conteggi.

Gli spettri acquisiti sono stati elaborati con il software di gestione dello strumento: è stata eseguita una correzione per eliminare il contributo dei raggi cosmici.

2.3.3 Microscopia a scansione elettronica

La caratterizzazione della morfologia della superficie è essenziale per la comprensione dei fenomeni che avvengono in tecniche di modifica superficiale, quali sono i trattamenti al plasma. Una prima indicazione può essere data dalla microscopia a scansione elettronica. Questa tecnica utilizza un fascio di elettroni come sorgente di radiazione per “illuminare” il campione. Da esso vengono emesse numerose particelle che vengono poi rivelate e vanno a costruire l’immagine in seguito alla completa scansione del pennello elettronico sul campione.

Gli elettroni secondari emessi dal campione sono i segnali maggiormente utilizzati per la costruzione delle immagini: per poter essere presenti e rilevati è necessario un alto vuoto (pressione $< 10^{-2}$ Pa), inoltre il campione deve essere conduttivo, altrimenti le cariche elettrostatiche depositandosi producono fenomeni elettrostatici causando disturbi.

I campioni di tessuto e di fibre, di natura dielettrica, sono quindi stati precedentemente metallizzati con oro e fissati con nastro conduttivo al portacampioni. I campioni di più grandi dimensioni, sono stati anche fissati con scotch di rame per migliorare la conducibilità. La metallizzazione è stata condotta mediante uno Cressington Sputter Coater 108 auto, depositando uno strato di oro valutabile in circa 5 nm.

Lo strumento utilizzato è un Tescan Vega II LMU. Le immagini sono state ottenute utilizzando i seguenti parametri di scansione.

Principali parametri strumentali			
Pressione	$< 2 \times 10^{-2}$ Pa	Distanza campione	8 mm
Voltaggio colonna	10-15 KV	Velocità acquisizione	7 (140 sec)
Probe current	10	Ingrandimenti	1 kX, 5 kX, 20 kX

Tabella 2.3. Parametri strumentali adottati per le acquisizioni delle immagini SEM

La risoluzione mediante questa tecnica è fortemente limitata dalla natura isolante del materiale che limita fortemente l’energia degli elettroni incidenti utilizzabile ed il tempo di esposizione: i parametri ottenuti infatti sono quelli che assicurano l’assenza di fenomeni termici che modificherebbero la superficie e di conseguenza inficerebbero l’analisi.

Il potere risolutivo dello strumento nelle migliori condizioni è indicato essere 3 nm, ma per i nostri campioni ha un valore molto più elevato.

2.3.4 Microscopia a forza atomica

Al fine di risolvere le problematiche legate alla tecnica SEM e migliorare la risoluzione spaziale, per l'analisi della morfologia superficiale è stata utilizzata anche la microscopia a forza atomica (AFM), una tecnica a scansione di sonda: è presente una microleva (*cantilever*) alla cui estremità è presente una punta (*tip*) di dimensioni note, costituita generalmente da silicio o nitruro di silicio. Tale punta ha un raggio di curvatura dell'ordine dei nanometri. L'immagine viene registrata scansionando l'intera area. A seconda delle caratteristiche del campione saranno utilizzate varie modalità d'indagine: per materiali "soft" come le fibre polimeriche i migliori risultati si ottengono in *tapping mode*. Questo prevede che la punta non rimanga mai in diretto contatto con la superficie da analizzare, ma oscilla continuamente con oscillazioni dell'ordine di un centinaio di nm vicino la frequenza di risonanza propria del *cantilever*. Quando la microleva si avvicina ad una superficie, le interazioni intermolecolari (forze di Van der Waals) provocano una diminuzione dell'ampiezza di oscillazione; il sistema di *feedback* interviene regolando l'altezza in modo da mantenere costante tale ampiezza. Il metodo di *tapping* riduce i danneggiamenti della superficie analizzata rispetto alla modalità di contatto, a scapito però della velocità dell'analisi.

Lo strumento utilizzato per le ricerche è un D3100 Veeco. Sono state usate le punte NT-MDT NSG 10 con *tip* in silicio.

Il campione sotto forma di fibra è stato montato su un vetrino, fissandolo sul nastro biadesivo. I parametri utilizzati per le scansioni sono riportati in Tabella 2.4.

Parametri strumentali utilizzati			
Tapping Mode		Scan Rate	0.5 Hz
Integral Gain	0.2÷0.3	Sample/Line	512
Proportional Gain	0.3÷0.3	Scan size	8×8 e 2×2 μm
Caratteristiche della punta utilizzata			
Raggio Curvatura	6 - 10 nm	Frequenza tipica	250 kHz

Tabella 2.4. Principali parametri adottati nell'acquisizione delle immagini AFM

Le immagini ottenute sono state elaborate con il *software* Gwyddion: i dati sono stati livellati considerando le fibre come cilindri (soprattutto per quelle di lana), quindi mediante un *fitting* con un polinomio di secondo grado lungo la curvatura naturale ed uno di primo grado lungo l'asse della fibra.

2.3.5 Bagnabilità

La bagnabilità rappresenta l'abilità di un liquido a rimanere in contatto con una superficie ed è legata all'energia superficiale del solido e alla tensione superficiale γ del liquido. Considerando l'interfaccia che si sviluppa è possibile individuare un angolo di contatto θ : se è maggiore di 90° la superficie si definisce non bagnabile, se invece è minore essa è bagnabile. Qualora θ è pari a 0° avremo la situazione di completa bagnabilità.

Per la valutazione della bagnabilità di un materiale si considera solitamente l'angolo di contatto [2-5]: attraverso il metodo Sessil Drop (utilizzato per substrati planari) dalla misura dell'angolo di contatto si può risalire all'energia superficiale del materiale. Nelle teorie di Zisman, Owens-Wendt e van Oss è presente la trattazione matematica per ricavare il valore di γ dall'energia superficiale per diverse situazioni.

Il materiale tessile è poroso: non è possibile utilizzare direttamente la misura dell'angolo di contatto poiché affetta da imprecisioni dovute all'effetto di assorbimento della goccia stessa tra le fibre del materiale.

La bagnabilità di una singola fibra può essere determinata dal metodo Wilhelmy [6]: si avvale di una microbilancia che misura la forza creata all'interfase liquido solido durante l'immersione a velocità costante di una fibra in un liquido. Dalla misura dell'angolo di contatto dinamico (θ) è possibile ricavare la tensione superficiale (γ) in base alla seguente equazione:

$$F = p \gamma \cos \theta$$

con F pari alla forza misurata dalla microbilancia e p pari al perimetro bagnato.

In entrambe le fasi di immersione ed emersione è possibile misurare un angolo di contatto dinamico (θ_{imm} in immersione e θ_{em} in emersione): dalla loro differenza si ricava l'isteresi dell'angolo di contatto ($H = \theta_{imm} - \theta_{em}$), proprietà universale di molte superfici.

Per utilizzare tale metodo occorre quindi una strumentazione adatta, inoltre il materiale tessile da testare deve essere sottoforma di fibra. Non avendo a disposizione tale attrezzatura e ritenendo che il nostro trattamento possa dare risultati poco omogenei, con differenze marcate tra la superficie direttamente esposta e le fibre più interne, sono stati ricercati altri metodi indiretti per la misura della bagnabilità. Molti quelli proposti in letteratura: prove basate sulla misura dei tempi di assorbimento della goccia [7] oppure sulla misura dell'area [8] o del diametro [9] formati dalla goccia assorbita per

capillarità orizzontale o dell'altezza dell'assorbimento capillare verticale [10]. Da queste prove è anche possibile risalire alla bagnabilità del sistema da relazioni matematiche.

Il metodo scelto ed utilizzato per la caratterizzazione prevede la misura dell'altezza di risalita del liquido (acqua) valutata dopo un intervallo di tempo prestabilito. Una striscia di materiale viene fissata verticalmente su un recipiente contenente acqua deionizzata; si misura il livello raggiunto dal liquido dopo 2 e 5 minuti dall'immersione. Per aiutare la lettura è possibile utilizzare particolari inchiostri che salgono con il fronte.

La striscia viene generalmente fissata con del nastro adesivo al fondo del recipiente per mantenere sommerso parte del materiale (circa 5 mm) e l'ortogonalità del sistema.

L'altezza di risalita risulta proporzionale alla bagnabilità del substrato.

2.3.6 Restringimento

La valutazione del restringimento viene effettuata mediante l'utilizzo di procedure standard indicate dalle organizzazioni che si occupano di norme tecniche come ISO, ASTM, ed altre. Tuttavia nel mondo tessile ed in particolare per tessuti in lana il punto di riferimento è l'ente certificatore Woolmark. Basandosi sulla normativa ISO 6330:1984 ha sviluppato il proprio metodo di analisi ovvero la procedura TM-31 [11], la quale prevede una serie di lavaggi mediante l'utilizzo di un'opportuna apparecchiatura scientifica..

Dopo una attenta valutazione di quanto previsto dallo standard internazionale Woolmark TM-31, per tentare di avvicinarsi quanto più possibile alle condizioni dello standard utilizzando le apparecchiature in dotazione ai nostri laboratori (comune lavatrice domestica Rex RWF 8140 W) è nata una procedura di lavoro, lo standard interno di Civen per la valutazione del restringimento al lavaggio della maglieria di lana, che è stato usato per tutte le misure eseguite nello studio dell'effetto di anti-restringimento del plasma atmosferico.

Di seguito viene riportata la procedura dettagliata per le prove sulla lana.

1. Sul materiale di partenza segnare con il pennarello un rettangolo di larghezza circa 26 cm e di lunghezza circa 39 cm.
2. All'interno del rettangolo, posizionare la sagoma in cartone equidistante dai lati e segnare i 9 punti con il pennarello per tessuti. Tali punti formano un rettangolo di dimensioni 21 cm x 28 cm.

3. Tagliare la pezza. I lati lunghi devono essere tagliati seguendo esattamente la stessa linea di ordito dall'inizio alla fine.
4. Pesare il/i campione/i e aggiungere zavorra di poliestere standard fino al raggiungimento di 500 gr totali (ogni pezzo di zavorra pesa 42 gr).
5. Inserire tutto il carico ottenuto (500 gr) nella lavatrice. Aggiungere circa 20 ml di detersivo in polvere nell'apposito contenitore. Impostare il programma LANA e la centrifuga a 500 giri/min. Lasciare andare fino alla fine del programma (lavaggio 7A per il rilassamento dei campioni).
6. Estrarre i campioni e appoggiarli alla superficie dell'acqua nella vasca di misura. Aspettare che le pezze siano completamente e uniformemente bagnate. Rilevare e segnare i 3 valori di trama e i 3 di ordito senza creare tensioni sulla pezza.
7. Inserire di nuovo i campioni in lavatrice con la stessa zavorra di prima. Aggiungere circa 20 ml di detersivo in polvere. Avviare il programma SINTETICI NORMALI e lasciare andare per 13 minuti e 30 secondi. Trascorso il tempo impostare il programma RISCIAQUI, mantenendo la centrifuga a 500 giri/min. Lasciare finire il programma (SINTETICI NORMALE e RISCIAQUO rappresentano il lavaggio 5A)
8. Senza estrarre i campioni, ripetere il punto 7.
9. Estrarre i campioni e ripetere il punto 6 per prendere le misure finali.

Il metodo prevede di segnare 9 punti sulla superficie del campione come da Fig. 2.4 e di prendere le misure tra i punti in ordito e in trama. In questo modo, per ogni campione si avranno 3 misure in trama e 3 in ordito.

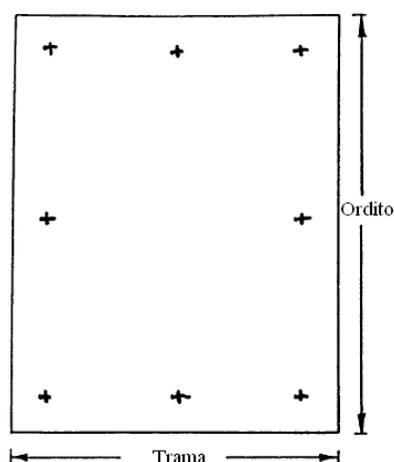


Fig. 2.4. Esempio di tracciatura dei campioni per la misura del restringimento.

Per la maglieria i termini “trama” e “ordito” non sono propriamente corretti, ma vengono usati in riferimento alle due dimensioni delle pezze, come indicato in Fig. 2.4, a differenza dei tessuti dove “trama” e “ordito” indicano correttamente le due differenti direzioni di tessitura.

Il calcolo del restringimento si effettua poi prendendo come valore di riferimento la media delle tre rispettive misurazioni per ogni dimensione.

La misura delle dimensioni del campione viene effettuata in acqua (evitando così possibili tensioni) dopo un lavaggio preliminare e “leggero” (da normativa chiamato 7A e con la funzione di eliminare le tensioni dovute alle operazioni meccaniche della tessitura) e dopo due lavaggi “forti” che simulano più cicli di lavaggi con programma lana (da normativa denominati 2x5A e simulano 5 lavaggi).

Qualora il campione, in seguito ai lavaggi, perda meno del 8 % in area del valore iniziale allora viene certificato come lavabile in lavatrice. Di seguito si riporta la formula per calcolare il valore di restringimento:

$$R_{\text{Area}} \% = \frac{A^{7A} - A^{2 \times 5A}}{A^{7A}} \times 100 = 1 - \frac{A^{2 \times 5A}}{A^{7A}} \times 100 = 1 - \frac{l_{\text{ordito}}^{2 \times 5A} \times l_{\text{trama}}^{2 \times 5A}}{l_{\text{ordito}}^{7A} \times l_{\text{trama}}^{7A}} \times 100$$

Seguendo lo standard e applicando una serie di accorgimenti, abbiamo ridotto lo spread dei valori di restringimento ad un 2 %, pertanto come errore della misura viene considerato l'1 %.

Gli accorgimenti presi anche grazie al contatto con la sede italiana di Woolmark riguardano soprattutto la scelta del posizionamento dei punti iniziali che devono essere effettivamente allineati alle direzioni del campione da analizzare e delle dimensioni massime in base alla superficie del trattamento al plasma.

2.4 Caratterizzazione dei prodotti gassosi

2.4.1 Campionamento del gas di processo

Sono state effettuate analisi sia *off-line* che *in-line*. Nel primo caso il gas di processo viene campionato raccogliendone aliquote in opportuni recipienti in acciaio (*canister*) del volume di 150 mL e rivestiti internamente di teflon. I canister sono dotati di due aperture, una munita di valvola a spillo, l'altra di un setto autosaldante attraverso cui è possibile prelevare con una siringa da gas aliquote del gas campionato da sottoporre ad analisi gas-cromatografiche. Per le analisi *in-line* mediante spettroscopia FT-IR o spettrometria di massa, il gas di processo viene convogliato direttamente alla cella a

flusso da gas dello strumento FT-IR oppure alla sorgente di ionizzazione a pressione atmosferica dello strumento APCI-MS. Sono stati utilizzati due punti di campionamento, a seconda della presenza o meno dello strato di dielettrico siliconico interposto fra il contro elettrodo poroso ed il tessuto. In assenza della lastra di silicone, il gas di processo è stato campionato direttamente a valle del contro elettrodo poroso (Fig. 2.5 a), mentre quando è stato utilizzato lo strato di silicone il gas è stato prelevato a monte del contro elettrodo, lateralmente rispetto all'unità mobile degli elettrodi attivi (Fig. 2.5 b).

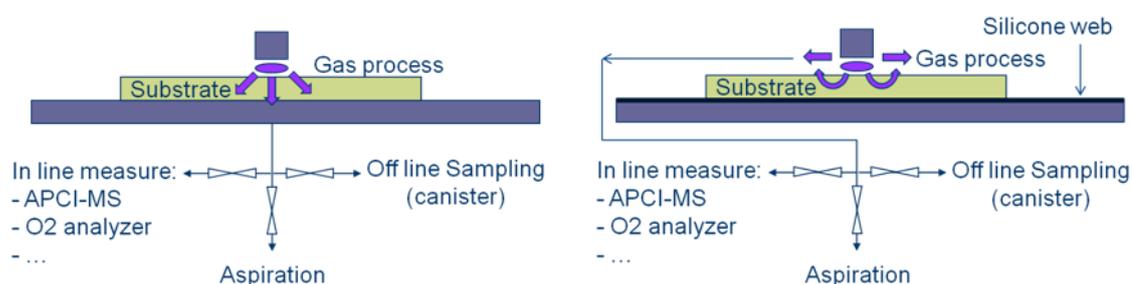


Fig. 2.5. Schema di campionamento in-line: a) prelievo a valle e b) prelievo a monte del contro elettrodo poroso. La modalità b) è stata adottata negli esperimenti condotti con lo strato siliconico interposto tra il contro elettrodo ed il tessuto.

In entrambi i casi è stata utilizzata una pompa a diaframma per regolare e mantenere costante il flusso di gas campionato inviato al sistema di analisi (FT-IR o APCI-MS).

2.4.2 Analisi gas-cromatografiche off-line

I campioni di gas prelevati in CIVEN utilizzando i *canisters* e le modalità descritti nel paragrafo 3.4.1 sono stati trasferiti ed analizzati presso il Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Padova: le analisi riguardano quindi prodotti o intermedi stabili poiché il tempo che intercorre tra il prelievo e l'analisi varia tra le 2 e le 6 ore. Sono stati utilizzati due gas cromatografi con differenti colonne e rivelatori: un GC-MS Agilent GC System 6850 Series, Mass Selective Detector 5973, con colonna capillare J&W Scientific HP-5MS di 30 m, con diametro interno di 0.25 mm, film di spessore 0.25 μm e composizione 5% difenil - 95% dimetil-polisilossano e un GC-FID/TDC Agilent 3600 con un sistema di due colonne in serie: colonna #1, HP-PLOT Q, polistirene-divinilbenzene, ϕ_i di 0.53 mm, lunghezza di 30 m, e spessore del film di 40 μm ; colonna #2 HP-PLOT Molesieve, setacci molecolari, zeoliti 5 Å, ϕ_i di 0.53 mm, lunghezza di 15 m e spessore del film di 50 μm .

Per lo strumento GC-MS mediante misura di uno standard di benzaldeide è stata valutata una sensibilità di circa 10 ppm (limite sotto il quale il picco si confonde con il rumore di fondo), mentre per l'attribuzione automatica del picco (da software) per confronto con la libreria di standards occorre una concentrazione critica di circa 100 ppm. Lo strumento GC-FID/TCD è risultato più sensibile, ma ovviamente meno specifico: il riconoscimento dei composti eluiti ha quindi richiesto l'uso di standards di riferimento.

2.4.3 Analisi FT-IR *in-line*

E' stato utilizzato uno strumento Perkin Elmer Spectrum One dotato di una cella di misura per gas di 10 cm di cammino ottico, con diametro interno di 28 mm e finestre in CaF₂. Il gas di processo è convogliato attraverso la cella mediante una pompa a diaframma che assicura una portata di 3 l/min. Il tempo di ricambio del volume interno e della tubazione per questo flusso è stato valutato mediante l'analisi degli spettri durante l'evacuazione dell'aria dalla cella con azoto puro: si assiste alla progressiva scomparsa della banda della CO₂ a circa 2300 cm⁻¹ in un tempo di circa 40-60 secondi. Gli spettri sono stati acquisiti con risoluzione di 1 cm⁻¹ mediante accumulo di 2 misure. Per eliminare le interferenze dovute all'umidità e alla CO₂ presenti nell'atmosfera ambientale, la camera contenente la cella di misura viene preliminarmente 'pulita' facendovi fluire azoto per circa 3 ore.

2.4.4 Analisi *in-line* mediante spettrometria di massa con sorgente di ionizzazione chimica a pressione atmosferica (APCI-MS)

E' importante puntualizzare che queste analisi riguardano non gli ioni prodotti dalla scarica DBD nella camera di trattamento al plasma, i quali a pressione atmosferica non hanno tempi di vita sufficientemente lunghi per raggiungere l'analizzatore, bensì i composti neutri volatili e stabili del gas di processo, i quali vengono ionizzati mediante una seconda scarica in una sorgente di ionizzazione APCI interfacciata ad un analizzatore di massa quadrupolare. Lo strumento utilizzato è un FISON TRIO-1000 con sorgente di ionizzazione APCI (Atmospheric Pressure Chemical Ionization), trasferito dal Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università presso i laboratori CIVEN per essere interfacciato direttamente all'apparato per il trattamento con scariche

DBD. Nella Figura 2.6 è rappresentato lo schema a blocchi del apparato sperimentale realizzato per queste analisi.

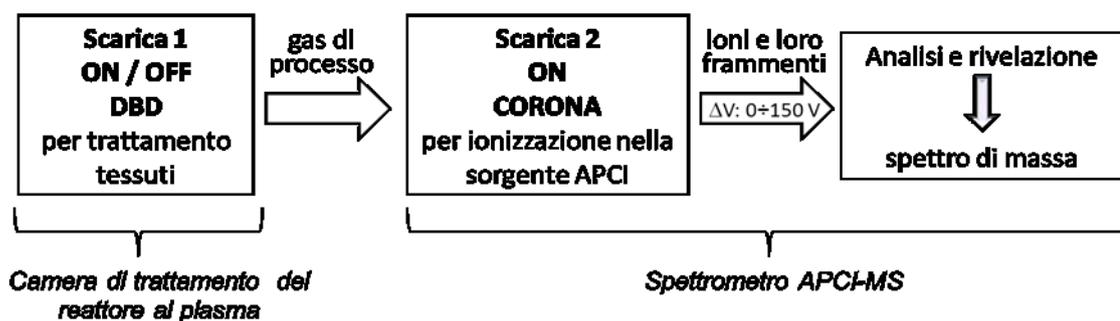


Fig. 2.6. Schema a blocchi dell'apparato sperimentale per l'analisi del gas di processo mediante spettrometria di massa APCI-MS.

Il gas di processo è quindi convogliato direttamente dalla camera di trattamento DBD alla sorgente APCI dove avviene la scarica corona tra un elettrodo ad ago (*needle*) posto ad elevato potenziale (3000 V) ed un controelettrodo, costituito da un cono in acciaio denominato “*sampling cone*”, il cui potenziale può essere variato tra 0 e 150 V (Fig. 2.7). Il potenziale applicato all'elettrodo ad ago sarà positivo o negativo a seconda della polarità degli ioni che si desidera campionare. Attraverso un piccolo foro, del diametro di circa 500 μm , presente sull'apice del “*sampling cone*” gli ioni passano in una zona a pressione ridotta, circa 10^{-2} Torr; questa a sua volta è interfacciata alla regione di alto vuoto, 10^{-6} - 10^{-7} Torr, in cui opera l'analizzatore quadrupolare di massa, tramite un secondo elettrodo conico forato sull'apice (il diametro del foro è circa 200 μm) detto *skimmer cone*. Prima di raggiungere il quadrupolo gli ioni vengono focalizzati da un sistema di lenti elettrostatiche. Con questo strumento è possibile inoltre studiare la frammentazione degli ioni, e quindi dedurre la struttura, effettuando esperimenti di attivazione collisionale (CA, *Collisional Activation*) [12]. In questi esperimenti l'energia di eccitazione necessaria per la frammentazione deriva da collisioni inelastiche che gli ioni subiscono con molecole neutre di gas nella zona a media pressione delimitata dai due coni di *sampling* e di *skimmer*. Variando il potenziale del cono di *sampling* (lo *skimmer cone* è mantenuto al potenziale di terra) è possibile variare l'energia cinetica degli ioni, ovvero l'energia delle loro collisioni ed il grado di frammentazione conseguente. Si ottiene quindi l'andamento delle intensità dello ione parente e dei diversi possibili suoi frammenti in funzione del potenziale V applicato fra

i due coni di *sampling* e di *skimmer* (spettri di massa in funzione dell'energia cinetica degli ioni, *energy resolved mass spectra*).

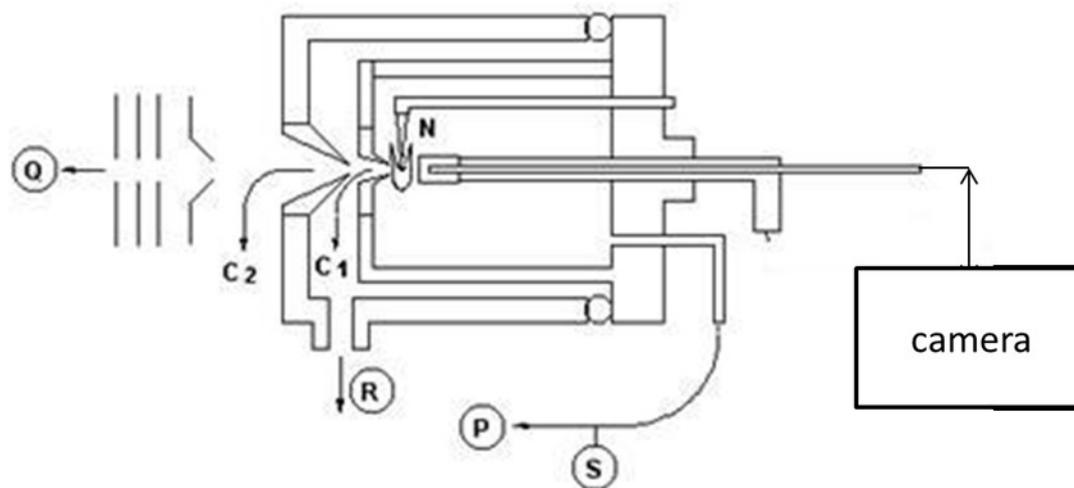


Fig. 2.7. Schema della sorgente APCI e del sistema di introduzione del campione. *C*₁: cono di campionamento (*sampling cone*); *C*₂: cono di *skimmer*; *N*: elettrodo ad ago; *P*: pompa a diaframma; *Q*: analizzatore a quadrupolo; *R*: pompa rotativa.

In Fig. 2.8 è riportato un esempio esplicativo degli esperimenti CA, l'analisi degli ioni positivi registrati in aria pura.

Durante le prove la temperatura del sistema di introduzione nella sorgente APCI (*nebulizer*) è stata mantenuta a 200°C; il flusso da analizzare è stato misurato e regolato a 4 l/min dove possibile. Ogni scansione è durata 270 secondi, con un tempo di campionamento di 2 secondi e un tempo di attesa tra due punti di 0.1 secondi.

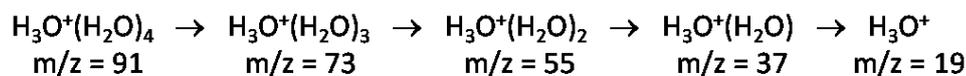
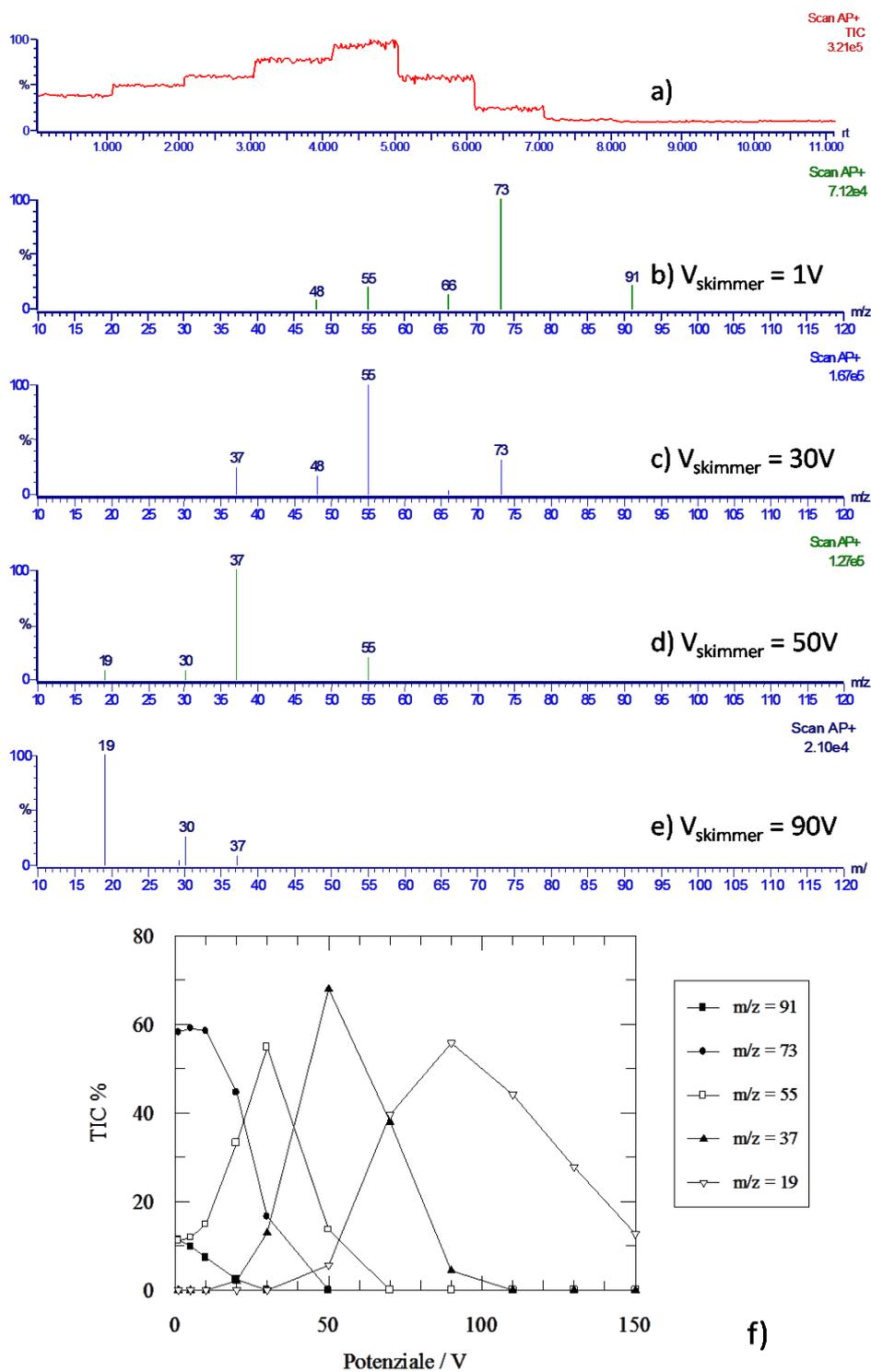


Fig. 2.8. Risultati di un esperimento CA: a) traccia della corrente ionica totale (TIC) al variare di $V_{skimmer}$, b-e) spettri degli ioni positivi al variare di $V_{skimmer}$, f) frammentogramma relativo ai principali ioni positivi e schema di frammentazione

Bibliografia

- [1] W.J. Thorsen, R.C. Landwehr, *Text. Res. J.*, **1970**, 40, 688.
- [2] N. V. Bhat, D. J. Upadhyay, *J. Appl. Polym. Science*, **2002**, 86, 925.
- [3] C.-H. Chang, E. I. Franses, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **1995**, 100, 1.
- [4] K. Navaneetha Pandiyaraj, V. Selvarajan, *J. Mat. Process. Technol.*, **2008**, 199, 130.
- [5] C. Cheng, L.Y. Zhang, R.J. Zhan, *Surf. Coat. Technol.*, **2006**, 200, 6659.
- [6] D. Saihi, A. El-Achari, A. Ghenaim, C. Cazé, *Polym. Test.*, **2002**, 21, 615.
- [7] C. Canal, R. Molina, E. Bertran, A. Navarro, P. Erra, *Fibers Polym.*, **2008**, 9, 293.
- [8] R. Morent, N. De Geyter, C. Leys, E. Vansteenkiste, J. De Bock, W. Philips, *Rev. Sci. Instrum.*, **2006**, 77, 093502.
- [9] H.U. Poll, U. Schladitz, S. Schreiter, *Surf. Coat. Technol.*, **2001**, 142–144, 489.
- [10] F. Ferrero, *Polym. Test.*, **2003**, 22, 571.
- [11] Woolmark, *Woolmark Test Method: Washing of Wool Textile Products*, The Woolmark Company, **2002**, Report TM 31.
- [12] A. Donò, C. Paradisi, G. Scorrano, *Rapid Communication in Mass Spectrometry*, **1997**, 11, 1687.

Capitolo 3

Il trattamento della lana mediante plasma atmosferico

3.1 La lana

La lana è una fibra tessile naturale, ottenuta dal vello di ovini, conigli, camelidi e lama. Rappresenta solo circa il 4% della produzione mondiale di fibre, ma per la sua importanza anche storica nel mondo tessile ha ancora un mercato rilevante ed un interesse nell'ambito della ricerca [1].

Chimicamente è una fibra di natura proteica, il cui componente principale è la cheratina sebbene siano state stimate almeno 170 differenti proteine [2], esse non sono distribuite omogeneamente e tale composizione eterogenea è responsabile di differenti proprietà chimico-fisiche.

Dall'analisi elementare si osserva una presenza molto elevata di zolfo rispetto a quella riscontrata in altre proteine naturali, pertanto tra gli amminoacidi (AA) presenti la cisteina e gli altri AA contenenti zolfo avranno un contributo importante [3]. Proprio la presenza di elevate quantità di cisteina porta ad una forte reticolazione tra le catene polipeptidiche mediante formazione di legami disolfuro. Questa forte reticolazione spiega l'insolubilità in acqua e la stabilità fisica e chimica della fibra. Il legame disolfuro mostra comunque una facilità alla riduzione e all'ossidazione ed è coinvolto in molte reazioni che vengono utilizzate per il finissaggio del tessuto.

La struttura di una fibra di lana ha un grado di complessità elevato, come osservabile in Fig. 3.1 [2]: la sezione ci mostra la presenza di due zone, la cuticola ovvero la parte esterna caratterizzata dalle scaglie e la corteccia ovvero il cuore della fibra. Le cellule che costituiscono la cuticola sono di forma planare, ricoprono completamente la fibra, sovrapponendosi e formando le scaglie esterne. A seconda dell'animale di origine avranno dimensioni differenti [4]. La funzione delle scaglie è quella di permettere alla fibra di rimanere ancorata alla pelle dell'animale. La cuticola è costituita di 4 strati a differente contenuto proteico: partendo dall'esterno riconosciamo l'epicuticola, l' α -layer, l'esocuticola e l'endocuticola [1]. Gli strati più esterni che devono assicurare resistenza e protezione, mostrano contenuti di cisteina molto importanti e di conseguenza elevati gradi di *cross-link*. Questa struttura compatta non permette la diffusione libera delle molecole di colorante nelle fasi di tintura, le quali penetreranno

nei punti di contatto fra le scaglie ad alta temperatura [5]. Oltre alla presenza di proteine mediante analisi SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) [6] e gas cromatografiche di soluzioni contenenti i residui dell'idrolisi basica (anche parziale) della fibra [7] sono stati rilevati acidi grassi, covalentemente legati alla superficie, tra cui il costituente principale è l'acido 18-metileicosanoico [8]. Si ritiene che questi siano legati alle proteine mediante legami tioesterici [9], spiegando così i risultati ottenuti dalle tecniche cromatografiche. Questi lipidi assicurano un'alta idrofobicità alla superficie. Recenti studi hanno focalizzato l'attenzione su come questi lipidi siano localizzati sulla superficie [10] e propongono una struttura che in base alle condizioni ambientali modifica la distribuzione dei lipidi. In condizioni "dry", come quelle delle analisi SIMS, XPS e AFM in aria, i lipidi emergono in superficie formando il mono-layer teorizzato da numerosi lavori; in condizioni "wet" invece tendono a riorganizzarsi più internamente, spiegando il comportamento in acqua della lana (solido con superficie ionizzabile).

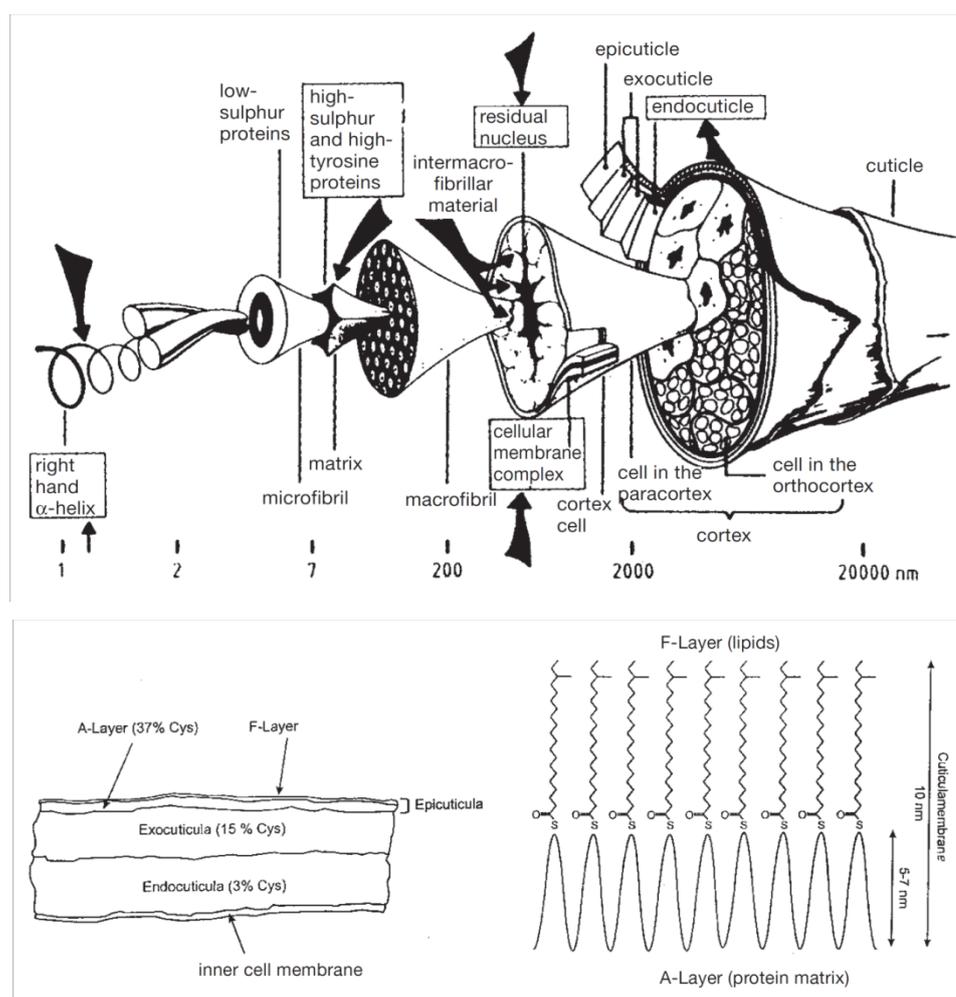


Fig. 3.1. Struttura della fibra di lana (in alto) e quella della superficie (in basso) [3, 5]

La corteccia, che rappresenta il 90% della fibra, consiste in cellule affusolate allineate all'asse di crescita della fibra. Le cellule sono di tre tipi: orto, para e più raramente meso. Si differiscono per il differente contenuto di cisteina. Sono tenute assieme da uno strato continuo chiamato *cell membrane complex* (CMC), contenente lipidi e proteine a basso grado di reticolazione. Tale caratteristica conferisce scarse proprietà meccaniche al CMC, inoltre permette la diffusione delle molecole di colorante e delle altre sostanze chimiche all'interno della fibra [1].

Le cellule della corteccia di tipo orto contengono 5-8 macrofibrille, che hanno un diametro di 300 nm nel loro punto più spesso. Nelle cellule para invece le macrofibrille non sono così ben definite e discrete. Le macrofibrille sono costituite a loro volta da 500-800 filamenti intermedi di cheratina chiamati microfibrille, tenuti insieme da una matrice proteica ad alto contenuto cisteico e tirosinico. La loro dimensione è di 7-10 nm ed presentano una parte cristallina. Da studi strutturali ai raggi X questa componente è associata all' α -cheratina [11], in cui le catene peptidiche assumono la forma di α -elica destrorsa (18 AA per 5 spire, 3.6 AA per spira). Due α -eliche si avvolgono per dare una struttura coil-coiled sinistrorsa. Questa struttura dimerica rappresenta l'elemento strutturale dei filamenti.

Per razionalizzare il comportamento meccanico della lana in relazione alla complessità strutturale è stato sviluppato il modello a due fasi: la fase elastica C rappresenta il 30% della fibra, è impermeabile all'acqua e costituita dai domini cristallini (α -eliche e più in generale le microfibrille) inglobati nella fase viscoelastica M. Quest'ultima costituisce il mezzo continuo che si identifica con le proteine globulari ad alto contenuto di zolfo ed i domini non cristallini delle proteine dei filamenti, che sono permeabili all'acqua e sono responsabili del rigonfiamento e del progressivo indebolimento all'aumentare del contenuto di acqua.

3.1.1 Le principali proprietà della lana

La lana è una fibra igroscopica: la quantità di acqua assorbita dipende dalle condizioni di umidità relativa, dalla temperatura e dallo stato di condizionamento precedente. Può assorbire acqua fino al 30% in peso, che si lega ai costituenti proteici della fibra liberando calore. L'assorbimento di acqua è accompagnato da un rigonfiamento della fibra, soprattutto radiale. L'umidità influenza quindi anche le proprietà meccaniche,

diminuendo i moduli di snervamento e di rottura all'aumentare del suo contenuto, come analizzabile dalla curva stress strain in Fig. 3.2 [1, 12].

Anche la temperatura di transizione vetrosa si riduce notevolmente all'aumentare del grado di umidità: passa da temperature maggiori di 150 °C in condizioni secche a temperature anche inferiori a 0°C in caso di condizioni umide (-5°C in acqua). È per tale motivo che le operazioni tessili sono spesso condotte in condizioni di umidità controllata (la filatura per esempio viene effettuata rigorosamente a 20°C e 65% di umidità relativa).

Altre caratteristiche rilevanti sono la resistenza alla fiamma, le proprietà antimicrobiche dovute all'idrofobicità superficiale e all'igroscopicità, l'assorbimento di inquinanti e di odori.

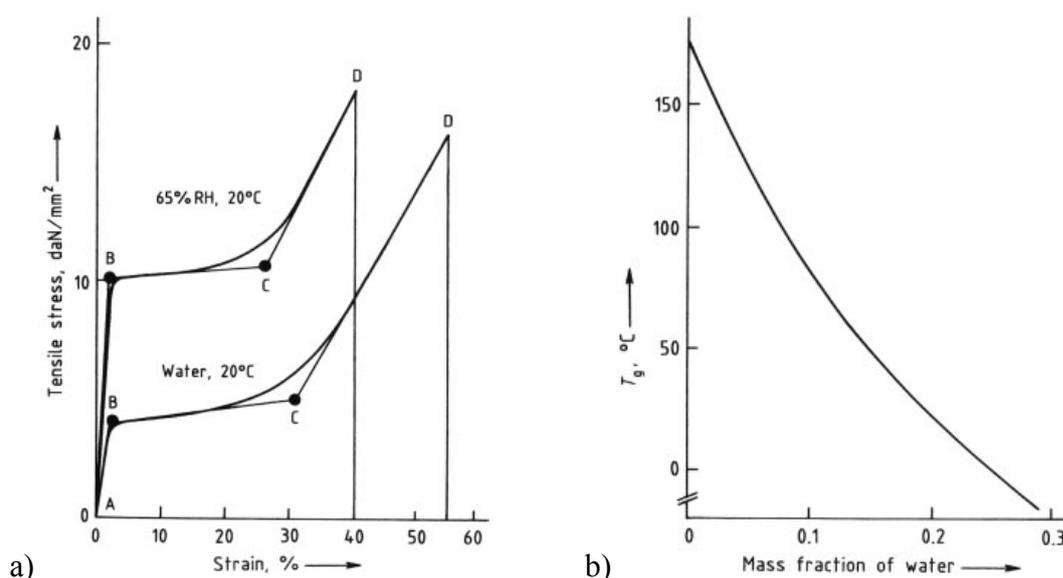


Fig. 3.2. a) Curva stress-strain per una fibra di lana condizionata al 65 % RH e 20°C e una fibra bagnata. b) L'andamento della temperatura di transizione vetrosa al variare dell'acqua contenuta nella fibra.

3.1.2 Il restringimento della lana

Il fenomeno più caratteristico della lana rimane però il restringimento dei suoi tessuti e manufatti. La causa di questo fenomeno va ricercata nella struttura stessa della lana ed è dovuta in primo luogo alla presenza delle scaglie sulla superficie. Queste hanno dimensioni tipiche di 300 - 500 nm ed in particolari condizioni possono venire in contatto tra loro generando un attrito tra fibra e fibra, che permette lo scorrimento preferenziale in una sola direzione, fenomeno appunto chiamato *Directional Frictional Effect* o DFE. In seguito alla movimentazione del manufatto di lana ed in presenza di un

ambiente caldo ed umido, situazione tipica del lavaggio, le fibre vengono compattate e gli sforzi di compressione all'interno del filo fanno sì che scorrano liberamente nella direzione preferenziale creando anche attorcigliamenti che non permettono il ritorno alla situazione originaria. Questo modello proposto da Martin mette in evidenza l'importanza dell'attrito differenziale nel fenomeno del restringimento [13].

Stigter, studiando gli effetti di finissaggi anti-infeltranti, ha attribuito un ruolo fondamentale al carattere idrofobico-idrofilico della superficie e del mezzo di lavaggio [14]. La lana espone in superficie un mono-strato lipidico che le conferisce caratteristiche idrofobiche. In mezzi idrofobici come quelli utilizzati per il lavaggio a secco, le fibre si solvatano formando sospensioni stabili e le molecole di solvente circondano le fibre generando un film cuscinetto che permette lo scorrimento in entrambe le direzioni. In acqua, dove le forze idrofobiche tendono a compattare le fibre tra loro, formando aggregati flocculari, avviene invece il contrario; in questa situazione infatti le fibre non sono circondate dal solvente e si ha un elevato DFE. La presenza di cariche sulla superficie, tipicamente riscontrabili su substrati con finissaggi anti-infeltranti, altera il comportamento in acqua: si crea un film di liquido che circonda le fibre e le fibre possono scorrere più facilmente.

Attualmente i trattamenti anti-infeltranti basano la loro azione su tre fenomeni: l'idrofilizzazione della superficie della lana e degli strati più esterni (esocuticola) mediante ossidazione delle cisteine a gruppi acido solfonico, $-SO_3H$, oppure l'aggiunta sulla superficie di polimeri in grado di ricoprire e mascherare le scaglie, diminuendo così il valore di DFE, oppure mediante l'adozione di sostanze adesive per prevenire il movimento (soluzione che può essere però adottata solo sul capo finito). Esistono anche processi che adottano accoppiano più fenomeni [1, 15].

L'ossidazione superficiale viene condotta mediante utilizzo di cloro (gassoso o ipoclorito), di permanganato o acido perossosolfurico, controllando attentamente le condizioni operative al fine di non intaccare l'interno della fibra. L'ossidazione ad opera del cloro è abbastanza selettiva nei confronti delle cellule della cuticola perché sono ricche di ponti disolfuro. Nel processo Vantean molto usato in Giappone, la lana ossidata con ipoclorito in ambiente acido, viene trattata con solfito e stabilizzata infine con formaldeide. Il risultato è la rimozione totale delle scaglie ed il conferimento di un aspetto lucido alla fibra. Negli ultimi anni per ragioni economiche sono comparsi in

letteratura alcuni studi riguardanti l'applicazione di altri sistemi per l'ossidazione che prevedono l'utilizzo di tecnologie al plasma (in vuoto) e quello di enzimi.

L'utilizzo di polimeri per ricoprire la superficie delle scaglie prevede due passaggi: l'applicazione del polimero e la successiva reticolazione ad alta temperatura. Tra i processi di questo tipo più noti, quello denominato Basolan prevede l'utilizzo di resine a base poliuretanica.

Il processo Hercosett invece accoppia l'utilizzo di un blando trattamento ossidante sulla fibra all'impiego di una resina poliammide/epicloridrina come rivestimento. L'ossidazione porta alla formazione di acidi solfonici che vanno a legare i gruppi della resina carichi positivamente.

In generale le fibre ricoperte da resine perdono le proprietà caratteristiche della lana così tutte le operazioni di tintura devono essere eseguite a monte oppure devono essere utilizzate nuove classi di coloranti pensati in base al tipo di resina che è stata utilizzata.

3.2 Obiettivi della ricerca sulla lana

Lo scopo di questa ricerca è quello di comprendere le interazioni tra il plasma atmosferico e la fibra di lana attraverso l'analisi dei componenti gassosi liberati nel processo. Questa diagnostica permette di riconoscere le specie attive del plasma e permette la comprensione di alcuni fenomeni riscontrabili in seguito ai trattamenti.

Il trattamento mediante il plasma modifica in diversi modi la superficie dei substrati:

1. mediante attivazione, ovvero l'introduzione sulla superficie di gruppi chimici, che dipenderanno dalle condizioni operative della scarica e dal gas utilizzato;
2. mediante *grafting* e polimerizzazione di molecole, ottenendo superfici funzionalizzate oppure opportuni rivestimenti;
3. mediante *etching*, ovvero l'erosione della superficie ad opera delle microscariche che cadono su di essa.

L'analisi di questi aspetti verrà condotta attraverso la caratterizzazione di effetti interessanti che possono essere utilizzati in ambito industriale. In questa parte della ricerca, fortemente applicativa, verrà concentrata l'attenzione nella misura della bagnabilità e dell'anti-restringimento prodotto dall'azione del plasma. Scopo di questa tesi è comprendere quali sono gli effetti impartiti dal trattamento che possono intervenire nel fenomeno del restringimento, come l'ossidazione superficiale e la creazione di rugosità sulla superficie, per così modulare, controllare e ottimizzare i risultati.

Verranno considerati i principali parametri strumentali (geometrici, elettrici e della natura del gas di processo) al fine di comprendere il loro ruolo nel trattamento al plasma atmosferico in modo da ottimizzare i risultati.

3.3 Tipologia dei campioni di lana utilizzati

I campioni di lana utilizzati durante la ricerca erano disponibili in diversi formati: tops (fibre in nastro), tessuto a navetta e maglieria.

Le prove per valutare il restringimento sono state condotte sulla maglieria. Le analisi di fibre sono state compiute ricavandole dalla maglieria stessa.

I materiali testati erano disponibili in diversi gradi di pulizia: grezzo, purgato a secco, purgato in acqua e pulito presso il laboratorio di CIVEN con procedure Soxhlet.

Il materiale grezzo è stato fornito direttamente in seguito al processo di tessitura: esso contiene quindi cere, oli di filatura e tessitura, antistatici, scivolanti ed altre sostanze adese alla superficie (indispensabili per le operazioni meccaniche) in concentrazioni anche importanti (qualche punto percentuale), che possono interferire in alcune fasi della lavorazione (come per quelle di tintura e finissaggio) oltre a costituire un elemento di disturbo per quanto riguarda il trattamento al plasma.

Sono pertanto presenti nel processo industriale procedure di pulizia chiamate purga. A seconda degli scopi del manufatto, tale processo potrà avvenire in acqua con particolari tensioattivi oppure a secco con tricloroetilene, tetracloroetilene o altri solventi clorurati. In ambiente acquoso il manufatto subisce un leggero restringimento oltre un rilassamento che modifica il peso specifico del materiale; mentre in solventi clorurati non abbiamo fenomeni simili ed il manufatto mantiene le caratteristiche del materiale smacchinato.

Oltre a questi materiali a nostra disposizione, in cui però non è possibile avere un controllo rigoroso della superficie, è stato aggiunto un'altra tipologia di materiale avente un grado di pulizia controllato e riproducibile [16]. Questa operazione di pulizia è stata condotta nei laboratori di CIVEN su materiale grezzo: posto in un ditale di cellulosa, è stato estratto mediante apparato Soxhlet con CH_2Cl_2 per 8 ore, mantenendo circa 5 cicli di riempimento/svuotamento per ora. Successivamente è stato lavato in etanolo con tre lavaggi consecutivi, infine risciacquato delicatamente in acqua deionizzata e lasciato asciugare all'aria. L'operazione di risciacquo in acqua elimina le tensioni dal materiale.

Sono state quindi condotte le prime prove di fattibilità del trattamento: sono state ricercate le migliori condizioni per non avere bruciature sul campione sottoposto alla scarica (tessuto di lana purgata ad acqua). Si è subito osservato che il trattamento sul

piano sinterizzato è molto aggressivo: utilizzando aria secca come gas di processo il campione brucia a qualsiasi condizione provata. Eliminando l'ossigeno in camera ed utilizzando l'azoto come gas di processo si osserva la possibilità di trattare fino ad una potenza specifica di circa 1.31 W/cm^2 senza rilevare bruciature.

Utilizzando un secondo dielettrico per ricoprire il piano sinterizzato è possibile trattare in aria alla maggiore potenza disponibile senza provocare bruciature. Come secondo dielettrico si utilizza una lastra di silicone da 1 mm di spessore.

Questa configurazione è stata solitamente utilizzata per tutti i trattamenti che seguono, salvo dove diversamente indicato.

Sono stati testati differenti tipologie di campioni di lana: alcune forme sono particolarmente sensibili alle bruciature, che avvengono quando il materiale è molto eterogeneo e poco compatto. Sotto è riportata una scala di sensibilità alle bruciature:

Tops (nastro di fibre) >> Maglieria > Tessuto a navetta > filo \approx fibra singola

In generale lavorando con due dielettrici è possibile scegliendo opportuni valori di potenza, velocità e flussi prevenire questi effetti indesiderati.

3.4 Analisi dei prodotti in fase gassosa

Per comprendere le interazioni tra il plasma e la fibra è importante analizzare la componente gassosa prodotta dalla scarica, poiché le specie reattive vengono prodotte in questo stato. Lo scopo di questa indagine è quindi comprendere la natura delle specie attive per poi ricercare il loro effetto sul substrato analizzato. Utile a tal fine è lo studio delle differenze riscontrate nel gas di processo analizzato in presenza del substrato tessile ed in sua assenza (“bianco”).

È stato caratterizzato principalmente il trattamento al plasma di aria, poiché è quello ritenuto più indicato per una possibile applicazione industriale.

3.4.1 Analisi *off-line*: GC-MS, GC-FID e GC-TCD

Le prime indagini effettuate sono state eseguite solo per comprendere il valore delle concentrazioni e le tipologie di composti volatili che vengono prodotte durante i nostri trattamenti. Queste indagini preliminari sono state condotte utilizzando una modalità di campionamento *off-line*, mediante riempimento di speciali contenitori (*canister*) attraverso una derivazione del flusso in uscita dell'apparato.

È stato caratterizzato un trattamento su metallo nudo, senza utilizzo del silicone come secondo dielettrico per sfruttare la porosità del controlettrodo e raccogliere i prodotti che attraversano il substrato. In queste condizioni si può lavorare con azoto con potenze specifiche fino a 2.62 W/cm^2 senza rilevare ingiallimenti o bruciature, anche in condizioni statiche con elettrodi fermi su un punto, in modo da limitare la diluizione dell'aria di processo chiudendo in parte il controlettrodo sinterizzato. Il trattamento in aria secca invece è molto più forte e, nonostante l'utilizzo di una bassa potenza e della generazione pulsata che interrompe la scarica e del movimento, si rilevano bruciature già dopo poche passate.

I trattamenti sono stati eseguiti presso i laboratori CIVEN, mentre la caratterizzazione presso i laboratori di Padova. Tra il prelievo e l'analisi trascorre un tempo variabile tra le 2 e le 6 ore: è logico quindi pensare di riscontrare solo prodotti stabili nel tempo e gas permanenti.

Le prime analisi GC-MS sono state condotte sui campioni ottenuti campionando il trattamento statico in azoto. Non sono stati rilevati picchi cromatografici significativi: infatti per avere una buona sensibilità occorre avere almeno una decina di ppm di

composto, invece per avere un buon riscontro alla massa occorre una concentrazione attorno ai 100 ppm (dati ottenuti mediante misure di uno standard di benzaldeide).

Per apprezzare la presenza di composti volatili liberati dal trattamento è stato utilizzato uno strumento differente; si è ritenuto opportuno analizzare la miscela di gas prodotta nelle condizioni che inducono la formazione delle bruciature, sebbene questa situazione sia lontana dalle condizioni usuali di scarica.

L'utilizzo del GC-TCD e GC-FID mostra la presenza di diversi composti volatili nel gas campionato dalla scarica su lana, non presenti nei tre bianchi (aria di controllo, aria + lana e scarica senza lana). Il TCD mostra la presenza dei gas permanenti (CO_2 , O_2 , N_2 , CO), mentre il FID quella dei composti organici, Fig. 3.3. I tempi di ritenzione dei gas permanenti sono noti, quindi è stato possibile rendere quantitativa l'analisi: si osserva che normalizzando rispetto all'azoto presente, il livello di ossigeno risulta pressoché costante, mentre CO_2 e CO subiscono maggiori variazioni. Solo però per il primo gas si osserva, dopo aver acceso la scarica, un aumento significativo dovuto alla presenza del substrato. Inoltre aumentando la potenza specifica della scarica (da 1.31 a 2.62 W/cm^2), la concentrazione di CO_2 aumenta significativamente.

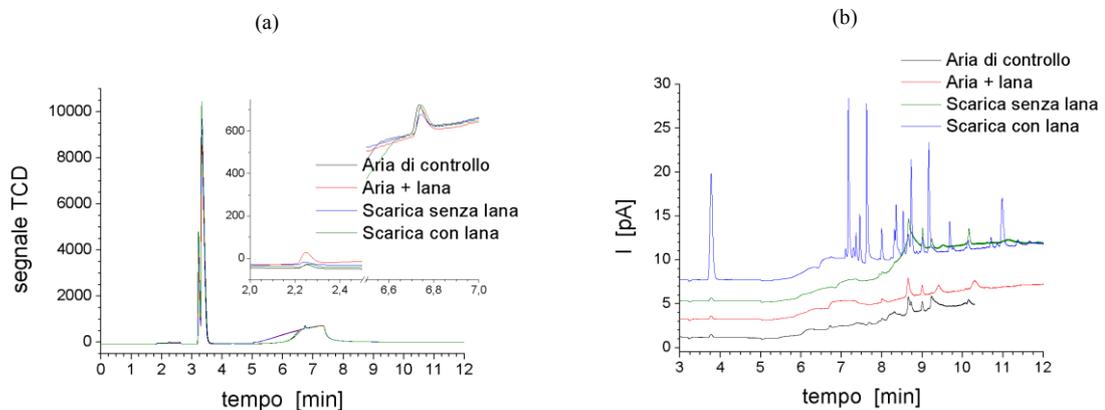


Fig. 3.3. Cromatogrammi di campioni di gas di processo per trattamenti in aria. (a) Cromatogramma ottenuto con rivelatore TCD, (b) con rivelatore FID.

Il FID mostra un numero elevato di picchi, che compaiono in seguito alla scarica su lana e sono dovuti ai prodotti volatili che si liberano in seguito alle bruciature. Sono stati analizzati una decina di composti standard a basso peso molecolare (alcoli, aldeidi e chetoni, acidi carbossilici, composti solforati) per determinare quali di questi siano presenti nel gas che alimenta il processo, ma senza esito.

Visto le condizioni operative molto distanti dal processo reale utilizzato e le difficoltà nella determinazione delle sostanze si è ritenuto di sospendere questa metodologia di analisi dei gas e di utilizzare tecniche diagnostiche differenti.

Gas	aria	aria + lana	scarica aria (1.31 W/cm ²)	scarica su lana (1.31 W/cm ²)	scarica aria (2.62 W/cm ²)	scarica su lana (2.62 W/cm ²)
CO ₂	0.094	0.076	0.078	0.129	0.064	0.283
O ₂	23.9	23.0	23.2	22.7	20.6	22.7
N ₂	100	100	100	100	100	100
CO	0.74	0.46	0.71	0.66	0.58	0.65

Tabella 3.1. Dati sui gas permanenti ottenuti dal TCD normalizzati sul picco dell'azoto.

3.4.2 Analisi *in-line*: spettroscopia FT-IR e spettrometria di massa

Il gas di processo in uscita dal nostro apparato per il trattamento al plasma è stato analizzato *in-line* mediante spettroscopia FTIR e spettrometria di massa. Si tratta di potenti strumenti diagnostici che permettono di identificare e determinare le componenti gassose o volatili stabili presenti nel gas in uscita dal reattore e derivanti dalla scarica nelle diverse condizioni sperimentali adottate. Nel Capitolo 2 sono descritti gli strumenti e le procedure utilizzati, in particolare le modalità di interfacciamento al reattore al plasma e di campionamento del gas di processo.

Gli esperimenti sono stati condotti utilizzando due differenti configurazioni: nella prima il substrato è stato fissato ad una lastra di silicone posta quindi sul controlettrodo, nella seconda invece direttamente sul controlettrodo. La prima configurazione è stata quella generalmente utilizzata per i trattamenti svolti durante le prove di questo lavoro di ricerca. Si è ritenuto tuttavia importante analizzare il gas di processo in assenza di eventuali interferenze dovute allo strato di silicone.

3.4.2.1 Analisi del gas di processo in assenza di substrato tessile (“bianco”)

Per riconoscere le specie attive prodotte nel plasma e gli effetti che queste inducono sul substrato è necessaria un'attenta analisi dei gas contenuti nell'aria di processo e di scarica in assenza del materiale tessile. Questa analisi dei bianchi permette di riconoscere qualitativamente i componenti del gas di processo ed analizzarne il comportamento al variare delle modalità di scarica (presenza o meno del silicone, variazione dei parametri elettrici ed in particolare della potenza di scarica, umidità e tipo di gas usato per alimentare la scarica).

Analisi del 'bianco' mediante spettroscopia FTIR

Sono state effettuate prove preliminari acquisendo spettri FTIR ad intervalli regolari di un minuto per verificare la tenuta del sistema ed il tempo necessario per raggiungere condizioni stazionarie nella cella di flusso. Questo tempo è stato valutato in meno di un minuto alle condizioni di flusso di 3 l/min: dopo questo intervallo infatti il segnale rimane invariato nel tempo per almeno 15 minuti. A tempi più lunghi si osservano modeste variazioni nello spettro dovute al fatto che, per evitare fuoriuscite di ozono e di altri gas prodotti dalla scarica, il sistema è mantenuto in leggera depressione e quindi 'aspira' dall'ambiente esterno: è possibile ad esempio rivelare tracce di umidità introdotte dall'ambiente quando si lavora con aria secca, ma solo dopo tempi superiori ai 15-20 minuti. Per questa ragione si è avuto cura di limitare la durata degli esperimenti a 15 minuti.

Prima dell'accensione della scarica, il gas scelto per l'esperimento (aria secca, aria umidificata e azoto) è stato utilizzato come *background* per la sottrazione del fondo. I parametri impostati per il trattamento sono i seguenti: plasma continuo, con e senza silicone, velocità 3 m/min, gap 3 mm, flusso 50 l/min di aria secca. La camera è stata posta ad una depressione di 5 mbar.

Accendendo la scarica in aria secca si osservano numerose bande. L'attribuzione delle bande è stata fatta effettuata per confronto con i dati disponibili in letteratura ed è riassunta in Tabella 3.2. I prodotti principali sono gli ossidi di azoto, l'ozono, l'acqua e l'acido nitrico.

Specie	Bande IR attribuite tra 1000 e 4000 cm⁻¹ [17-22]
O₃	1043, 1070, 2105 [17]
CO₂	2349 [17]
H₂O	1400-1700, 3400-3800 [17]
N₂O	1285, 2222 [17]
NO	1900 [18]
NO₂	1318, 1621, 2910 [17]
NO₃	1060, 1490 [21] (non osservato)
N₂O₅	1250, 1715 [18]
HNO₃	1205, 1303, 1325, 1710, 3550 [17]
HNO₂	1263, 1640, 1700, 3590 [19]
SO₂	1151, 1361, 2500 [17, 20]
SO₃	1392 [20] (non osservato)
H₂SO₄	1138, 1156, 1223, 1452, 3610 [22] (non osservato)

Tabella 3.2. Principali prodotti del gas di processo con le attribuzioni delle bande IR osservate.

In Fig. 3.4 sono riportati gli spettri FT-IR registrati durante le prove effettuate nelle configurazioni descritte sopra (controlettrodo ‘nudo’ e ricoperto da una lastra di silicone) variando la potenza di scarica.

Risulta evidente che la variazione della potenza di scarica modifica la composizione del gas di processo in uscita dall’apparato. Nel caso in cui la scarica sia su silicone si osserva un aumento dell’intensità di tutte le bande presenti. Più interessante risulta la scarica su metallo: a bassa potenza di scarica sono visibili le bande tipiche della scarica su silicone, mentre aumentando la potenza si assiste alla scomparsa di alcune di queste bande e alla comparsa di nuove. Questo indica che il plasma nei due sistemi è differente: a livello macroscopico la scarica su silicone risulta essere molto più omogenea e anche più “delicata” sui substrati.

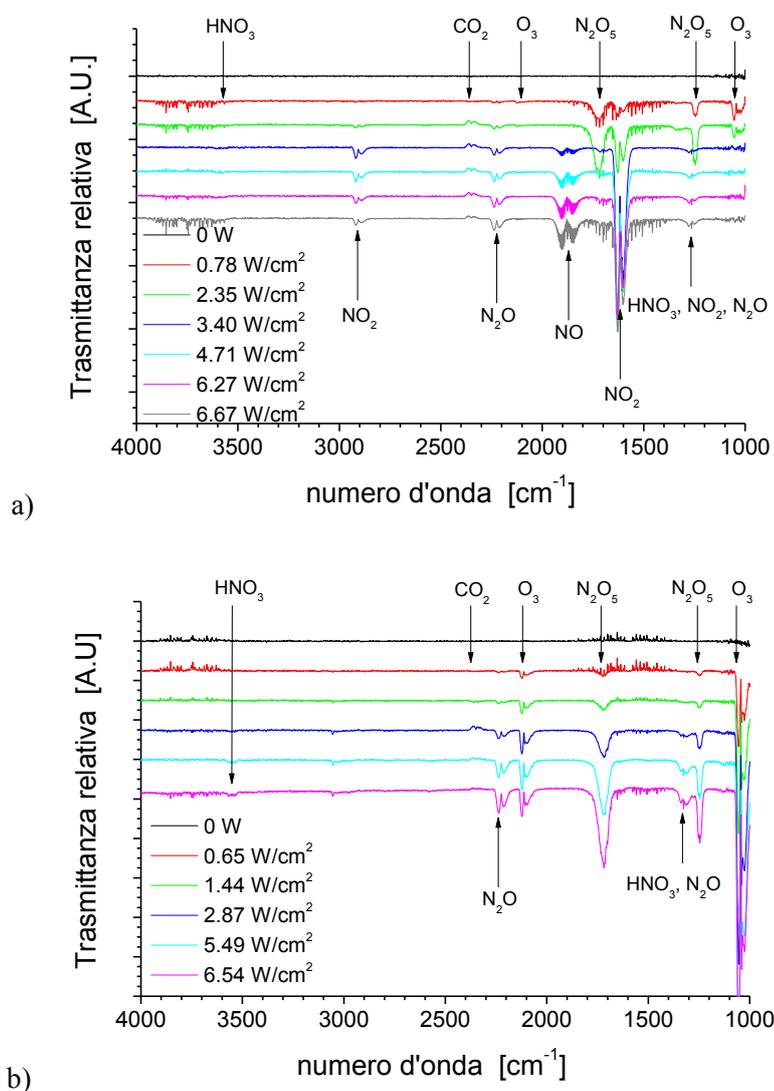


Fig. 3.4. Spettri IR del gas di processo per scarica su metallo nudo (a) e su silicone (b)

Analizzando l'evoluzione dell'ozono, dell'ossido N_2O_5 e dell'acido nitrico appare evidente un andamento comune: il loro contenuto infatti cresce all'aumentare della potenza di scarica sul silicone, mentre sul metallo questo è verificato solo a basse potenze; a potenze più elevate il loro livello cala fino a scomparire.

Differente è il caso di N_2O : in entrambi i sistemi il suo contenuto continua a crescere all'aumentare della potenza di scarica, un'osservazione coerente con la nota scarsa reattività di questo ossido di azoto.

Per la scarica su metallo nudo ad elevata potenza si osservano anche gli ossidi di azoto NO e NO_2 .

Analisi del 'bianco' mediante spettrometria di massa

In Tabella 3.3 sono riportate le principali specie che possono essere presenti nei sistemi presi in esame con la rispettiva energia di ionizzazione e affinità elettronica [23].

Specie	Ionization Energy [eV]	Electron Affinity [eV]
O_2	12.0697	0.448
O_3	12.53	2.103
OH	13.017	1.82767
N_2O	12.889	0.22
NO	9.264	--
NO_2	9.586	2.273
N_2O_5	11.4	--
NO_3	12.57	3.937
CO	14.014	1.32608
CO_2	13.777	-0.59986
SO_2	12.349	1.1070
SO_3	12.80	1.90

Tabella 3.3. Valori di energia di ionizzazione e di affinità elettronica delle principali specie analizzate.

Come descritto in dettaglio nel Capitolo 2, i prodotti della scarica presenti nel gas di processo vengono ionizzati a pressione atmosferica nella sorgente APCI dello spettrometro di massa e quindi inviati all'analizzatore quadrupolare attraverso gli orifizi nei due elettrodi conici (*sampling cone* e *skimmer cone*) che delimitano stadi differenziali di pressione. Variando la differenza di potenziale applicata fra i due coni, è possibile variare l'energia cinetica degli ioni e quindi l'energia di collisione con le molecole neutre che gli ioni incontrano nel tragitto fra i due coni dove la pressione è ancora relativamente elevata. Attraverso queste collisioni inelastiche parte dell'energia

cinetica degli ioni viene convertita in energia interna di eccitazione rendendo quindi accessibili reazioni di frammentazione (CA, *Collisional Activation*). La produzione di frammenti ionici è molto utile per il riconoscimento del composto ionizzato responsabile di un dato segnale. La Fig. 3.5 (a) mostra l'andamento del voltaggio del cono di skimmer nel corso di un tipico esperimento CA.

All'aumentare del voltaggio si osserva una maggiore frammentazione degli ioni e ad alti potenziali si possono rilevare anche ioni prodotti da reazioni fortemente endotermiche.

Un secondo tipo di esperimenti riguarda invece lo studio della variazione dello spettro di massa del gas di processo in funzione della potenza specifica della scarica DBD nel reattore al plasma. Per questi esperimenti gli spettri sono stati registrati mantenendo costante la differenza di potenziale fra i coni, tipicamente applicando al cono di skimmer il valore di 1 V per evitare la complicazione di reazioni di frammentazione degli ioni. In Fig. 3.5 (b) è mostrato uno schema dei parametri utilizzati per questo tipo di esperimento: inizialmente si registra lo spettro a scarica DBD spenta, poi si porta la potenza al valore minimo di accensione della scarica, in seguito si aumenta a gradini la potenza fino alla massima ottenibile dall'apparato, ed infine si spegne la scarica.

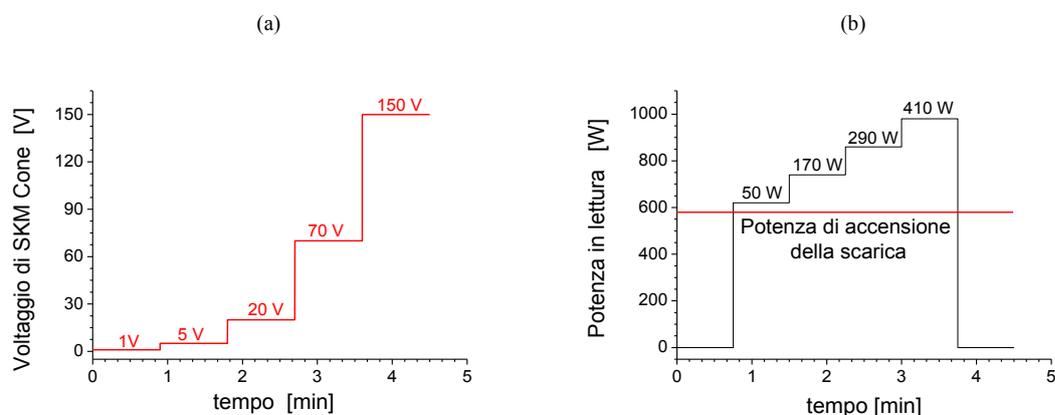


Fig. 3.5. Esperimenti effettuati con lo spettrometro APCI-MS accoppiato all'apparato per trattamento al plasma con scarica DBD. (a) schema della sorgente di ionizzazione APCI e variazione del potenziale del cono di skimmer usata per l'analisi delle frammentazioni ioniche (1° esperimento); (b) schema di variazione della potenza della scarica DBD usata per generare il gas di processo sottoposto all'analisi APCI-MS (2° esperimento).

Sono stati acquisiti gli spettri sia degli ioni positivi che degli ioni negativi, analizzando l'intervallo di massa da 10 a 600 Dalton. Le informazioni principali provengono dall'analisi degli spettri degli ioni negativi: riportiamo in Tabella 3.4 i principali segnali osservati e le rispettive attribuzioni per l'analisi dell'aria prelevata direttamente

dall'ambiente o dalla camera, anche in presenza di silicone, che è stato riscontrato non dare contributi significativi.

Masse presenti nell'aria		Masse presenti nella scarica su silicone		Masse presenti nella scarica su metallo	
16	O^- (alti V)	46	NO_2^-	46	NO_2^-
32	O_2^- (alti V)	62	NO_3^-	64	$NO_2^-(H_2O)$
50	$O_2^-(H_2O)$	80	$NO_3^-(H_2O)$	93	$NO_2^-(HNO_2)$
68	$O_2^- 2(H_2O)$	125	$NO_3^-(HNO_3)$	140	$NO_2^- 2(HNO_2)$
86	$O_2^- 3(H_2O)$	188	$NO_3^- 2(HNO_3)$	108	$(N_2O_5)^-$
46	NO_2^- (alti V)	108	$(N_2O_5)^-$	109	$NO_2^-(HNO_3)$
60	$(NO)_2^-$ o CO_3^-	109	$NO_2^-(HNO_3)$	172	$NO_2^- 2(HNO_3)$
78	$[60]+H_2O$	123	$(NO)_2^-(HNO_3)$	125	$NO_3^-(HNO_3)$
61, 77, 79, 95, 97		66, 97, 124, 186, 187		79, 124, 126, 155, 156	

Tabella 3.4. Principali segnali osservati negli spettri di massa APCI registrati in polarità negativa con scarica DBD spenta e accesa, nell'ultima riga sono riportati segnali minori non attribuiti.

Analizzando la sola aria secca (a scarica DBD spenta) mediante gli esperimenti di attivazione collisionale (CA) si osservano principalmente ioni complessati con molecole d'acqua, le quali vengono perse all'aumentare del potenziale del cono di skimmer, come si osserva dall'analisi dei grafici in Fig. 3.6 dove sono riportati gli andamenti della corrente ionica dei principali picchi. I segnali principali sono legati allo ione O_2^- variamente complessato con l'acqua. Il segnale ad m/z 60 è stato attribuito alle specie $(NO)_2^-$ e CO_3^- , poiché studi in letteratura hanno verificato la presenza di entrambi questi ioni qualora l'ossigeno abbia impurezze di azoto e di CO_2 [39]. La scarica corona della sorgente APCI produce di per sé ossidi di azoto come evidente dagli spettri registrati a scarica DBD spenta. In Fig 3.6 si riportano anche gli schemi di frammentazione.

Accendendo la scarica DBD ed aumentandone via via la potenza si assiste all'aumento dell'intensità dei segnali dovuti a ioni degli ossidi di azoto (ad m/z 80, 108, 109, 125, 186 e 188) che formano complessi con acido nitroso e acido nitrico invece che con acqua, ed alla concomitante scomparsa dei segnali ad m/z 50 e 68 dovuti agli ioni $O_2^-(H_2O)$ e $O_2^-(H_2O)_2$ osservati in assenza della scarica DBD.

La scarica su silicone mostra negli esperimenti CA principalmente lo ione NO_3^- variamente complessato con acido nitrico; si osserva inoltre la progressiva perdita di molecole di HNO_3 dallo ione complessato all'aumentare del potenziale del cono di skimmer (Fig. 3.7). Nel caso della scarica su metallo nudo invece la presenza delle specie NO e NO_2 e l'assenza di N_2O_5 osservata mediante FTIR viene rilevata mediante

APCI-MS come presenza di ioni e specie a minor stato di ossidazione (NO_2^- invece di NO_3^- complessato con acido nitroso invece che con acido nitrico, Fig. 3.8).

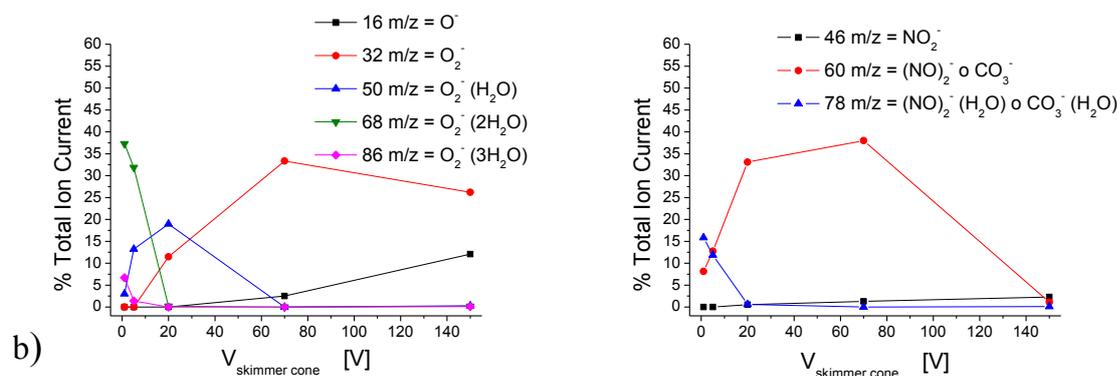
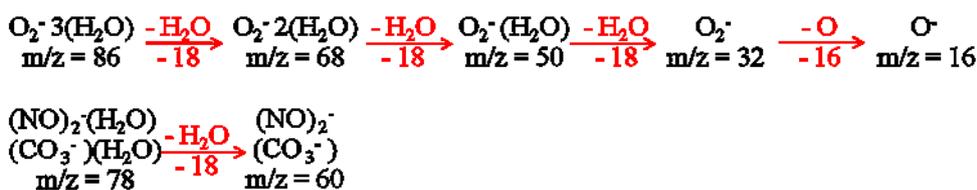
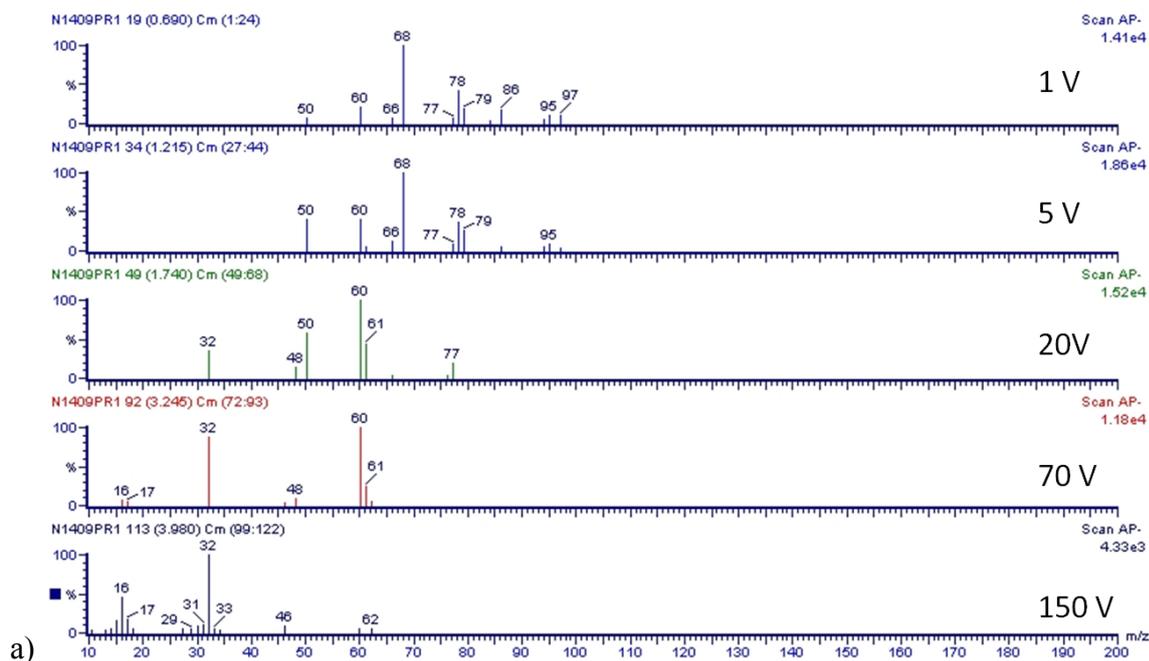


Fig. 3.6. Analisi APCI-MS di aria secca non sottoposta alla scarica DBD: a) spettri di massa degli ioni negativi registrati a diversi valori del potenziale del cono di skimmer, con le relative frammentazioni assegnate; b) frammentogrammi degli ioni derivati da O₂⁻ (a sinistra) e delle altre specie più importanti (a destra).

Nel secondo tipo di esperimento è possibile osservare invece l'evoluzione delle specie presenti nel gas di processo al variare della potenza della scarica DBD: innanzitutto si osserva che le specie contenenti lo ione O₂⁻ (segnali a m/z 50 e 68) sono presenti in assenza di scarica (primo e ultimo spettro in Fig. 3.9). Accendendo la scarica

compaiono i segnali delle specie ioniche degli ossidi di azoto (a m/z 62, 80, 125 e 188), che diventano sempre più intensi all'aumentare della potenza di scarica e con il picco a m/z 125 che diventa il segnale principale alla massima potenza applicata (5.37 W/cm²). Questo è indice della presenza e della produzione di ossidi di azoto e di acido nitrico nella scarica DBD, confermando quanto visto con la spettroscopia FTIR.

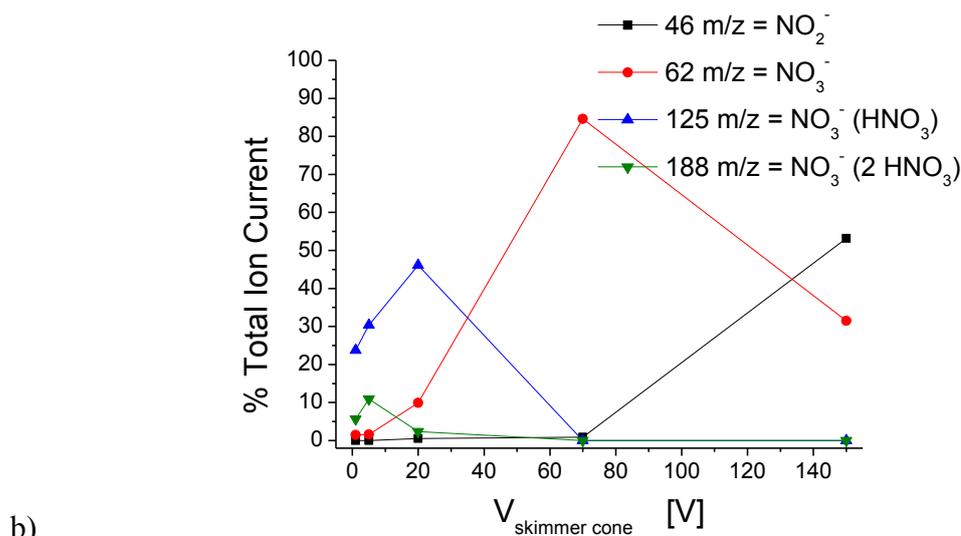
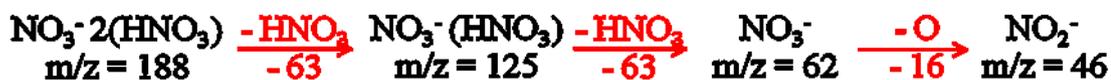
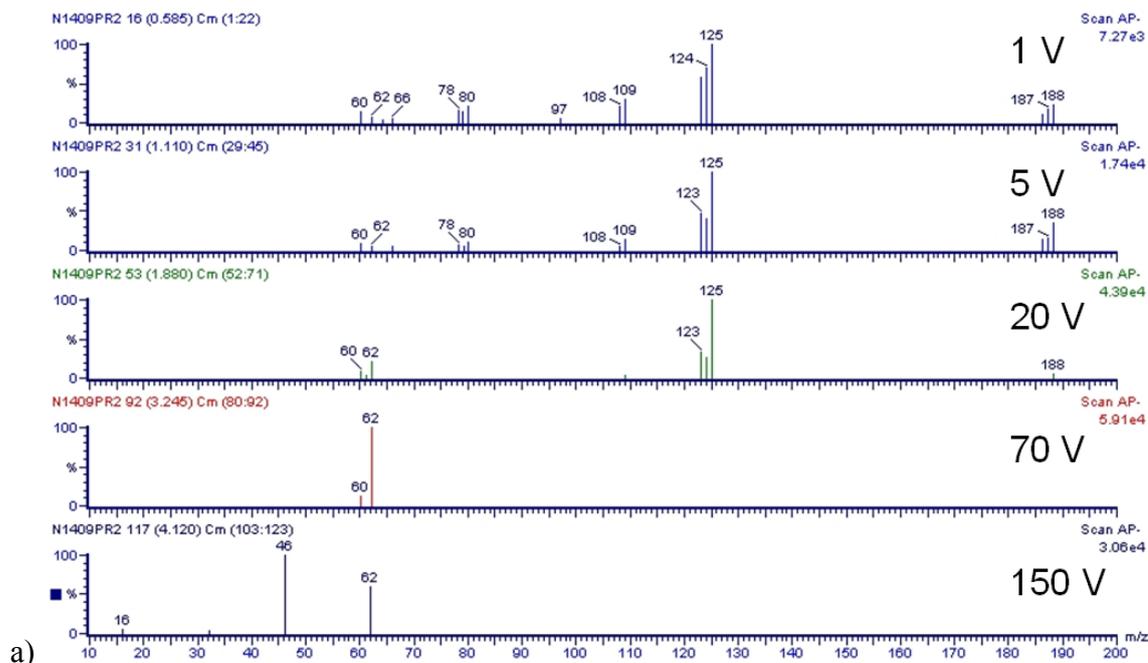


Fig. 3.7. Analisi APCI-MS di aria secca sottoposta alla scarica DBD su silicone durante gli esperimenti CA: a) spettri di massa degli ioni negativi registrati a diversi valori del potenziale del cono di skimmer, con le relative frammentazioni assegnate; b) frammentogrammi degli ioni più importanti.

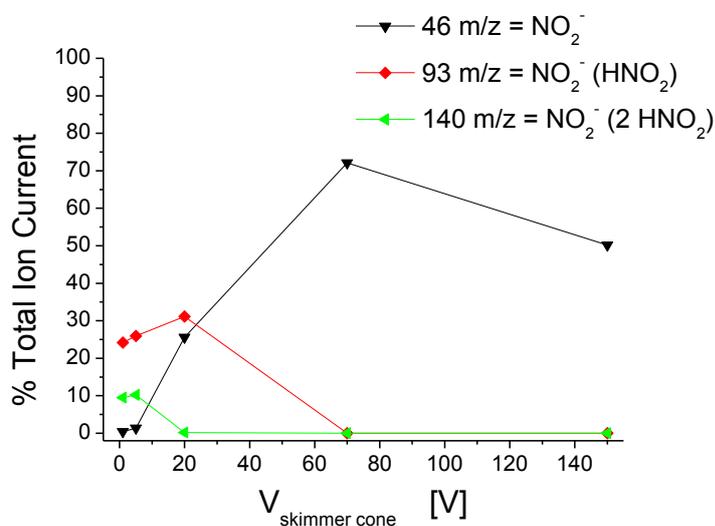
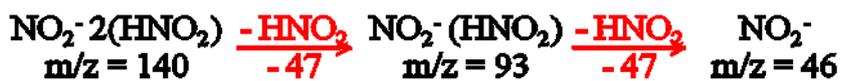
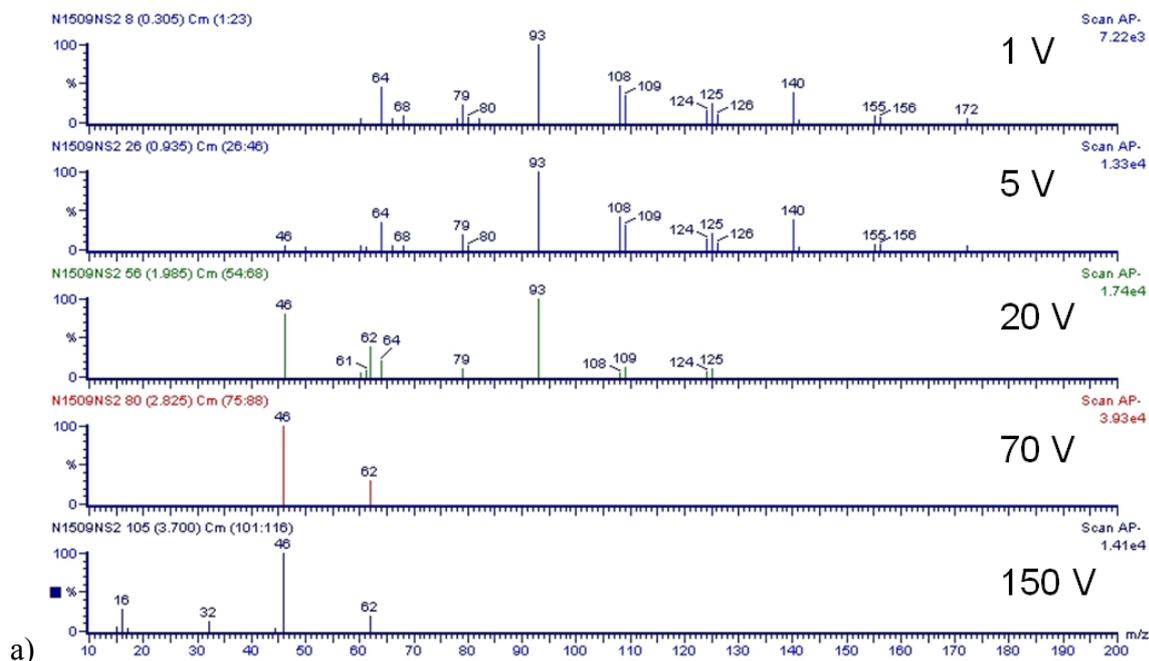


Fig. 3.8. Analisi APCI-MS di aria secca sottoposta alla scarica DBD su metallo durante gli esperimenti CA: a) spettri di massa degli ioni negativi registrati a diversi valori del potenziale del cono di skimmer, con le relative frammentazioni assegnate; b) frammentogrammi degli ioni più importanti.

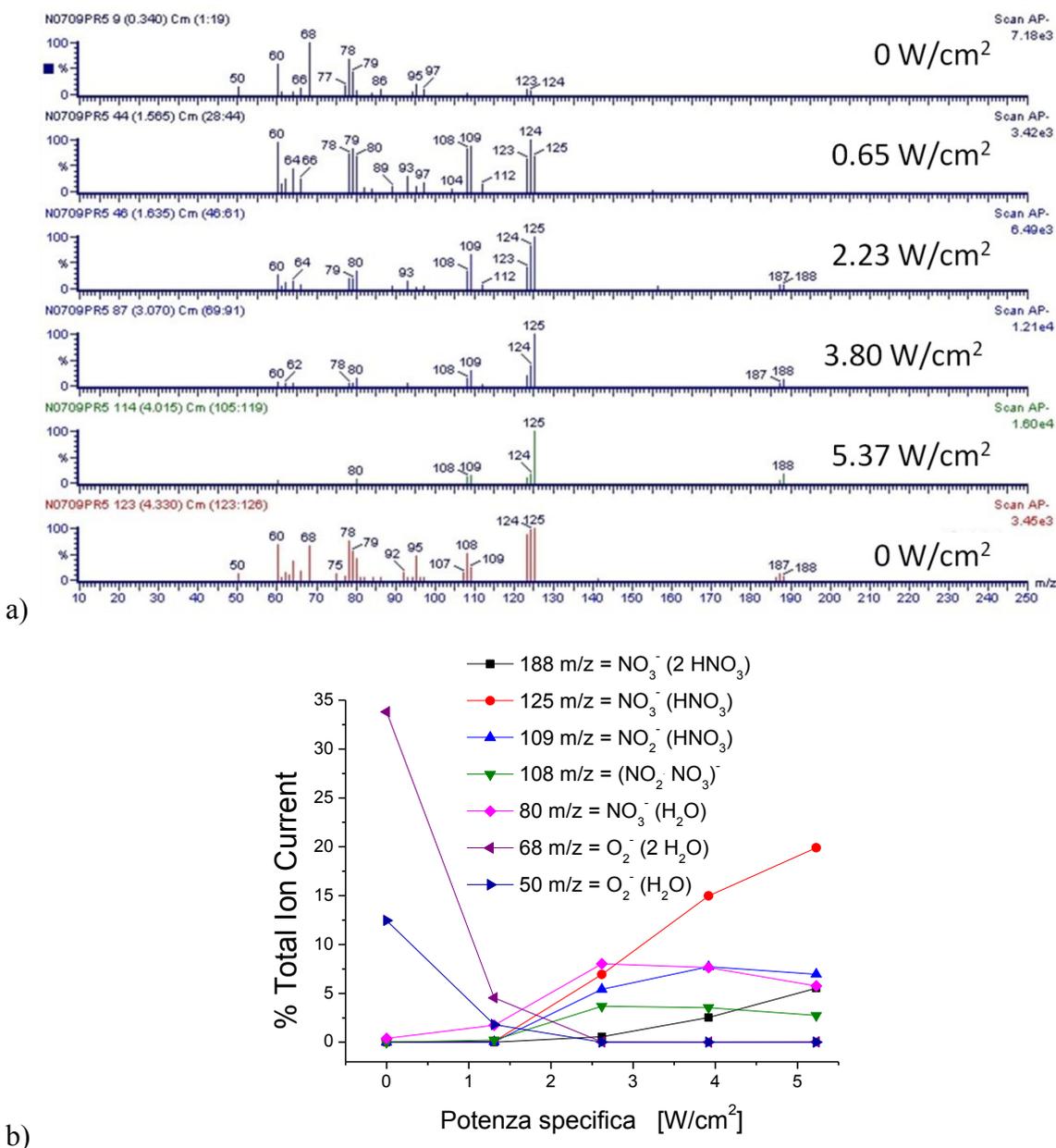
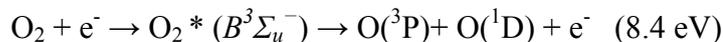
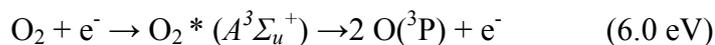


Fig. 3.9. Analisi APCI-MS di aria secca sottoposta alla scarica DBD su silicone: a) spettri di massa degli ioni negativi registrati al variare della potenza di scarica DBD; b) frammentogrammi degli ioni più importanti.

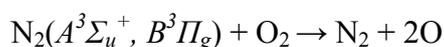
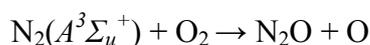
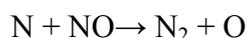
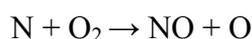
Per razionalizzare la formazione di queste specie sono state considerate le reazioni che avvengono nel plasma: molti lavori presenti in letteratura [24-27] studiano questi processi poiché queste specie sono molto importanti nella chimica dell'atmosfera.

A differenza dei plasmi a bassa pressione, dove la chimica ionica è fondamentale per spiegare molti effetti, nei sistemi a pressione atmosferica le specie radicaliche sono quelle che hanno maggiore importanza e che conferiscono l'elevata reattività tipica di questi sistemi.

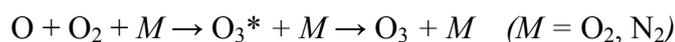
Nella scarica DBD in aria secca la principale reattività è data dall'ossigeno atomico, il quale si forma per reazioni degli elettroni con l'ossigeno molecolare.



Altre vie di formazione dell'ossigeno atomico coinvolgono le specie attive dell'azoto (come specie eccitate o azoto atomico) formate a loro volta in reazioni di impatto elettronico.

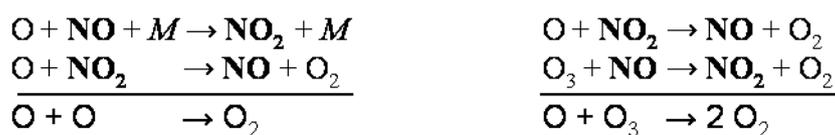


L'ossigeno atomico produce ozono per reazione con l'ossigeno molecolare, coinvolgendo la presenza di un terzo corpo.



In letteratura si riporta che la formazione dell'ozono normalmente cresce all'aumentare della potenza specifica della scarica, come osservato sperimentalmente per la scarica su silicone, fino al raggiungimento di una situazione critica in cui questa reazione però è in competizione con una serie di reazioni che consumano globalmente l'ozono e l'ossigeno atomico prodotti, ovvero le cosiddette forme dell'ossigeno dispari. In particolare queste reazioni avranno un maggiore contributo ad alte concentrazioni di O e O₃ (e quindi ad alta potenza specifica in scariche di puro ossigeno) oppure in particolari condizioni in cui gli ossidi di azoto consumano cataliticamente le specie di ossigeno dispari (*discharge poisoning effect*). Queste condizioni si verificano in presenza di scariche elettriche ad alta energia oppure in presenza di flussi bassi, che limitano il ricambio nella zona di scarica.

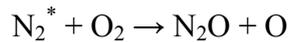
Sono riportate due vie catalitiche di rimozione delle specie di ossigeno dispari:



La scarica su metallo nudo rispetto a quella su silicone risulta più forte, pertanto il differente comportamento osservato mediante analisi FT-IR, ovvero la scomparsa di

ozono e la comparsa di NO e NO₂ ad elevate potenze è spiegabile proprio grazie a questo effetto catalitico.

Gli ossidi di azoto N₂O e N₂O₅ sono comunemente osservati nei gas di scarica e derivano dalle reazioni ben descritte in letteratura [38]. In particolare, la produzione di N₂O non è dovuta all'ossidazione dell'azoto da parte di specie attive dell'ossigeno (ossigeno atomico) bensì alla reazione dell'azoto molecolare eccitato, già citata sopra.

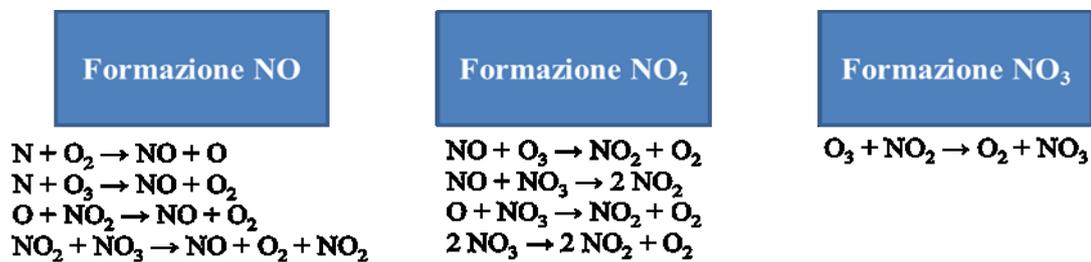


Questa reazione pertanto è indipendente dal sistema e quindi N₂O può essere osservato sia nella scarica su silicone che su quella su metallo. Questa specie è particolarmente inerte e può essere decomposta solamente per impatto elettronico o da reazioni che coinvolgono le specie atomiche eccitate di ossigeno O(¹D) e azoto N(²D).

N₂O₅ è invece prodotto da NO₂ e dal radicale NO₃, derivanti a loro volta dall'ossidazione di azoto da parte delle specie attive dell'ossigeno.

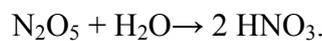


Nello Schema 3.1 sono riassunte le reazioni che portano alla formazione degli ossidi d'azoto intermedi alla formazione di N₂O₅.



Schema 3.1. Formazione degli ossidi NO, NO₂ e NO₃.

N₂O₅ poi reagisce in presenza d'acqua per dare acido nitrico:



È possibile osservare N₂O e N₂O₅ nello spettro della scarica su silicone, mentre l'acido nitrico non si forma per la mancanza di acqua (il flusso di processo è caratterizzato da una bassa umidità).

Se invece la scarica viene effettuata sul metallo nudo, si assiste ad una differente reattività: all'aumentare della potenza di scarica l'ozono è prodotto con bassa efficienza e per potenze di scarica di circa 200 W (circa 3.0 W/cm²) non è più osservabile. Queste osservazioni sono spiegabili proprio considerando i cicli di rimozione catalitica delle

forme di ossigeno dispari citate in precedenza. Di conseguenza non si produce NO_3 , specie indispensabile per ottenere N_2O_5 , che sparisce ad alte potenze di scarica, assieme all'ozono. I prodotti di scarica si arricchiscono di conseguenza di NO e NO_2 che divengono così osservabili.

3.4.4.2 Il ruolo dell'umidità

La lana contiene fino al 30% in peso di acqua legata ad alcune componenti proteiche presenti nella fibra. Quest'umidità può essere resa disponibile, attivata e reagire durante i trattamenti: occorre quindi considerare anche il ruolo dell'umidità nella chimica del plasma.

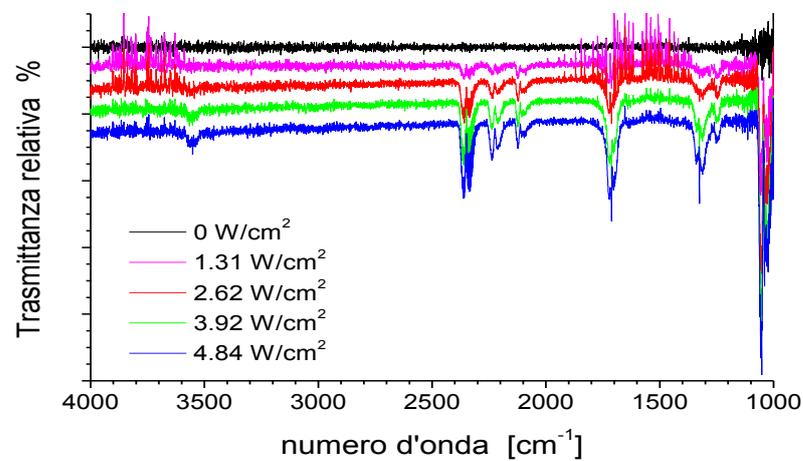
Sono stati effettuati alcuni esperimenti in aria controllando l'umidità del flusso: per le prove con aria secca e aria con umidità relativa (RH) al 26 % la portata è stata mantenuta costante a circa 50 l/min, mentre per l'esperimento al 48 % RH è stata ridotta a circa 20 l/min.

I parametri impostati per il trattamento sono i seguenti: plasma continuo, lastra di silicone, velocità 3 m/min, gap 3 mm. La camera è stata posta ad una depressione di 5 mbar.

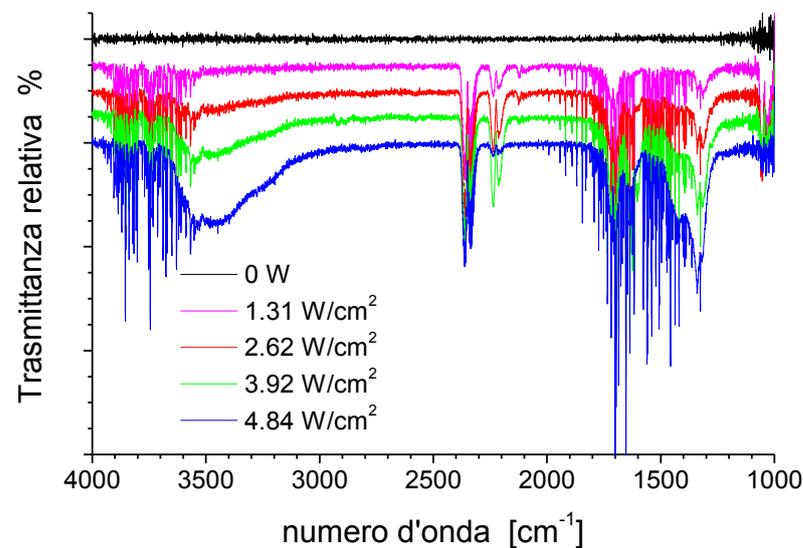
La scarica, al variare dell'umidità del flusso, non varia il colore però appare più filamentare [28]. In Fig. 3.10 sono riportati gli spettri FT-IR al variare della potenza di scarica. Il *background* per l'acquisizione dello spettro FTIR è stato eseguito utilizzando il flusso di processo tal quale senza scarica.

Dall'analisi degli spettri si osserva che all'aumentare dell'umidità il segnale dell'ozono cala e al 48% di umidità relativa non è più rilevabile. Tra gli ossidi di azoto si osserva solo N_2O in tutte le condizioni di umidità, mentre N_2O_5 è rivelato solo al 26 % RH. La presenza dell'umidità inoltre aumenta la quantità di acido nitrico rilevato; a 48% RH il sistema presenta una banda molto allargata a 3300 cm^{-1} . L'effetto dell'aumento della potenza di scarica si manifesta con un incremento della quantità delle specie rilevate. La scarica risulta essere più forte e maggiormente aggressiva: si riscontra una certa quantità di CO_2 che viene liberata, probabilmente dall'ossidazione di materiale carbonioso residuo presente sugli elettrodi oppure sul silicone invece che per un effetto dovuto alla mancanza di tenuta della camera (che si manifesterebbe anche con la comparsa del segnale dell'acqua).

Dal confronto con degli spettri di massa del gas di processo ottenuti al variare della potenza di scarica si osserva che gli ioni prodotti sono gli stessi, ma le intensità relative dei picchi che contengono l'acido nitrico come complessante cambiano significativamente la loro intensità: analizzando i picchi a m/z 125 e 188 della Fig. 3.11 attribuiti allo ione NO_3^- complessato con una e con due molecole di HNO_3 , risulta evidente la maggior importanza che acquisisce il secondo picco ad alta umidità diventando anche lo ione principale ad alte potenze di scarica. Questo è indice di una maggiore concentrazione in aria di acido nitrico.



a) 26 % RH

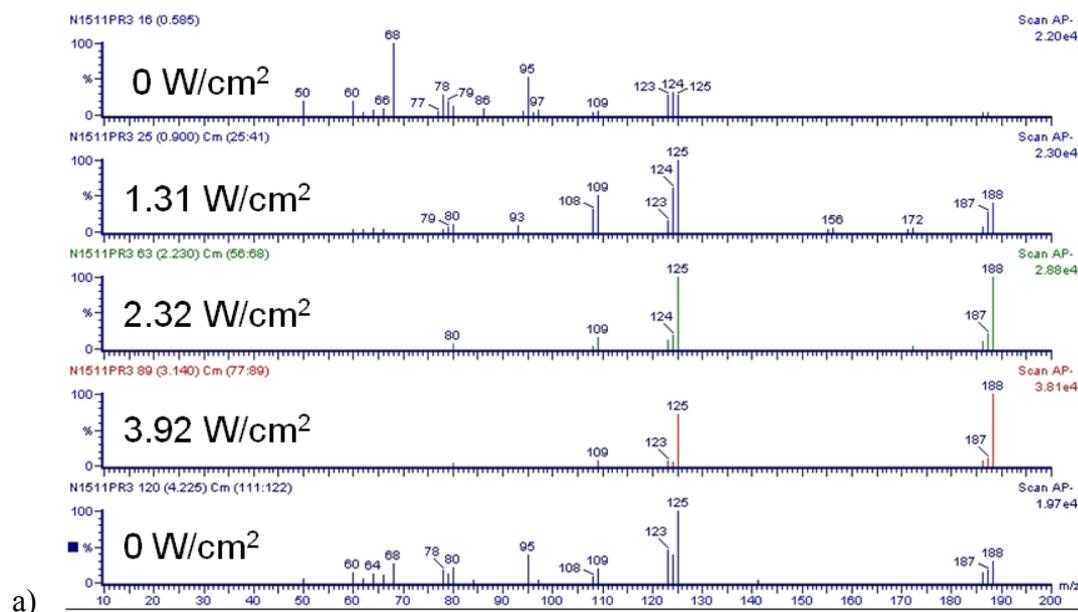


b) 48 % RH

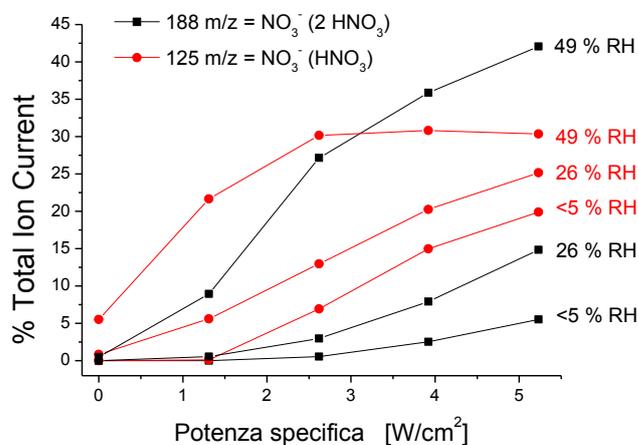
Fig. 3.10. Spettri IR del gas di processo per la scarica si aria al 26% RH (a) e al 48 %RH (b).

Per spiegare quanto osservato sperimentalmente occorre considerare il ruolo dell'acqua: essa prima di tutto modifica la conducibilità superficiale del dielettrico nel sistema [24,

25], portando globalmente ad una maggiore forza delle microscariche. Questo fenomeno promuove la distruzione catalitica delle specie di ossigeno dispari. Oltre a questo le reazioni precedentemente descritte sono influenzate dalla generazione dei radicali OH e HO₂.



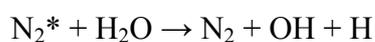
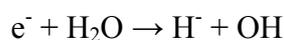
a)



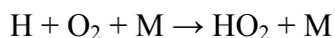
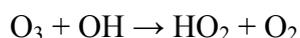
b)

Fig. 3.11. a) Spettri di massa registrati a diversi valori della potenza di scarica DBD in aria umida al 49 % RH; b) Profili di concentrazione dei due ioni a m/z 188 e 125 al variare della potenza di scarica e dell'umidità.

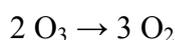
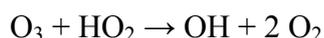
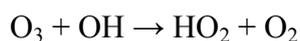
Nelle scariche in aria umida i radicali OH possono formarsi dall'acqua attraverso le seguenti reazioni:



Esistono inoltre cammini di reazione ione-molecola poco probabili nelle scariche DBD. I radicali HO₂ invece sono prodotti dalle seguenti reazioni:

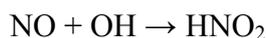


Entrambe le specie radicaliche contribuiscono alla distruzione dell'ozono presente, mediante cicli catalitici molto ben conosciuti nella chimica atmosferica.



Tale fenomeno consente di spiegare la scomparsa delle bande relative all'ozono, osservate negli esperimenti. Meno ozono nel sistema però dovrebbe portare alla scomparsa di N₂O₅ e alla comparsa degli ossidi intermedi (NO e NO₂).

Questi però non si osservano perché reagiscono con i radicali OH per dare i corrispondenti acidi come mostrato nelle seguenti reazioni:



La presenza di queste specie è confermata dagli spettri FTIR e da quelli di massa dei bianchi.

3.4.2.3 Scarica sulla lana

Sono stati effettuati alcuni esperimenti introducendo un campione di maglieria di lana all'interno della scarica. Le prove sono state condotte in aria controllando la potenza specifica della scarica e l'umidità del flusso. Sono state ripetute le condizioni precedentemente utilizzate per studiare l'influenza dell'umidità, ovvero: < 5% RH e 26 % RH a 50 l/min, 48 % RH a circa 20 l/min.

I parametri impostati per il trattamento sono i seguenti: plasma continuo, lastra di silicone interposta tra il campione ed il controlettrodo, velocità 3 m/min, gap 3 mm. La camera è stata posta ad una depressione di 5 mbar.

Dallo studio mediante spettroscopia FTIR (Fig. 3.13) si osserva che l'introduzione della lana all'interno del plasma atmosferico di aria modifica la composizione del gas: prima di tutto avviene un rilascio di acqua nel sistema. Questa umidità potrebbe in parte provenire dalla fibra ed in parte essere prodotta dalle reazioni a carico della lana stessa. Non è stato possibile discriminare fra tali contributi a causa della configurazione

sperimentale stessa e per la capacità della lana di reagire velocemente alle modifiche delle condizioni ambientali di temperatura e umidità assorbendo o desorbendo acqua.

È evidente che l'acqua partecipa al processo interferendo con le reazioni di formazione dell'ozono: esso infatti viene quasi totalmente eliminato già al 26 % RH. Anche N_2O_5 sparisce in queste condizioni mentre il segnale dell'acido nitrico aumenta sensibilmente anche nelle condizioni più anidre.

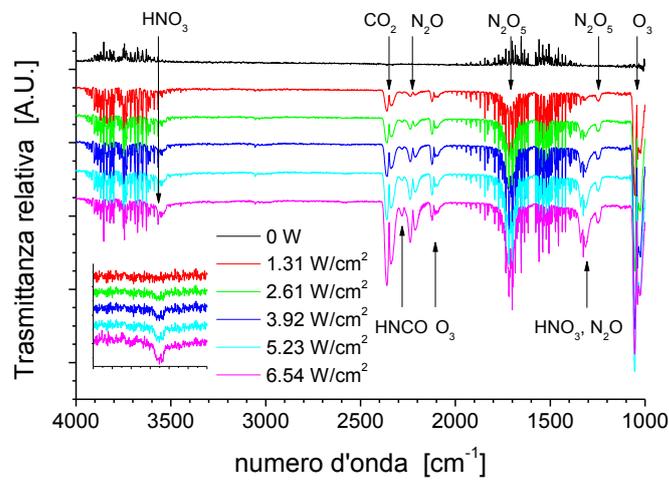
Si osserva inoltre anche lo sviluppo di CO_2 prodotto da reazioni di ossidazione della superficie, che ad alte potenze in presenza di umidità produce reazioni di ossidazione incompleta sviluppando anche CO. L'evoluzione di monossido è più evidente quando macroscopicamente sul campione compaiono i primi segni di bruciatura.

Le bruciature dove evidenti però alterano la quasi-stazionarietà del sistema: si osserva un segnale non stabile nel tempo che decade di intensità per tutte le bande FTIR osservate. Questo è razionalizzabile attraverso l'effetto memoria [26], caratteristico dei sistemi DBD: qualora il tempo che trascorre tra due cicli o più è insufficiente a dissipare i residui della miscoscarica (specie attive, vedi capitolo 1.5), ad ogni cambio di polarità la microscarica successiva cadrà nello stesso punto di quella precedente; ciò impedisce il rigenerarsi dell'atmosfera e quindi altera la condizione di stazionarietà. L'effetto memoria è evidente dall'aspetto e distribuzione a punti delle bruciature sulla maglieria, inoltre è presumibile che la bruciatura produca composti gassosi che alterino le caratteristiche elettriche locali

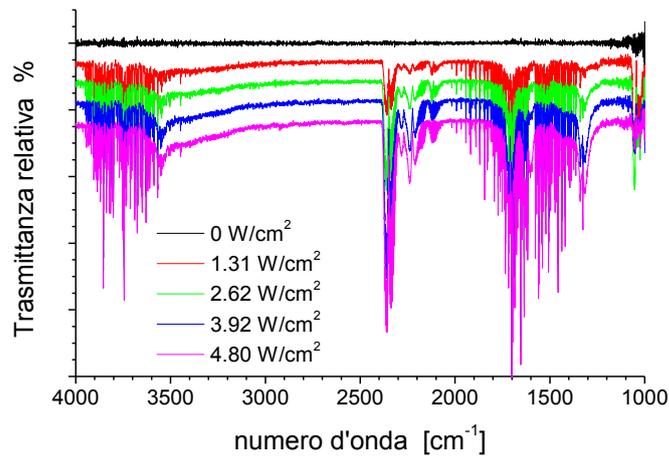
Oltre a questi contributi la scarica sulla lana introduce nel sistema anche altri composti: è stata osservata la presenza di una banda a circa 2260 cm^{-1} , sovrapposta al segnale di CO_2 e N_2O . Questa banda può essere attribuita ad acido isocianico ($HN=C=O$) [29] che potrebbe formarsi dalle reazioni di ossidazione di componenti derivate dalla decomposizione dello scheletro peptidico. È difficile dare una stima della concentrazione relativa di questa specie per le forti sovrapposizioni delle sue bande con quelle di altre specie.

Per la complessità del segnale è stato eliminato il contributo di CO_2 e H_2O sottraendo uno spettro di un bianco in cui erano presenti queste componenti. Mediante queste operazioni è stata messa in risalto una banda che compare solo in presenza di bruciature a circa 1360 cm^{-1} . Questa banda è attribuibile all'evoluzione di SO_2 , prodotto dall'ossidazione dei residui cisteinici della fibra, di cui la fibra è ricca in superficie.

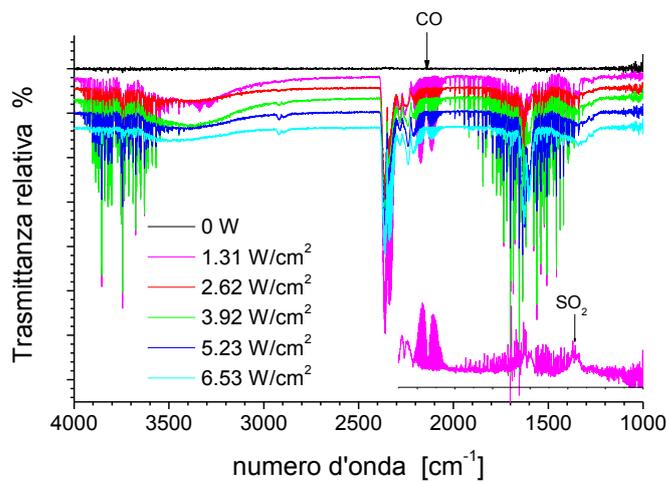
Sono da escludere contributi derivanti da altre specie dello zolfo ossidato quali SO_3 e H_2SO_4 per la mancanza di bande tra i 1390 e i 1450 cm^{-1} tipiche di questi composti.



a) $< 5\% \text{ RH}$



b) $26\% \text{ RH}$



c) $48\% \text{ RH}$

Fig. 3.13. Spettri IR del gas di processo per la scarica sulla lana: in aria secca (a), al $26\% \text{ RH}$ (b) e al $48\% \text{ RH}$ (c). Nel dettaglio lo spettro elaborato per evidenziare il contenuto di SO_2 , dopo sottrazione del contributo dell'acqua.

L'analisi degli spettri di massa degli ioni negativi non mostra particolari differenze rispetto alla scarica senza lana, anche in presenza di fenomeni di bruciature. I segnali a m/z 64 e 80, che in altri lavori condotti con plasma in vuoto e sorgenti ad impatto elettronico per l'analisi della massa sono stati attribuiti a SO_2 e SO_3 [30], nel nostro sistema compaiono anche in assenza di lana, motivo per cui sono stati attribuiti a O_2^- (O_2) e $\text{NO}_3^-(\text{H}_2\text{O})$.

La formazione di ioni negativi dagli ossidi di zolfo in condizioni di ionizzazione APCI è infatti scarsamente rilevante rispetto a quella che coinvolge gli ossidi di azoto, in accordo con i dati di affinità elettronica riportati nella tabella 3.2.

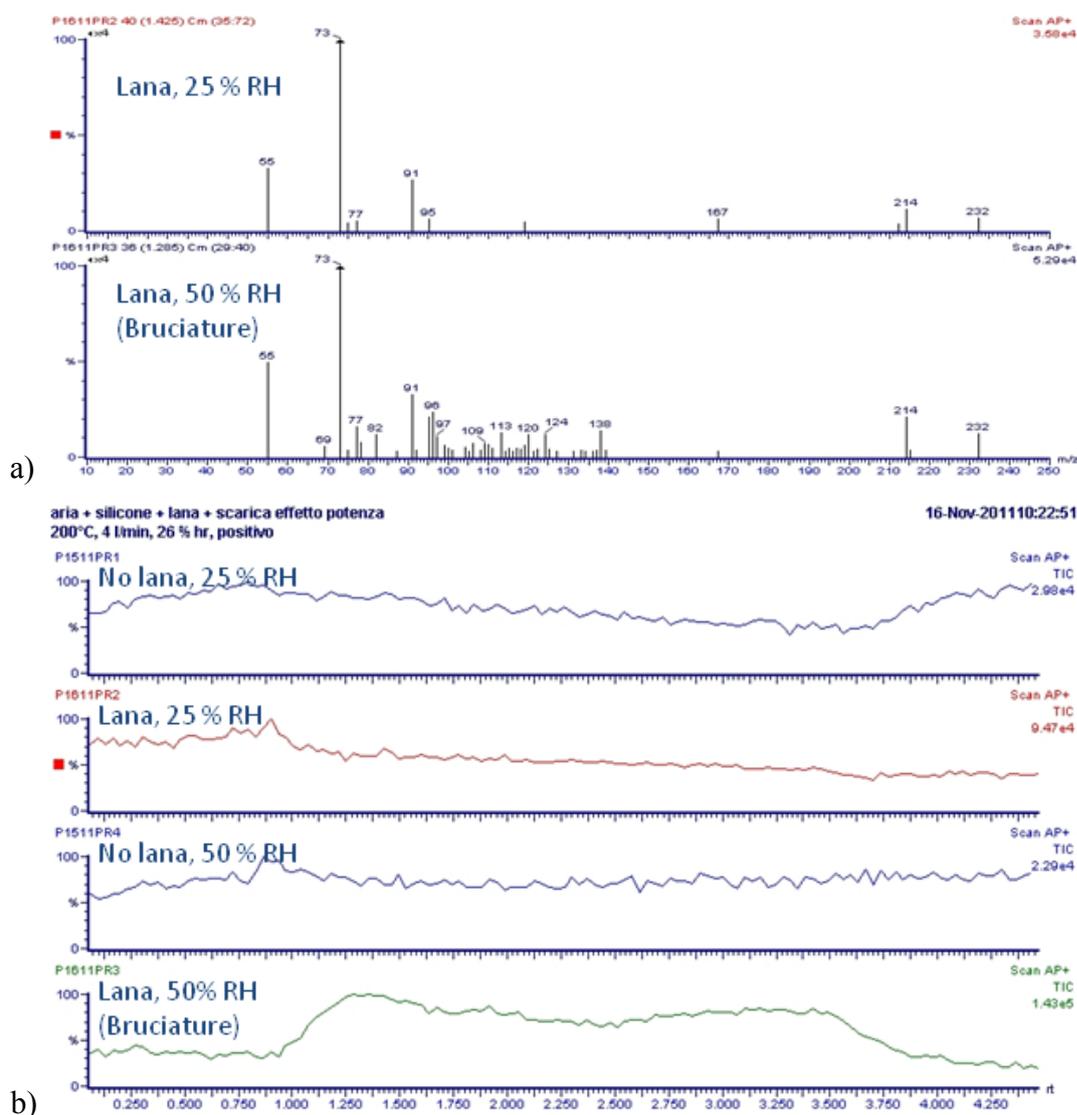


Fig. 3.14. a) Spettri di massa degli ioni positivi dell'aria di processo di una scarica DBD su lana, in condizioni di trattamento senza bruciature (26% RH) e con bruciature (50% RH), b) i cromatogrammi relativi alle stesse condizioni con ed in assenza di lana.

L'analisi degli spettri di massa degli ioni positivi, che nei casi precedenti non forniva informazioni mostrando la presenza dei soli ioni H_3O^+ variamente complessati con molecole d'acqua, con la comparsa delle bruciature mostra un significativo numero di segnali nella regione compresa tra i 100 e i 140 m/z. La mancanza di stazionarietà del sistema impedisce l'analisi della frammentazione mediante esperimenti CA, pertanto non è stato possibile per ora effettuare una caratterizzazione delle specie presenti.

L'analisi dei cromatogrammi ottenuti dal segnale della corrente ionica totale, risulta peraltro un mezzo molto utile per rilevare in tempo reale al loro insorgere la presenza di fenomeni di bruciatura su questi substrati.

3.4.2.4 Scarica in azoto

Un ultimo esperimento è stato condotto utilizzando come flusso di processo azoto puro con un livello di ossigeno residuo inferiore ai 10 ppm nella camera di scarica. I parametri impostati per il trattamento sono i seguenti: plasma continuo, lastra di silicone, velocità 3 m/min, gap 3 mm, flusso 50 l/min di azoto. La camera è stata posta in sovrappressione rispetto all'ambiente di 15 mbar con un flusso in uscita di circa 2 l/min inviato direttamente negli strumenti di diagnostica senza ausilio della pompa a diaframma. Gli spettri FTIR dei bianchi non mostrano l'evoluzione di alcuna specie gassosa.

Inserendo la lana nel sistema, gli spettri FTIR mostrano la comparsa di CO_2 e, a potenze più elevate, di CO quando compaiono le prime bruciature analogamente a quanto osservato in aria. Non si rileva acqua nel sistema, ma la presenza di CO_2 e CO è indicativa di reazioni di ossidazione della superficie in presenza di H_2O .

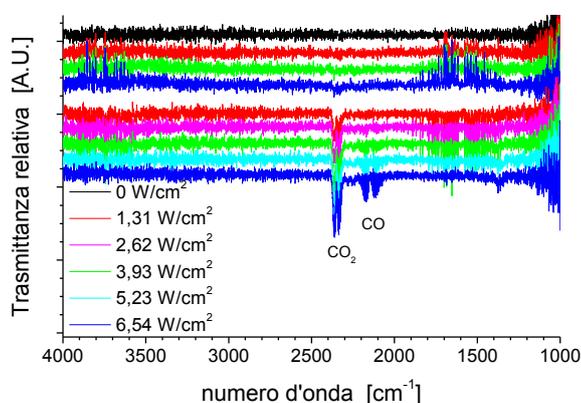


Fig. 3.15. Spettri IR del gas di processo per la scarica in azoto, senza lana (i primi quattro in alto) e con la lana (in basso), al variare della potenza di scarica.

A scarica spenta, l'analisi degli ioni negativi prodotti dal gas di processo (azoto, in questi esperimenti) rivela gli stessi segnali tipici degli esperimenti condotti in aria (specie dell'ossigeno, variamente complessate, a m/z 16, 32, 50, 68, e ioni NO_2^- e NO_3^- rispettivamente ad m/z 46 e 62), probabilmente derivanti dall'ossigeno ancora presente nella sorgente APCI. Accendendo la scarica compaiono invece alcune differenze rispetto alla situazione in aria: spariscono i segnali a più elevato valore di m/z , indicando la presenza di una minore quantità di ossidi di azoto e di acido nitrico (difatti non osservati all'IR), mentre compaiono alcuni nuovi deboli segnali, fra cui principalmente uno a m/z 26 ed uno ad m/z 42. Potrebbe trattarsi di CN^- e di SiN^- (o CNO^-), tutte specie riportate nella letteratura [23]: si tratta per ora comunque di una attribuzione meramente speculativa.

In generale il segnale della corrente ionica non è stabile nel tempo e progressivamente scende fino a non rivelare alcun segnale, rendendo praticamente impossibile un'analisi più approfondita.

Attraverso i risultati conseguiti utilizzando le due tecniche di analisi FTIR e spettrometria di massa è possibile quindi affermare che la scarica in azoto mostra comunque blandi effetti ossidanti, che possono essere spiegati solo grazie all'umidità che viene introdotta dalla fibra.

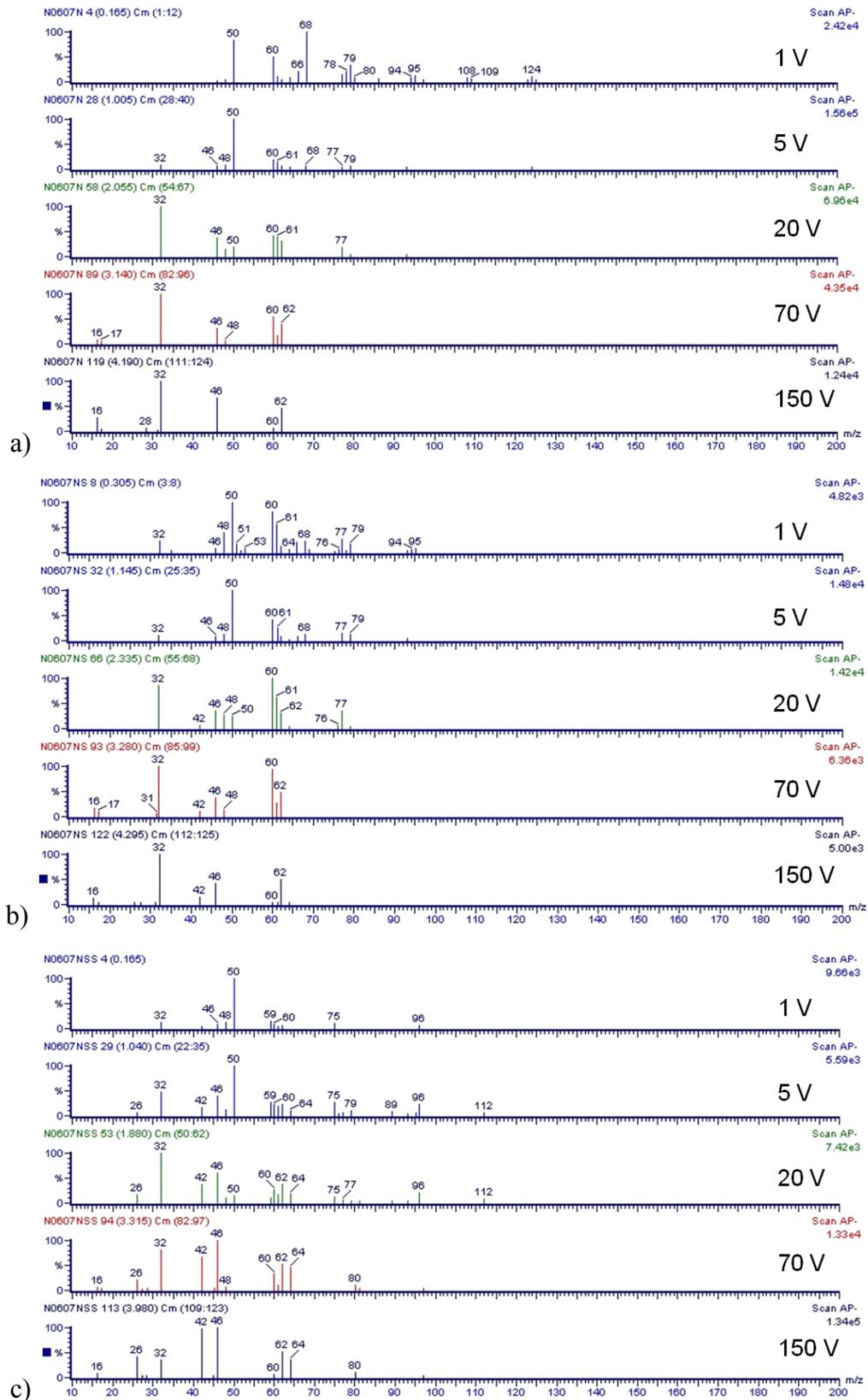


Fig. 3.16. Spettri di massa per i trattamenti in puro azoto durante gli esperimenti CID: a) spettro dell'aria di processo, b) spettro dell'aria di processo con la scarica DBD accesa, c) spettro dell'aria di processo con la scarica DBD sulla lana.

3.5 Effetti del trattamento al plasma sulla bagnabilità

Le prime prove sono state condotte per analizzare l'influenza dei principali parametri di trattamento e per verificare l'omogeneità dei risultati; sono stati utilizzati substrati purgati ad acqua.

Alcune prove sono state effettuate sul tessuto a navetta, altre sulla maglieria. I livelli di bagnabilità sono stati misurati mediante il metodo di risalita capillare dell'acqua ma non risultano direttamente confrontabili per le due tipologie di materiale utilizzato a causa del differente motivo di tessitura e delle caratteristiche del filo (ad esempio la torsione).

3.5.1 Definizione del metodo

È stata inizialmente testata la bontà del metodo di misura verificando la riproducibilità dei trattamenti ripetendo 10 misurazioni di risalita capillare (wicking) in un campione di tessuto a navetta trattato con i seguenti parametri: plasma continuo, potenza specifica 2.4 W/cm^2 , 8 m/min , 31 passate, a cui corrisponde un'energia specifica di 16 J/cm^2 . Il gap era di 2.6 mm e come aria di processo è stata utilizzata aria secca di linea con umidità inferiore al $5\% \text{ RH}$ con un flusso di 50 l/min . La misura della bagnabilità è stata effettuata 5 minuti dopo il trattamento. In tabella 3.5 sono riportati le altezze di risalita capillare dell'acqua in cm osservate dopo 2 minuti dall'immersione (2M) e dopo 5 minuti (5M). Il materiale trattato è il tessuto a navetta.

Prova	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	x_{med}	Sd
2M	4.7	4.8	5.0	5.1	5.1	4.8	4.7	5.0	4.5	5.1	4.88	0.21
5M	6.9	7.1	7.0	7.2	7.2	6.9	6.9	7.1	6.4	7.2	6.99	0.24

Tabella 3.5. Misure di bagnabilità mediante risalita capillare (wicking) per verificare la bontà del metodo

È possibile osservare una buona riproducibilità dei valori di bagnabilità impartiti dal trattamento. L'errore di misura riportato nelle prove seguenti tiene conto di questa prova ed è ricavato dalla somma quadratica della deviazione standard sopra ricavata e dell'errore sperimentale ottenuto da due misurazioni.

Anche il tempo di attesa dopo il trattamento è stato analizzato: per verificare la stabilità del trattamento per il tessuto di lana sono state eseguite una serie di misurazioni dopo il trattamento, eseguito nelle medesime condizioni riportate precedentemente.

Tempo di attesa	2 minuti		5 minuti		10 minuti		30 minuti	
	2M	5M	2M	5M	2M	5M	2M	5M
Prova 1	5.0	7.0	4.9	6.9	4.9	6.7	4.6	6.5
2	5.0	7.0	5.2	7.2	4.9	6.9	4.9	6.7

Tabella 3.6. Misure di wicking per la verifica della stabilità del trattamento.

L'andamento riportato in Tabella 3.6 non mostra decadimenti evidenti dell'effetto nel periodo considerato: la differenza tra le prove dopo 2 minuti e dopo 30 minuti rientrano nell'errore sperimentale, sebbene un lieve andamento discendente possa essere riscontrato. Comunque ai fini delle analisi entro 10 minuti le differenze di wicking sono minime.

3.5.2 Influenza dei parametri di esercizio

3.5.2.1 Tempo di trattamento

È stata analizzata l'influenza della velocità del trattamento (v) e del numero di passate (n). Cambiando entrambi i parametri si ottiene una modifica del tempo di trattamento, all'aumentare del quale dovrebbe essere osservata una maggiore bagnabilità.

Gli altri parametri sono stati mantenuti costanti: plasma continuo, potenza specifica 2.4 W/cm², gap di 2.6 mm, aria secca di linea con umidità inferiore al 5 % RH con un flusso di 50 l/min. Il materiale trattato è il tessuto a navetta.

In Fig. 3.17 è riportato l'andamento ottenuto dalla modifica di v (30 passate costanti) e quello ottenuto dalla modifica di n (a 8 m/min). Gli andamenti rispecchiano i risultati attesi: modificando il parametro per aumentare il tempo di trattamento si assiste ad un aumento della bagnabilità, più o meno lineare.

Calcolando l'energia specifica in questione questi dati possono essere inseriti nello stesso grafico, come in Fig. 3.18 (a). È possibile osservare che i due parametri in questione sono interscambiabili, come confermato anche dal grafico di Fig. 3.18 (b) dove si riportano i risultati di trattamenti ottenuti alla stessa energia specifica (10.6 J/cm²), variando però la coppia di parametri n e v . Solo una coppia di v e n bassi dà un risultato leggermente inferiore, inoltre il fronte di risalita dell'acqua appariva meno omogeneo. Probabilmente un basso numero di passate non permette una buona omogeneità degli effetti.

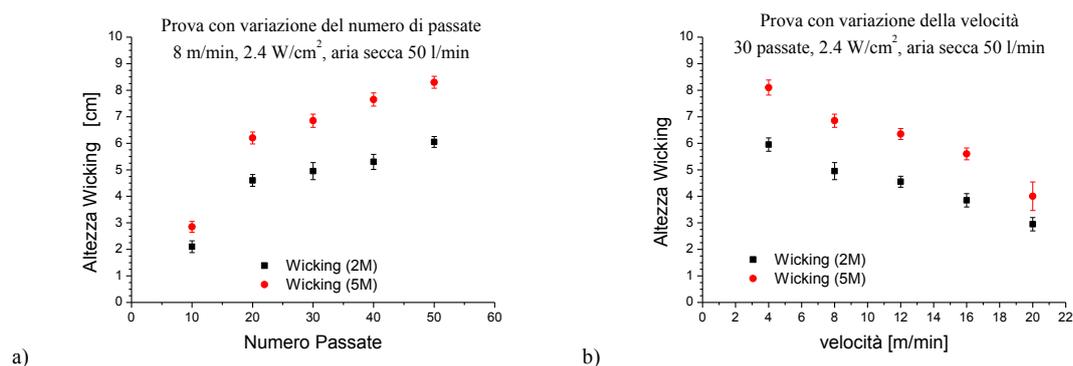


Fig. 3.17. Misure di wicking per verificare l'influenza del tempo di trattamento attraverso la modifica di (a) numero di passate e (b) velocità dei passate.

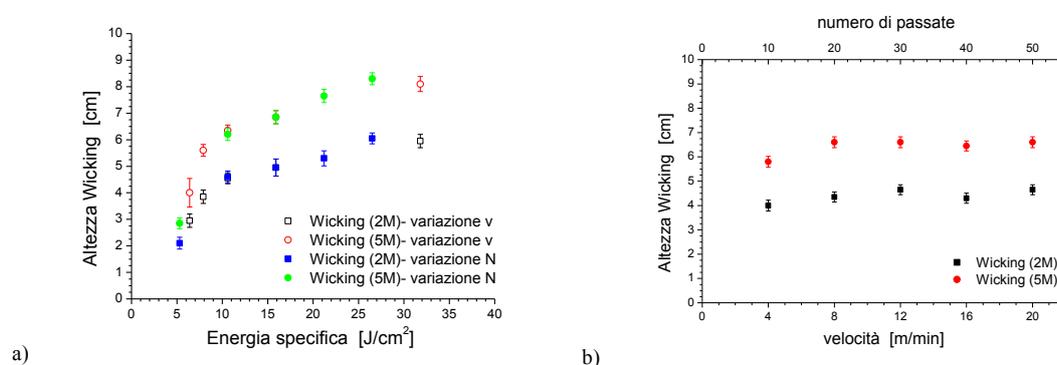


Fig. 3.18. Misure di wicking per verificare l'influenza del tempo di trattamento: in a) si riportano i valori delle prove in Fig. 3.17, in b) prove alla stessa energia di trattamento attraverso la modifica contemporanea del numero della velocità delle passate.

3.5.2.2 Distanza tra gli elettrodi (gap)

Per *gap* intendiamo la distanza tra gli elettrodi a potenziale ed il controlettrodo a massa. La modifica di questo parametro è necessaria per il trattamento di materiali a differente spessore. Macroscopicamente si osserva che all'aumentare di questo parametro la scarica appare molto più filamentare. Tale aumento modifica il potenziale necessario all'evento di *breakdown*, che nel nostro apparato si traduce con una maggiore potenza necessaria all'accensione della scarica. In accordo con il costruttore per calcolare la potenza effettiva impartita dalla scarica occorre sottrarre il suo valore di accensione al valore in lettura del trattamento. Sono stati eseguiti una serie di trattamenti variando il gap a potenza effettiva costante di 250 W, corrispondenti a 3.3 W/cm². Questa modifica è stata effettuata applicando più lastre di silicone sovrapposte, mantenendo costante l'intercapedine dove è alloggiato il campione al valore di 1 mm. Gli altri parametri utilizzati durante il trattamento sono i seguenti: scarica continua, 50

passate a velocità 10 m/min, aria secca a 50 l/min. L'energia specifica applicata è pari a 29 J/cm^2 . Il materiale trattato è il tessuto a navetta.

Dalle prove effettuate la bagnabilità sembra diminuire sensibilmente all'aumentare del gap, però nella valutazione occorre tener conto degli errori compiuti nella misura del wicking e nella lettura della potenza effettiva.

Gap	Potenza di accensione della scarica	Potenza del trattamento in lettura	Wicking (2M)	Wicking (5M)
2 mm	300 W	550 W	$5.5 \pm 0.2 \text{ cm}$	$7.5 \pm 0.4 \text{ cm}$
3 mm	350 W	600 W	$5.3 \pm 0.3 \text{ cm}$	$7.1 \pm 0.4 \text{ cm}$
4.2 mm	450 W	700 W	$4.7 \pm 0.3 \text{ cm}$	$6.5 \pm 0.3 \text{ cm}$

Tabella 3.7. Misure di wicking per verificare l'influenza del gap della scarica.

4.5.3 Parametri dei parametri elettrici

4.5.3.1 Potenza

Varie prove sono state effettuate utilizzando come substrato la maglieria di lana. Purtroppo il risultato non chiarisce l'influenza della potenza di scarica sulla bagnabilità come osservabile in Fig. 3.19: il calcolo della potenza non è molto affidabile a valori molto bassi, inoltre non è stato possibile controllare alcune variabili importanti (come ad esempio l'umidità ambientale) e ciò non ha fornito risultati completamente riproducibili.

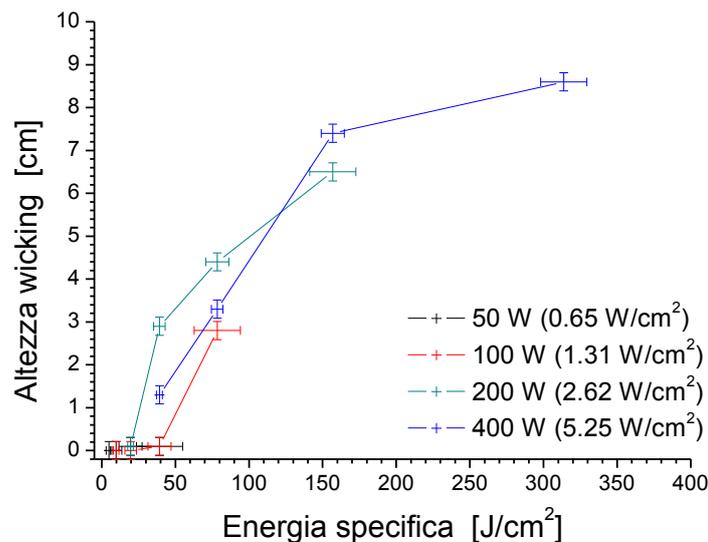


Fig. 3.19. Misura della bagnabilità per verificare l'effetto della potenza specifica della scarica.

Sembrerebbe però che a parità di energia, a potenze maggiori l'effetto sulla bagnabilità sia maggiore. Sono state condotte ulteriori indagini a riguardo, ricavando però andamenti non regolari.

La modalità di scarica pulsata non è stata utilizzata e caratterizzata, poiché questa generazione ha senso solo per prevenire eventi di bruciature sul tessuto. Le pulsazioni infatti intervengono accendendo e spegnendo la scarica. Questo porta a tempi di trattamento maggiori senza particolari migliorie, non giustificabili quindi per il nostro utilizzo.

3.5.4 Influenza dei parametri legati al gas di processo

3.5.4.1 Flusso

Alcune prove preliminari sono state condotte in aria secca, modificando il valore del flusso di processo, senza osservare rilevanti differenze. È comunque importante utilizzare un flusso continuo per rigenerare costantemente le condizioni di scarica (anche il movimento dell'unità permette di ottenere lo stesso effetto) al fine di evitare fenomeni di memoria con rischio di bruciature, verificabili soprattutto quando i materiali sono poco omogenei come nel caso del nastro di fibra (tops).

In Fig. 3.20 riportiamo un esempio in cui vengono comparate le condizioni di flusso a 50 l/min, con l'assenza di flusso. I valori ottenuti sono pressoché gli stessi, però, per i campioni prodotti in assenza di flusso, si è osservata una scarsa omogeneità del fronte di risalita dell'acqua.

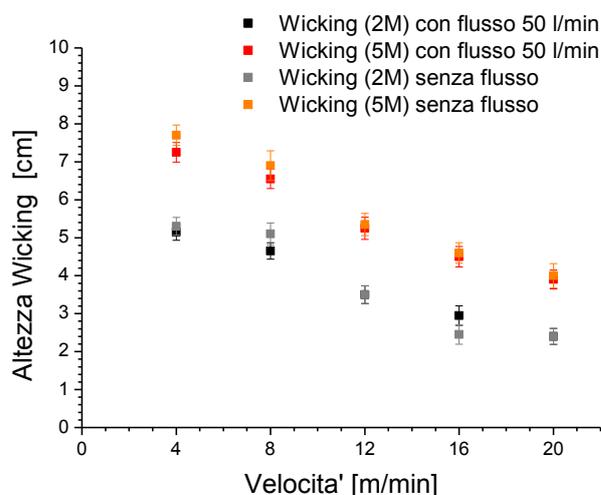


Fig. 3.20. Misure di wicking per trattamenti eseguiti con e senza flusso di processo (aria).

3.5.4.2 Umidità

L'umidità è una variabile molto importante per il trattamento di materiali tessili. Come già riportato la lana è in grado di assorbire rilevanti quantità d'acqua inoltre le sue proprietà meccaniche cambiano in seguito a tale fenomeno [1]. La presenza di acqua come gas nella scarica modifica inoltre la conducibilità superficiale del dielettrico incrementando la forza delle microscariche ed introduce nuove specie reattive del plasma come per esempio i radicali OH e OOH [24, 25].

Sono state testate differenti condizioni ma è stato controllato soltanto il flusso di gas (aria) che viene introdotto nella scarica, mentre in camera sono state mantenute quelle ambientali (RH 37 %). Le condizioni di trattamento sono le seguenti: scarica continua, a 4.2 W/cm^2 , 30 passate, velocità 8 m/min, energia specifica 28.2 J/cm^2 , gap 2 mm, aria umidificata con flusso 15 l/min.

Umidità relativa	Wicking (2M)	Wicking (5M)
7.0 %	5.5 ± 0.3	7.8 ± 0.3
38.5 %	4.5 ± 0.2	6.6 ± 0.3
64.6 %	4.1 ± 0.2	5.9 ± 0.4

Tabella 3.8. Misure wicking al variare dell'umidità nell'aria di processo.

La scarica risulta più efficiente per l'attivazione in assenza di umidità. Questo effetto è riportato anche in letteratura [28].

3.5.3.1 Natura del gas

Le potenzialità dell'apparato di ricerca permettono di poter utilizzare gas con elevato grado di purezza oppure di produrre miscele di concentrazione nota. La natura del gas è stata approfondita utilizzando la maglieria di lana. Sono state utilizzati gas puri o miscele in differenti atmosfere e condizioni, anche a seconda del costo e della disponibilità del gas.

Trattamento con azoto puro e in miscele a concentrazione variabili in ossigeno

L'azoto è disponibile in linea con pressioni e flussi rilevanti, perciò è stata analizzato il trattamento con flussi ed atmosfere di puro azoto. Per fare questo ogni prova è stata preceduta dalla fase di evacuazione della camera della durata di circa un'ora fino a rilevare un livello di ossigeno circa di 10 ppm. Durante la scarica non sono state

osservate modifiche significative: il colore ed il carattere filamentare è quello tipico del plasma di aria. Il livello di ossigeno rilevato durante la scarica mostra lievi oscillazioni attorno ai 10 ppm.

Come nel caso dell'aria si osserva che la bagnabilità è legata all'energia specifica applicata. Confrontando però i valori si osserva che per il trattamento in azoto questo effetto avviene a maggiore energia rispetto al trattamento in aria come osservato in Tabella 3.9.

Dati trattamento $E_{\text{specifica}}$, n , $P_{\text{specifica}}$	Aria Secca		Azoto	
	Wicking 2M	Wicking 5M	Wicking 2M	Wicking 5M
4.9 J/cm ² 50 passate 0.65 W/cm ²	0.0 ± 0.2 cm	0.0 ± 0.3 cm	0.0 ± 0.2 cm	0.0 ± 0.3 cm
39.2 J/cm ² 400 passate 0.65 W/cm ²	0.1 ± 0.2 cm	0.2 ± 0.3 cm	0.0 ± 0.2 cm	0.1 ± 0.3 cm
19.6 J/cm ² 100 passate 1.31 W/cm ²	0.0 ± 0.2 cm	0.0 ± 0.3 cm	0.0 ± 0.2 cm	0.0 ± 0.3 cm
39.2 J/cm ² 200 passate 1.31 W/cm ²	0.1 ± 0.2 cm	0.3 ± 0.3 cm	0.1 ± 0.2 cm	0.1 ± 0.3 cm
39.2 J/cm ² 100 passate 2.61 W/cm ²	2.9 ± 0.2 cm	4.5 ± 0.3 cm	0.1 ± 0.2 cm	0.3 ± 0.3 cm
313.7 J/cm ² 400 passate 5.23 W/cm ²	8.6 ± 0.2 cm	10.5 ± 0.3 cm	6.4 ± 0.2 cm	8.5 ± 0.3 cm

Tabella 3.9. Confronto tra il trattamento in aria secca e in azoto attraverso la misura della bagnabilità (wicking)

La spiegazione di questo più basso livello di idrofilicità può essere data dalla differenza di gruppi polari formati oppure da una minore capacità ossidante del plasma.

In alcuni lavori [31] si osserva che i trattamenti in aria o in ossigeno puro sono spesso meno ossidanti rispetto a quelli ottenuti utilizzando miscele contenenti ossigeno in concentrazione minore (tipicamente attorno al punto percentuale).

Per verificare queste evidenze sperimentali sono state eseguite una serie di prove in varie condizioni: abbiamo utilizzato aria secca, azoto puro o miscele a vario contenuto di ossigeno in atmosfere di aria ambientale o miscele aria/azoto con un livello di ossigeno controllato.

Abbiamo ripetuto un trattamento su tessuto a navetta alle stesse condizioni: plasma continuo, potenza specifica 5.25 W/cm^2 , velocità 12 m/min , 100 passate, energia specifica 78 , gap 2 mm , flusso di processo 65 l/min . I dati di bagnabilità sono riportati in Tabella 3.10.

Controllo del flusso di processo, atmosfera di aria ambientale			Controllo del flusso di processo e dell'atmosfera		
Prova	Wicking (2M)	Wicking (5M)	Prova	Wicking (2M)	Wicking (5M)
Azoto $\text{O}_2 < 10 \text{ ppm}$	$7.0 \pm 0.2 \text{ cm}$	$9.3 \pm 0.3 \text{ cm}$	Azoto $\text{O}_2 < 10 \text{ ppm}$	$5.9 \pm 0.3 \text{ cm}$	$8.3 \pm 0.4 \text{ cm}$
Azoto/Aria $\text{O}_2 = 0.50 \%$	$7.0 \pm 0.2 \text{ cm}$	$9.5 \pm 0.3 \text{ cm}$	Azoto/Aria $\text{O}_2 = 0.41 \%$	$7.1 \pm 0.3 \text{ cm}$	$9.5 \pm 0.3 \text{ cm}$
Azoto/Aria $\text{O}_2 = 1.90 \%$	$7.0 \pm 0.2 \text{ cm}$	$9.3 \pm 0.3 \text{ cm}$	Azoto/Aria $\text{O}_2 = 1.75 \%$	$7.0 \pm 0.2 \text{ cm}$	$9.7 \pm 0.3 \text{ cm}$
Aria secca $\text{O}_2 \text{ ca } 21 \%$	$6.5 \pm 0.2 \text{ cm}$	$8.9 \pm 0.3 \text{ cm}$	Aria secca $\text{O}_2 \text{ ca } 21 \%$	$6.5 \pm 0.2 \text{ cm}$	$8.9 \pm 0.3 \text{ cm}$

Tabella 3.10. Misure di wicking per trattamenti in miscele arricchite in azoto.

Quest'esperienza conferma la maggior efficienza del trattamento in aria rispetto a quello in puro azoto (in atmosfera di azoto). Si osserva inoltre che, realizzando minori concentrazioni di ossigeno nella zona di scarica, si ottengono evidenti miglioramenti della bagnabilità (aumento della capillarità dell'acqua di circa il 5-10%) utilizzando le stesse energie di trattamento. Industrialmente queste condizioni possono essere ottenute utilizzando un ambiente ed un flusso controllato o, più convenientemente, mediante l'utilizzo del solo flusso di azoto puro nella zona di scarica in aria ambientale.

Trattamento con miscele di Elio e Argon

È possibile servirsi dell'apparato per ricreare le condizioni di scarica APGD (Atmospheric Pressure Glow Discharge), ovvero una scarica omogenea che possa essere ottenuta anche a pressione atmosferica con configurazione DBD in presenza di gas nobili quali elio, neon o argon [24]. La scarica diffusa omogenea presenta alcuni vantaggi considerevoli: permette di trattare i campioni in modo uniforme, sia per attivare tessuti (incrementandone il carattere idrofilico mediante inserimento di gruppi polari) che per depositare film in modo analogo a quanto avviene per plasmii a bassa pressione. La letteratura mostra come molti gruppi lavorino con successo in queste condizioni di scarica [32, 33].

Visti gli elevati costi dei gas nobili, ma anche i possibili vantaggi, si è ritenuto opportuno eseguire comunque alcuni trattamenti in condizioni più vantaggiose per il nostro apparato: si è provato a trattare campioni utilizzando miscele di gas nobili ed aria secca a diverse concentrazioni come gas di processo, mentre l'atmosfera all'interno della camera di scarica era costituita da aria nelle condizioni ambientali. Abbiamo utilizzato miscele di elio al 3, 13 e 27% in aria secca (<5% hr) e miscele di argon al 5 e 10% in aria secca. Il flusso della miscela di gas è stato portato ad un valore complessivo di circa 50 l/min. Sono stati osservati gli effetti della presenza del gas nobile, sia sulle caratteristiche della scarica che sul trattamento dei tessuti.

La prima evidenza riscontrata è il risparmio energetico nell'accensione della scarica: dobbiamo raggiungere un valore di potenza minimo che dipende dalla distanza impostata tra gli elettrodi. Generalmente in aria per un gap di 3 mm servono circa 430-450 W di potenza per accendere la scarica. Nel caso di utilizzo di gas nobili questa potenza di accensione diminuisce sensibilmente in maniera proporzionale alla concentrazione del gas. Nel caso del trattamento con miscele contenenti elio la scarica è anticipata di 20 W se il contenuto di gas risulta pari al 3%, mentre di 90 W se è pari al 27%; utilizzando invece argon la scarica è anticipata di 20 W se il contenuto di gas è pari al 5%, mentre di 60 W se è pari al 10%.

In tutte le condizioni utilizzate la scarica presenta lo stesso colore e le stesse caratteristiche filamentari riscontrate in aria: le concentrazioni risultano ancora insufficienti per avere una scarica APGD e le specie eccitate, che le danno il colore, sono costituite da azoto ed ossigeno come avviene in aria.

Per lo studio delle interazioni tra plasma e tessuto di maglieria si è deciso di eseguire solamente due trattamenti: uno avente energia specifica pari a 20 J/cm² e l'altro a 40 J/cm². Per ogni energia di trattamento sono state eseguite tre prove con percentuali di elio crescente (3%, 13% e 27%) e due prove in argon (5 e 10%). Il trattamento effettuato presenta i seguenti parametri: plasma continuo, potenza specifica 5.25 W/cm², velocità 12 m/min, gap 3 mm, flusso di processo 50 l/min, atmosfera in camera di aria.

Abbiamo analizzato la bagnabilità della maglieria trattata mediante misure di assorbimento capillare di acqua; si riportano i risultati in Tabella 3.11.

I valori di bagnabilità osservati per miscele sono generalmente maggiori rispetto al trattamento in aria secca. Questo effetto è già stato riportato in letteratura [34]. Da notare però che il trattamento con questi gas è maggiormente aggressivo per la

maglieria di lana: applicando la medesima potenza in aria non si notano bruciature mentre, sia in miscela di elio che di argon nelle diverse concentrazioni utilizzate, si hanno evidenti bruciature del tessuto.

Gas di processo	E specifica [J/cm ²]	Altezza wicking 5M [cm]	Note
Aria secca	20	0,0	
He 3% in aria secca	20	0,2	
He 10% in aria secca	20	3,4	
He 27% in aria secca	20	3,7	
Ar 5% in aria secca	20	0,1	
Ar 10% in aria secca	20	0,0	
Aria secca	40	2,2	
He 3% in aria secca	40	1,8	Bruciature
He 10% in aria secca	40	7,0	Bruciature
He 27% in aria secca	40	6,8	Bruciature
Ar 5% in aria secca	40	6,7	Bruciature
Ar 10% in aria secca	40	6,7	Bruciature

Tabella 3.11. Risultati dei trattamenti con miscele di gas nobili valutati dalla misura di wicking.

Trattamento con altre miscele: anidride carbonica, idrogeno

Sono state considerate anche miscele di gas potenzialmente interessanti dal punto di vista industriale per i relativi costi in gioco: miscele contenenti CO₂ e miscele azoto/idrogeno 5%, riportate in letteratura per particolari trattamenti [35].

E' stato considerato anche l'utilizzo di CO₂ come gas di processo per il suo costo non elevato. Accendendo la scarica in flusso di CO₂ pura, ma con atmosfera in camera di aria in condizioni ambientali, si osservano dei cambiamenti del colore della scarica che diventa grigio chiaro luminoso, indicando la presenza di differenti specie che vengono eccitate. Il carattere è ancora filamentare tipico del DBD, ma nel complesso si osserva una maggiore omogeneità. La potenza di accensione del plasma è legata alla presenza del gas in camera, con potenze minori a concentrazioni maggiori di CO₂.

Gli esperimenti sono stati condotti in due modalità: la prima ottenuta flussando CO₂ in camera per 10 minuti ottenendo un'atmosfera avente concentrazioni di O₂ comprese tra 5 e 10%, di N₂ tra il 25 e il 35% ed il restante valore costituito da CO₂, per poi effettuare il trattamento con flusso di CO₂ pura; la seconda flussando azoto in camera fino a concentrazioni di ossigeno inferiori ai 30 ppm, aprendo poi il flusso di processo (CO₂) e trattando il campione in quelle condizioni. Nel corso di questa seconda modalità

abbiamo osservato che durante l'accensione della scarica il livello di ossigeno è aumentato fino ad un valore di circa 300 ppm, dovuto alla reazione di dissociazione di CO_2 in CO e O nel plasma, ampiamente caratterizzata in letteratura [36].

Il trattamento effettuato presenta i seguenti parametri: plasma continuo, potenza specifica 5.25 W/cm^2 , velocità 12 m/min, gap 3 mm, flusso di processo 50 l/min. L'attivazione risulta minore che in aria, poiché non si osserva bagnabilità.

L'ultima miscela considerata è quella contenente il 5% di idrogeno in azoto. Per evitare pericoli di esplosioni abbiamo svuotato la camera dall'ossigeno presente riempiendola di azoto puro ($\text{O}_2 < 10 \text{ ppm}$) e poi trattato con flusso contenente la miscela. Sono stati eseguiti trattamenti a 20 e 40 J/cm^2 alle condizioni riportate precedentemente.

Le scariche risultano molto simili a quelle in azoto puro ed analogamente la bagnabilità ottenuta risulta minore rispetto a quella del trattamento in aria secca.

Si riportano in Tabella 3.12 i risultati delle prove dei campioni ottenuti lavorando in miscela.

Gas di processo	E Specifica [J/cm^2]	Wicking 5M [cm]	Note
Aria secca	20 J/cm^2	0.0 cm	
$\text{CO}_2 + \text{N}_2$	20 J/cm^2	0.0 cm	pulizia camera con azoto, poi trattamento in flusso di CO_2
CO_2	20 J/cm^2	0.0 cm	pulizia camera con CO_2 per 10', poi trattamento in flusso di CO_2
$\text{H}_2 \text{ 5\%, N}_2 \text{ 95\%}$	20 J/cm^2	0.0 cm	pulizia camera con azoto, poi trattamento in flusso di miscela
Aria secca	40 J/cm^2	2.2 cm	
$\text{CO}_2 + \text{N}_2$	40 J/cm^2	0.0 cm	pulizia camera con azoto, poi trattamento in flusso di CO_2
CO_2	40 J/cm^2	0.0 cm	pulizia camera con CO_2 per 10', poi trattamento in flusso di CO_2
$\text{H}_2 \text{ 5\%, N}_2 \text{ 95\%}$	40 J/cm^2	0.0 cm	pulizia camera con azoto, poi trattamento in flusso di miscela

Tabella 3.12. Risultati dei trattamenti con le altre miscele di gas utilizzate valutati dalla misura di wicking.

3.6 Trattamento della maglieria di lana: effetto della pulizia della fibra

Per un eventuale applicazione di questa tecnologia a livello industriale occorre considerare lo stato del materiale disponibile durante tutte le operazioni presenti nel processo produttivo. La scelta è ricaduta sull'utilizzo della lana sottoforma di maglieria, che viene creata durante la tessitura e subisce le varie fasi di finissaggio e purga fino a diventare capo finito. Tale materiale è pertanto presente sia come grezzo (contenente gli oli di tessitura) sia come purgato. In questo studio è stato valutato l'effetto della presenza di sostanze adese sul trattamento al plasma atmosferico ed è stata analizzata la bagnabilità impartita alla maglieria di lana mediante tale trattamento. Sono stati utilizzati materiali con differente stato di pulizia: grezzo, purgato ad acqua, a secco e mediante estrazioni Soxhlet (vedi 4.3).

3.6.1 Misure di attivazione su materiali a differente grado di pulizia

I trattamenti sono stati eseguiti variando la durata dell'esposizione al plasma, mediante l'aumento del numero di passate totali ed utilizzando i seguenti parametri: plasma continuo in aria con il 35% RH, potenza specifica 3.9 W/cm^2 , velocità 12 m/min, gap 3 mm. Non è stato utilizzato alcun gas di processo, quindi la scarica è stata effettuata. Abbiamo utilizzato queste condizioni per diminuire la variazione del contenuto di umidità all'interno della fibra, che può modificare il valore di assorbimento capillare dell'acqua ottenuto durante l'analisi della bagnabilità.

In Fig. 3.21 vengono presentati i risultati della bagnabilità mediante misura della risalita capillare dell'acqua ottenuti dieci minuti dopo il trattamento.

È stata analizzata la bagnabilità sul materiale non trattato (ad energia zero): la maglieria grezza presenta un leggero livello di risalita capillare, dovuto alle sostanze adese alla fibra (non solo oli ma anche antistatici e altre sostanze che possono avere una certa polarità), mentre i campioni puliti con i differenti metodi mostrano tutti una completa assenza di bagnabilità. Per tutti i materiali trattati generalmente si osserva che il livello di wicking aumenta all'aumentare dell'energia di trattamento.

La maglieria pulita con i differenti metodi mostra valori di bagnabilità leggermente differenti, probabilmente a causa della differente efficacia della pulizia: infatti mentre i valori ottenuti per substrati purgati a secco e puliti in laboratorio sono più simili tra loro

(l'eliminazione delle sostanze avviene per entrambi in solvente), quelli per substrati purgati a secco (utilizzo di tensioattivi) presentano deviazioni più marcate.

Il materiale grezzo, sebbene maggiormente idrofilico all'inizio, mostra valori di bagnabilità dopo il trattamento inferiori rispetto agli altri materiali trattati. Quest'effetto può essere imputato alla presenza delle sostanze adese alla fibra: una parte dell'energia del trattamento viene consumata per la loro eliminazione.

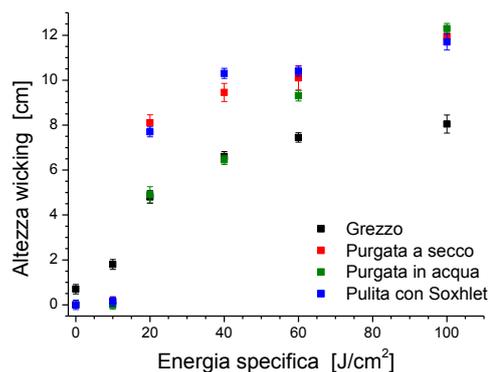


Fig. 3.21. Misure di wicking al variare dell'energia di trattamento per i differenti substrati.

3.6.2 Stabilità degli effetti del trattamento

È noto che l'attivazione ottenuta dall'applicazione di plasmi atmosferici sui materiali polimerici non è stabile nel tempo: le specie polari impartite dal trattamento alla matrice polimerica sono soggette a riarrangiamenti [37]. Sperimentalmente si osserva nel tempo una diminuzione dell'effetto impartito, nota come *ageing* del materiale. Questi processi sono comunque generalmente lenti, con tempi che spaziano dai giorni ai mesi [38].

È stata indagata la stabilità dell'effetto di attivazione nel breve periodo (entro le due ore dal trattamento). I campioni prodotti nelle medesime condizioni descritte nel capitolo precedente sono stati conservati per questo tempo alle condizioni ambientali ed analizzati a tempi regolari.

Le maglierie di lana pulita con i differenti metodi mostrano lo stesso comportamento (viene riportato solo il grafico della pulizia con metodo Soxhlet in Fig. 3.22): il tessuto non trattato è totalmente idrofobico, mentre il trattamento in aria impartisce un'elevata idrofilicità che si mantiene pressoché costante nell'arco delle due ore prese in esame.

Il comportamento della greggia invece presenta una sostanziale differenza: si osserva un rapido decadimento (alcune decine di minuti) dell'altezza di *wicking* entro le due ore dal trattamento per poi rimanere ad un livello pressoché costante. All'aumentare

dell'energia del trattamento questo effetto risulta sempre meno evidente fino a che, per alte energie, il livello ottenuto risulta stabile ed il comportamento paragonabile alla lana purgata.

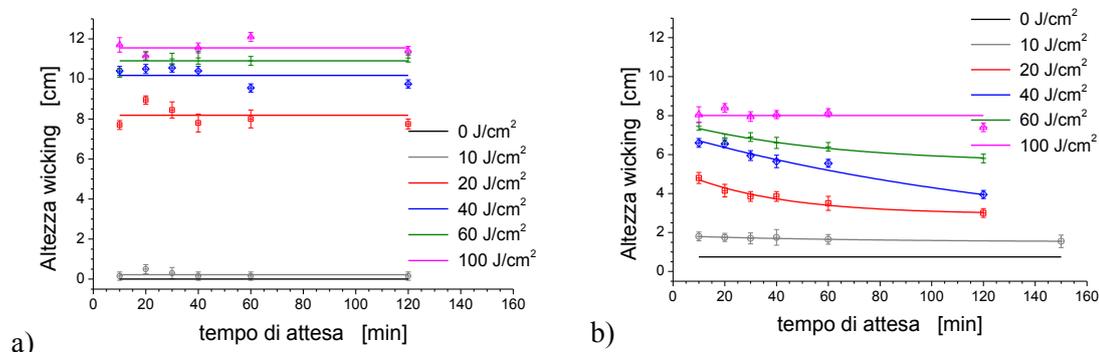


Fig. 3.22. Stabilità nel breve periodo della bagnabilità impartita dal trattamento sulla lana pulita con estrazioni Soxhlet (a) e su quella grezza (b.)

Appare evidente il differente comportamento della lana grezza, dovuto alla presenza delle sostanze adese. Per capire come il trattamento al plasma modifichi queste sostanze è stata condotta un'indagine mediante spettroscopia FT-IR in modalità ATR. Con questa modalità è stato possibile inoltre osservare se il decadimento della bagnabilità sia dovuto a modifiche chimiche del materiale. Gli spettri del materiale grezzo e purgato sono simili tra loro, ma compaiono delle bande nella regione dello stretching dei CH dovute a catene alchiliche, contenute probabilmente negli oli e nelle cere di filatura e tessitura del campione grezzo. I contributi di queste specie sono però poco evidenti: sono soprattutto bande di spalla presenti in una regione dello spettro già occupata da altri segnali. Per accentuare questi contributi è stata utilizzata la derivata seconda dello spettro: le bande di spalla nello spettro originale danno una banda negativa nello spettro in derivata seconda [39].

All'aumentare dell'energia di trattamento questi contributi vengono progressivamente eliminati ed ad alti livelli di energia lo spettro assomiglia a quello della lana purgata. Inoltre per la lana greggia si sono osservate modifiche in altre regioni dello spettro: lievi incrementi del segnale nella regione dei carbonili (1730 cm^{-1}), e la comparsa di una banda a 1280 cm^{-1} , attribuita in letteratura alla formazione di composti ossidati delle specie adese alla superficie della lana [40]. Il decadimento osservato non provoca modifiche ai segnali registrati all'IR. La parziale eliminazione delle sostanze adese è stata anche osservata mediante estrazioni delle sostanze con solvente CH_2Cl_2 e successiva determinazione gravimetrica.

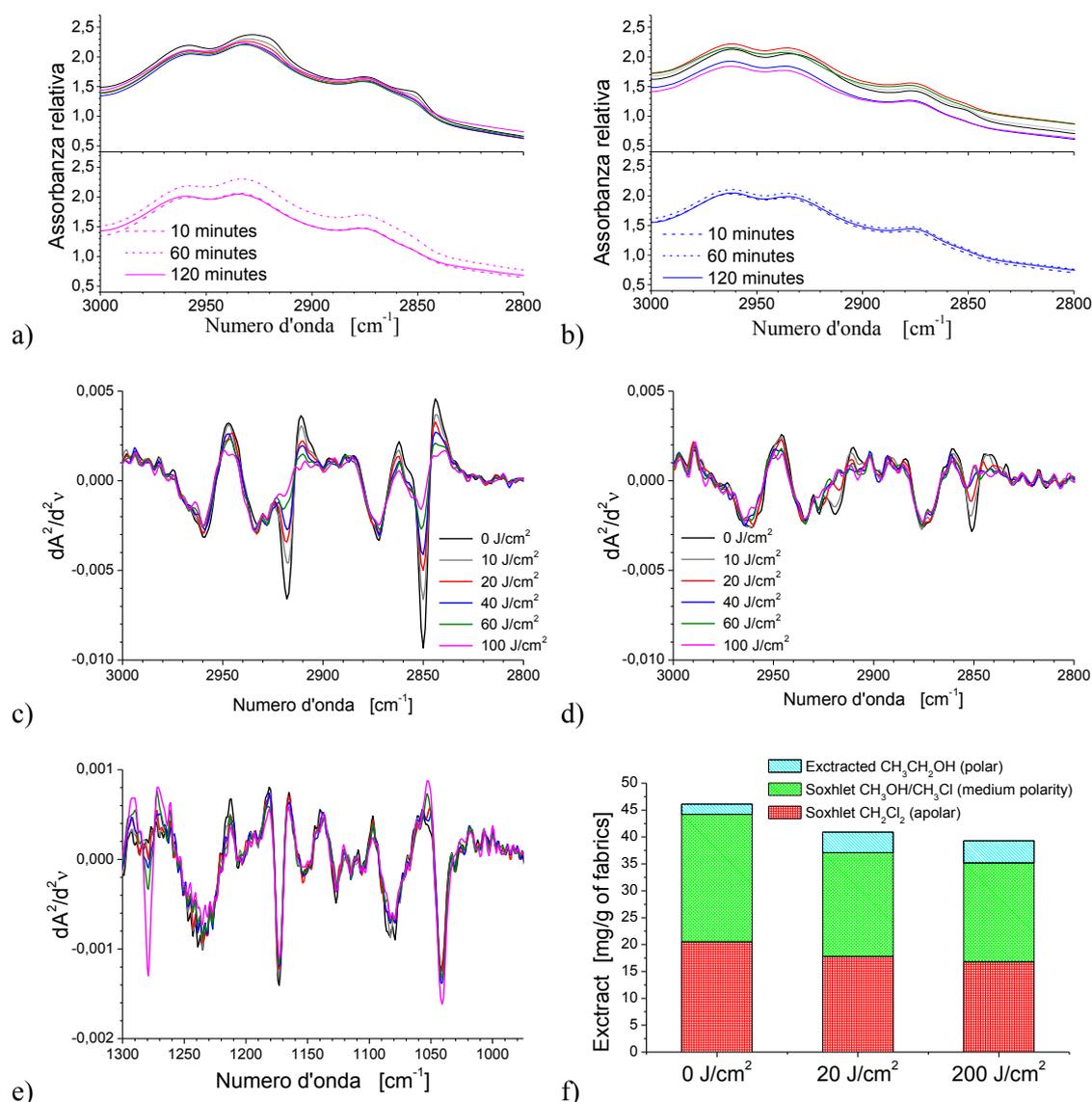


Fig. 3.23. Spettri FTIR in modalita ATR della fibra di lana pulita Soxhlet (a-c) e grezza (b-d-e). a - b) Spettri al variare dell'energia di trattamento e valutazione della stabilit , c - d) Spettri in derivata seconda, e) Spettro in derivata seconda dove si osservano le bande a 1280 cm^{-1} e 1040 cm^{-1} , f) Determinazione gravimetrica degli estratti.

La presenza delle sostanze adese   responsabile del livello e della stabilit  della bagnabilit  ottenuta dal trattamento. Il decadimento veloce osservato entro le due ore dal trattamento per la lana grezza non pu  essere spiegato mediante cambiamenti nella struttura chimica della superficie, ma mediante un riarrangiamento strutturale delle sostanze adese ossidate. L'incremento dell'energia di trattamento ossida ed elimina queste sostanze; di conseguenza per alte energie la bagnabilit  diventa stabile, sebbene non con gli stessi valori ottenuti per la fibra purgata, trattata alla medesima energia.

3.7 Effetti del trattamento al plasma sull'antirestringimento

3.7.1 Trattamento in aria secca

Per condurre uno studio sistematico sull'anti-restringimento prodotto dal plasma atmosferico sulla maglieria di lana ho considerato solamente alcuni parametri allo scopo di rendere l'indagine più semplice ed i risultati più comprensibili. I parametri sono stati variati in modo tale da ottenere trattamenti ottimali in termini di fattibilità di processo (tempi e risparmio economico) e di risultato finale (in termini di omogeneità e assenza di difetti quali bruciature e ingiallimenti dei campioni).

I parametri inizialmente considerati sono quindi i seguenti:

- Tempo t (aumentando il numero di passate n , la velocità v a 12 m/min),
- Potenza specifica P ,
- Energia specifica E ,
- umidità del gas di processo (<5-35%),
- natura del gas (aria, azoto con $O_2 < 30$ ppm).

Le prove effettuate e le condizioni sperimentali utilizzate sono riportate in Tabella 3.13.

n prova	n passate	P [W/cm ²]	E [J/cm ²]	prova in N ₂
1	50	0.65	4.9	X
2	100	0.65	9.8	
3	200	0.65	19.6	
4	400	0.65	39.2	X
5	50	1.31	9.8	
6	100	1.31	19.6	X
7	200	1.31	39.2	X
8	400	1.31	78.4	
9	50	2.61	19.6	
10	100	2.61	39.2	X
11	200	2.61	78.4	
12	400	2.61	156.9	
13	50	5.23	39.2	
14	100	5.23	78.4	
15	200	5.23	156.9	
16	400	5.23	313.7	X

Tabella 3.13: parametri sperimentali utilizzati per le prove di ottimizzazione dei trattamenti in aria secca-aria umida. Sono indicate anche le prove svolte in azoto puro ($O_2 < 30$ ppm).

In base a quanto riportato nel capitolo 3.4 osservando l'omogeneità del trattamento o la presenza di eventuali bruciature abbiamo escluso prove che presentano $n < 10$ (bassa

omogeneità), $v < 2$ m/min (rischio di bruciature e disomogeneità), $P < 50$ W (instabilità ed oscillazioni del parametro) e $P > 450$ W (insorgere delle prime bruciature). Gli altri parametri modificabili sono stati mantenuti costanti: gap fisso a 3 mm per evitare l'inceppamento del carrello sul tessuto ed un flusso di gas di processo pari a 50 l/min per non produrre bruciature sulla maglieria durante il trattamento.

Osservando i dati relativi alle prove in aria secca possiamo affermare che l'unico parametro da considerare sia l'energia applicata: l'antirestringimento si viene a creare aumentando il tempo di trattamento (come aumento di numero di passate mantenendo v e P costanti) oppure la potenza di scarica (mantenendo inalterati n e v) come mostrato nei grafici in Fig. 3.24.

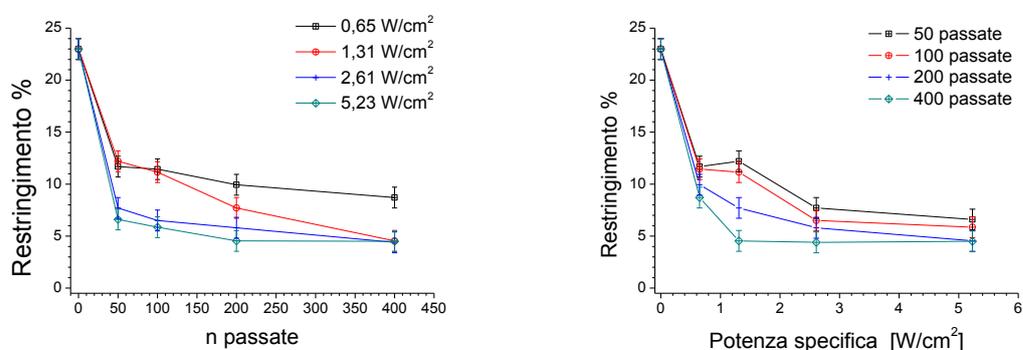


Fig. 3.24. Andamento del restringimento in funzione del numero di passate (a sinistra) e della potenza specifica (a destra) del trattamento in aria secca (3 - 6 % hr).

La conferma di quanto detto è illustrata nel grafico in Fig. 3.25: sono stati riportati i trattamenti alle differenti configurazioni di potenza effettiva e n di passate, calcolando l'energia applicata. A questi dati sono stati aggiunti quelli di alcune prove ad energie intermedie e maggiori. Si osserva un andamento a minimo in cui l'energia ottimale per ottenere il massimo effetto antirestringente, per questa tipologia di materiale (maglieria di lana purgata), è pari a circa 300 J/cm². Dal grafico si può notare anche che, già a 100 J/cm², il livello raggiunto sia sufficiente per rientrare nella normativa Woolmark (restringimento in area minore dell'8%).

Durante la prima fase del lavoro abbiamo ottimizzato una serie di parametri con lo scopo di ottenere un trattamento antirestringente: fornendo un'energia pari a 100 J/cm² si ottengono modifiche sufficienti a rientrare nella normativa Woolmark che definisce i tessuti lavabili in lavatrice. Raggiungiamo il minimo valore di restringimento ottenibile per trattamenti ad energie di 300 J/cm².

La verifica di questi dati, ottenuti mediante l'utilizzo del nostro standard interno, è stata eseguita dall'ente Woolmark con esito positivo per entrambi i campioni trattati alle due energie sopra descritte. Ulteriori indagini sono state condotte su altri substrati (differenti partite di lana purgata) ottenendo uguali comportamenti, salvo leggeri scostamenti nelle energie dovuti al differente grado di pulizia della lana di partenza. Abbiamo infatti verificato che la lana grezza, contenente gli oli delle operazioni di filatura, ha bisogno di una notevole quantità di energia per eliminare tali sostanze adese.

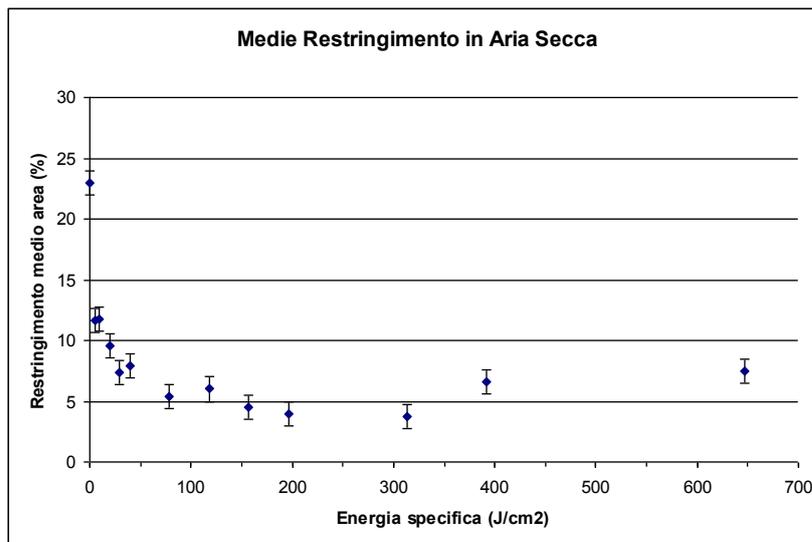


Fig. 3.25. Andamento del restringimento in funzione dell'energia specifica del trattamento in aria secca (3 - 6 % hr).

3.7.2 Il ruolo dell'umidità

L'umidità influenza il trattamento in maniera molto contenuta: nelle prove condotte con aria con 33-36% RH si osserva un leggero peggioramento dei valori di restringimento, sebbene spesso rientri nell'errore della m

isura (vedi Fig. 3.26). Il motivo è da ricercarsi nella natura della scarica stessa che con umidità maggiore tende a diventare più filamentare con conseguente diminuzione di efficacia del trattamento, come descritto da Thomas valutando la bagnabilità impartita dai trattamenti nel capitolo 3.5.4.2 [28]. La verifica di questo parametro è di fondamentale importanza per il mondo tessile, per il fatto che il processo produttivo utilizza condizioni prefissate di temperature ed umidità (25°C e 65% RH) soprattutto nelle fasi di filatura, valori molto diversi da quelli utilizzati durante la nostra indagine.

3.7.3 trattamento con differenti gas di processo

Il ruolo del gas di processo potrebbe essere molto importante per il fenomeno dell'antirestringimento, in quanto una delle possibili cause di questo fenomeno è l'aumento di idrofilicità del tessuto mediante introduzione di gruppi carichi e polari che dipendono dal gas utilizzato [15]. Sono stati eseguiti alcuni trattamenti in azoto puro al fine di verificare il restringimento in assenza di ossigeno, così da non generare una forte ossidazione sulla superficie del tessuto.

Dall'analisi dei dati sperimentali in Fig. 3.26 il trattamento in azoto non appare molto diverso rispetto a quello in aria secca: a bassi valori di energia abbiamo un lieve miglioramento, mentre ad alti valori un leggero peggioramento. Poiché le differenze rispetto al trattamento in aria secca sono minime ed il costo del trattamento è notevolmente maggiore, non si ritiene opportuno perseguire questa strada.

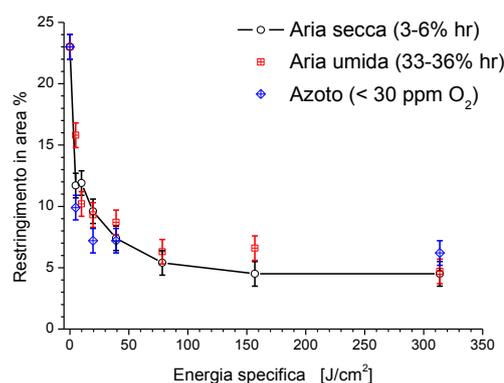


Fig. 3.26. Confronto dei restringimenti ottenuti per trattamenti in aria secca, umida ed azoto.

Sono state condotte delle indagini nelle speciali miscele di gas utilizzate nel capitolo 3.5.4.3 per le prove di bagnabilità. Sono stati prodotti campioni trattati alle energie di 20 e 40 J/cm². Gli altri parametri utilizzati durante il trattamento erano i seguenti: plasma continuo, potenza specifica 5.25 W/cm², velocità 12 m/min, gap 3 mm, flusso di processo 50 l/min.

L'aumento della bagnabilità, ottenuto in particolari miscele di gas (per le prove effettuate con miscele di gas nobili o con miscele azoto-aria al 2% di ossigeno), potrebbe avere effetti anche sul restringimento. I risultati mostrano però che il restringimento non pare dipendere in modo significativo dal tipo di gas utilizzato, le differenze registrate essendo in genere entro l'errore sperimentale. Analogamente, il

trattamento con la miscela azoto-idrogeno produce effetti analoghi a quello in azoto puro.

Gas di processo	Atmosfera	Restringimento Area %	
		20 J/cm ²	40 J/cm ²
Aria secca	Aria secca	11.2	7.6
He 3%, Aria secca 97%	Aria secca	7.3	8.7
He 10%, Aria secca 90%	Aria secca	11.3	5.7
He 27%, Aria secca 63%	Aria secca	9.0	8.5
Ar 5%, Aria secca 95%	Aria secca	14.0	8.5
Ar 10%, Aria secca 90 %	Aria secca	11.0	8.2
Aria+N ₂ (O ₂ 2%)	Aria+N ₂ (O ₂ 2%)	12.8	8.9
CO ₂	N ₂ (O ₂ < 10ppm)	11.4	11.4
CO ₂	O ₂ 5%, N ₂ 20%, CO ₂ 75%	16.9	12.3
H ₂ 5%, N ₂ 95%	N ₂ (O ₂ < 10ppm)	10.9	8.9

Tabella 3.14. Risultati del restringimento di campioni trattati al plasma utilizzando miscele di gas.

Nel caso di trattamenti con CO₂ invece si assiste ad un progressivo peggioramento dei risultati rispetto a quello ottenuto in aria secca.

Considerando quindi sia i risultati sulla bagnabilità che quelli sull'anti-restringimento non si ritiene opportuno eseguire ulteriori indagini riguardanti l'utilizzo di miscele gassose.

3.7.4 Il ruolo dell'ozono

Nel nostro apparato al plasma ogni punto del campione subisce un trattamento per la durata dell'ordine delle decine di secondi. Nel complesso però l'intero campione rimane nell'atmosfera di trattamento per tempi molto maggiori (fino anche a 30 minuti) in contatto con specie reattive diffuse come ad esempio l'ozono. Anche l'ozono è un ossidante capace di modificare la superficie della fibra di lana. Per valutare l'effetto di queste sostanze reattive è stato condotto un esperimento di confronto tra la generazione del plasma in configurazione diretta con quella remota. In aria la modalità remota non produce la tipica fiamma del plasma jet, quindi considerando i parametri geometrici del sistema, il tempo di vita dell'ossigeno atomico ($10^{-2} \div 10^{-3}$ s a pressione atmosferica) [25] e la mancanza di eventi di ionizzazione e di specie eccitate al di fuori della zona di scarica, è possibile determinare la distanza percorsa dall'ossigeno atomico:

$$x = v \times t = 130 \frac{dm^3}{min} \times \frac{1 min}{60 sec} \times \frac{1}{0.07 dm^2} \times 0.01 sec = 0.31 dm$$

Per assicurare l'assenza di scariche dirette nella configurazione di plasma remoto la distanza tra gli elettrodi a potenziale ed il controlettrodo è stata portata al valore massimo di 10 mm: è possibile che l'ossigeno atomico sia ancora presente per alcuni cm fuori dalla regione della scarica. Per escludere totalmente la presenza di O sono stati prodotti campioni inserendo la lana nel tubo di aspirazione e facendola attraversare dai gas di processo per lo stesso tempo degli altri trattamenti: in questa situazione è ragionevole assumere che siano presenti solamente l'ozono e le altre specie stabili (come gli ossidi di azoto).

I trattamenti effettuati su maglieria sono stati eseguiti con plasma continuo, potenza effettiva 3.93 W/cm², 12 m/min, gap 3 mm (diretto) o 10 mm (remoto), flusso 130 l/min di aria secca (< 5 %). Sono stati trattati campioni a 100 J/cm² e 300 J/cm² in modalità diretta (D), remota (R) e posti nel tubo di aspirazione dell'apparato (T). In Tabella 3.15 sono riportati i risultati di questi esperimenti.

Campione	Restringimento Area %		Note
	100 J/cm ²	300 J/cm ²	
Non trattato	28.4 %		Idrofobico
D	7.9 %	6.4 %	Idrofilico (wicking)
R	21.8 %	16.5 %	Leggermente idrofilico
T	28.4 %	26.2 %	Idrofobico

Tabella 3.15. Risultati del restringimento per valutare l'effetto dell'ozono.

Appare evidente che il trattamento diretto produce gli effetti ricercati e rientra nella normativa di certificazione. I trattamenti in remoto mostrano degli effetti molto meno marcati seppur significativi: in particolare si osserva un'idrofilicità maggiore rispetto al campione non trattato anche se non confrontabile con il risultato ottenuto nel trattamento diretto. Questa grandezza è stata valutata mediante il tempo di assorbimento della goccia d'acqua: si osserva che la bagnabilità mostra un gradiente. Anche il restringimento viene modificato sensibilmente ed in misura maggiore all'aumentare dell'energia. Dato che la bagnabilità impartita presenta un gradiente con un valore massimo nella zona di flusso massimo, è opportuno ritenere che gli effetti impartiti siano dovuti alla presenza di ossigeno atomico.

I campioni posti nel tubo di aspirazione invece non mostrano differenze rilevanti rispetto al campione non trattato.

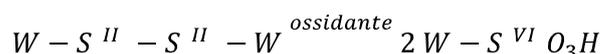
Questa serie di prove mostrano che potenzialmente l'ozono e le altre specie reattive possono avere un ruolo solamente marginale per gli effetti di bagnabilità e di anti-restringimento e che occorrono tempi di esposizione molto lunghi. Come conferma di ciò è stato prodotto un ultimo campione esposto in camera per un tempo molto lungo (valutato in circa 60 minuti): questo campione presenta valori di bagnabilità e restringimento (21.6 %) intermedi tra quelli dei campioni trattati in remoto e quelli trattati nel tubo di aspirazione.

3.8 Studio dell'ossidazione nei trattamenti in aria secca

Mediante il trattamento al plasma di polimeri e di materiale tessile, come noto [41], è possibile introdurre gruppi polari e carichi. Questi gruppi rendono idrofilici i substrati e migliorano le caratteristiche tintoriali e la ricezione di coloranti e pigmenti durante la stampa. Questo fenomeno inoltre può avere effetti sul comportamento restringente della fibra di lana. In particolar modo la presenza di questi gruppi permette la solvatazione delle fibre, evitandone l'impaccamento in acqua e riducendo l'attrito differenziale durante il contatto che avviene durante le operazioni di lavaggio.

In aria la scarica produce specie altamente reattive e fortemente ossidanti, quali ossigeno atomico e ozono. La loro azione sulle catene lipidiche esposte sulla superficie può portare alla formazione di gruppi $-\text{COOH}$, $-\text{C}=\text{O}$ e $-\text{OH}$, ma ha anche influenze sulla componente proteica della fibra ed in particolar modo sui residui cisteinici. Nella lana infatti i primi strati (l'epicuticola e l'esocuticola) sono ricchi di questo amminoacido, impegnato spesso in ponti disolfuro con elevato grado di cross-linking. Questi legami intermolecolari conferiscono stabilità alla fibra e formano una naturale barriera all'ingresso di sostanze (anche coloranti).

I ponti disolfuro sono però facilmente ossidabili dalle specie reattive del plasma in aria. La loro ossidazione porta alla formazione di gruppi acidi solfonici [42].



La rottura dei ponti disolfuro altera quindi sia le proprietà meccaniche della fibra rendendola meno resistente, che la permeabilità alle sostanze dei primi strati della lana, incrementandola. La formazione di gruppi $-\text{SO}_3\text{H}$ genera cariche in superficie nelle condizioni di lavaggio in ambiente acquoso, che possono contribuire all'antirestringimento della lana stessa. Si è quindi ritenuto interessante effettuare delle caratterizzazioni per seguire l'evoluzione dei gruppi sopra citati in seguito al trattamento mediante il plasma. Sono stati caratterizzati i materiali in seguito a trattamenti in aria secca mediante misure spettroscopiche FT-IR in modalità ATR e con tecniche micro Raman.

Dall'analisi degli spettri ATR-FTIR si rilevano lievi cambiamenti nello spettro della derivata seconda in seguito all'aumento del tempo di trattamento, in particolare variazioni nei segnali attribuibili a derivati dell'acido cisteico a 1045 cm^{-1} , la specie più ossidata della cisteina.

In letteratura sono presenti alcuni lavori [39,43] in cui gli autori osservano mediante questa tecnica anche modifiche delle bande di composti ossidati intermedi della cisteina (cisteina monossido -SO-S- a 1071 cm^{-1} , cisteina diossido $\text{-SO}_2\text{-S-}$ a 1121 cm^{-1}) per trattamenti con plasmici a bassa pressione: mentre il segnale dovuto al gruppo acido $\text{-SO}_3\text{H}$ cresce progressivamente all'aumentare dell'energia, queste specie intermedie mostrano un massimo a basse energie di trattamento.

Nel nostro caso, lo spettro acquisito e l'elaborazione in derivata seconda non risultano però di facile comprensione per la scarsa riproducibilità, dovuta essenzialmente alla porosità del materiale che impedisce un intimo contatto con la superficie del cristallo dello strumento di misura.

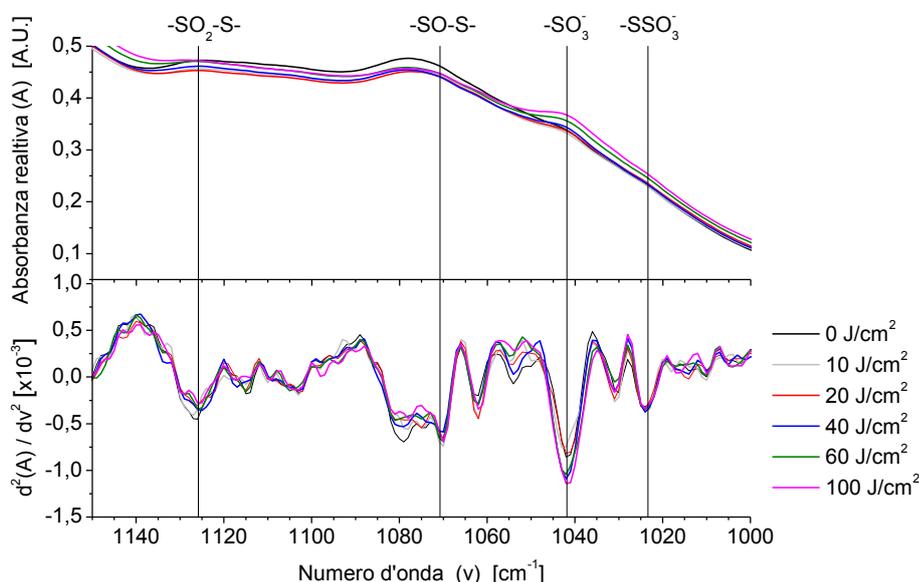


Fig. 3.27: spettri FT-IR in modalità ATR nella regione degli ossidi dello zolfo. In alto lo spettro originale, in basso la derivata seconda dello spettro.

Al fine di comprendere meglio questi fenomeni, è stato svolto un approfondimento mediante indagini micro-Raman: questa tecnica di caratterizzazione è infatti molto sensibile alla cisteina e ai suoi derivati.

In Fig. 3.28 sono presentati alcuni spettri acquisiti mediante scansione di un punto, descritta nelle procedure sperimentali del capitolo 2.3.4. Analizzando lo spettro ottenuto da una fibra non trattata è possibile osservare la perfetta somiglianza tra uno spettro acquisito in superficie ($z = 0$) e uno in profondità ($z = -4\ \mu\text{m}$). Le fibre trattate invece mostrano sulla superficie la comparsa di una banda di notevole intensità a 1050 cm^{-1} attribuita in letteratura all'acido cisteico, ovvero l'acido solfonico prodotto

dall'ossidazione della cisteina [44]. L'altezza di questa banda aumenta con l'energia di trattamento.

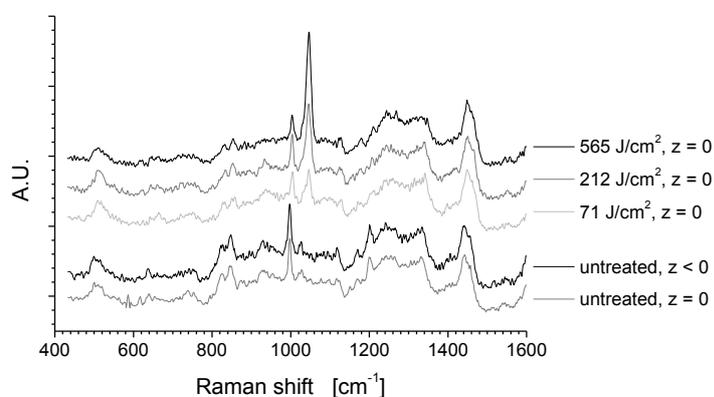


Fig. 3.28. Spettri Raman della fibra di lana non trattata (in basso) a differenti profondità e spettri della fibra trattata in superficie (in alto) a differenti energie.

Per rilevare accuratamente lo spettro della superficie ed analizzare la distribuzione delle specie interessate al variare della profondità del campione, sono state eseguite delle scansioni confocali con un microscopio Raman lungo l'asse z , partendo da una profondità di $-4 \mu\text{m}$ fino ad un valore di circa $3 \mu\text{m}$ esterno alla superficie, come descritto nel capitolo 3.4.4 delle procedure sperimentali. Poiché lo spot ha una dimensione lungo l'asse z pari a $3 \mu\text{m}$, si osservano i profili del segnale (integrando l'intero spettro o una banda caratteristica) riportati in Fig. 3.29: durante la scansione il segnale aumenta finché lo spot raggiunge la superficie (da z negativo a $z = 0 \mu\text{m}$) dove presenta il massimo, in seguito diminuisce per l'uscita dello spot dalla superficie della fibra (da $z = 0 \mu\text{m}$ a z positivo). Dalla Fig. 3.29 è evidente la differenza del segnale del gruppo acido $-\text{SO}_3\text{H}$ tra una fibra trattata (in grigio) rispetto ad una fibra non trattata (in nero).

Durante le scansioni è stato registrato il segnale relativo a tre bande di interesse: S-S (da 490 a 550 cm^{-1}), RSO_3H (da 1020 a 1060 cm^{-1}) e la banda dei $-\text{CH}-$ dello scheletro peptidico (da 1430 a 1480 cm^{-1}), utilizzata per la normalizzazione dei segnali [44].

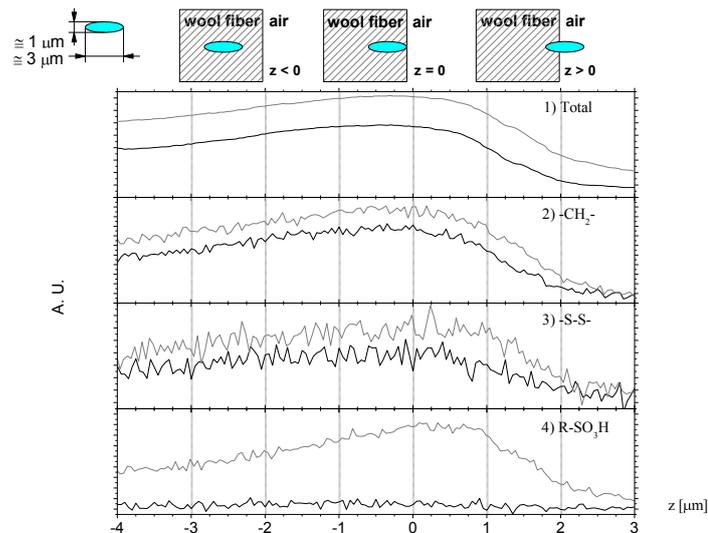


Fig. 3.29. Esempio di segnali acquisiti durante le scansioni effettuate: in nero il comportamento di una fibra non trattata, in grigio una fibra trattata a 212 J/cm^2 .

In Fig. 3.30 è possibile osservare il comportamento della banda del gruppo $-\text{SO}_3\text{H}$ in funzione della profondità di scansione: per i campioni a bassa energia il segnale è paragonabile a quello della fibra non trattata; l'interno della fibra quindi non è ossidato ($z < -1 \text{ }\mu\text{m}$). A 71 J/cm^2 si osserva ossidazione all'interno del campione fino a circa un micrometro di profondità. Anche il campione trattato a 212 J/cm^2 mostra lo stesso andamento, ma con un aumento della profondità di ossidazione. Utilizzando valori più elevati di energia di trattamento, fino al valore di 565 J/cm^2 , l'ossidazione penetra maggiormente all'interno della fibra e, nel range di acquisizione utilizzato, appare omogenea in ogni punto.

Per $z = 0 \text{ }\mu\text{m}$ osserviamo la situazione in superficie: si ha un incremento del segnale del gruppo $-\text{SO}_3\text{H}$ all'aumentare dell'energia di trattamento, come già osservato precedentemente nell'analisi degli spettri della superficie.

Per valori di z positivi osserviamo un aumento del segnale in tutti i campioni trattati, attribuito al maggior contributo delle specie ossidate in fase di uscita dello spot; comunque i segnali in uscita sono affetti da un errore maggiore dovuto al decremento del segnale, pertanto il valore è meno preciso.

Non è stato possibile estrapolare alcuna informazione riguardante il segnale S-S (banda a 500 cm^{-1} circa) per la presenza di un elevato rumore che affligge la misura in tale zona dello spettro.

Dai profili analizzati possiamo quindi concludere che il plasma atmosferico ossida la superficie, ma agisce anche sui primi strati interni della fibra. Questo comportamento

non è stato osservato nei trattamenti con plasmi in vuoto, per i quali si riportano come profondità di trattamento valori di circa 50 nm [45]. La profondità e la quantità di acido solfonico prodotto dipendono dall'energia fornita dal trattamento.

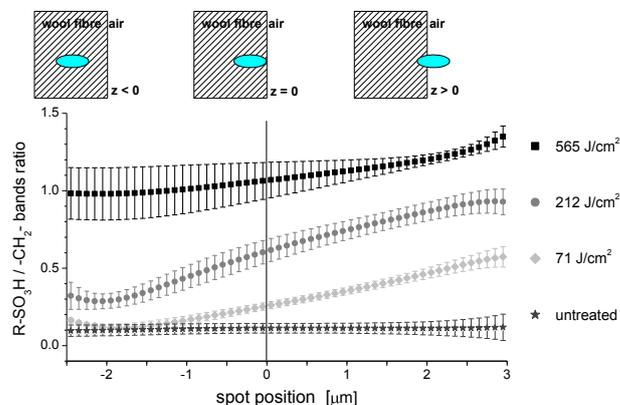


Fig. 3.30: dipendenza del segnale dell'acido cisteico dalla penetrazione dello spot alle differenti energie di trattamento prese in esame.

Dalla Fig. 3.31 è possibile osservare che l'ossidazione continua nel tempo ad opera presumibilmente dell'ossigeno atmosferico. In particolare si notano due differenti comportamenti: le fibre trattate a minor energia hanno un'evoluzione lenta, mentre quelle trattate a 545 J/cm^2 si ossidano molto più velocemente.

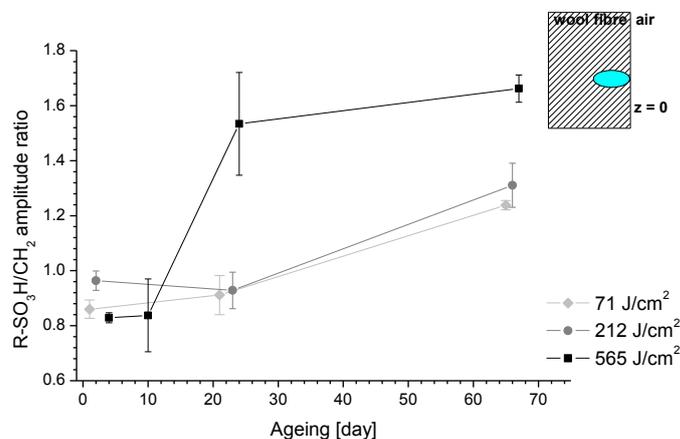


Fig. 3.31. Evoluzione temporale dell'ossidazione nel periodo post-trattamento.

3.9 Erosione

L'erosione è un fenomeno dovuto all'attacco sulla superficie di specie cariche (bombardamento ionico) oppure neutre (atomi o radicali) generate dal plasma: mediante reazioni chimiche, tali specie interagiscono con gli atomi della superficie generando prodotti volatili. L'erosione altera la morfologia di partenza e può portare alla creazione di sistemi nanostrutturati, indispensabili per determinate applicazioni come ad esempio la superidrofobicità prodotta per effetto loto.

Anche per l'anti restringimento l'erosione può avere un ruolo importante. Innanzitutto erodendo la superficie vengono rimosse le componenti lipidiche covalentemente legate; inoltre si vanno a creare fratture, rotture e nanostrutturazioni che alterano le caratteristiche originali della superficie e quindi potenzialmente i valori di attrito differenziale.

L'erosione intesa come eliminazione fisica dei lipidi altera molte peculiarità della superficie della lana: il monostrato lipidico protegge la fibra dal degrado biologico [8], ne rende idrofobica la superficie causando il fenomeno del restringimento [13,15], inoltre in ambito tessile questo strato è ritenuto responsabile delle sensazioni tattili (o "mano") del tessuto di lana. La rimozione anche parziale di tali componenti, espone quindi zone polari di natura proteica favorendo l'antirestringimento, ma causa un peggioramento della "mano", proprietà peculiare e fondamentale per il mondo tessile. Abbiamo pertanto voluto caratterizzare questi fenomeni.

I lipidi nella lana sono classificabili in tre categorie:

- a) lipidi adesi alla superficie ovvero cere prodotte dal follicolo (chiamate comunemente lanolina) che servono a rendere maggiormente idrofoba la fibra. Generalmente vengono estratti nelle prime fasi della lavorazione delle fibre;
- b) lipidi interni o denominati IWL (Internal Wool Lipid), di varia natura come steroli (lanosterolo), ceramidi, fosfolipidi e molti altri. Costituiscono l'1.5% del peso secco della fibra e hanno proprietà strutturali (formazione di membrane);
- c) lipidi covalentemente legati alla superficie, cioè acidi grassi. I più importanti sono l'acido stearico, l'acido oleico, l'acido palmitico e l'acido 18-metileicosanoico (18-MEA). La loro concentrazione varia in base alle caratteristiche della fibra (diametro, razza dell'animale di origine) [46]. E' questa categoria a costituire il monostrato lipidico descritto precedentemente.

Per l'analisi della terza frazione dobbiamo quindi eliminare i contributi delle prime due. Pertanto si utilizza una serie di estrazioni che permettono di raggiungere tale scopo senza alterare le composizioni della superficie. La lana purgata industrialmente viene pulita con un apparato Soxhlet inizialmente con cloruro di metilene per eliminare la frazione a), poi con l'azeotropo cloroformio: metanolo (79:21 v/v) per eliminare la frazione b), infine la lana viene lavata con etanolo e risciacquata in acqua deionizzata [47]. Il campione così ottenuto è stato sottoposto alle successive caratterizzazioni.

Per determinare la concentrazione di lipidi covalentemente legati si deve digerire totalmente la lana in ambiente basico alcolico (MeOH con KOH 2M) per circa 3 ore a 60°C [48]. Successivamente la soluzione viene acidificata a pH 2 ed estratta con etere di petrolio. Si aggiunge lo standard interno (estere metilico dell'acido nonadecanoico) agli estratti precedentemente portati a secco ed il tutto viene fatto reagire per 5 minuti a 100°C con BF₃ in MeOH (al 14%) per convertire gli acidi grassi in esteri metilici. A questa soluzione vengono poi aggiunti 1 volume di acqua deionizzata e 2 volumi di pentano. La miscela viene separata in centrifuga e la parte in pentano portata a volume noto [49]. A questo punto si determinano le concentrazioni degli esteri metilici degli acidi grassi con un GC-FID HP 6890 Series, con colonna capillare HP5 di 30 metri, con diametro interno di 0.32 mm, film di spessore 0.25 µm e composizione 5% difenil - 95% dimetil-polisilossano. La determinazione delle concentrazioni degli esteri di acidi grassi è stata compiuta dopo una calibrazione mediante standard. Poiché per il 18-MEA non è stato trovato alcuno standard, ci siamo basati sul rapporto delle aree del campione non trattato per la quantificazione.

Per analizzare il contributo dei lipidi al fenomeno del restringimento, abbiamo prodotto una serie di campioni eliminando parzialmente i lipidi mediante operazioni di digestione parziale della lana in ambiente basico alcolico, ma con concentrazioni, temperature e tempi minori rispetto all'idrolisi totale [9]. La determinazione della quantità residua è stata effettuata in seguito a idrolisi totale. Inoltre è stato determinato il contenuto di lipidi in campioni di lana trattata al plasma in aria secca con energie di 100 e 300 J/cm². Nella seguente trattazione è stato considerato solamente il contributo dell'estere metilico del 18-MEA, poiché gli altri esteri di acidi grassi costituiscono soltanto il 30-50% [7] della composizione superficiale ed il loro andamento non sembra essere sensibile al trattamento al plasma.

I campioni sono stati caratterizzati mediante misure di bagnabilità e di restringimento. La bagnabilità viene incrementata dalla rimozione dei lipidi per esposizione della componente proteica, ma i valori osservati sono sempre minori rispetto a quelli ottenuti in seguito al trattamento al plasma, il quale crea gruppi polari e carichi sulla superficie. Anche il restringimento è legato alla quantità di lipidi rimasti sulla superficie della fibra: dal grafico in Fig. 3.32 si osserva che il trattamento chimico di rimozione dei lipidi fa restringere la lana raggiungendo valori elevati che non permettono di ottenere la certificazione Woolmark, mentre il trattamento al plasma, nonostante elimini parzialmente una parte di lipidi, permette di ottenere tale certificazione.

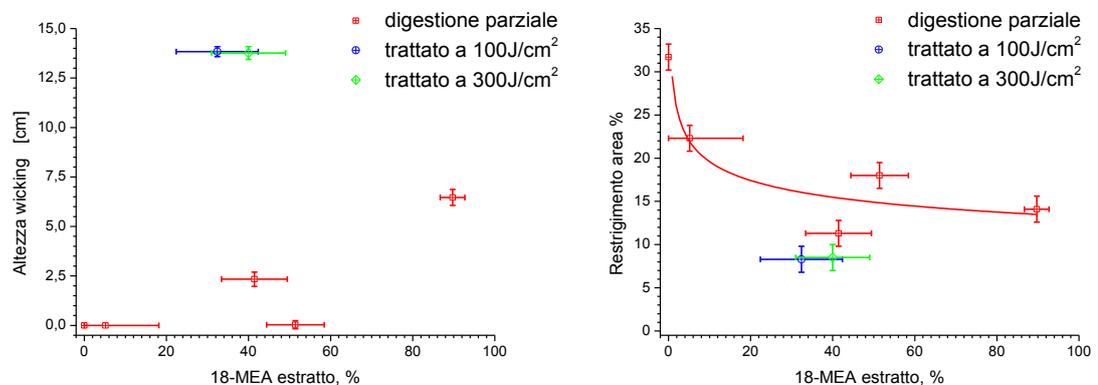


Fig. 3.32. Confronto tra trattamento al plasma e digestione parziale: a sinistra i risultati delle prove di bagnabilità, a destra quelli delle prove di restringimento.

Il miglioramento dell'antirestringimento osservato per la maglieria trattata al plasma potrebbe essere dovuto alla migliore bagnabilità introdotta dai gruppi carichi e dalle specie polari oppure dalla differente rugosità impartita dai due trattamenti: dall'analisi AFM riportata in Fig. 3.33 si nota come la digestione parziale non cambi la morfologia della lana di partenza, a differenza del trattamento al plasma. Le stesse considerazioni possono essere fatte considerando la mano della lana sottoposta ai due trattamenti: il plasma altera la mano in modo più marcato rispetto al trattamento chimico. Non è chiaro quale dei due fenomeni presenti una componente maggioritaria sia per gli effetti dell'antirestringimento che per la mano.

L'ultimo aspetto da analizzare è l'aumento della rugosità. L'incremento del suo valore può alterare il fenomeno del DFE: un'elevata rugosità non permette alle fibre di scorrere in entrambe le direzioni. La valutazione di questo contributo non è semplice; ci

limiteremo quindi a fornire una caratterizzazione morfologica della superficie in seguito al trattamento.

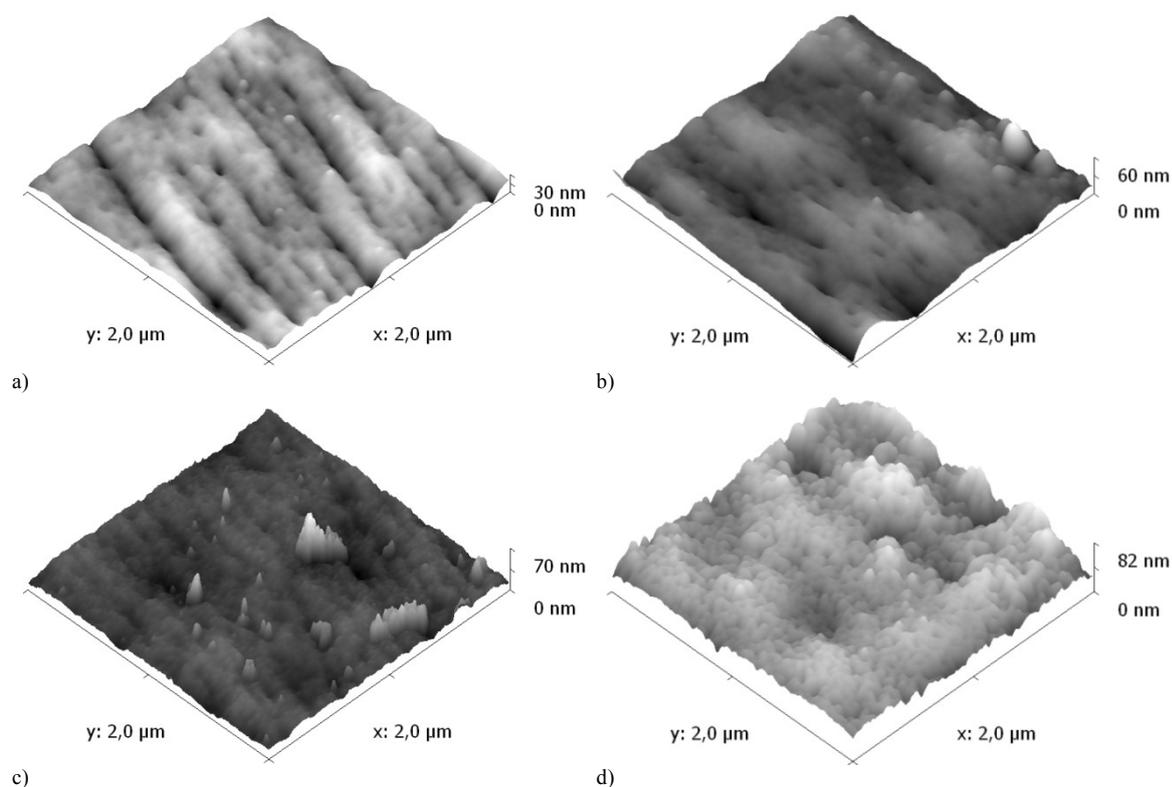


Fig. 3.33. Immagini AFM di fibre estratte da tessuti per confronto di morfologie dei diversi substrati considerati. a) lana non trattata; b) lana parzialmente digerita (-90% 18-MEA); c) lana trattata al plasma a 100 J/cm^2 ; d) lana trattata al plasma a 300 J/cm^2 .

Abbiamo eseguito un'ampia caratterizzazione mediante spettrografia SEM di fibre estratte da campioni di tessuto trattati. Poiché siamo di fronte a campioni organici, la risoluzione non è così elevata come nel caso di campioni inorganici (decine di nm). Abbiamo quindi caratterizzato solo quei fenomeni che alterano la rugosità su scala micrometrica: siamo riusciti ad osservare abrasioni dei bordi di scaglia che avvengono anche a basse energie, con formazione di un pulviscolo sempre presente sulle fibre trattate. Ad alte energie si osservano erosioni più intense, con delaminazione degli strati più esterni ed ottenimento di una superficie più liscia. Il risultato raggiunto è paragonabile a quello di trattamenti anti restringenti di tipo Basolan che utilizzano polimeri per smussare la superficie della lana. Si osservano inoltre, per trattamenti ad alta energia, altri danneggiamenti quali crepe, fori e fessurazioni della fibra. Ad ogni modo questi fenomeni si verificano molto sporadicamente, mentre spesso analizziamo

fibre quasi inalterate. Si ritiene che il plasma quindi non tratti omogeneamente tutte le fibre, ma abbia effetti maggiori su quelle più esposte.

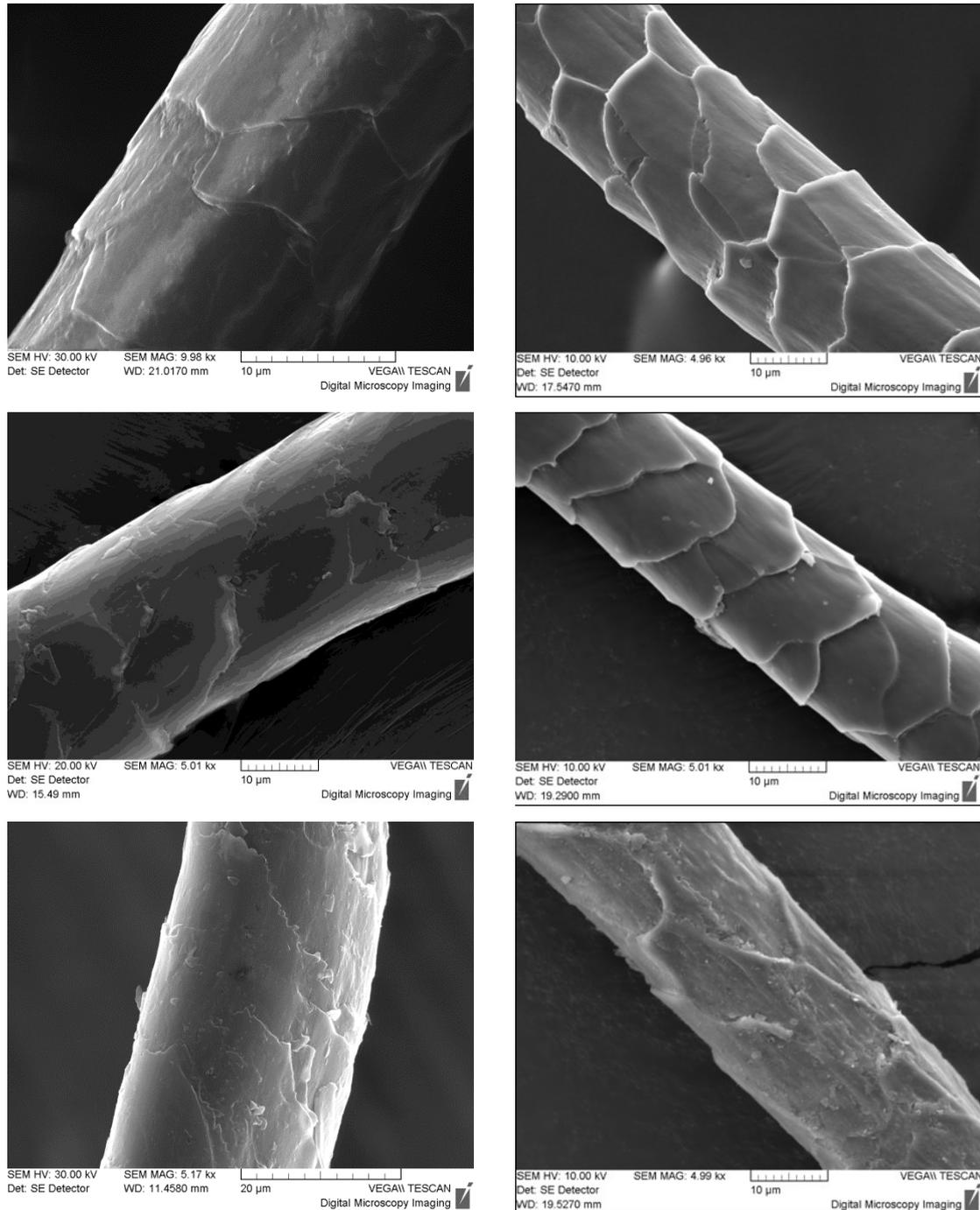


Fig. 3.34. Immagini SEM di fibre di lana grezza (a sinistra) e pulita con estrazioni Soxhlet (a destra). In alto fibre non trattate, al centro e in basso trattate ad energie progressive.

Per migliorare la risoluzione ed avere indicazioni morfologiche su scala nanometrica, abbiamo utilizzato la tecnica AFM: le fibre sono state adagiate su del nastro biadesivo e

sono stati scansionati gli stessi punti prima e dopo il trattamento. Osservando lo stesso punto siamo in grado di capire l'evoluzione della rugosità ad opera del trattamento.

Abbiamo osservato che aumentando progressivamente l'energia fornita (in Fig. 3.36), la nanorugosità aumenta: dapprima coinvolge i primi 5-10 nanometri superficiali, poi si osservano effetti su scala di decine di nanometri. Ad alte energie invece iniziano a formarsi dei fori di profondità ancora maggiore (centinaia di nanometri, come osservabile dai dati in Tabella 3.16) dovuti al fenomeno del *pitting*. Alla presenza di questi profondi danneggiamenti abbiamo attribuito fenomeni di forte ossidazione in profondità delle fibre e di evoluzione temporale osservati con il microRaman.

Energia	Aria secca			Azoto		
	Ra	Minimo	Massimo	Ra	Minimo	Massimo
0 J/cm²	8.45 nm	32.48 nm	31.18 nm	8.5 nm	65.3 nm	46.1 nm
60 J/cm²	7.89 nm	35.64 nm	40.36 nm	8.42 nm	50.48 nm	47.55 nm
120 J/cm²	10.6 nm	84.6 nm	45.2 nm	10.2 nm	45.9 nm	96.0 nm
240 J/cm²	20.3 nm	184.3 nm	61.4 nm	7.4 nm	38.1 nm	77.3 nm

Tabella 3.16. Confronto dei dati ottenuti mediante misure AFM per trattamenti in aria secca ed azoto. Si riportano la rugosità media, il valore del picco minimo e di quello massimo.

Questa modalità di indagine ci permette di capire che all'aumentare dell'energia c'è un effetto di erosione che porta ad una strutturazione su scala nanometrica analogamente a quanto già riportato per trattamenti al plasma atmosferico di altri polimeri [50], che è noto come effetto "cavolfiore".

Il trattamento della maglieria potrebbe dare risposte leggermente differenti: alcuni lavori dimostrano che il plasma atmosferico non sempre riesce a trattare uniformemente strati di tessuto sovrapposti [51, 52]. Misurando la bagnabilità, gli strati più esterni mostrano livelli maggiori rispetto a quelli più interni. Analogamente anche nel tessuto o nella maglieria potrebbero essere presenti gradienti di trattamento: è stata condotta quindi un'indagine mediante microscopia AFM di fibre estratte direttamente da zone esposte al plasma e da zone più interne (sfibrando i fili).

In Fig. 3.35 si riportano le immagini della fase ritenute più significative per dimostrare quest'effetto. La fase infatti è un'estensione del *tapping mode* che fornisce informazioni riguardanti la topografia del campione e altre particolarità quali viscosità ed elasticità. È possibile utilizzare questa tecnica per accrescere il contrasto in tempo reale (gli spigoli

vengono messi in evidenza) e per fornire osservazioni più chiare sulle strutture fini che possono essere rese oscure da una topografia troppo ruvida.

Dalle immagini è possibile osservare che il trattamento della maglieria non risulta essere omogeneo, ma le zone esterne esposte al plasma risultano maggiormente trattate rispetto quelle interne. Quest'esperienza mostra come il trattamento della fibra è preferibile a quello di tessuti e maglierie: si ritiene infatti che meno risulti compatta la struttura del materiale, minore sia l'energia da utilizzare per ottenere gli effetti ricercati e maggiore sia l'omogeneità degli stessi.

Concludendo riteniamo che l'erosione sia fondamentale per raggiungere alcuni effetti ricercati come l'antirestringimento e l'antipilling, anche se non è del tutto chiaro se influiscano gli effetti osservati su scala micrometrica (SEM) o nanometrica (AFM).

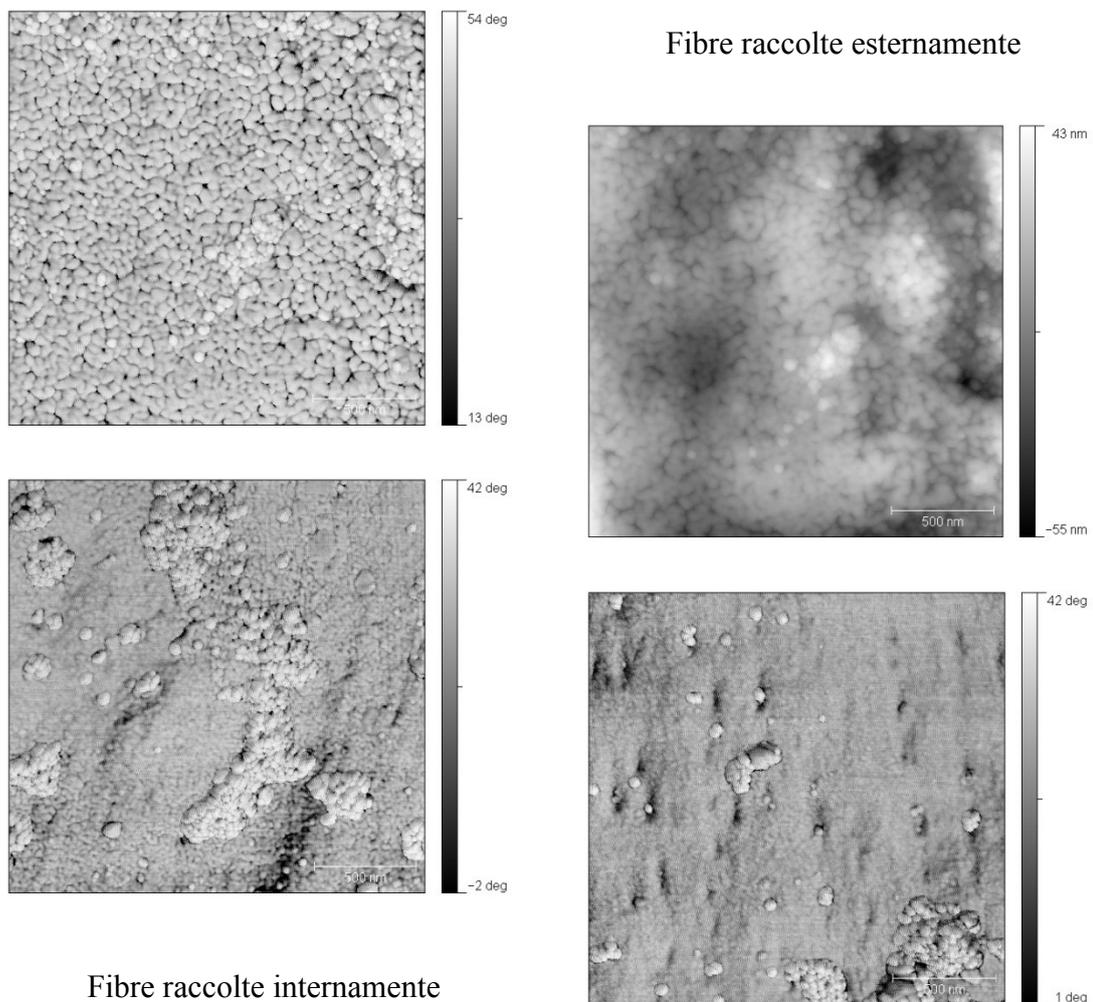


Fig. 3.35. Immagini AFM della fase di fibre di lana raccolte esternamente (in alto) e internamente (in basso) dimostrative di effetti di erosione a gradiente

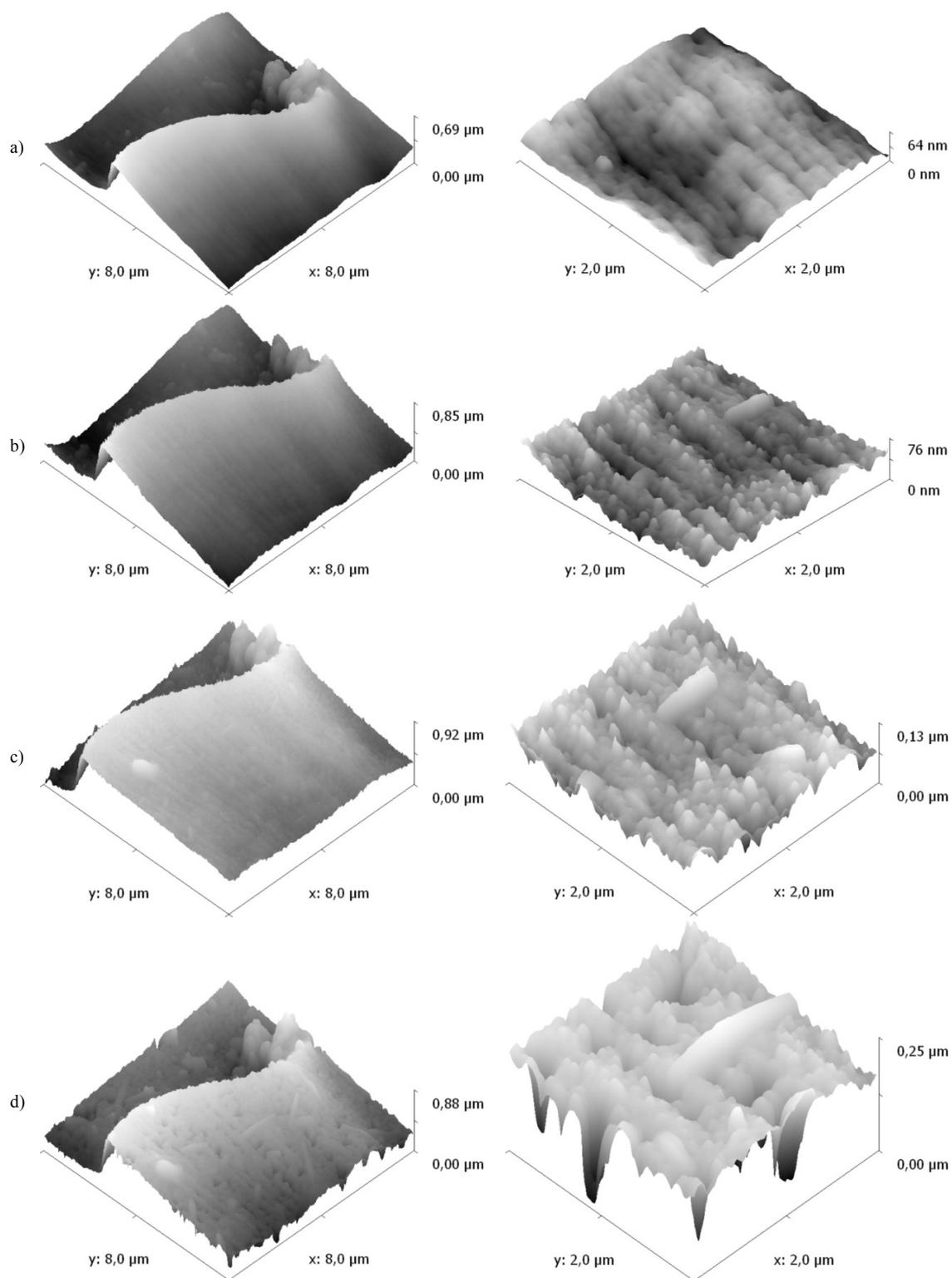


Fig. 3.36. Immagini AFM dello stesso punto di una fibra di lana. A sinistra la scansione $8 \times 8 \mu\text{m}$, a destra quella $2 \times 2 \mu\text{m}$. a) Non trattato; b) trattato in aria secca a 60 J/cm^2 ; c) trattato in aria secca a 120 J/cm^2 ; d) trattato in aria secca a 240 J/cm^2 .

4.10 Il trattamento in azoto

Il trattamento in flusso e atmosfera di azoto puro è stato studiato per un confronto con quello in aria, dove la specie maggiormente reattiva è l'ossigeno atomico, capace di ossidare la fibra ed erodere la superficie generando una strutturazione su scala nanometrica. Come prodotti gassosi sono stati rilevati CO_2 e CO , qualora siano presenti bruciature. Tali prodotti gassosi sono stati rilevati anche in puro azoto; inoltre dallo studio sulla bagnabilità e sull'antirestringimento si riscontrano gli stessi effetti seppure ad energie maggiori. La reattività del plasma in azoto puro può essere spiegata solamente grazie all'umidità che accompagna sempre la fibra di lana e che introduce ossigeno nel sistema sottoforma di radicali OH.

Sono stati caratterizzati substrati ottenuti da trattamenti in azoto puro per cercare eventuali segni di ossidazione: dall'analisi FT-IR in modalità ATR di campioni che davano buoni valori di bagnabilità comparabili a quelli utilizzati per le analisi precedenti in aria, non si osservano particolari variazioni dello spettro: rispetto a quello della lana non trattata non compare alcun segno di ossidazione (gruppi carbonilici, carbossilici o altri), né la presenza di acidi solfonici.

Tali evidenze sperimentali sono state confermate anche mediante analisi micro-Raman: nessuna banda appare modificata dal trattamento. Queste tecniche andrebbero completate mediante un'analisi più selettiva della superficie, ma le differenze rispetto ai risultati dei trattamenti in aria appaiono evidenti. L'eventuale ossidazione non sembra essere avvenuta e la struttura cross-linkata della superficie risulta inalterata a seguito all'esposizione al plasma di azoto.

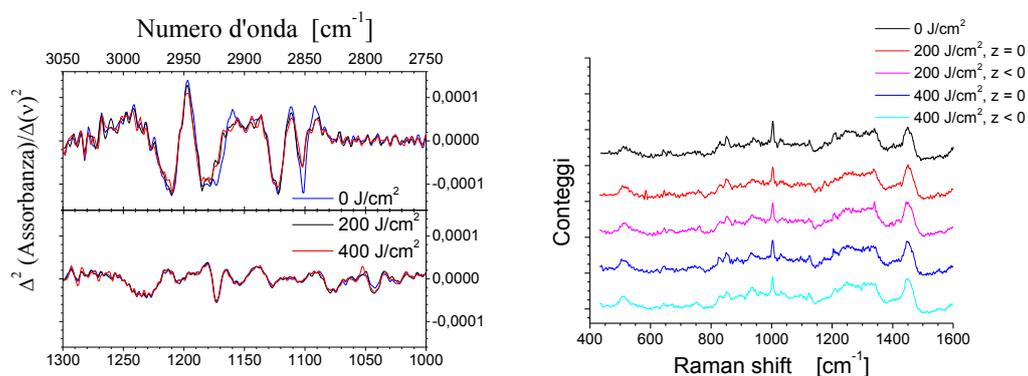


Fig. 3.37. Spettro FTIR in modalità ATR in derivata seconda (a sinistra) e spettro Raman (a destra) di campioni trattati in puro azoto

Questo comportamento risulta differente rispetto ai trattamenti in azoto a bassa pressione (LPD) dove si assiste all'ossidazione del campione a causa dell'umidità presente all'interno della lana [39]. Poiché chimicamente non sono state rilevate differenze rispetto ai campioni non trattati è stata compiuta una caratterizzazione della morfologia superficiale mediante tecniche SEM e AFM.

L'analisi SEM non mostra evidenti differenze rispetto al trattamento in aria: siamo riusciti ad osservare abrasioni dei bordi di scaglia a basse energie ed erosioni più intense ad elevate energie, con delaminazione degli strati più esterni ed ottenimento di una superficie più liscia. Gli effetti però non sono distribuiti omogeneamente sul campione trattato e si osservano sempre molte fibre che non hanno subito alcun danno.

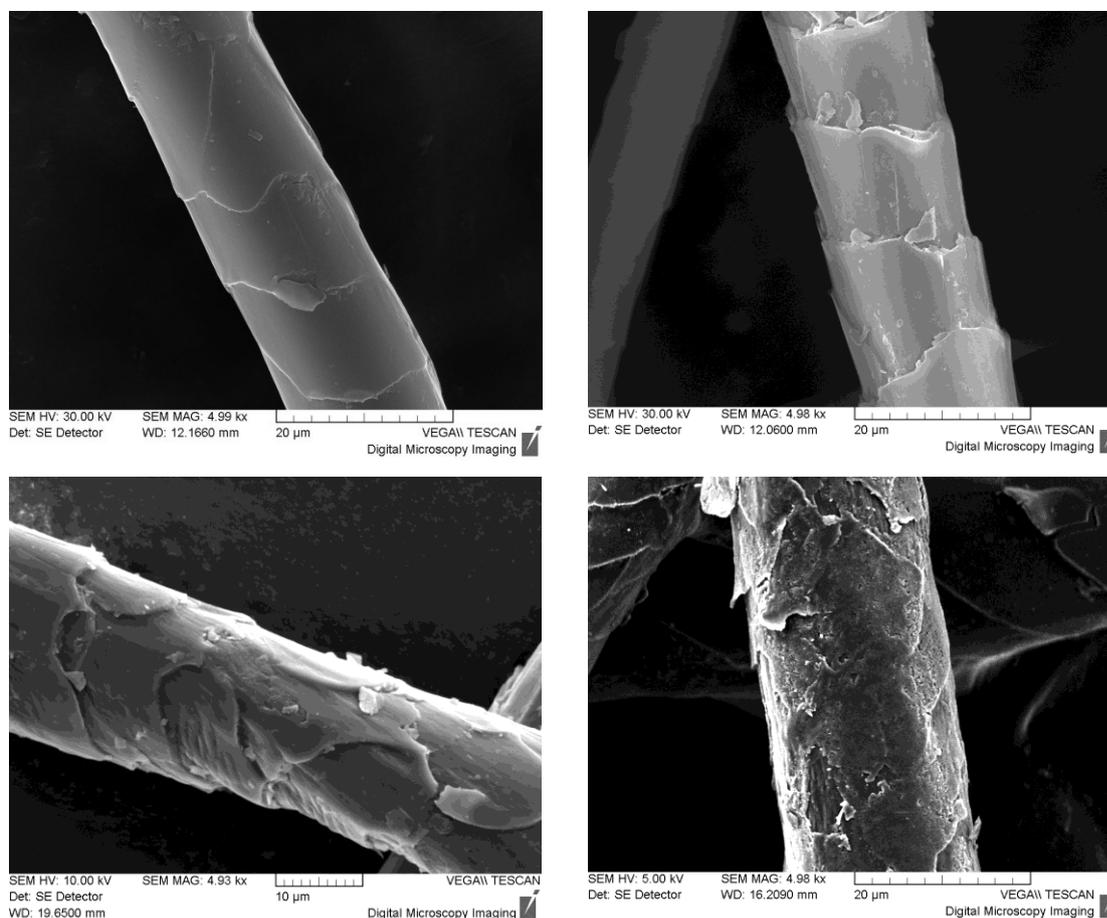


Fig. 3.38. Immagini SEM di lana non trattata e trattata in azoto a differenti energie.

Analizzando fibre trattate in azoto mediante AFM nello stesso punto abbiamo riscontrato un aumento di rugosità su scala nanometrica per energie di 120 J/cm^2 , la quale viene poi ridotta per trattamenti ad energie maggiori (in Fig.3.39). L'erosione su

scala nanometrica spiega in parte la bagnabilità impartita: il monostrato lipidico viene eroso esponendo direttamente la matrice proteica, maggiormente idrofila.

Dato che la bagnabilità impartita dal trattamento in azoto è sempre minore di quella in aria secca, e che non è stata rilevata una forte presenza di specie cariche in superficie, riteniamo che la nanorugosità sia la causa principale dell'antirestringimento per questa tipologia di trattamento.

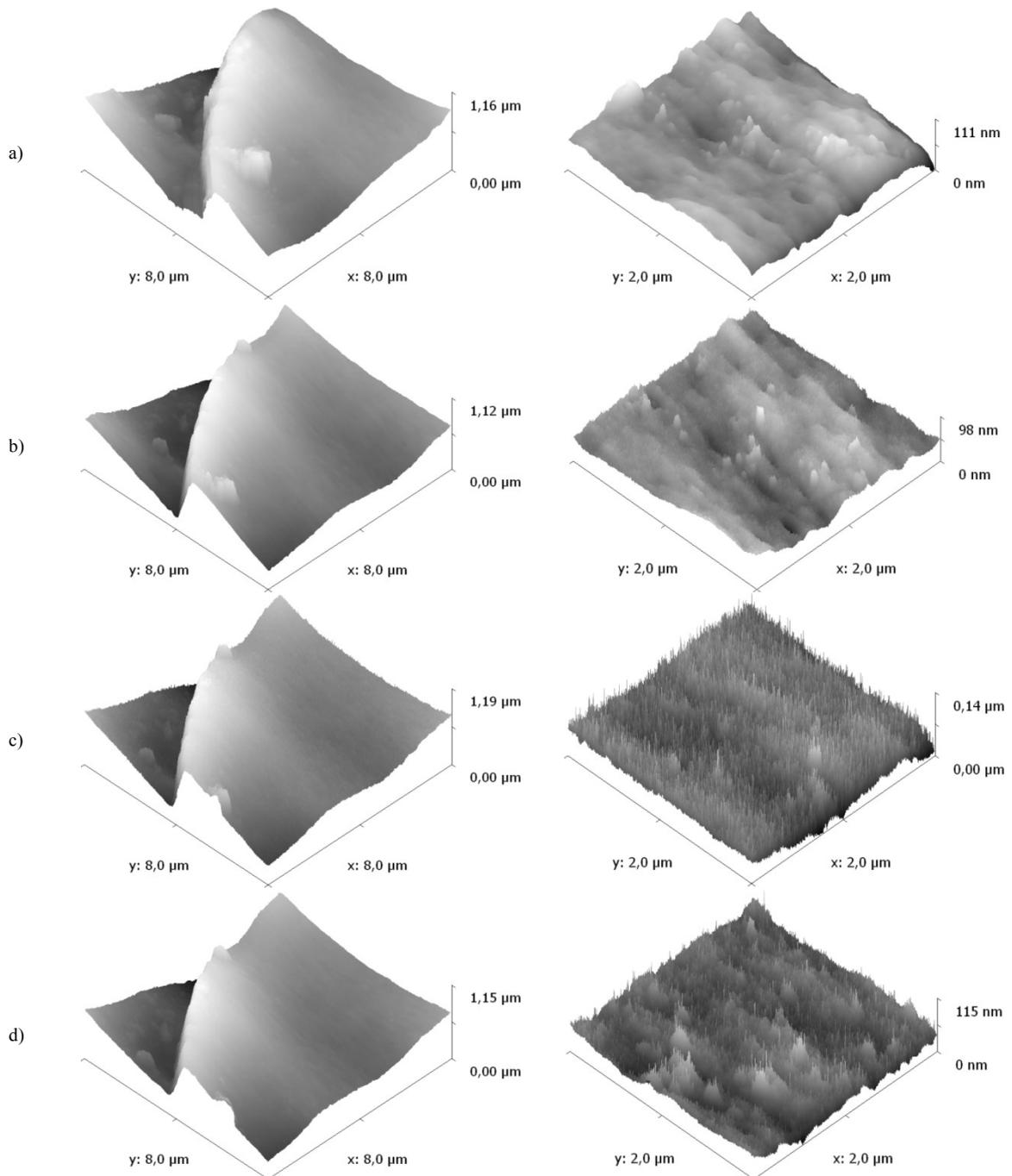


Fig. 3.39. Immagini AFM dello stesso punto di una fibra di lana. A sinistra la scansione $8 \times 8 \mu\text{m}$, a destra quella $2 \times 2 \mu\text{m}$. a) Non trattato; b) trattato in azoto a 60 J/cm^2 ; c) trattato in azoto a 120 J/cm^2 ; d) trattato in azoto a 240 J/cm^2 .

4.11 Conclusioni

Dallo studio effettuato è stato osservato come un plasma atmosferico di aria secca interagisce con la fibra di lana. Questa ricerca fortemente applicativa è stata preceduta dall'analisi dei prodotti gassosi che ha evidenziato che l'ossigeno atomico è la specie maggiormente reattiva nel trattamento mediante plasma atmosferico.

Sono stati condotti una serie di esperimenti che hanno evidenziato come per le potenze di scarica adottate nelle condizioni operative (silicone ed aria secca) la produzione delle principali specie rilevate (O_3 , N_2O e N_2O_5) cresca all'aumentare della potenza di scarica. L'introduzione di umidità nel sistema invece consuma l'ossigeno atomico prodotto nella scarica, ma genera radicali OH e OOH. La lana nel sistema libera ulteriore acqua, che viene però utilizzata dalla scarica ossidando la superficie, con produzione di CO_2 e acido isocianico e, nel caso di formazione di bruciature sul campione, di CO e SO_2 . L'acqua liberata è importante perché limita la quantità di ozono prodotto in aria ed è ritenuta responsabile degli effetti di ossidazione osservati per il trattamento in azoto. Il potere ossidante delle specie prodotte nel plasma (ossigeno atomico, ozono e radicali OH) è responsabile degli effetti risultanti dal trattamento come la bagnabilità e l'antirestringimento. Tali fenomeni sono stati studiati variando i parametri strumentali disponibili che ne modificano il valore: energia applicata, potenza specifica, umidità e composizione di gas. La bagnabilità dipende dall'ossidazione derivante dal trattamento, che si manifesta attraverso la comparsa di acidi solfonici derivati dalle cisteine. Altre specie polari spesso rilevate nei trattamenti al plasma di aria (come gruppi carbonilici, carbossilici e ossidrilici) non sono state rilevate con le tecniche a disposizione. L'aumento di bagnabilità può spiegare in parte l'effetto di antirestringimento ottenuto ma, da un confronto con fibre trattate chimicamente, abbiamo appurato l'esistenza e l'importanza degli effetti di erosione e strutturazione superficiale, sia su scala micro che macro. Il fenomeno dell'erosione che si riscontra anche in trattamenti meno ossidanti come in azoto puro ed è da ritenersi fondamentale per gli effetti impartiti in queste condizioni. Visto il carattere fortemente applicativo della ricerca i trattamenti al plasma sono stati effettuati anche su materiale industriale smacchinato per simulare gli effetti del trattamento qualora questa tecnologia venga posta in linea: gli effetti sul materiale grezzo sono presenti seppur con efficacia minore

per la presenza di sostanze adese alla superficie della fibra. Il plasma le elimina parzialmente consumando parte dell'energia del trattamento.

Bibliografia

- [1] H. Zahn, F. J. Wortmann, G. Wortmann, K. Schäfer, R. Hoffman, R. Finch, *Wool in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. **2005**, Weinheim.
- [2] The Chemical & Physical Structure of Merino Wool, <http://www.csiro.au>, CSIRO, 2008.
- [3] H.-K. Rouette, *Wool structure in Encyclopedia of Textile Finishing*, Springer, **2001**.
- [4] F. J. Wortmann, K. H. Phan, *Textile Research Journal*, **1999**, 69, 139.
- [5] H.-K. Rouette, Scale structure in wool in *Encyclopedia of Textile Finishing*, Springer, **2001**.
- [6] C. Poleunis, E. P. Everaert, A. Delcorte, P. Bertrand, *Applied Surface Science*, **2006**, 252, 6761.
- [7] A. P. Negri, H. J. Cornell, D. E. Rivett, *Aust. J. Agric. Res.*, **1991**, 42, 1285.
- [8] L. N. Jones, D. E. Rivett, *Micron.*, **1997**, 28, 469.
- [9] S. J. Meade, J. M. Dyer, J. P. Caldwell, W. G. Bryson, *Textile Research Journal*, **2008**, 78, 943.
- [10] M. Huson, D. Evans, J. Church, S. Hutchinson, J. Maxwell, G. Corino, *Journal of Structural Biology*, **2008**, 163, 127.
- [11] W. T. Astbury, H. J. Woods, *Phil. Trans. R. London Soc. A*, **1933**, 232, 333.
- [12] N.A.G. Johnson, E.J. Wood, P.E. Ingham, S.J. McNeil, I.D. McFarlane, *J. Text. Inst.*, **2003**, 94, 26.
- [13] H.-K. Rouette, Felting properties of wool in *Encyclopedia of Textile Finishing*, Springer, **2001**, 821.
- [14] Stigter D., *Journal on the American Oil Chemists' Society*, **1971**, 48, 340.
- [15] H.-K. Rouette, Antifelting finishing in *Encyclopedia of Textile Finishing*, Springer, **2001**, 87.
- [16] N. Brack, R. N. Lamb, D. Pham, T. Phillips and P. Turner, *Surf. Interface Anal.*, **1999**, 27, 1050.
- [17] C. Clerboux, J. R. Drummond, J.-M. Flaud, *J. Orphal; Thermal Infrared: Absorption and Emission – Trace Gases and Parameters in The Remote Sensing of Tropospheric Composition from Space*, **2011**, ed. J. P. Burrows, U. Platt, P. Borrell, Springer Verlag, Heidelberg, 123.
- [18] X. Hu, G.-B. Zhao, S. F. Legowski, M. Radosz; *Environmental Engineering Science*, **2005**, 22, 854.
- [19] W. S. Barney, L. M. Wingen, M. J. Lakin, T. Brauers, J. Stutz, B. J. Finlayson-Pitts, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, 104, 1692.
- [20] D. M. Sonnenfroh, M. G. Allen, W. T. Rawlins, C. Gmachl, F. Capasso, A. Hutchinson, D. Sivco, A.Y. Cho, *Water, Ground and Air Pollution Monitoring and Remediation, Proceedings of SPIE*, **2001**, 4199, 86.
- [21] B. Kim, P. L. Hunter, H. S. Johnston, *J. Chem. Phys.*, **1992**, 96, 4057.
- [22] A. Givan, A.L. Larsen, A. Loewenschuss, C.J. Nielsen, *J. Mol. Struct.*, **1999**, 509, 35.

- [23] NIST Cmchemistry Web Book Database, Gas phase ion energetics data.
- [24] U. Kogelschatz, *Plasma Chem. Plasma Process.*, **2003**, 23, 1.
- [25] U. Kogelschatz, *Ozone Generation and dust Collection in Electrical Discharges for Enviromental Purposes, Fundamentals and Applications*. Nova Science Publishers, **2000**.
- [26] A. Fridman, *Plasma Chemistry*, Cambridge University Press, **2008**.
- [27] H. M. Saavedra, M. Pacheco, J. O. Pacheco-Sotelo, C. E. Torres Reyes, J. A. Díaz Gómez, *IEEE Transactions on Plasma Science*, **2007**, 35, 1533.
- [28] H. Thomas, K.-H. Lehmann, H. Höcker, M. Möller, C. Thode, M. Lindmayer, *Proceedings of the 11th International Wool Textile Research Conference, Leeds*”, University of Leeds, **2005**, 86FWS.
- [29] M. Pettersson, L. Khriachtchev, S. Jolkkonen, M. Räsänen, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, 103, 9154.
- [30] F. Osenberg , D. Theirich, A. Decker, J. Engemann, *Surface and Coatings Technology* **1999**, 116–119, 808.
- [31] F. Massines, G. Gouda, N. Gherardi, M. Duran, E. Croquesel, *Plasmas and Polymers*, **2001**, 6, 35.
- [32] P. P. Tsai, L. C. Wadsworth, J. R. Roth, *Textile Research Journal*, **1997**, 67, 359.
- [33] L. J. Ward, C. E. Schofield, J. P. S. Badyal, A. J. Goodwin, P. J. Merlin, *Langmuir*, **2003**, 19, 2110.
- [34] B. K. Kim, K. S. Kim, C. E. Park, C. M. Ryu, *Journal of Adhesion Science and Technology*, **2002**, 16, 509.
- [35] C. W. Kan, K. Chan, C. W. M. Yuen, *Fibers and Polymers*, **2004**, 5, 52.
- [36] A. Friedman, CO₂: dissociation in plasma, thermal, and non-thermal mechanism in *Plasma Chemistry*, Cambridge University Press, **2008**, 259.
- [37] J. Nakamatsu, L. F. Delgado-Aparicio, R. Da Silva, F. Soberòn, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **1999**, 13, 753.
- [38] R. Molina, P. Jovancic, F. Comelles, E. Bertran, P. Erra , *J. Adhesion Sci. Technol.*, **2002**, 16, 1469.
- [39] C. W. Kan, K. Chan, C. W. M. Yuen, *Fibers and Polymers*, **2004**, 5, 52.
- [40] H. Thomas , *Plasma modification of wool, Plasma technologies for textiles*, Woodhead, **2007**.
- [41] R. Morent, N. De Geyter, J. Verschuren, K. De Clerck, P. Kiekens, C. Leys; *Surface & Coatings Technology*, **2008**, 202, 3427.
- [42] C. W Kan, C. W. M. Yuen, *Textile Progress*, **2007**, 39, 121.
- [43] D. Biniaś, A. Włochowicz, W. Biniaś, *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, **2004**, 12, 58.
- [44] J. Church and K. Millington, *Biospectroscopy.*, **1996**, 2, 249.
- [45] C. Canal, F. Gaboriau, R. Molina, P. Erra, A. Ricard, *Plasma Process and Polymers*, **2007**, 4, 445.
- [46] A. P. Negri, H. J. Cornell, D. E. Rivett, *Textile Research Journal*, **1993**, 63, 109.

- [47] L. Coderch, A. de la Maza, C. Soriano, P. Erra, J. L. Parra, *Journal on the American Oil Chemists' Society*, **1995**, 72, 6, 715.
- [48] C. Dauvermann-Goetsche, D. J. Evans, G. L. Corino, A. Korner, *Proceeding of 10th International Wool Textile Research Conference*, **2001**, ST 10.
- [49] W. R. Morrison, L. M. Smith, *Journal of Lipid Research*, **1964**, 5, 600.
- [50] I. Kulyk, P. Scopece, P. Schiavuta, Nanomaterials Nano Structuring of Different Polymer Surfaces by Atmospheric Plasma Treatment in Production, Characterization and Industrial Application Proceeding, Milano, **2008**.
- [51] R. Morent, N. De Geyter, C. Leys, L. Gengembre, E. Payen, *Text. Res. J.*, **2007**, 77, 471.
- [52] C. M. Zhang, K. J. Fang, *Surface Engineering*, **2011**, 27, 139.

Capitolo 4

Il trattamento del cotone mediante plasma atmosferico

4.1 Il cotone

Il cotone è la principale fibra utilizzata dalle industrie tessili. È di origine naturale, deriva da una serie di piante tutte appartenenti al genere *Gossypium* e si ricava dalle barbe dei semi della pianta contenuti in una capsula generata dalla fecondazione del fiore. In ogni capsula sono raccolti fino a 30 semi e 7000 fibre di cotone, la cui lunghezza varia tra i 15 ed i 55 mm. Dopo una serie di operazioni meccaniche e chimiche, la fibra assume la struttura finale che si trova nei materiali tessili [1].

Chimicamente la fibra di cotone è costituita prevalentemente da cellulosa, fino al 95%. Altre sostanze riscontrate sono di natura proteica (fino al 3%), lipidica (fino all'1%, dovute all'olio derivato dai semi e alle cere che rivestono protettivamente la superficie delle fibre) e sali inorganici che si ritrovano come ceneri in seguito all'incenerimento della fibra [2].

La cellulosa, il costituente principale delle fibre di cotone, è un polimero lineare costituito da monomeri di D-glucopiranosio con legami glicosidici in posizione β 1-4. Il D-glucopiranosio adotta la conformazione a sedia, la più stabile termodinamicamente: gli idrogeni sono disposti in posizione assiale e gli ossidrili in posizione equatoriale [3]. I gruppi -OH, l'ossigeno dell'anello piranosico e quello del legame glicosidico sono responsabili delle interazioni intra- ed intermolecolari mediante legami ad idrogeno e - conferiscono alle catene particolari strutture secondarie e semicristalline supramolecolari. Le catene di polimero corrono parallele e si organizzano in fibrille in cui si alternano zone cristalline, caratterizzate dalla presenza di legami a idrogeno tra le diverse catene, e zone amorfe. Queste ultime sono maggiormente mobili, sono responsabili del rigonfiamento della fibra in acqua e, durante l'asciugatura delle fibre, della perdita d'acqua con rilascio di energia [1].

Le fibrille sono organizzate a loro volta in microfibrille. Sono stati effettuati vari studi per determinare l'unità elementare della microfibrilla: la dimensione media misurata è di 3.5-5 nm e sono state riconosciute strutture ripetitive di 6 x 7 catene (Mühlethaler, raggi X) [4] o di 8 x 12 catene (Roberts, reattività chimica) [5]. La variabilità dell'unità elementare deriva dalla differente tecnica d'analisi, ma può anche essere dovuta alla

natura della fibra stessa. Nelle microfibrille le unità elementari sono circondate da una matrice costituita da altri polisaccaridi e da ulteriori catene di cellulosa, che però non cristallizzano assieme ad esse. In acqua queste zone amorfe vengono rigonfiate e possono essere solubilizzate per trattamento con basi ad alta temperatura. Queste zone rappresentano le porosità attraverso le quali i coloranti diffondono e poi si legano alle strutture cristalline della cellulosa, in ambiente alcalino (legame covalente per i coloranti reattivi, legami a idrogeno ed altre interazioni deboli per i coloranti diretti). Le microfibrille si organizzano a loro volta in macrofibrille: ogni macrofibrilla è costituita da circa 400 microfibrille tenute assieme da lignina (5-10 nm) e hanno un diametro medio di circa 300 nm. Ogni fibra di cotone è costituita da circa 15000 macrofibrille. La fibra deriva da una singola cellula, pertanto ha una struttura monocellulare. Trasversalmente si possono riconoscere quattro macro-strutture: dall'esterno verso l'interno incontriamo la cuticola, la parete primaria, la parete secondaria ed il lumen [6].

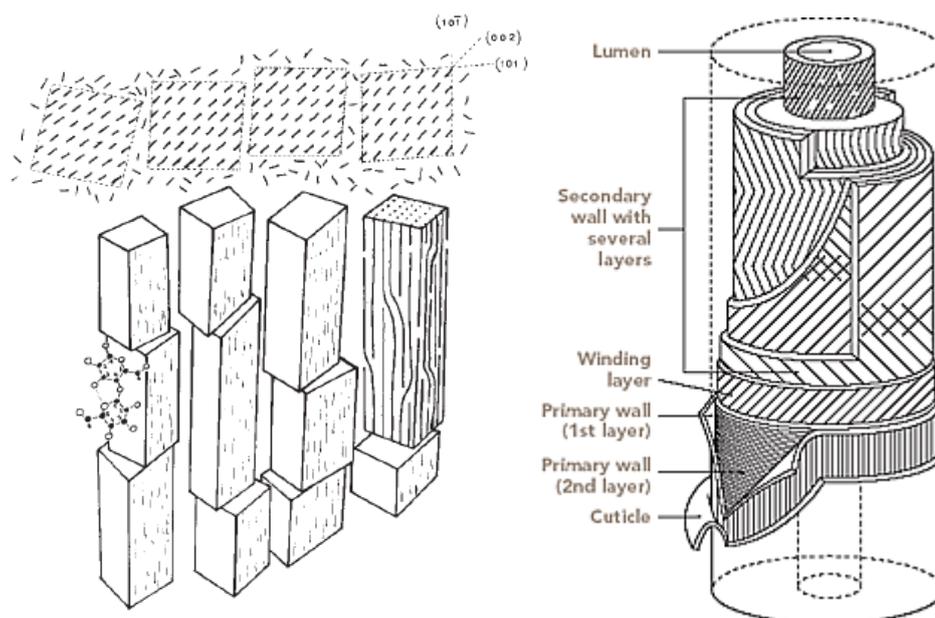


Fig. 4.1. Sulla sinistra il modello di struttura fine della cellulosa, in particolare la costituzione delle fibrille elementari nel cotone, formate da catene di cellulosa, sulla destra la struttura macroscopica della fibra di cotone.

La cuticola rappresenta la parete cellulare: ha uno spessore di 50 nm ed è composta essenzialmente da materiale lipidico e proteico che conferisce alla superficie della fibra un carattere di idrorepellenza. La parete primaria ha uno spessore di 50 nm ed è costituita da fibre di cellulosa intersecate tra loro ed inglobate in una matrice di natura lipo-proteica di composizione molto simile a quella della cuticola. Tra il reticolo della

parete primaria e le fibrille di cellulosa orientate della parete secondaria è presente uno strato di transizione. La parete secondaria rappresenta la parte più cospicua della fibra (circa il 90%) ed è formata essenzialmente da una serie di strati concentrici di qualche centinaio di nm di spessore. Ogni strato è formato da fibrille che parallelamente avvolgono in spire l'intera struttura e con una certa regolarità presentano punti di inversione. Tra uno strato concentrico e quello successivo è presente una zona di transizione. L'alta regolarità della struttura assicura un grado di cristallinità elevato, fino al 70-80%. Infine, nella parte più interna troviamo il lumen, un canale vuoto al centro della fibra che in origine conteneva il protoplasma cellulare. In seguito alla maturazione, la fibra si disidrata perdendo l'acqua contenuta nel lumen e la struttura originaria di forma cilindrica collassa assumendo la tipica forma a nastro appiattito tipica delle fibre di cotone. In questa regione pertanto si troveranno residui proteici.

4.1.1 Proprietà del cotone [7,8]

Il cotone ha la capacità di assorbire umidità come tutte le fibre naturali: in condizioni normali (25°C e 65% RH) esso contiene l'8.5 % in peso di acqua. Può assorbire fino al 15-25 % in peso in condizioni sature: l'umidità penetra nella fibra e si distribuisce anche grazie alla presenza del lumen centrale e all'interno le molecole d'acqua si legano alle strutture amorfe della cellulosa. Questa igroscopicità, unita alla permeabilità all'acqua e all'aria rende il cotone confortevole e dà a contatto con la pelle una piacevole sensazione di benessere.

Le proprietà meccaniche sono legate strettamente allo stato di maturazione e di essiccazione della fibra [1]. Generalmente la tenacità è buona, con valori che oscillano tra 2 e 5.5 g/den e migliorano sensibilmente in acqua. I punti deboli alla trazione sono i punti di inversione presenti negli strati concentrici della parete secondaria. Il cotone presenta inoltre una buona resistenza all'abrasione, bassa deformabilità, resilienza ed elasticità. L'allungamento a rottura della fibra condizionata ha un valore del 3-7 %.

Termicamente il cotone ingiallisce in 5 ore a 120°C ed inizia la decomposizione a 150°C. Brucia rapidamente alla fiamma e ha un punto di autoaccensione variabile, a seconda delle condizioni della superficie, tra i 250 e i 450°C.

È lucente, ha una buona resistenza all'ambiente alcalino, scarsa in quello acido dove le catene vengono idrolizzate indebolendo la fibra. È stabile ai comuni solventi organici e

sensibile agli attacchi biologici: muffe e batteri lo attaccano facilmente, così come alcuni insetti.

4.2 Obiettivi della ricerca sul cotone

Nella letteratura scientifica è riportato come il trattamento al plasma ottimizzi le interazioni tra la superficie delle fibre ed i prodotti di finissaggio o più in generale i trattamenti liquidi.

Poiché questi studi sono stati condotti su plasmi a bassa pressione, abbiamo voluto verificare che anche con il trattamento al plasma atmosferico si ottengano gli stessi effetti.

L'occasione è stata fornita grazie ad un progetto interno di Venetnanotech, per uno studio di fattibilità su trattamenti allo scopo di rendere antimicrobico il materiale tessile. Abbiamo selezionato due diversi approcci per ottenere antibattericità sulla fibra di cotone: l'adesione di nanoparticelle d'argento e l'utilizzo di composti organici con proprietà antibatteriche, come i sali d'ammonio quaternario da aggirare alla superficie (grafting). In entrambi i casi il plasma atmosferico è stato usato come pre-trattamento in modo da verificare miglioramenti a questi processi che avvengono in ambiente liquido, (alcolico il primo ed acquoso il secondo).

Questa ricerca fortemente applicativa è stata accompagnata ad uno studio delle interazioni del plasma con la fibra di cotone, con l'obiettivo di comprendere la natura e la genesi degli effetti del trattamento. Infatti di fondamentale importanza è la comprensione dei fenomeni in modo da poter capire l'influenza sulle proprietà della fibra correlandole di conseguenza al risultato dei finissaggi.

Questo studio è stato condotto mediante l'utilizzo del plasma atmosferico, principalmente formato in atmosfere di aria, poiché si ritiene essere la principale caratteristica richiesta per l'industrializzazione del processo.

4.3 Effetti del trattamento al plasma

4.3.1 Scelta del materiale e delle condizioni di scarica

Per condurre la ricerca è stato inizialmente identificata la tipologia del materiale da utilizzare: erano disponibili diversi tipi di tessuto o maglieria di cotone in bobina. Ognuno di questi materiali di cotone tubolare erano presenti come materiale greggio (caratterizzato dalla presenza degli oli di filatura oppure di residui tipo PVA derivati da operazioni come la bozzima dei tessuti) oppure purgato e sbiancato (in bagni detergenti ed alcalini ad alta temperatura, seguiti da bagni in acqua ossigenata oppure ipoclorito di sodio). Il cotone greggio risulta tendenzialmente idrofobico e presenta una scarsa omogeneità dovuta alla presenza di oli a macchie; quello purgato è invece maggiormente idrofilico ed omogeneo.

Per gli scopi della ricerca abbiamo scelto una maglieria leggera ma compatta come materiale purgato e sbiancato, eliminando possibili interferenze imputabili alle sostanze adese. L'eventuale utilizzo di materiale greggio è indicato nel testo.

Analogamente a quanto fatto per la lana, le prime prove sono state effettuate per verificare la fattibilità del trattamento. Non si sono riscontrati particolari problemi di bruciature utilizzando la configurazione usuale con i due dielettrici, per qualunque valore di potenza e di velocità impostato.

4.3.2 Studio sulla bagnabilità impartita dal trattamento in aria secca

In seguito al trattamento mediante plasma in aria i substrati assumono un carattere idrofilico dovuto alla formazione di specie polari contenenti ossigeno, quali gruppi ossidrilici, carbonilici e carbossilici [9].

Il cotone purgato mostra un'idrofilicità naturale, seppur non molto elevata. Applicando il trattamento al plasma atmosferico di aria secca, anche il cotone purgato diventa maggiormente idrofilico: abbiamo verificato che già a basse energie il trattamento è efficiente e l'effetto risulta quasi saturato ad energie di 300 J/cm^2 .

Si riportano in Fig. 4.2 i valori di bagnabilità ottenuti mediante misura della risalita capillare dell'acqua (metodo del wicking verticale) con misura del livello raggiunto dall'acqua dopo 2 minuti dall'immersione della base del campione. I trattamenti sono stati condotti mediante plasma continuo, 3.92 W/cm^2 , 12 m/min , gap 2 mm , flusso di aria secca ($< 5\% \text{ RH}$) a 50 l/min .

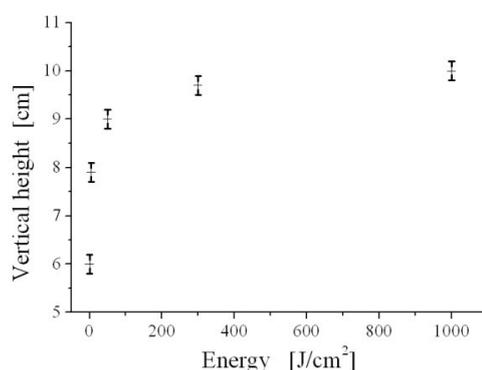


Fig. 4.2. Bagnabilità impartita al tessuto di cotone purgato dal trattamento al plasma atmosferico misurata mediante il test di risalita capillare dell'acqua.

Non sono state condotte ulteriori prove di caratterizzazione della bagnabilità, ma è stata concentrata l'attenzione sulla ricerca delle sue cause, analizzando la formazione di specie attive (radicali) sulla superficie del substrato e nella produzione di specie polari.

4.3.3 Analisi dei gruppi polari

Il trattamento al plasma atmosferico in aria genera gruppi polari contenenti ossigeno sulla superficie del materiale trattato (gruppi ossidrilici, carbonilici, carbossilici e perossidici). Per poter analizzare la presenza di questi gruppi abbiamo utilizzato la spettrometria FT-IR in modalità ATR, riuscendo a determinare la composizione superficiale fino ad una profondità di circa 500 nm. Gli spettri sono stati ricavati utilizzando i parametri riportati nelle procedure sperimentali (capitolo 2.3.1), su campioni trattati agli stessi parametri utilizzati per le prove di bagnabilità. I campioni sono stati analizzati subito dopo il trattamento e dopo una fase di “condizionamento” di 3 ore in modo da limitare le differenze di contenuto di umidità ed osservare la stabilità dei gruppi formati.

Dallo spettro ottenuto subito dopo il trattamento è possibile osservare la forte somiglianza tra gli spettri del cotone purgato non trattato e quello trattato a differenti energie. Gli spettri sono stati elaborati con Spectrum, il software in gestione allo strumento: è stata eseguita la correzione tipica della modalità ATR ed è stata effettuata una normalizzazione rispetto alla banda a maggiore assorbimento, a 3250 cm^{-1} attribuibile ai gruppi -OH del cotone e all'umidità della fibra. Quest'operazione introduce sicuramente alcune imprecisioni ed errori di valutazione quantitativa, poiché in tale banda ci sono i contributi dei gruppi -OH dell'acqua e degli altri gruppi ossidrilici

del cotone che possono variare durante il trattamento, ma per rendere confrontabili gli spettri occorre eseguire tale operazione. Purtroppo non è stata individuata, come nel caso della lana, una banda di componenti interne della fibra indipendenti dal trattamento al plasma. Comunque possono essere estrapolate importanti informazioni a livello qualitativo.

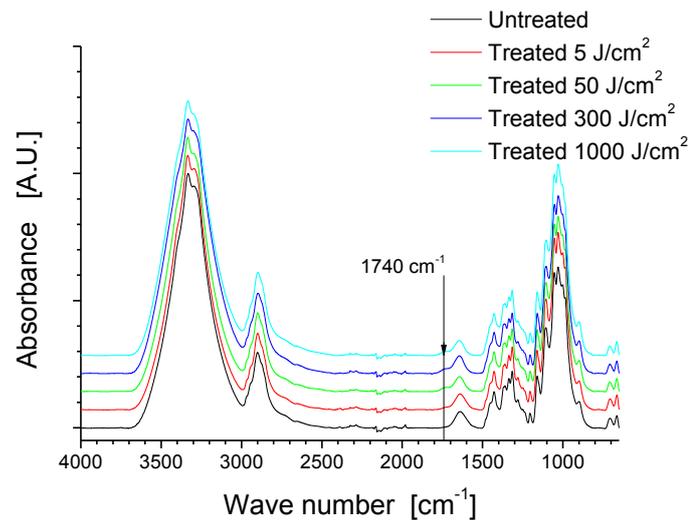


Fig. 4.3. Spettri FTIR acquisiti in modalità ATR dei campioni di cotone non trattato e trattato.

Un'analisi più approfondita degli spettri rivela alcune differenze nella regione attorno ai 1730 cm⁻¹, attribuibili a gruppi carbonilici e carbossilici, non facilmente discriminabili mediante questa tecnica. Morent ed altri [10], analizzando fibre trattate in un plasma a bassa pressione di aria mediante XPS, osservano una maggiore concentrazione superficiale di gruppi carbonilici (attribuita a C=O o O-C-O) rispetto a quelli carbossilici. All'aumentare dell'energia di trattamento entrambe le specie ossidate crescono, ma i gruppi carbossilici in misura maggiore.

Analizzando il trattamento DBD con aria secca è possibile rilevare che all'aumentare dell'energia del trattamento la concentrazione di questi gruppi sulla superficie della fibra aumenta. Come si osserva in Fig. 4.4 l'aumento non sembra però lineare con l'energia ed è molto modesto nell'intervallo tra 50 e 1000 J/cm². Questa valutazione però non è semplice per la normalizzazione effettuata e per la presenza vicino di una banda a 1640 cm⁻¹ attribuita proprio all'umidità della fibra.

In un esperimento analogo Karahan ed altri [11] hanno osservato maggiori variazioni di questa banda per trattamenti in argon rispetto a quelli effettuati in aria, attribuendole

all'eliminazione della cuticola della fibra con conseguente esposizione degli esteri di pectina contenuti della parete primaria. Il trattamento al plasma di argon mostra infatti effetti di erosione maggiori rispetto a quello in aria. Anche Abidi e Hequet [12], analizzando fibre di cotone trattate mediante un plasma a microonde in bassa pressione, osservano una maggiore ossidazione in argon rispetto a quella ottenuta in ossigeno, con aumenti medi del 520 % dell'intensità della banda a 1725 cm^{-1} . Gli autori osservano inoltre che l'intensità della banda aumenta linearmente con la potenza ed il tempo di trattamento in entrambi i gas di processo. Essi inoltre attribuiscono la banda alla sola formazione di gruppi carbonilici.

Dall'analisi del pH dei substrati invece è possibile ritenere che l'aumento del segnale sia dovuto essenzialmente alla presenza di gruppi carbossilici, piuttosto che alla presenza di esteri di pectina, dato che il valore del pH passa da 5.8 a 5.2 per il trattamento a 5 J/cm^2 e a 4.9 per quello a 1000 J/cm^2 . Inoltre da osservazioni effettuate mediante tecniche microscopiche, è stato osservato che la fibra purgata non trattata mostra già un'erosione della cuticola con conseguente esposizione delle catene polimeriche di cellulosa sulla superficie.

Karahan inoltre osserva modifiche alla banda dell'umidità assorbita dalla fibra a 1640 cm^{-1} , dovute all'evaporazione di molecole d'acqua durante il trattamento [11]. Gli spettri analizzati in Fig. 4.4 invece non mostrano grandi variazioni: le variazioni che si osservano tra il campione non trattato e quelli trattati potrebbero essere legate pertanto alla fase di normalizzazione dello spettro piuttosto che ad una minore quantità di acqua presente nella fibra.

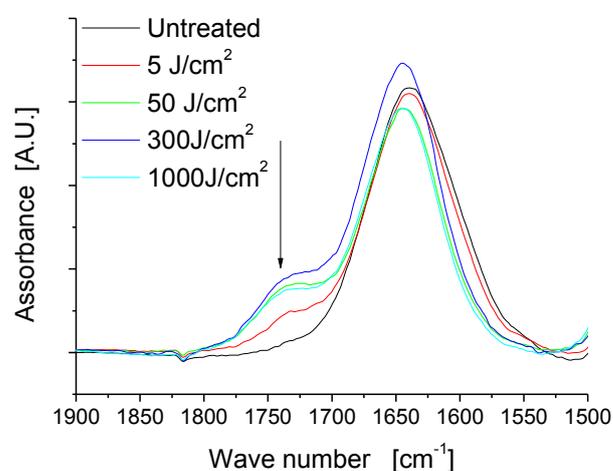


Fig. 4.4. Particolare dello spettro IR nella regione dei carbonili.

In Fig. 4.5 sono riportati gli spettri ottenuti da campioni trattati a 50 e 1000 J/cm² subito dopo il trattamento e dopo 3 ore. Per entrambi i trattamenti si assiste ad una diminuzione del picco a 1730 cm⁻¹, come riportato anche da Abidi e Hequet [12]. Loro interpretano il fenomeno mediante la conversione di carbonilici radicali che nel tempo evolvono in idroperossidi, plausibile anche nel nostro caso.

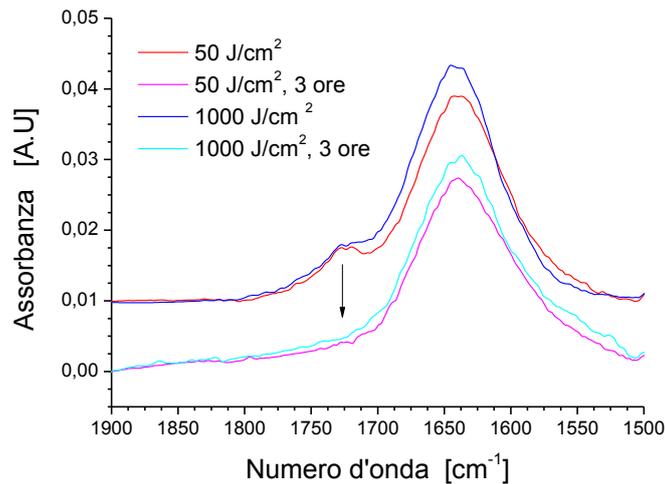


Fig. 4.5. Spettri FTIR nella regione dei carbonili di cotone trattato con plasma atmosferico, registrato subito dopo il trattamento e trascorse tre ore.

Gli altri gruppi descritti in letteratura, analizzati anche mediante l'utilizzo di altre tecniche (ossidrilici e perossidi) [10], non hanno dato significative variazioni di intensità o di forma del segnale FTIR in modalità ATR.

La formazione dei gruppi carbonilici e carbossilici viene spiegata dalla parziale decomposizione delle macromolecole di cellulosa e dalla capacità ossidante del plasma di aria (ossigeno): Calvimontes ed altri [13] propongono un meccanismo per spiegare gli effetti riscontrati mediante l'utilizzo di un plasma di ossigeno su un foglio di cellophane (idrato di cellulosa) utilizzato come modello per la cellulosa. Le aldeidi rilevate provengono dai nuovi gruppi terminali formati dalla decomposizione delle catene polimeriche (in forma di aldosi lineari) e da reazioni di ossidazione dei gruppi -OH, mentre i gruppi carbossilici solamente da fenomeni di ossidazione. Le reazioni previste coinvolgono la presenza di specie radicaliche, come è possibile osservare in Fig. 4.6.

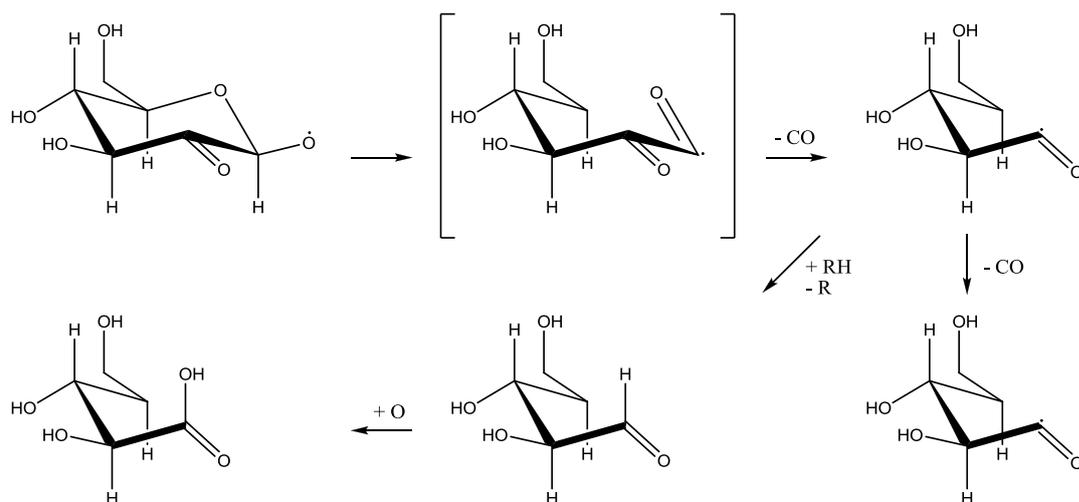


Fig. 4.6. Meccanismi di ossidazione della cellulosa con formazione di gruppi aldeidici e carbossilici [13].

In generale possiamo affermare che il comportamento della bagnabilità è strettamente correlato alla formazione di nuovi gruppi polari rilevati, dovuti all'ossidazione superficiale del plasma.

4.3.4 Analisi dei radicali e dei gruppi idroperossidici

I radicali e le specie attive del plasma impattano la superficie della fibra formando a loro volta specie radicaliche. Due lavori di Wakida [14] e Chen [15] hanno mostrato come le condizioni di lavoro sperimentali siano importanti per la produzione massima di radicali sulla superficie della fibra. Essi hanno trattato diversi tipi di fibre mediante l'utilizzo di plasma a bassa pressione in differenti gas di processo ed analizzato la presenza di radicali mediante Electron Spin Resonance dopo 24 ore dal trattamento. Entrambi hanno trovato che all'aumentare del tempo di trattamento, aumenta il numero di radicali presenti sulla superficie. Le fibre di natura cellulosa sono più propense a formare radicali sulla superficie in seguito all'interazione con il plasma, rispetto a quelle di natura proteica (lana e seta) e a quelle polimeriche, scarsamente propense a formare queste specie. Tra le fibre cellulosiche il cotone è quella che forma il maggior numero di siti radicalici. Essi sono dovuti principalmente alla rottura dei legami glicosidici delle catene di cellulosa con la formazione di carbonili attivi. Anche il gas svolge un ruolo importante: Cheng [15] riporta una scala di efficacia di trattamento per la formazione di siti radicalici utilizzando la fibra di cotone ($\text{CF}_4 > \text{CO} > \text{H}_2 > \text{Ar} > \text{CH}_4 > \text{N}_2 \approx \text{O}_2$). Ward e Benerito [16], trattando il cotone con un plasma a bassa pressione in azoto ed

ammoniacata, hanno determinato la formazione di particolari radicali dalla rottura dei legami sull'anello piranosico. In questo studio il trattamento in azoto risulta maggiormente efficiente.

Dalle evidenze sperimentali per trattamenti con plasmi a bassa pressione Vairaki ed altri [17] hanno mostrato cinque possibili meccanismi per la formazione di specie radicaliche, (Fig. 4.7).

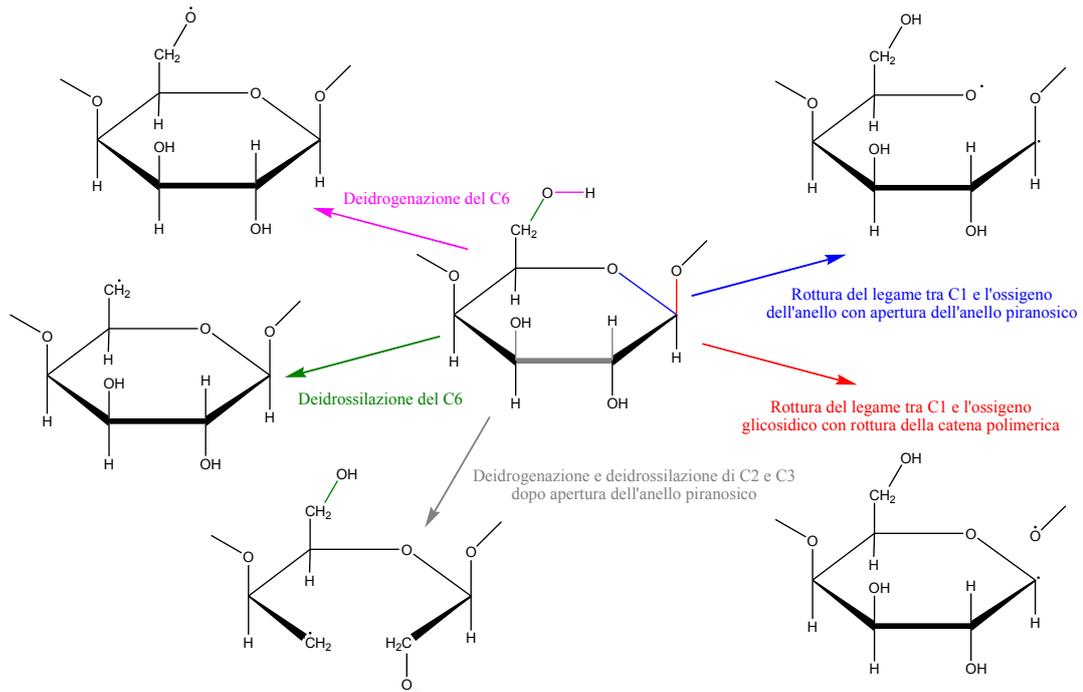


Fig. 4.7. Meccanismi di formazione di radicali proposti per il trattamento al plasma di N_2 di cellulosa [17].

I radicali formati sulla superficie possono avere una certa stabilità, ma più comunemente evolvono in altri gruppi funzionali mediante riarrangiamenti della struttura polimerica (trasposizioni o scissioni della catena polimerica), reagendo con le specie attive del plasma o con l'ossigeno presente nell'atmosfera nelle fasi successive al trattamento (post-plasma). In Fig. 4.8, vengono presentate le possibili reazioni che avvengono sul polipropilene trattato mediante plasma a pressione atmosferica d'aria [18].

Nel periodo successivo al trattamento i radicali residui sulla superficie esposta al plasma subiranno reazioni con l'ossigeno molecolare atmosferico per ottenere prima radicali perossidi ed infine gruppi idroperossidici, in seguito all'estrazione di un atomo di idrogeno da gruppi superficiali o da molecole gassose (per esempio da H_2O). La

velocità di reazione dipenderà dalla stabilità intrinseca del radicale di partenza: alcuni studi rivelano presenza di radicali anche dopo alcuni giorni dal trattamento [19].

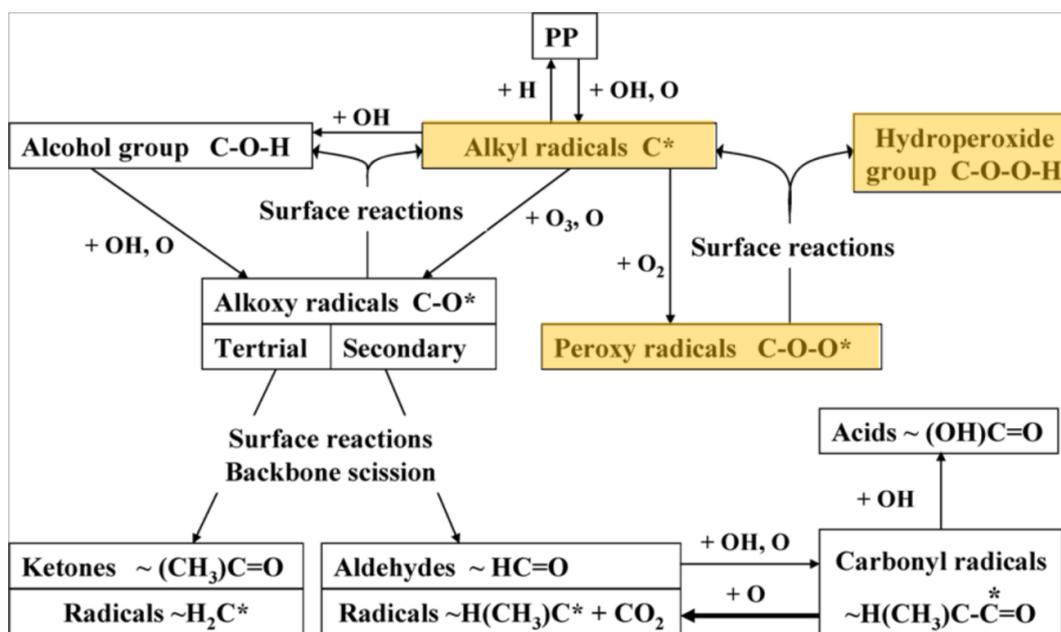
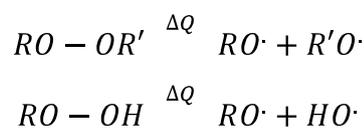


Fig. 4.8. Diagramma illustrante i meccanismi di reazione di una specie organica (in questo caso polipropilene) in un plasma d'aria. Evidenziate in giallo le reazioni e le specie coinvolte nel periodo post-plasma.

Non disponendo di tecniche strumentali per determinare le specie radicaliche sulla superficie, ne è stata determinata la presenza utilizzando un metodo indiretto riportato in letteratura e basato sulla reazione con 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH). Il DPPH è un colorante radicalico stabile molto utilizzato come inibitore di polimerizzazioni radicaliche: si riduce irreversibilmente a difenilpicril idrazina in seguito all'acquisizione di un elettrone da una specie radicalica, seguita da protonazione (vedi reazione in Fig. 4.9, dove in questo caso il radicale è contenuto in una catena polimerica). La protonazione causa la perdita del colore violetto e tale fenomeno può essere osservato mediante tecniche spettrofotometriche, seguendo l'evoluzione della banda a 516 nm [20].

Tale reagente reagisce anche con perossidi ed idroperossidi [21]: anche in questo caso la reazione procede in presenza del radicale, ma esso viene formato per decomposizione termica del perossido o dell'idroperossido originario in soluzione.



In questo caso però due molecole di DPPH sono necessarie alla determinazione di un gruppo perossidico o idroperossidico originario. Questo metodo è stato utilizzato da Andreozzi ed altri [22] per determinare i gruppi idroperossido in seguito alla reazione con DPPH per 6.5 ore in benzene a 70°C.

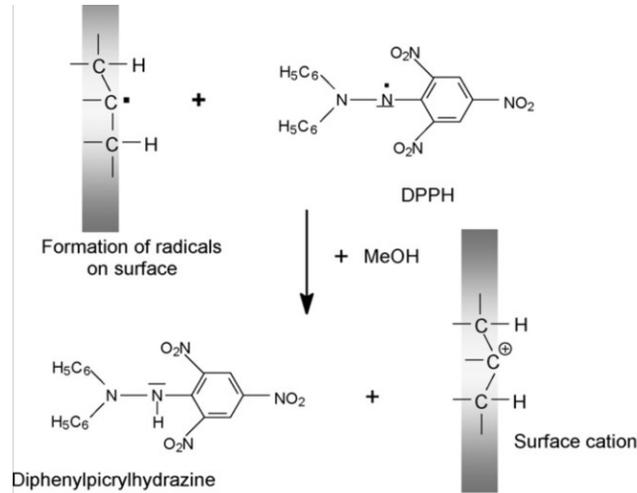


Fig. 4.9. Reazione utilizzata per la determinazione delle specie radicaliche sulla superficie del cotone.

Il metodo utilizzato invece è quello basato sui lavori di Knittel [20]: prevede l'utilizzo di un contenitore oscurato in cui una soluzione di DPPH in metanolo (100 mg/L) viene posta in contatto con il substrato da analizzare sotto agitazione per un certo tempo. Trascorso questo periodo (3 ore) la soluzione è stata quindi analizzata per determinare il decadimento della banda del colorante. Queste condizioni limitano gli effetti di decomposizione termica degli idrossidi e dei perossidi, però in assenza di ulteriori informazioni non è da escludere il loro contributo.

Per una corretta valutazione occorre considerare anche il naturale decadimento della soluzione di DPPH in metanolo, nelle condizioni di utilizzo. In letteratura infatti esiste uno studio di Ozelik [23] che mostra come la stabilità del DPPH dipenda fortemente dalle condizioni della soluzione (solvente, luce, presenza di ossigeno, pH).

In Fig. 4.10 ne viene riportato il decadimento: i punti sperimentali sono ricavati da varie prove e sono stati normalizzati rispetto all'assorbanza al tempo t_0 , calcolando l'assorbanza relativa che è proporzionale al DPPH non reagito.

In Fig. 4.11 sono riportati invece i punti sperimentali ottenuti dalle soluzioni contenenti il substrato non trattato e quelli trattati a differenti energie, posti subito in soluzione al termine del trattamento e campionati dopo 30, 90 e 180 minuti.

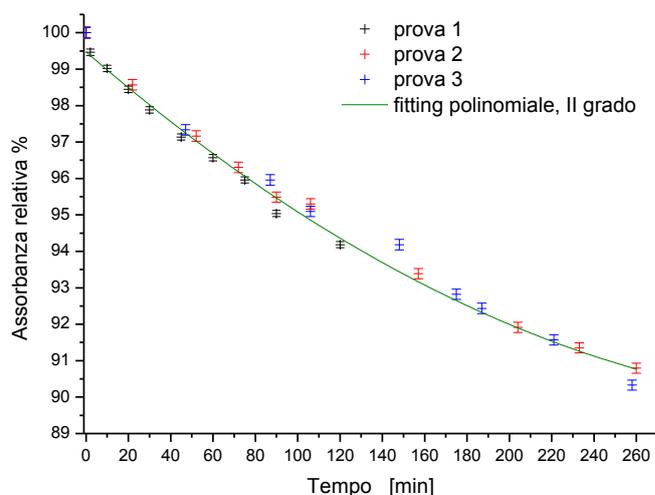


Fig. 4.10. Decadimento dell'assorbanza relativa percentuale ($A_t/A_{t=0}$) di tre soluzioni di DPPH in metanolo, alla concentrazione di 100 mg/l.

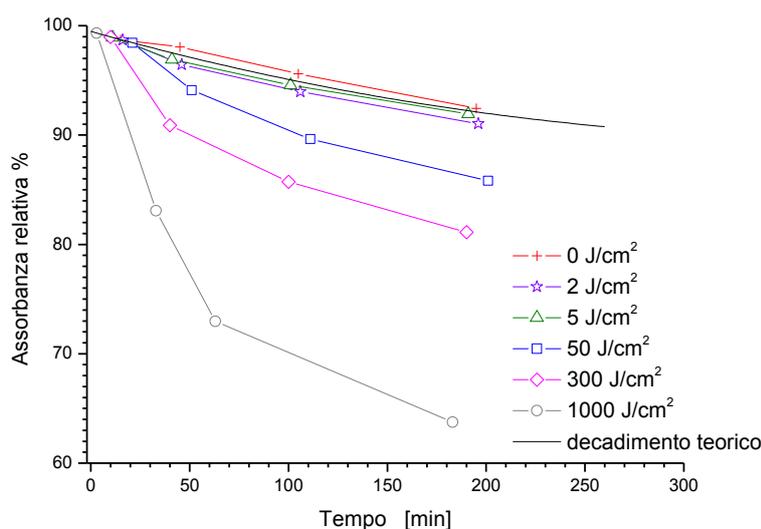


Fig. 4.11. Decadimento dell'assorbanza relativa per i campioni non trattati e trattati, seguita a 30, 90 e 180 minuti.

Si può osservare come, a basse energie di trattamento, la quantità di radicali sia molto esigua, mentre all'aumentare dell'energia l'assorbanza decada più rapidamente, suggerendo la presenza di una maggiore concentrazione di specie radicaliche. Il passare del tempo di campionamento (30, 60 e 180 minuti) mostra una diminuzione dell'assorbanza della soluzione sempre maggiore: questo indica che la concentrazione di specie rilevate aumenta, il che potrebbe indicare la presenza di specie che reagiscono in tempi più lunghi, come radicali più stabili o gruppi perossidici e idroperossidici.

Conoscendo il coefficiente di estinzione e lo spessore della cuvetta è possibile risalire alla concentrazione e alla quantità di DPPH che ha reagito con il substrato e determinare il numero di siti reattivi presenti sulla superficie della fibra. In Fig. 4.12 è possibile osservare il grafico che mostra questo andamento: in ascissa è riportata l'energia di trattamento mentre in ordinata il numero di moli reagite per unità di massa di cotone dopo 3 ore di contatto con la soluzione contenente il DPPH. Questa quantità non è pari al numero di siti attivi poiché i radicali reagiscono in rapporto 1:1, mentre perossidi e idroperossidi 2:1. I risultati mostrano che all'aumentare dell'energia crescono le molecole di DPPH reagite e quindi i siti reattivi, confermando quanto riportato in letteratura. Per le prove a 5 e a 300 J/cm² abbiamo anche analizzato la concentrazione dei siti reattivi che rimangono sulla fibra un'ora dopo il trattamento. Non sono state rilevate differenze significative, quindi in questo lasso di tempo i siti reattivi prodotti non subiscono alterazioni. Questo conferma anche che il metodo utilizzato determina sia radicali stabili formati dal plasma che gruppi idroperossidici formati dai siti più reattivi.

Dal confronto tra l'andamento della bagnabilità e quello della concentrazione di DPPH reagito si può ritenere che la presenza dei radicali non incida in maniera così rilevante come invece osservato per i gruppi carbonili e carbossilici.

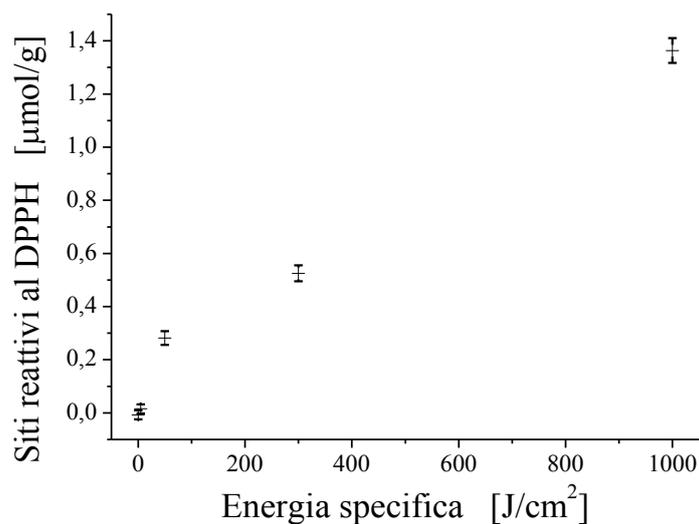


Fig. 4.12 andamento dei siti reattivi sulla superficie delle fibre di cotone in relazione all'energia del trattamento.

4.3.5 Erosione e rugosità

La differente natura della fibra di cotone (polisaccaride) rispetto alla lana (polipeptide) genera una differente interazione tra il plasma e la superficie: l'analisi chimica nel capitolo precedente ha rivelato la differente reattività nei confronti dell'ossidazione. In questo capitolo è stata invece caratterizzata l'erosione della fibra in seguito al trattamento. Per una maggiore comprensione degli effetti sono state analizzate anche fibre di materiale greggio esposte al trattamento.

Utilizzando la microscopia elettronica a scansione (SEM) non è stato possibile però osservare profondi effetti sulle fibre analizzate. La risoluzione sul cotone infatti è solo di alcune decine di nm, a causa della natura dielettrica della fibra. Inoltre il cotone è più sensibile rispetto alla lana agli effetti termici del fascio elettronico: alle stesse condizioni di analisi, la fibra di cotone mostra rigonfiamenti, erosioni e combustioni, anche se ricoperta dallo stesso strato di doratura.

Dal confronto tra una fibra di materiale greggio e purgato non appaiono differenze consistenti: la superficie della fibra grezza è ricoperta da oli e sostanze utilizzate nel processo di filatura e tessitura, quella della fibra purgata invece è ripulita da queste sostanze. Analizzando le immagini SEM (Fig. 4.13) appaiono solo un maggior numero di striature naturali per la fibra purgata, soprattutto nelle regioni concave. Dal confronto tra materiale trattato e non, si osservano effetti del plasma solo sulla fibra grezza, probabilmente dovuti ad un'eliminazione delle sostanze adese. Nelle immagini riportate sotto è possibile osservare una fibra che appare fortemente erosa, anche se a macchie; questo tipo di morfologia è stata riscontrata in tutte le tipologie di fibre analizzate ed è probabilmente dovuta a trattamenti con alcali eseguiti solo parzialmente. Al fine di migliorare la risoluzione per l'analisi della morfologia della superficie abbiamo quindi utilizzato la microscopia a forza atomica (AFM).

Analizzando fibre grezze, purgate, non trattate e trattate (Fig. 4.14 e 4.15), possiamo osservare alcune differenze: la superficie del cotone grezzo presenta sostanze adese. Il trattamento al plasma atmosferico le elimina progressivamente seppur non totalmente. La superficie esposta appare però liscia, segno che la cuticola non è stata intaccata completamente. Questo non accade invece con il trattamento chimico della purga e della successiva sbianca: le sostanze vengono eliminate totalmente e le striature naturali sono ben visibili (immagini 8x8 μm), la cuticola viene corrosa ed eliminata e le fibrille della parete primaria risultano esposte (immagini 2x2 μm). Si osserva un reticolo disordinato

di fibrille tipico della parete primaria, come già osservato in altri studi [24]. Il trattamento al plasma atmosferico sul cotone purgato va ad erodere queste strutture aumentando la rugosità della fibra ed il grado di disordine. All'aumentare dell'energia del trattamento questi effetti risultano sempre più marcati fino a rendere impossibile il riconoscimento del reticolo delle fibrille di partenza.

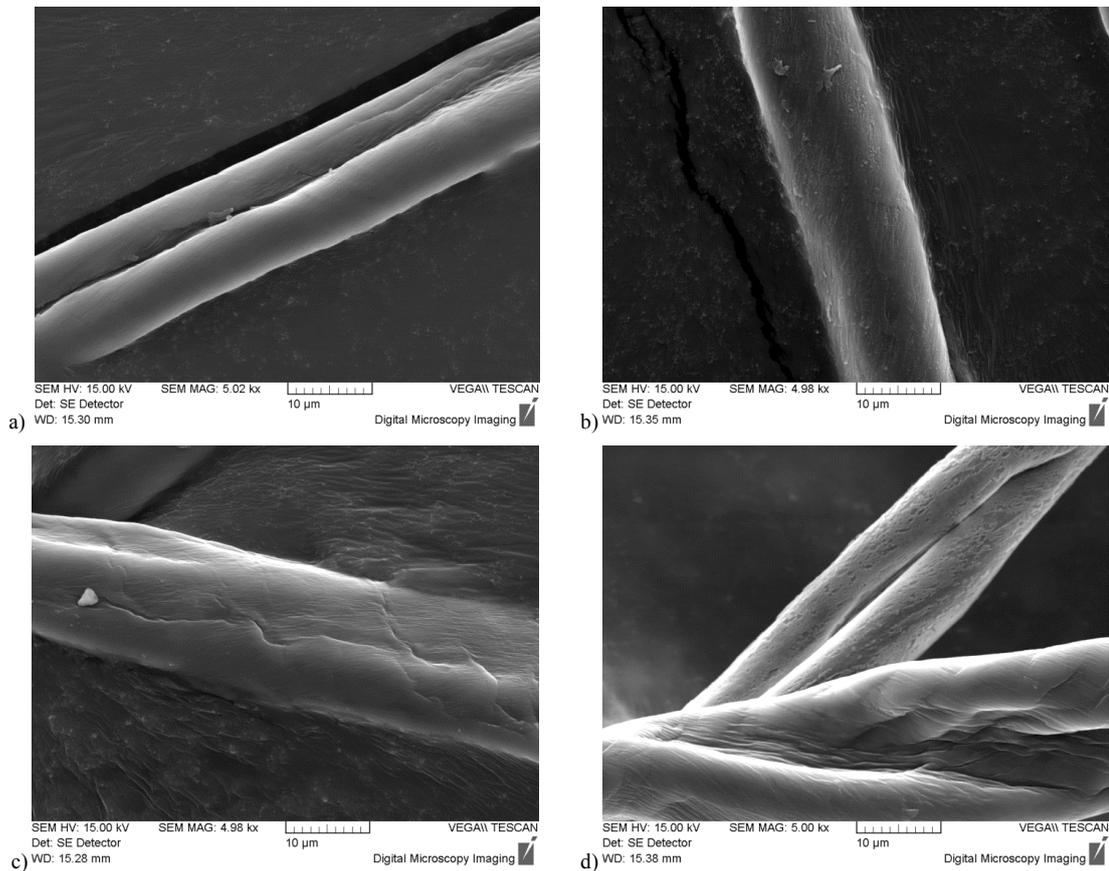


Fig. 4.13. Micrografie SEM di fibre di cotone grezzo (a, b) e purgato (c, d), non trattato (a, c) e trattato ad una energia di 300 J/cm^2 (b, d)

Questi comportamenti sono molto simili a quanto osservato da Vander Wielen ed altri [25] per trattamenti con DBD su fibre di polpa di legno in aria. Gli strati esterni di queste fibre sono infatti uguali a quelli del cotone. Hanno osservato un effetto di pulizia delle fibre a basse potenze di trattamento, che rende la superficie priva di contaminanti esponendo il reticolo tipico della parete primaria. A medie potenze invece la superficie viene erosa maggiormente esponendo una struttura con fibrille parallele (parete secondaria), mentre a potenze più elevate la superficie viene completamente lisciata eliminando la struttura delle fibrille. La rugosità calcolata è massima per il campione

trattato a bassa energia, mentre decresce all'aumentare della potenza fino ad assumere al valore massimo lo stesso valore del campione non trattato.

Nel nostro caso però l'erosione della parete primaria e secondaria della fibra di cotone non è così ben definita come per i lavori riportati in letteratura.

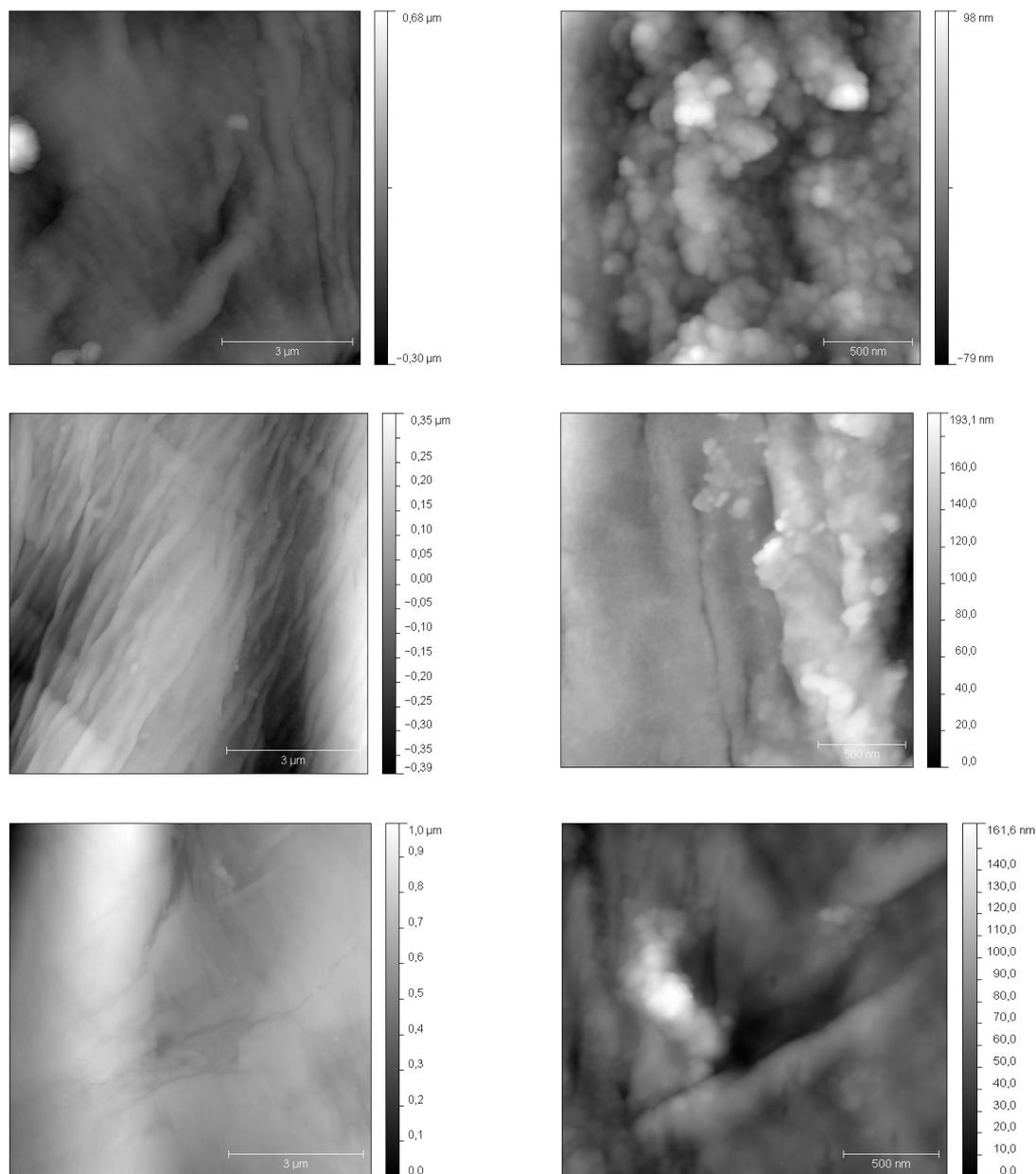


Fig. 4.14. Immagini AFM della superficie di una fibra di cotone grezzo (in alto), trattato a 100 J/cm^2 (al centro) ed a 300 J/cm^2 (in basso). A sinistra immagini con scala $8 \times 8 \mu\text{m}$, a destra degli ingrandimenti con scala $2 \times 2 \mu\text{m}$

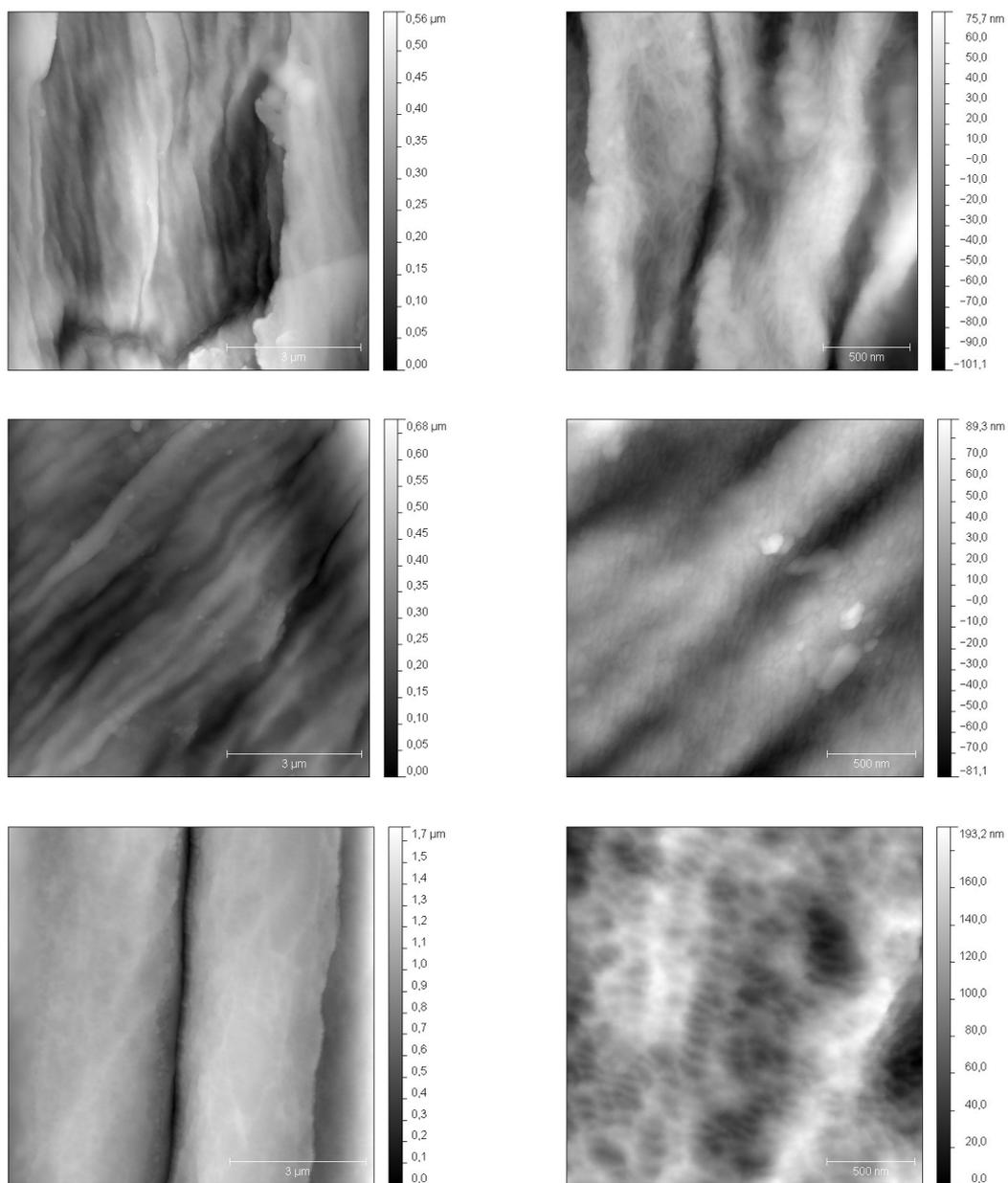


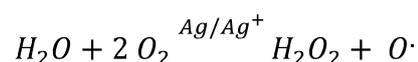
Fig. 4.15: immagini AFM della superficie di una fibra di cotone purgato (in alto), trattato a 100 J/cm^2 (al centro) ed a 300 J/cm^2 (in basso). A sinistra immagini con scala $8 \times 8 \text{ } \mu\text{m}$, a destra degli ingrandimenti con scala $2 \times 2 \text{ } \mu\text{m}$

4.4 Pretrattamento al plasma atmosferico nella deposizione di nanocluster d'argento

Le proprietà biocide dell'argento sono conosciute sin dall'antichità: egizi e romani lo utilizzavano per combattere le infezioni, prevenire il deperimento dei cibi e per rendere potabile l'acqua. L'argento infatti a contatto con ambienti acquosi (ed anche con i fluidi corporei) rilascia ioni che svolgono un'attività antimicrobica. Gli ioni argento permeano attraverso le pareti cellulari batteriche distruggendole o causando importanti cambiamenti strutturali. Una volta all'interno della cellula si legano alle proteine, in particolare ai gruppi nucleofili degli amminoacidi, denaturandole e diminuendo l'attività cellulare sino a causarne la morte; oppure si legano alle membrane nucleari portando alla distorsione e alla morte cellulare [26]. L'argento inoltre è abbastanza selettivo e mostra una bassa tossicità per l'uomo [27].

Per avere un effetto battericida occorre una concentrazione a livelli micromolari. Alcuni studi hanno dimostrato che l'argento sottoforma di nanoparticelle mostra un effetto battericida ad una concentrazione nanomolare [28]. Questo implica che l'antimicrobicità sia legata ad altri meccanismi: Kim [29] suggerisce che sia da ricercarsi nella capacità di formare radicali liberi sulla superficie delle nano particelle, i quali causano stress ossidativo danneggiando lipidi, proteine e DNA.

In particolare le nano particelle d'argento catalizzano sulla loro superficie la reazione di formazione di ossigeno attivo in acqua secondo la seguente reazione:



L'efficienza dell'attività microbica è quindi legata alle dimensioni delle particelle: più sono piccole, maggiore è l'area superficiale che interagisce. Le nanoparticelle producendo ossigeno attivo non hanno nemmeno bisogno di una grande omogeneità per il loro funzionamento perché l'ossigeno diffonde liberamente dalla loro superficie all'ambiente circostante. L'elevata efficienza ed il livello nanomolare necessario all'antimicrobicità, rendono questa tecnologia maggiormente atossica e bio-compatibile. Alcuni studi [30] hanno mostrato proprio come nanoparticelle d'argento non alterino la crescita di fibroblasti umani, inoltre soluzioni colloidali di argento sono già utilizzate per applicazioni sulla pelle.

Visto il metodo di funzionamento dell'azione antimicrobica, appare comunque chiaro che una certa concentrazione di argento venga rilasciata nell'ambiente: questo crea un

problema per il suo utilizzo su larga scala come antibatterico. Il rilascio nell'ambiente e la mancanza di selettività per i batteri patogeni può causare danni alle flore batteriche presenti nei sistemi fognari e negli impianti di depurazione. Inoltre un uso incontrollato di un agente antibatterico provoca la comparsa del fenomeno della resistenza a quello stesso agente. Questi problemi, sommati al costo non indifferente della materia prima, ne impediscono un utilizzo di massa, anche se per alcune applicazioni specifiche può risultare molto utile.

4.4.1 Metodo di deposizione dei nano-cluster d'argento

Il pre-trattamento mediante plasma atmosferico in varie tipologie di atmosfera è stato utilizzato con successo per ottimizzare il finissaggio di vari processi e tessuti: in letteratura sono riportati alcuni esempi di miglioramento di finissaggi basati su nanoparticelle di argento su tessuti sintetici (poliammide e poliestere) [31, 32, 33] ed un maggiore assorbimento di ioni argento su substrati contenenti cotone e poliestere [34].

Nel caso specifico, l'aumentata idrofilicità potrebbe permettere una migliore omogeneità ed una maggiore concentrazione di nano-cluster, la presenza di radicali favorire l'azione riducente, la formazione di nuovi gruppi polari portare ad una maggiore solidità alle condizioni di lavaggio.

Per l'ottenimento di nanoparticelle di argento, sono presenti nella letteratura del settore diversi metodi fra cui la riduzione foto-catalitica, la riduzione chimica in soluzione e quella fotochimica [35].

Per questo progetto è stato scelto un metodo di sintesi brevettato da Silvertex, un'azienda vincitrice del Nano Challenge indetto da Venetnanotech. Tale brevetto (US 2009/0130181 A1) descrive l'utilizzo di un bagno di impregnazione contenente un sale d'argento in una soluzione alcolica di metanolo, con successiva esposizione ad una lampada UV. La riduzione degli ioni argento in queste condizioni produce argento metallico come nanocluster sulla fibra del substrato impregnato [36]; questo fenomeno è accompagnato dal cambiamento di colore del substrato che diventa bruno scuro.

Le prime prove sono state condotte per determinare le migliori condizioni del bagno di impregnazione e del tempo di esposizione alla lampada. Sono state preparate due serie di campioni di tessuto di dimensioni 6 x 10 cm, non trattato e trattato al plasma con differenti energie (5, 50 e 300 J/cm²). Ogni campione è stato immerso in una soluzione di nitrato d'argento al 5% in peso in metanolo/acqua (22.8/1) in un bagno ad ultrasuoni.

L'acqua utilizzata è la minore quantità possibile al fine di permettere una facile dissoluzione dei sali d'argento in soluzione.

I campioni imbibiti non hanno mostrato alcun imbrunimento nella colorazione (i gruppi funzionali ed i radicali formati non hanno funzione riducente) per cui è stato necessario ricorrere all'impiego di radiazioni UV: i campioni imbibiti posti su dei vetrini sono stati irraggiati sotto una lampada UV di potenza 400W ad una distanza di 20 cm. La prima serie è stata esposta solo su un lato per un tempo di 4 minuti, mentre la seconda per un tempo di 2 minuti per lato. Non sono state osservate differenze causate dalla diversa esposizione, così per le successive preparazioni si è scelto di esporre i campioni solo su un lato per 4 minuti.

4.4.2 Metodo di determinazione dell'argento

Tutti i campioni ottenuti dalla prima serie sono stati riuniti e per misurare in prima approssimazione il quantitativo di argento, il cotone è stato carbonizzato in una muffola a 800°C e determinato gravimetricamente. È stata misurata una quantità di argento sulla fibra pari al $10.32 \pm 0.15\%$ in peso. Il valore ottenuto mediante questo metodo è affetto da errori: in seguito alla carbonizzazione, si riscontrano come residui le sostanze di natura metallica depositate, ma anche gli altri sali inorganici naturalmente presenti nella fibra. Inoltre l'argento è parzialmente ossidato in superficie per le condizioni utilizzate (presenza di ossigeno ed alta temperatura). Questo metodo di misura è adeguato solo quando la quantità di argento sulla fibra è più importante degli altri contributi (sali inorganici), inoltre sono necessarie elevate quantità di materiale per disporre di un quantitativo idoneo ad essere pesato sulla bilancia analitica.

Per eliminare queste cause di errore e determinare quantitativamente ed in maniera accurata l'argento sulla fibra, abbiamo selezionato un metodo che prevede successivamente alla carbonizzazione del substrato di cotone, la mineralizzazione dei residui in acido nitrico concentrato e la conseguente determinazione mediante ICP-OES selezionando la riga tipica dell'argento. È così possibile utilizzare campioni di dimensioni più contenute e con concentrazioni di argento minori.

La carbonizzazione preliminare è necessaria e serve ad eliminare completamente le componenti carboniose del cotone, che non sono completamente eliminabili in ambiente acido. Tale operazione viene condotta inserendo circa 500 mg di campione in un crogiolo chiuso in una muffola per un'ora alla temperatura di 800°C. Per assicurare la

completezza dell'operazione si ossigena il crogiolo ogni 10 minuti circa. I residui della carbonizzazione sono stati portati in soluzione utilizzando la minima quantità di acido nitrico concentrato (3.6 ml). Per favorire la completa e veloce mineralizzazione abbiamo utilizzato una quantità catalitica di acqua ossigenata. La reazione è completa quando cessa la formazione di fumi bruni di ossidi di azoto e la soluzione da gialla diventa incolore. A questo punto la soluzione viene portata a volume noto (50 ml), ad una concentrazione di acido nitrico del 5% ed analizzata all'ICP-OES seguendo la riga dell'argento a 328.068 nm. Questo metodo è stato utilizzato in altri lavori riportati in letteratura [37].

I campioni riuniti e già carbonizzati precedentemente ed analizzati con l'ICP-EOS, hanno dato un valore di 10.46 ± 0.20 %, in buon accordo con quello determinato gravimetricamente. Visto l'elevato valore riscontrato, eccessivo per l'attività antimicrobica, le successive prove sono state eseguite ad una concentrazione di nitrato d'argento nel bagno di impregnazione inferiore.

4.4.3 Solidità ai lavaggi

La successiva serie di campioni di tessuto non trattato e trattato a differenti energie (5, 50, 300 e 1000 J/cm^2) è stata preparata per verificare il comportamento ai lavaggi domestici. In questa serie di misure circa 4 grammi di tessuto (20 x 15 cm) sono stati utilizzati in 40 g di bagno (rapporto bagno 1 : 10). La concentrazione del bagno è stata portata all'1% per ridurre la quantità di argento finale sul cotone. Per campioni così grandi abbiamo notato la mancanza di omogeneità del colore finale. Abbiamo verificato strumentalmente la quantità di argento sulla fibra dopo il trattamento e dopo uno e tre lavaggi domestici. I lavaggi sono stati effettuati utilizzando la lavatrice disponibile per le misure di restringimento della lana. È stato selezionato il programma cotone, ad una temperatura di 40°C in presenza di detergente (tensioattivo anionico).

Nei grafici sottostanti sono riportati i valori trovati. La quantità di argento depositata non mostra un andamento chiaro: alcuni campioni trattati presentano una quantità maggiore, altri molto simile al campione non trattato, indipendentemente dall'energia di trattamento. L'errore di misura è stato sottostimato per la presenza di due fonti che abbiamo successivamente riconsiderato: il primo errore deriva dalla determinazione della quantità di cotone da carbonizzare in muffola. Il peso del cotone infatti è legato fortemente all'umidità dell'aria e può oscillare, anche giornalmente, fino al 10%.

Successivamente a queste prove le pesate vengono condotte durante lo stesso giorno nelle stesse condizioni di umidità ambientale in quanto non si dispone di una stanza a clima controllato per eseguire le pesate. L'altro errore riguarda la mancanza di omogeneità, che però è stata valutata in un esperimento successivo. Fatte queste premesse si può comunque osservare che l'argento non presenta una grande solidità ai lavaggi, considerazione che conferma le osservazioni qualitative del colore, che schiarisce progressivamente dopo i lavaggi.

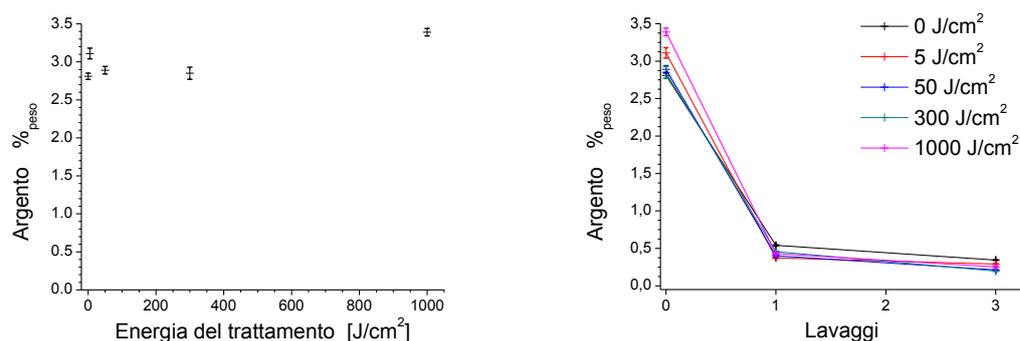


Fig. 4.16. Quantità di argento presente sulle fibre dei campioni dopo l'impregnazione e la riduzione con UV (a sinistra) e sua evoluzione con i lavaggi (a destra)

4.4.4 Omogeneità della deposizione

Per chiarire l'effetto dell'omogeneità sulla valutazione dell'errore osservato in queste prove, abbiamo svolto un'analisi su un campione non trattato determinando il contenuto in diversi punti, verificando se il colore più scuro o più chiaro fosse dovuto ad una maggiore o minore presenza di argento. I risultati, riportati nella tabella 4.1, mostrano effettivamente la non perfetta omogeneità nei campioni.

Per migliorare l'omogeneità del colore ed eliminare le macchie abbiamo aggiunto un'operazione di tipica dei processi tessili che prevedono un bagno di impregnazione (in gergo foulard o padding) caratterizzata dalla compressione del substrato tra due rulli. La pressione regolarizza la presenza di liquido imbibito fra le fibre e lo rende maggiormente omogeneo. Abbiamo prodotto in questo modo dei campioni di tessuto trattato (50 J/cm^2) e non trattato ed il colore osservabile appare omogeneo lungo tutto il substrato.

Dall'analisi dei campioni prodotti in questo modo, si osserva in differenti punti del substrato che il trattamento al plasma omogeneizza la concentrazione di argento sulla fibra di cotone. Nel grafico di Fig. 4.17 è riportata l'analisi di due campioni (A e B) di

tessuto trattato a 50 J/cm^2 e non trattato, testati in tre differenti punti (1, 2 e 3) ed ottenuti da una soluzione alcolica comune all'1% in peso di nitrato d'argento. I campioni di tessuto non trattato appaiono non del tutto omogenei e strumentalmente è possibile osservare notevoli differenze; in particolare alcuni punti mostrano maggiori concentrazioni di argento. Il tessuto non trattato invece appare molto più omogeneo e con valori più simili tra loro. Da questo confronto si osserva anche una quantità media di argento maggiore per il tessuto trattato.

Campione	Argento % _{peso}
A) colorazione intermedia	2.90 ± 0.07
B) colorazione intermedia	2.89 ± 0.07
C) colorazione intermedia	2.67 ± 0.05
D) colorazione chiara	3.01 ± 0.10
E) colorazione scura	3.30 ± 0.10

Tabella 4.1. Quantità di argento determinata su punti differenti dello stesso campione di cotone non trattato al plasma atmosferico.

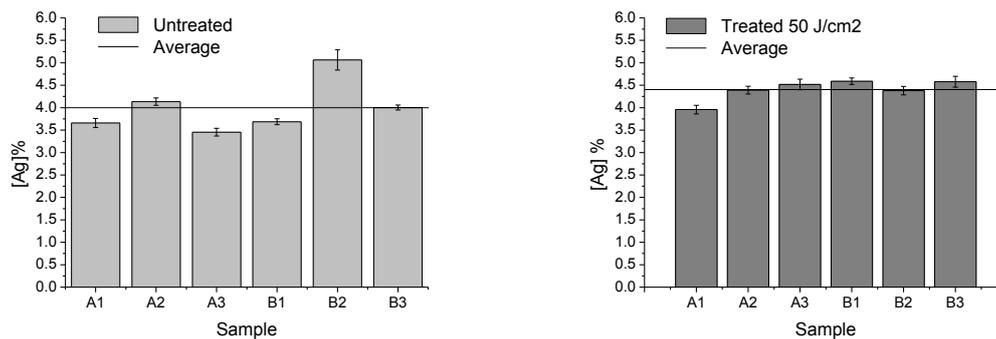


Fig. 4.17. Quantità di argento determinata su tre differenti punti (indicati dal numero) di due campioni (indicati dalla lettera) di cotone non trattato al plasma atmosferico (a sinistra) e trattato a 50 J/cm^2 (a destra).

4.4.5 Effetto del plasma

Stabilito definitivamente il metodo ed eliminate le cause maggiori di errore, abbiamo preparato una serie di campioni (0, 5, 50, 300, 1000 J/cm^2) con un bagno di impregnazione contenente argento allo 0.25% in peso, in rapporto bagno 1:20. Abbiamo caratterizzato il contenuto d'argento dopo l'impregnazione e dopo 3 lavaggi domestici. Si osserva che il trattamento di per sé non influisce profondamente sulla quantità di argento che si deposita in seguito alla riduzione. Solo il campione a 5 J/cm^2 mostra un piccolo incremento della quantità di argento, approssimativamente del 6%. Per i campioni trattati a maggiori energie si riscontra invece una lieve diminuzione. In

seguito ai lavaggi si osserva però che il trattamento provoca un aumento della quantità di argento di tutti i campioni trattati rispetto al tessuto non trattato. Per il trattamento migliore, effettuato a 5 J/cm^2 , l'aumento rispetto al tessuto non trattato è del 40%. La solidità pertanto risulta aumentata già con un trattamento a basse energie: questo ci permette di dire che il processo risulta economico e sostenibile.

Campione	[Argento] % _{peso}	
	Dopo Deposizione	Dopo 3 lavaggi
0 J/cm²	1.04 ± 0.02	0.099 ± 0.002
5 J/cm²	1.10 ± 0.03 (+ 6 %)	0.140 ± 0.002 (+ 40 %)
50 J/cm²	0.90 ± 0.02	0.120 ± 0.002
300 J/cm²	0.89 ± 0.02	0.117 ± 0.002
1000 J/cm²	0.99 ± 0.02	0.129 ± 0.002

Tabella 4.2. Quantità di argento determinate da misure ICP-OES per verificare l'effetto indotto dal trattamento al plasma atmosferico

Sono state condotte ulteriori caratterizzazioni per osservare la disposizione di questi nano-cluster d'argento. Mediante microscopia SEM si osserva che la fibra impregnata presenta degli aggregati molto diradati di sostanze adese. Non è stato possibile analizzare gli elementi con l'analisi EDAX a causa delle ridotte dimensioni di queste particelle; ad ogni modo si ritiene che questi aggregati siano costituiti da cluster d'argento, come riportato in letteratura per esperimenti simili [38]. Dall'analisi AFM si osserva come siano effettivamente cluster piuttosto che particelle isolate.

Concludendo, il plasma atmosferico come pre-trattamento all'impregnazione di sali d'argento per la sintesi di nanocluster migliora le caratteristiche ottenibili, in particolar modo l'omogeneità e la solidità ai lavaggi. Non è chiaro il motivo di tale miglioramento: il miglior risultato a 5 J/cm^2 si ottiene per substrati che non hanno raggiunto il massimo di bagnabilità, inoltre i gruppi polari ed i radicali analizzati non presentano la massima concentrazione a questa energia. Andamenti simili sono però già stati riscontrati in letteratura: Malek e Holme [39] analizzando la tintura effettuata con coloranti diretti di cotone trattato con un plasma di ossigeno a bassa pressione, riportano che il massimo dell'effetto si ottiene ad una determinata energia (correlabile alla concentrazione dei gruppi carbossilici formati).

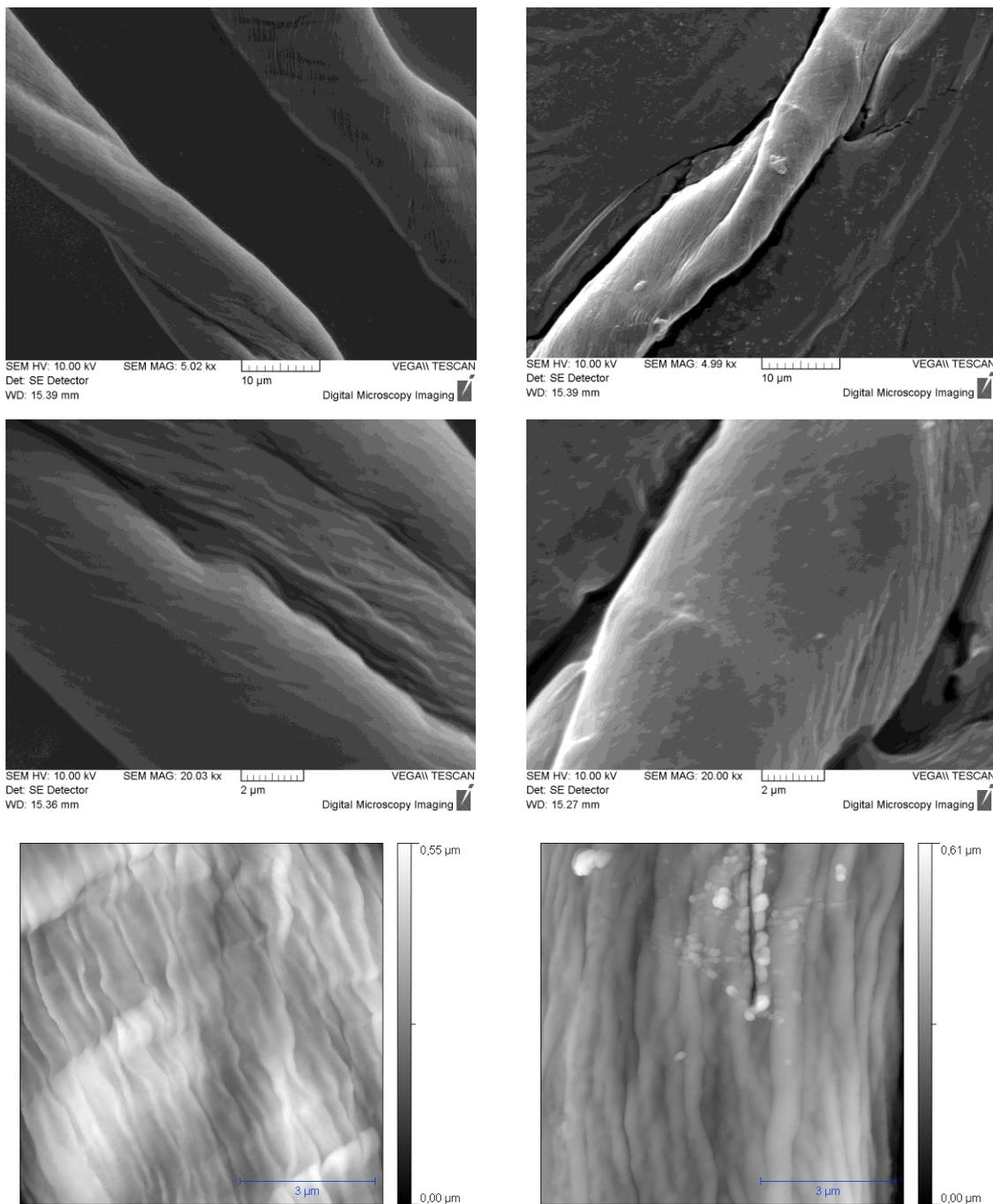


Fig. 4.18. Micrografie SEM e immagini AFM di una fibra di cotone a sinistra e di una fibra di cotone depositata con nanoparticelle di argento a destra.

4.5 Pretrattamento al plasma atmosferico in un processo di *grafting* con sali d'ammonio quaternario

I sali d'ammonio quaternario (SAQ) sono tensioattivi: hanno una testa polare (carica positivamente) ed una coda apolare. Sono la classe di composti più utilizzata tra gli antisettici e i disinfettanti perché mostrano attività antibatteriche ed antimicotiche oltre che surfattanti [40].

Grazie al loro carattere anfifilico, riescono a penetrare facilmente attraverso le membrane batteriche dove svolgono la loro principale azione (chiamati quindi membrana-attivi). Salton propone la seguente sequenza di eventi in seguito all'esposizione di microorganismi ad un generico SAQ [41]:

- 1) assorbimento e penetrazione attraverso la parete cellulare;
- 2) interazione con la membrana citoplasmatica, che causa una disorganizzazione delle strutture lipidiche e proteiche;
- 3) perdita di materiale intercellulare a basso peso molecolare;
- 4) degradazione di proteine ed acidi nucleici;
- 5) rottura della parete cellulare provocata da enzimi autolitici.

Alcuni studi [42] hanno mostrato come in particolare le proteine di membrana, che regolano il trasporto cellulare, quelle per il movimento flagellare e quelle per la generazione di ATP, vengano alterate dalla presenza di SAQ. Anche i protoni che vengono coinvolti durante il metabolismo cellulare sono spinti all'esterno della cellula, e di conseguenza i potenziali di membrana cambiano.

La perdita dell'organizzazione strutturale e dell'integrità della membrana, oltre agli altri danni portano alla morte cellulare [43].

Anche su cellule più complesse come quelle dei lieviti si osservano degli effetti: studi condotti con il cetilpiridium cloruro mostrano come la perdita dell'organizzazione dei lipidi nelle membrane porti alla fuoriuscita di materiale cellulare (rilevazione di K⁺ e zuccheri pentosi) [44]. Sono state rilevate anche funzioni sporostatiche che inibiscono la crescita di cellule da spore, sebbene non ne si conosca il meccanismo d'azione [45]. Sui virus invece, i SAQ hanno solo piccole influenze: possono alterare i lipidi della capsida causando cambiamenti morfologici e rotture e possono inibire la trasduzione dei batteriofagi [46].

Come per l'argento, il rilascio dei SAQ nell'ambiente, provoca danni alle flore batteriche; inoltre un loro massiccio utilizzo può portare allo sviluppo di resistenza.

4.5.1 Grafting polymerization

La funzionalizzazione superficiale della cellulosa (e del cotone) è un processo molto utilizzato a causa della grande diffusione di questa fibra. Un metodo molto studiato ed utilizzato è quello basato sulla “*grafting polymerization*” di particolari monomeri precursori: essi producono il polimero attraverso ramificazioni dello scheletro della catena principale rappresentata dalla cellulosa [47]. Le funzionalizzazioni aggraffate impartiscono nuove proprietà al materiale di partenza senza alterare quelle intrinseche della fibra. La polimerizzazione dei monomeri precursori avviene con gli stessi meccanismi tipici della chimica dei polimeri: per questa ricerca è stato selezionato un particolare precursore, il diallildimetilammonio cloruro (DADMAC), contenente due funzioni che possono essere utilizzate per il grafting alla superficie e/o per la sua polimerizzazione. Questa molecola inoltre contiene come un ammonio quaternario gruppo funzionale e per tale motivo è stata utilizzata in altri studi per creare film polimerici con proprietà antibatteriche su fibre sintetiche [48].

L'approccio utilizzato consiste nel “*grafting from*” [49]: la crescita del polimero del DADMAC avviene da siti iniziali presenti sulla catena di cellulosa. Questi siti sono radicali generati da iniziatori chimici, da irradiazione mediante radiazione elettromagnetica (UV, raggi gamma) o da esposizione al plasma. Il radicale formato reagisce con un gruppo vinilico formando un legame covalente con la cellulosa che può portare ad una propagazione della catena, con conseguente accrescimento del peso molecolare del polimero. La terminazione può avvenire per combinazione di due catene in accrescimento o per disproporzione; inoltre possono avvenire trasferimenti di catena o terminazioni per aggiunta di additivi. Il meccanismo è illustrato in Fig. 4.19.

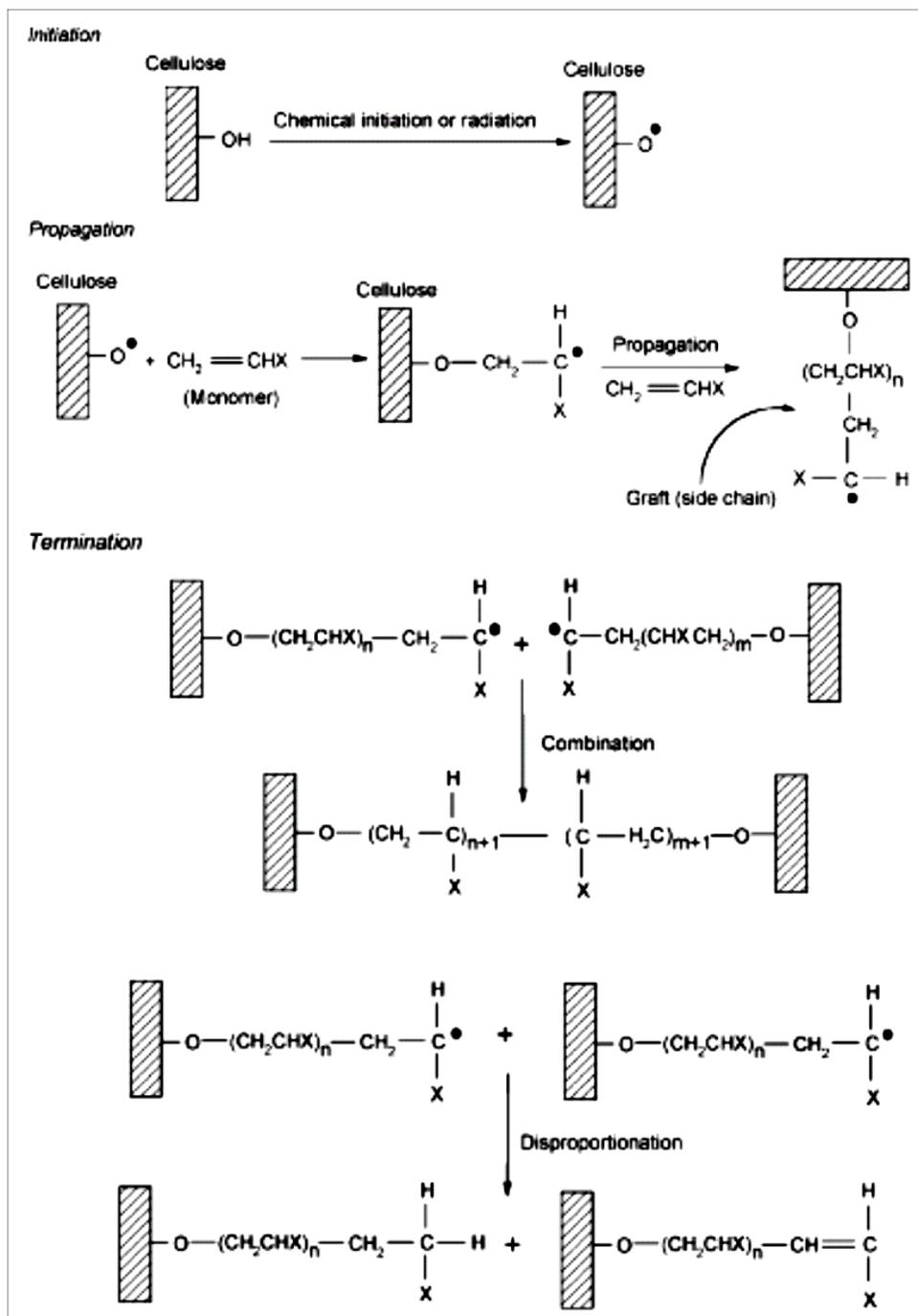


Fig. 4.19. Grafting polymerization di composti vinilici sulla cellulosa.

Il plasma in questo caso potrebbe incrementare l'assorbimento e favorire l'attacco sulla superficie del cotone mediante la creazione di nuovi siti radicalici, ai quali si aggraffano le molecole di DADMAC. Thome ed altri [48] utilizzano a questo scopo un plasma atmosferico di elio su fibre polimeriche, mentre in questo studio è stato utilizzato un plasma atmosferico in aria sul cotone, più incline delle fibre sintetiche a formare radicali.

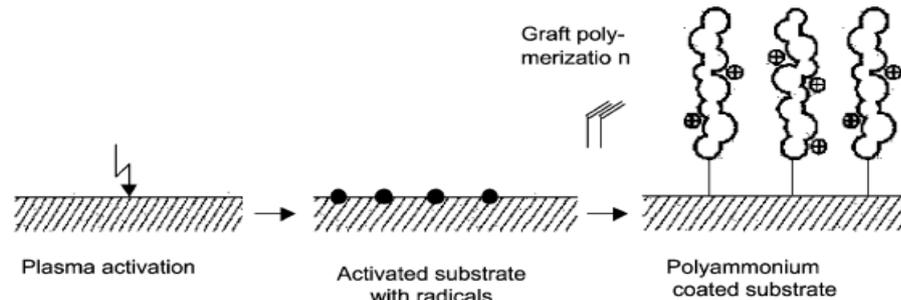


Fig. 4.20. Il processo descritto da Thome ed altri [48]

4.5.2 Fattibilità del processo

È stata condotta una prima indagine di fattibilità allo scopo di capire il miglior metodo per aggraffare il DADMAC alla superficie della fibra.

Le prove condotte sono state le seguenti:

- attivazione con DBD (variabili: energia, scarica diretta e remota e tipo di gas) ed impregnazione in bagno ;
- attivazione con plasma remoto JET (variabili: energia, altezza rispetto al substrato) ed impregnazione in bagno;
- impregnazione in bagno e trattamento con JET (variabili: energia e altezza rispetto al substrato);
- attivazione con JET ed “impregnazione” contemporanea, utilizzando il DADMAC in forma di aerosol, inserito nella fiamma del plasma (variabili: energia, posizione dell’ingresso del precursore nella fiamma, diluizione del DADMAC)

I campioni che sono impregnati nel bagno vengono preparati nel seguente modo: il tessuto viene immerso in una soluzione acquosa di DADMAC al 30% in peso precedentemente degasata, e sotto agitazione continua a 70°C per 3 ore, con un rapporto bagno 1:20. A fine reazione il cotone viene lavato con abbondante acqua deionizzata ed asciugato all’aria.

La valutazione degli esiti delle prove è stata effettuata mediante un generico test di *staining*, molto utilizzato per analizzare la funzionalizzazione dei tessuti: i campioni vengono posti in contatto con un particolare reattivo che reagisce alla funzionalizzazione macchiando il campione [50]. Nel nostro caso abbiamo utilizzato un colorante anionico, tipicamente utilizzato per la colorazione della lana: in presenza di gruppi di ammonio quaternario il colorante si lega per interazione elettrostatica,

impartendo un colore al substrato che risulta stabile al lavaggio con acqua deionizzata. Come controprova abbiamo utilizzato il test su cotone non graftato ed abbiamo osservato che non c'è colorazione del tessuto. Di seguito riportiamo i campioni più significativi.

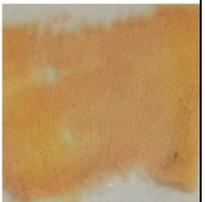
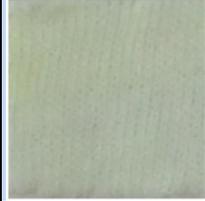
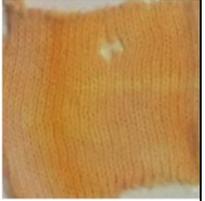
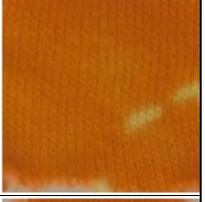
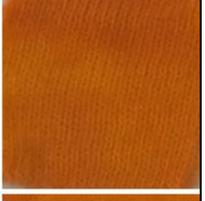
Campione non trattato e non impregnato		DBD diretto in azoto, a 5 J/cm ² ed impregnato		JET, 150 J/cm ² (10 p, 10 m/min, 20 mm di altezza) ed impregnato	
Campione non trattato ed impregnato		DBD diretto in azoto, a 50 J/cm ² non impregnato		JET, 75 J/cm ² (5 p, 10 m/min, 20 mm di altezza) ed impregnato	
DBD diretto in aria, a 5 J/cm ² e non impregnato		DBD diretto in azoto, a 50 J/cm ² ed impregnato		JET, 75 J/cm ² (5 p, 10 m/min, 9 mm di altezza) ed impregnato	
DBD diretto in aria, a 5 J/cm ² ed impregnato		DBD diretto in azoto, a 300 J/cm ² ed impregnato		Impregnato e JET, 150 J/cm ² (10 p, 10 m/min, 10 mm di altezza)	
DBD diretto in aria, a 50 J/cm ² ed impregnato		DBD remoto in azoto, a 50 J/cm ² ed impregnato		Impregnato e JET, 450 J/cm ² (30 p, 10 m/min, 10 mm di altezza)	
Campione trattato in DBD diretto in aria, a 300 J/cm ² ed impregnato		Campione trattato in DBD remoto in azoto, a 300 J/cm ² ed impregnato		Impregnato e JET, 150 J/cm ² (10 p, 10 m/min, 5 mm di altezza)	
JET a 150 J/cm ² (10 p, 10 m/min, 10 mm di altezza) con aerosol di DADMAC (posizione 4)		JET a 150 J/cm ² (10 p, 10 m/min, 10 mm di altezza) con aerosol di DADMAC (posizione 1)		Impregnato e JET, 450 J/cm ² (30 p, 10 m/min, 5 mm di altezza)	

Tabella 4.3. Test di staining delle prove più interessanti svolte. La suddivisione a colori indica prove della stessa serie (metodo di attivazione) in cui sono stati variati alcuni parametri indicati in didascalia.

La sola attivazione mediante plasma non impartisce alcuna colorazione al campione. Dai test svolti appare evidente che l'utilizzo dell'aerosol è inefficace e non porta a livelli significativi di SAQ aggraffati; pertanto è necessario il bagno di impregnazione. Il JET per l'attivazione di substrati piani è meno indicato rispetto al DBD, a meno che non si vogliano ottenere effetti particolari. Nel nostro caso la scelta ricade sull'utilizzo del DBD per attivare il substrato, non essendoci chiare differenze di trattamento con il JET in particolar modo in modalità diretta e con aria come gas di processo.

Considerando i campioni impregnati e poi trattati con JET appare evidente un miglioramento nel colore, che tuttavia si ritiene dovuto principalmente ad effetti termici piuttosto che ad un ruolo attivo del plasma: infatti i campioni, all'aumentare del numero di passate o avvicinando la fiamma, mostrano un imbrunimento dovuto alla degradazione delle specie organiche.

In generale tutti i campioni producono colorazioni tendenzialmente poco omogenee.

I campioni ottenuti da queste prime prove sono stati caratterizzati all'FT-IR, osservando alcune significative differenze. In generale tutti i campioni trattati al DBD ed aggraffati presentano nuovi segnali a 810, 840 e 1540 cm^{-1} , mentre quelli attivati con il Jet mostrano in più anche bande a 870, 1260, 1575 e 2840 e 2915 cm^{-1} . Queste bande differiscono da quelle attribuite in letteratura al polimero del DADMAC lineare o reticolato con divinilbenzene [51].

Da queste prime prove è stato selezionato come metodo migliore l'attivazione mediante DBD di aria con successivo bagno d'impregnazione.

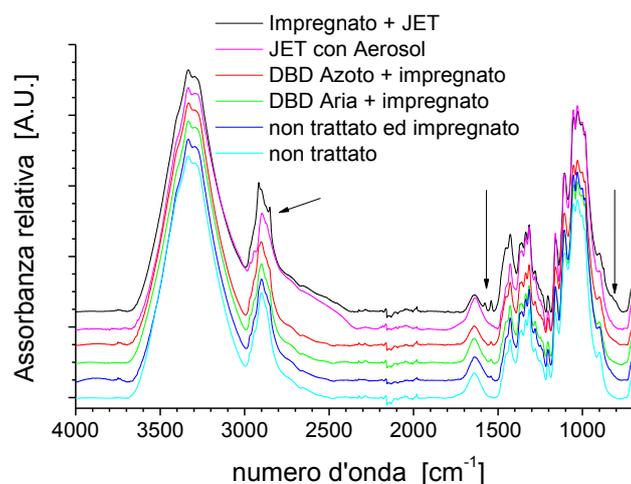


Fig. 4.21. Spettri FT-IR acquisiti in modalità ATR dei campioni più significativi prodotti durante gli esperimenti di screening.

4.5.3 Metodo di determinazione dei siti aggraffati

Per determinare quantitativamente il numero di siti aggraffati alla superficie abbiamo utilizzato un metodo descritto in letteratura da Tiller ed altri [52]: esso si basa sull'analisi spettrofotometrica di un particolare colorante anionico, la fluoresceina. Il substrato viene messo a contatto con una soluzione di colorante sotto agitazione per 20 minuti a temperatura ambiente (soluzione acquosa all'1%); qualora siano presenti cariche positive sulla fibra, il colorante si lega ad esse ed il campione assume una forte colorazione rossastra. Il legame formato è di natura elettrostatica e risulta stabile e solido in acqua deionizzata. Il campione colorato viene quindi risciacquato accuratamente in acqua milliq per allontanare le molecole non legate (quattro successivi lavaggi di 5, 10, 15 e 25 minuti), controllando che l'ultimo bagno non presenti tracce residue di colorante e appaia trasparente ed incolore. Il campione asciugato è stato messo a contatto con una soluzione di esadeciltrimetilammonio cloruro (EDTMAC) al 2.5% per 20 minuti sotto agitazione. Il surfattante in elevata concentrazione si sostituisce al colorante, che viene rilasciato in soluzione. Dall'analisi spettrofotometrica della soluzione di risciacquo, opportunamente portata a pH 8.0 con tampone fosfato 0.1 M (aggiunto in volume pari al 10 % in volume), si determina l'assorbimento della banda a 504 nm. Ipotizzando che una molecola di colorante si associ ad un gruppo di ammonio quaternario, si riesce a risalire alla concentrazione di gruppi aggraffati. Il metodo risulta valido se la sostituzione tra fluoresceina e EDTMAC risulta quantitativa ovvero se il colore finale del tessuto è bianco. Qualora si riscontrasse ancora una colorazione residua occorre risciacquare ulteriormente. Dalle prime esperienze è apparso chiaro che sarebbero stati necessari almeno 4 lavaggi consecutivi.

Un primo set di campioni è stato testato per valutare la bontà del metodo: sono stati preparati campioni di cotone non trattato e trattato a 5, 50, 300, 1000 J/cm². Subito dopo il trattamento al plasma i campioni sono stati immersi nella soluzione di DADMAC e mantenuti in temperatura per tre ore. I campioni così ottenuti sono stati poi analizzati utilizzando la fluoresceina. Per controllo è stato analizzato anche un campione non trattato e non depositato. Da ogni campione sono stati ricavati 3 pezzi da analizzare: ad eccezione del campione non trattato e non depositato, che ha dato risultati riproducibili, tutti i campioni mostravano valori molto variabili da punto a punto. Questo indica che il grafting non avviene in maniera omogenea a differenza invece della bagnabilità impartita dal trattamento. Anche il colore che i campioni assumono dopo il bagno con la

fluoresceina non appare così omogeneo. Si ritrovano inoltre gruppi di ammonio quaternario anche sulla fibra non trattata, in concentrazione confrontabile con quella dei campioni trattati. La molecola prescelta non ha bisogno quindi di radicali per il *grafting* sulla superficie, ma riesce a legarsi anche solo termicamente. In questa serie gli errori sono stati sottostimati a causa della variazione del peso del campione con l'umidità che non è stata considerata.

4.5.4 Effetto del plasma

È stata prodotta una serie di campioni per analizzare l'effetto del plasma: per minimizzare gli errori dovuti alle variazioni del peso con l'umidità, i campioni sono stati pesati tutti nello stesso momento. Inoltre è stato ritenuto opportuno valutare la variabile temporale per il bagno di impregnazione: gli stessi campioni non trattati e trattati al plasma sono stati mantenuti in soluzione di DADMAC rispettivamente per 30 minuti e 3 ore. Per ogni campione sono stati considerati per l'analisi 3 punti differenti. Già dalla colorazione dei campioni è possibile osservare una mancanza di omogeneità e questo risultato viene confermato anche dalla misura strumentale. Da questa serie di prove si ricava che il tempo di permanenza del bagno non influenza la quantità di molecole aggraffate, né l'omogeneità dei risultati.

Energia del trattamento [J/cm ²]	30 min di bagno di impregnazione		3 ore di bagno di impregnazione	
	Ag [nmol]	Media	Ag [nmol]	Media
0	16.4 ± 0.3	14.7	16.1 ± 0.3	15.5
	13.9 ± 0.2		15.3 ± 0.3	
	13.7 ± 0.2		15.2 ± 0.3	
5	18.0 ± 0.3	16.3	17.0 ± 0.3	16.7
	16.0 ± 0.3		16.6 ± 0.3	
	15.0 ± 0.2		16.5 ± 0.2	
50	16.8 ± 0.3	15.6	15.1 ± 0.2	13.3
	16.2 ± 0.3		13.1 ± 0.2	
	13.7 ± 0.2		11.8 ± 0.2	
300	12.6 ± 0.2	11.1	12.2 ± 0.2	10.6
	11.5 ± 0.2		10.3 ± 0.2	
	9.1 ± 0.1		9.2 ± 0.1	
1000	8.8 ± 0.1	8.7	8.9 ± 0.1	8.7
	9.0 ± 0.2		8.6 ± 0.1	
	8.3 ± 0.1		8.7 ± 0.1	

Tabella 4.4. *i*Quantità di SAQ determinata sui campioni impregnati rispettivamente per 30 minuti e 3 ore.

Anche nel caso del *grafting* del DADMAC i campioni trattati al plasma atmosferico a basse energie presentano un miglioramento dell'effetto: a 5 e 50 J/cm² i punti analizzati

hanno una concentrazione di SAQ rilevata maggiore rispetto alla media del tessuto non trattato ed aggraffato, mentre per quelli trattati a 300 e 1000 J/cm² la concentrazione risulta minore. Considerando i valori medi dei tre punti si osserva che il tessuto trattato a 5 J/cm² (il trattamento migliore) è caratterizzato da un incremento di circa il 10 % della quantità di SAQ rilevata. Purtroppo il *grafting* non risulta comunque omogeneo.

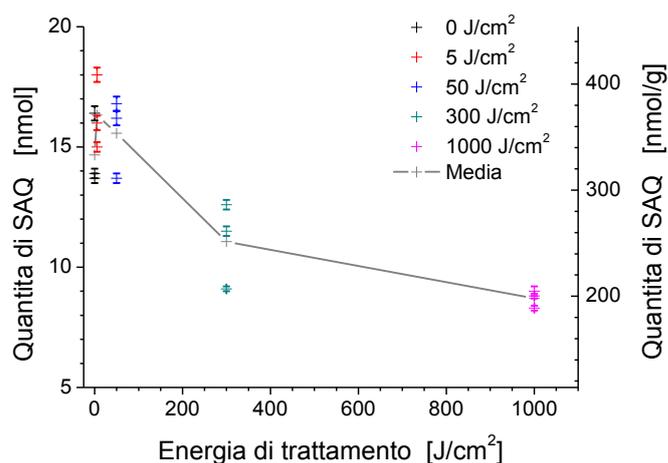


Fig. 4.22. Nel grafico è riportata la quantità di SAQ determinata per i campioni impregnati 30 minuti.

I campioni ottenuti nelle differenti condizioni sono stati anche lavati in lavatrice con le stesse modalità utilizzate nell'esperimento effettuato con l'argento (temperatura, tempo, presenza di detergente). È stato determinato il quantitativo di SAQ presente dopo tre lavaggi. Già dalla non colorazione dei campioni è possibile riscontrare la mancanza di solidità al lavaggio alle condizioni utilizzate. I valori ottenuti sono tipici dei campioni non aggraffati.

Il motivo è da ricercare nel tipo di legame che si è creato in seguito al *grafting*: si ritiene che il DADMAC possa reagire con i radicali formati, ma sostanzialmente i legami ottenuti non sono stabili all'ambiente alcalino di lavaggio. Thome ed altri [48] al contrario, lavorando con PE e con un plasma in elio, hanno osservato stabilità in acqua. Nel nostro caso i legami che si formano sono probabilmente di natura eterea, mentre Thome ed altri probabilmente hanno formato legami C-C, ottenendo così strutture stabili in ambiente acquoso.

Infine le fibre sono state caratterizzate mediante microscopia AFM per osservare in che modo si ottiene il *grafting* del DADMAC. Dalle immagini delle altezze e della fase si è osservato che il deposito non forma un film continuo sulla fibra, ma le molecole di

DADMAC polimerizzano ad isole sulla superficie. Questo conferma la mancanza di omogeneità impartita durante il *grafting*.

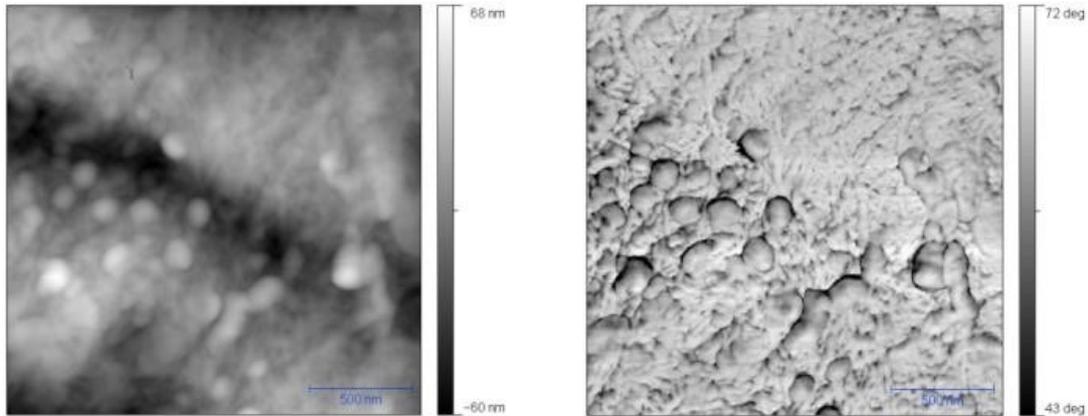


Fig. 4.23. Immagini AFM di una fibra di cotone aggraffata con DADMAC. A sinistra l'immagine ottenuta dalla registrazione delle altezze, a destra della fase.

Concludendo, il *grafting* di SAQ può essere favorito dal trattamento al plasma atmosferico. I risultati attesi però non sono così incisivi (aumento del 10 % di molecole aggraffate, nessuna solidità ai lavaggi impartita). È interessante notare come il miglior risultato venga ottenuto a basse energie di trattamento, quando gli effetti di bagnabilità e la presenza di gruppi polari e di specie radicaliche non hanno raggiunto il livello massimo. In questo caso dove i radicali dovrebbero essere importanti ai fini del *grafting*, il miglior trattamento è quello in cui i radicali presenti non hanno nemmeno una concentrazione rilevante rispetto al non trattato.

4.6 Conclusioni

Il trattamento al plasma atmosferico di aria modifica la superficie della fibra del cotone: sono stati rilevati segni di ossidazione, presenza di radicali ed effetti dovuti all'erosione. La reattività appare completamente differente rispetto a quella della fibra di lana (polipeptidica): la cellulosa reagisce formando gruppi carbonilici e carbossilici sulla superficie. Questo genera un incremento della bagnabilità su una superficie peraltro idrofilica. L'incremento però è consistente già a basse energie (5 J/cm^2).

L'ossidazione può avvenire anche per la presenza di radicali che possono evolvere nei gruppi rilevati: sono stati riscontrati infatti numerosi siti reattivi al DPPH, una molecola radicale che reagisce termicamente anche con perossidi ed idroperossidi termicamente. Questi siti attivi (radicali o derivati da radicali) sono linearmente dipendenti dall'energia impartita dal trattamento.

Interessante anche l'osservazione dell'erosione della superficie: le indagini AFM hanno mostrato segni di un'eliminazione della parete primaria della fibra in maniera omogenea già ad energie di 100 J/cm^2 .

Si riteneva che tutti questi fenomeni potessero essere utili per l'ottimizzazione della fibra per processi di finissaggio liquido. Sono stati selezionati due metodi per l'ottenimento di proprietà antibatteriche sulla superficie: uno che prevedeva la sintesi e la deposizione di nanocluster d'argento sulla fibra di cotone, l'altro il *grafting* di molecole contenenti sali d'ammonio quaternario.

In queste indagini sono stati ottenuti alcuni risultati interessanti e potenzialmente industrializzabili (incremento dell'omogeneità e maggiore stabilità ai lavaggi per l'argento, incremento di siti aggraffati per i sali d'ammonio quaternario), seppur non così promettenti come ci si aspettava.

È interessante osservare che i migliori risultati per entrambe le tecniche sono stati raggiunti a basse energie di trattamento (5 J/cm^2), quando la bagnabilità, i gruppi carbonilici e carbossilici e quelli radicalici non hanno raggiunto il massimo del loro valore. Ad energie maggiori è stato osservato un peggioramento dei risultati, con valori inferiori anche rispetto a quelli del tessuto non trattato. Non è stata trovata una spiegazione, ma è possibile che una forte erosione rimuova la parete primaria portando a risultati non buoni. L'antimicrobicità sarà testata solo a conclusione del periodo di tesi perciò non è stato ancora riportato alcun dato.

Bibliografia

- [1] H. K. Rouette, *Encyclopedia of textile finishing*, **2001**, ed. Woodhead Publishing Ltd.
- [2] Q. Fan, *Chemical testing of textiles*, **2005**, ed. Woodhead Publishing Ltd.
- [3] H. A. Krässig; *Cellulose Structure, Accessibility and Reactivity*, **1993**, Gordon and Breach Science Publisher, Switzerland.
- [4] K. Mühlethaler; *Annu. Rev. Plant Physiol.* **1967**, 18, 1.
- [5] S.O. Rowland, E. J. Roberts; *J. Polymer Sci. A1*, **1972**, 10, 2447.
- [6] D. Klemm, H. P. Schmauder, T. Heinze, Cellulose in *Biopolymers: Biology Chemistry, Biotechnology, Application, Polysaccharide II*, **2005**, vol 6, ed. Wiley VCH, Weinheim, 275.
- [7] Cotton su <http://en.wikipedia.org/wiki/Cotton>.
- [8] H. Krässig, J. Schurz, R. G. Steadman, K. Schliefer, W. Albrecht, Cellulose su *Ullman Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. **2005**, Weinheim.
- [9] Y.S. Akishev, M.E. Grushin, A.E. Monich, A.P. Napartovich, N.I. Trushkin; *High Energy Chem.*, **2003**, 37, 286.
- [10] S. Inbakumar, R. Morent, N. De Geyter, T. Desmet, A. Anukaliani, P. Dubruel, C. Leys; *Cellulose*, **2010**, 17, 417
- [11] H. A. Karahan, E. Özdoğan; *Fibers and Polymers* **2008**, 9, 21.
- [12] N. Abidi, E. Hequet; *J. Appl. Polym. Sci.*, **2004**, 93, 145.
- [13] A. Calvimontes, P. Mauersberger, M. Nitschke, V. Dutschk, F. Simon; *Cellulose*, **2011**, 18, 803.
- [14] T. Wakida, K. Takeda, I. Tanaka, T. Takagishi; *Text. Res. J.*, **1989**, 59, 49.
- [15] J.R. Chen; *J. Appl. Polym. Sci.*, **1991**, 42, 2035.
- [16] T.L. Ward, R.R. Benerito; *Text. Res. J.*; **1982**, 52, 256.
- [17] K. Vaideki, S. Jayakumar, G. Thilagavathi, R. Rajendran; *Applied Surface Science*, **2007**, 253, 7323.
- [18] Y. Akishev, M. Grushin, N. Dyatko, I. Kochetov, A. Napartovich, N. Trushkin, T. Minh Duc, S. Descours; *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2008**, 41, 235203.
- [19] H. S. Sabharwal, F. Denes, L. Nielsen, R. A. Young, *J. Agric. Food Chem.*, **1993**, 41, 2202.
- [20] D. Knittel, E. Schollmeyer; *Talanta*, **2008**, 76, 11360.
- [21] T. Fargere, M. Abdennadher, M. Delmas, B. Boutevin; *Eur. Polym. J.*, **1995**, 31, 489.
- [22] L. Andrezzi, V. Castelvetro, G. Ciardelli, L. Corsi, M. Faetti, E. Fatarella, F. Zulli; *J. Coll. Interf. Sci.*, **2005**, 289, 455.
- [23] B. Ozcelik, J.H. Lee, D.B. Min; *Journal of food science*, **2003**, 68, 487.
- [24] N. Wistara, X. Zhang, R. A. Young; *Cellulose*, **1999**, 6, 325.

- [25] L. C. Vander Wielen, T. Elder, A. J. Ragauskas; *Cellulose*, **2005**, 12, 185.
- [26] M. Rai, A. Yadav, A. Gade; *Biotechnology Advances*, **2009**, 27, 76.
- [27] X. Chen, H.J. Schluesener; *Toxicology Letters*, **2008**, 176, 1.
- [28] C. Lok; *Journal of Proteome Research*; **2006**, 5, 916.
- [29] J.S. Kim, E. Kuk, K.N. Yu, J.H. Kim, S.J. Park, H.J. Lee, S.H. Kim, Y.K. Park, Y.H. Park, C.Y. Hwang, et al.; *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*; **2007**, 3, 95.
- [30] H.C. Wen, Y.N. Lin, S.R. Jian, S.C. Tseng, M.X. Weng, Y.P. Liu, P.T. Lee, P.Y. Chen, R.Q. Hsu, W.F. Wu, C.P. Chou; *J. of Physics: Conference Series*; **2007**, 61, 445.
- [31] M. Goresek, P. Recelj; *Textile Research Journal*, **2009**, 79, 138.
- [32] M. Goresek, M. Gorjanc, V. Bukosek, J. Kovac, Z. Petrovic, N. Puac; *Textile Research Journal*, **2010**, 80, 1633.
- [33] M. Goresek, M. Gorjanc, V. Bukosek, J. Kovac, P. Jovancic, D. Mihailovic; *Textile Research Journal*, **2010**, 80, 253.
- [34] M. Kostić, N. Radić, B. M. Obradović, S. Dimitrijević, M. M. Kuraica, P. Škundrić; *Plasma Process. Polym.*, **2009**, 6, 58.
- [35] R. Dastjerdi, M. Montazer; *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*; **2010**, 79, 5.
- [36] M. Pollini, A. Sannino, A. Maffezzoli, A. Licciulli, US **2009**/0130181 A1.
- [37] M. S. Khalil-Abad, M. E. Yazdanshenas, M. R. Nateghi; *Cellulose*, **2009**, 16, 1147.
- [38] H. J. Lee, S. H. Jeong, *Textile Research Journal*; **2004**; 74, 442.
- [39] R. Malek, I. Holme; *Iranian Polymer Journal*, **2003**, 12, 271.
- [40] G. McDonnel, A. D. Russel; *Clinical Microbiology Reviews*, **1999**, 147.
- [41] M. R. J. Salton; *J. Gen. Physiol.*, **1968**, 52, 247S.
- [42] A. D. Russell, I. Chopra; *Understanding antibacterial action and resistance*, **1996**, 2nd ed. Ellis Horwood, Chichester, England
- [43] S. P. Denyer, *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, **1995**, 36, 227.
- [44] S. J. Hiom, J. R. Furr, A. D. Russell, J. R. Dickinson; *Microbios*, **1993**, 74, 111.
- [45] A. D. Russell; *Clin. Microbiol. Rev.*, **1990**, 3, 99.
- [46] D. L. Prince, H. N. Prince, O. Thraenhart, E. Muchmore, E. Bonder, J. Pugh; *J. Clin. Microbiol.*, **1993**; 31, 3296.
- [47] D. Roy, M. Semsarilar, J. T. Guthrie, S. Perrier; *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 2046.
- [48] J. Thome, A. Hollander, W. Jaeger, I. Trick, C. Oehr; *Surface and Coatings Technology*, **2003**, 174–175, 584.
- [49] G. Odian, *Principles of Polymerization*, John Wiley and Sons, Hoboken, fourth edn, **2004**.
- [50] J.M. Goddard, J.H. Hotchkiss; *Prog. Polym. Sci.*, **2007**, 32, 698.
- [51] H. Mahdavi, E. Haghani, B. Malakian; *React. Funct. Polym.*, **2006**, 66, 1033.
- [52] J. C. Tiller, C.-J. Liao, K. Lewis, A. M. Klibanov; *Proc Natl Acad Sci USA*, **2001**, 98, 5981.

Capitolo 5

Caratterizzazione del plasma mediante spettroscopia ottica di emissione

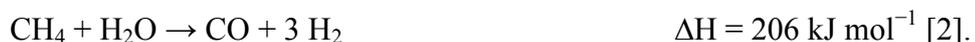
Durante l'ultimo anno del dottorato di ricerca sono stato a Danzica ospite per un mese presso i laboratori del Prof. Jerzy Mizeraczyk direttore del Centre for Plasma and Laser Engineering dello Swewalsky Institute of Fluid-Flow Machinery dell'Accademia Polacca delle Scienze. La mia attività principale è stata svolta sotto la supervisione del Prof. Jasinsky, nel gruppo di Hydrogen Energetics Department, che si occupa dello studio di sistemi di generazione di plasmi mediante microonde per ottenere processi di reforming per la produzione di idrogeno.

Lo scopo della mia visita è stato l'apprendimento di tecniche di diagnostica del plasma basate sull'utilizzo della spettroscopia ottica di emissione (Optical Emission Spectroscopy o OES). Questa è un'importante tecnica d'indagine, mediante la quale è possibile osservare la presenza di stati eccitati di atomi e molecole neutre, radicali e ioni: dallo studio degli spettri emissivi ed in particolare delle bande rotazionali e vibrazionali di alcune molecole è inoltre possibile risalire ad importanti informazioni riguardanti alcuni parametri del plasma, quali ad esempio le temperature elettronica, vibrazionale e rotazionale del gas e la densità del plasma.

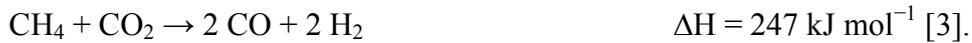
5.1 Reforming di metano attivato dal plasma per la produzione di idrogeno

Un plasma ad elevata energia presenta un'atmosfera reattiva ricca di elettroni, radicali e ioni oltre che una temperatura elevata (alcune migliaia di Kelvin): questo offre un ambiente ideale per alcuni processi che portano alla formazione di idrogeno da idrocarburi, come ad esempio il reforming [1].

Nello steam reforming convenzionale il metano viene convertito termicamente con vapor d'acqua in una miscela di idrogeno e CO (gas di sintesi o *syngas*):



Un altro modo per ottenere idrogeno dal metano è il processo di ossidazione parziale che può essere ottenuto mediante reazione con CO₂:



Entrambi i processi di ossidazione del metano sono fortemente endotermici.

L'idrogeno può essere prodotto anche senza l'utilizzo di un ossidante sfruttando le reazioni di pirolisi del metano ad elevata temperatura [1]. In questo caso i prodotti sono idrogeno e miscele di idrocarburi a maggior peso molecolare, tipicamente acetilene.

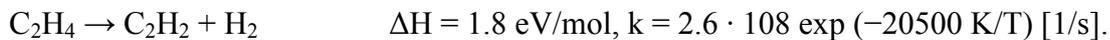
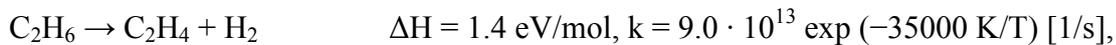
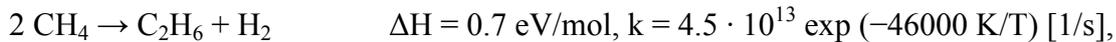
La reazione avviene ad elevate temperature ed è razionalizzata secondo il meccanismo di Kassel [4] che coinvolge il radicale CH₂, formato dalla dissociazione del metano con rilascio di idrogeno:



Questo radicale si combina poi con il metano stesso per dare etano:



L'etano prodotto si decompone termicamente ad etilene ed acetilene producendo idrogeno ad ogni passaggio [4]. Complessivamente si ha:



Tutte queste reazioni sono endotermiche e richiedono temperature elevate. In questi sistemi si osserva anche formazione di carbone (in forma di fuliggine, *carbon-black*) dovuta all'ulteriore decomposizione di acetilene in questi prodotti solidi.



A differenza delle altre reazioni quest'ultimo passaggio è esotermico.

In diversi periodi storici questo processo è stato utilizzato o per la produzione di acetilene, utilizzando un sistema di raffreddamento per diminuire il contributo della produzione di fuliggine, oppure per la produzione di carbon-black [5].

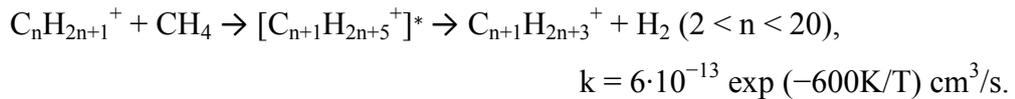
La conversione del metano in idrogeno nel plasma mostra rispetto al processo termico un notevole miglioramento per l'attivazione di vie alternative di reazione. Nel plasma infatti l'idrogeno può anche formarsi attraverso reazioni ioniche descritte dal meccanismo di Winchester [1] o meccanismo ione-molecola, che procedono attraverso lo ione CH₃⁺, formato dal metano per ionizzazione dissociativa successiva all'impatto elettronico:



La produzione di idrogeno avviene per reazione dello ione CH_3^+ con una molecola di metano, con accrescimento della catena di carbonio:



Sono stati riscontrati fra i prodotti della reazione idrocarburi con un contenuto di atomi di carbonio fino a 20. In generale, questi ioni $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^+$ così prodotti possono accrescere la catena attaccando una molecola di metano, oppure decomporre spontaneamente eliminando idrogeno, oppure infine subire riarrangiamenti.



La crescita della catena continua finchè non avviene la terminazione dovuta a reazioni con particelle cariche.



La sequenza di reazioni che porta alla crescita della catena idrocarbureca è termodinamicamente favorita per la maggiore stabilità dello ione prodotto, $\text{C}_{n+1}\text{H}_{2n+3}^+$, rispetto allo ione di partenza $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^+$. Di conseguenza il processo di accrescimento attraverso il meccanismo di Winchester è veloce e senza apprezzabili energie di attivazione.

5.2 Apparato sperimentale, procedure e tecniche di analisi

In riferimento alla Fig. 5.1 possiamo distinguere gli elementi costitutivi di un generatore di idrogeno basato sulla tecnologia del plasma a microonde, formato essenzialmente da un generatore di microonde (a-a'), un magnetron che produce la radiazione con frequenza di 2.45 GHz e potenza massima di 6 kW e da una guida d'onda (b) entro la quale sono posti strumenti di misura e di controllo (c-e). Quest'ultima viene generalmente costruita e dimensionata in maniera tale che le microonde si concentrino in un punto regolabile, dove affluiscono i gas e dove viene pertanto generata la scarica (f). È importante l'isolamento del gas alla sola zona di scarica, in quanto una fuga nella guida d'onda provocherebbe una scarica in posizioni diverse con possibili danni all'apparecchiatura. Il confinamento del gas viene ottenuto mediante l'inserimento di materiali trasparenti alle microonde come ad esempio tubi in quarzo o guarnizioni in teflon. Per quanto riguarda le strumentazioni di misura, sulla guida d'onda si installa un

elemento passivo per la misura della radiazione incidente e riflessa (*directional coupler* da 70dB), collegati a due sonde per la misura (*bolometric heads*). Per il controllo della zona di scarica si utilizza inoltre un sistema a tre pistoni (*three stub tuner*) che entra nella guida d'onda modificando il percorso della radiazione, oppure un'unità mobile dopo la zona di scarica che modifica la lunghezza della guida d'onda.

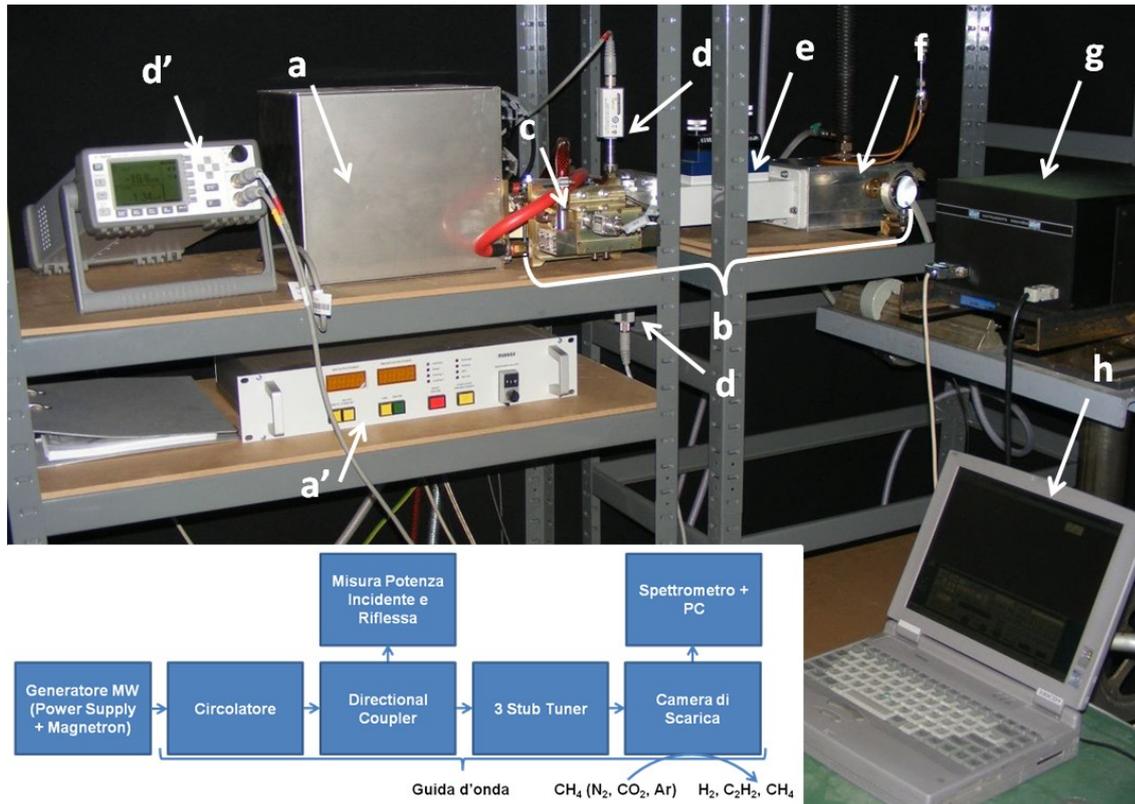


Fig. 5.1. Schema a blocchi di un generico generatore di idrogeno e in foto quello specificatamente caratterizzato con misure OES. a) Generatore di MW, a') alimentatore, b) guida d'onda, c) circolatore, d) directional couplers per la misura della potenza incidente e riflessa, d') lettore di potenza, e) three stub tuner, f) camera di scarica, g) spettrometro, h) computer per la registrazione dello spettro.

Per le sperimentazioni abbiamo utilizzato principalmente due generatori a microonde, che differiscono principalmente per il metodo di introduzione dei gas nella zona di scarica. Il sistema che ho caratterizzato mediante spettroscopia ottica di emissione prevedeva il semplice passaggio dei gas con un flusso turbolento e vorticoso nella zona di scarica (*swirl*). Il secondo sistema invece oltre a questa modalità poteva operare anche con un flusso coassiale: all'interno della zona di scarica si introduceva un tubo metallico dove veniva fatto fluire il metano, mentre all'esterno del tubo veniva convogliato un flusso di gas di protezione (generalmente CO₂ oppure N₂). Questo

secondo generatore presenta notevoli difficoltà di accensione del sistema, quindi durante il mio breve soggiorno non sono riuscito ad ottenere misure ottiche.

Per assicurare il confinamento del gas solo all'interno della zona della scarica, lungo la guida d'onda erano presenti fogli di teflon, materiale trasparente alle microonde, e guarnizioni dello stesso materiale che delimitavano la zona di scarica. Il metano così isolato non permette la generazione di scariche parassite in altre regioni lungo la guida d'onda.

L'accensione del sistema può essere eseguita in tre differenti modi:

- 1) autoinnesco del sistema (solo in particolari condizioni e gas);
- 2) innesco mediante utilizzo di una scarica elettrica;
- 3) innesco mediante l'inserimento di un pistone metallico tra gli elettrodi del generatore.

Poiché l'accensione diretta in metano puro non è consigliabile, si effettua prima una scarica in gas inerte, azoto o argon, e solo in un secondo momento si introduce il metano. Per l'ignizione della scarica si imposta un valore di potenza tipicamente di circa 2000 W, poi si cerca di stabilizzare la scarica modificando i tre elementi di tuning in modo da minimizzare la potenza riflessa. A questo punto si può procedere con le misurazioni applicando la corretta potenza. La presenza del metano modifica profondamente la scarica e anche i valori in lettura della radiazione incidente e riflessa. Si imposta così una nuova configurazione di tuning per stabilizzare la scarica prima di procedere alla misurazione degli spettri di emissione.

L'acquisizione dello spettro è stata eseguita mediante l'utilizzo di uno spettrometro DK-480 (CVI), con con montato un reticolo da 1200 scanalature/mm. Lo strumento era equipaggiato con una camera CCD SBIG ST-6, (750 × 242) ed interfacciato ad un computer per la registrazione dello spettro. Per limitare l'intensità della radiazione nelle scariche più intense ed evitare la saturazione del segnale acquisito, sono stati utilizzati opportuni attenuatori ottici del segnale.

Ho anche utilizzato alcuni sistemi di generazione di microplasma: in questo caso il sistema di generazione prevedeva una guida d'onda particolare, alla cui estremità era collegato un cavo coassiale in cui veniva trasmessa la radiazione ed inviata a particolari "utilizzatori" (elementi per la generazione del plasma come sorgenti coassiali e microstrip) di dimensioni contenute. In questi sistemi le scariche avevano dimensioni molto ridotte e, mediante il controllo dei parametri di flusso e di potenza, si potevano

ottenere fiamme molto fredde o più calde. Questi sistemi sono generalmente utilizzati per il trattamento di superfici oppure per la sterilizzazione di materiali vari.

5.3 Caratterizzazione delle specie eccitate

La spettroscopia ottica di emissione è stata principalmente applicata nell'intervallo compreso tra 300 e 600 nm. A seconda della composizione del gas di partenza variano le specie che emettono radiazioni nella regione considerata.

I principali sistemi osservati in presenza di azoto e metano, modificando opportunamente i parametri e le condizioni di scarica, sono i seguenti [6]:

- *Secondo sistema positivo di N_2* ($C^3\Pi \rightarrow B^3\Pi$, 306–317 nm), osservato in azoto puro durante la fase di accensione del generatore;
- *Primo sistema negativo di N_2^+* ($B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$, 458–468 nm), osservato in azoto puro durante la fase di accensione del generatore;
- *Sistema CN violetto* ($B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$, 377–390 nm), osservato in miscele di azoto e metano, con metano in bassa concentrazione (fino al 5%);
- *Sistema C_2 Swan* ($A^3\Pi \rightarrow X^3\Pi$, 511–518 nm), osservato in metano puro o miscelato con azoto e argon;
- *Riga di emissione H_β* della serie di Balmer, derivata dalla transizione elettronica (4-2) dell'idrogeno atomico, osservata in plasmi contenenti idrogeno (quindi in condizioni di reforming del metano) oppure aggiungendo idrogeno alla miscela di alimentazione, in concentrazioni fino al 5%;
- *Ulteriori righe* dovute a transizioni elettroniche degli atomi presenti nelle differenti condizioni analizzate. In particolare sono state osservate le linee dell'argon nei plasmi contenenti solo argon, durante l'accensione del sistema, oppure linee dovute ad elementi metallici presenti nel sistema come il tungsteno degli elettrodi.

L'intervallo spettrale è stato analizzato con lo spettrometro attraverso 25 scansioni, ognuna con una finestra di 13 nm e 750 punti acquisiti. La dispersione pertanto è di circa 0.02 nm/pixel. Il contributo della regione spettrale sovrapposta tra due scansioni consecutive è stato eliminato nell'elaborazione e analisi. L'incertezza sulla determinazione della posizione delle righe emissive è stata stimata attorno a 2 nm,

confrontando le lunghezze d'onda degli spettri sperimentali con alcune righe di riferimento note (tungsteno, mercurio o altro).

La determinazione della temperatura vibrazionale e rotazionale delle specie è stata effettuata mediante confronto con spettri simulati ottenuti con il programma Specair, che permette la ricostruzione dello spettro di emissione a partire da alcuni parametri (sistema di emissione, temperature delle specie, funzione spettrale).

Dal confronto con gli spettri simulati è possibile osservare che le principali righe sperimentali dello spettro non si sovrappongono perfettamente con quelle simulate e che la distanza tra le righe principali (band heads) delle bande vibrazionali non corrispondono. Questo fenomeno è legato solamente allo strumento di analisi e rientra nell'imprecisione di 2 nm.

5.3.1 Accensione del generatore in atmosfere di azoto

L'accensione del sistema viene effettuata in azoto puro con un flusso di 50 l/min. Si imposta una potenza di circa 2000 W e si cerca di minimizzare la potenza riflessa, generalmente con valori inferiori ai 40 W. La scarica assume una tipica colorazione violetta, come si riscontra anche nelle scariche DBD in aria o azoto, seppur con alcune differenze e con un'intensità più importante. Inoltre è possibile osservare come l'emissività aumenti con l'incremento della potenza. La scarica si forma nel range di potenze compreso tra i 700 e i 2500 W. Per valori inferiori ai 700 W la fiamma si spegne, mentre sopra i 2500 W il sistema non è stato studiato.

Lo spettro acquisito in azoto puro (condizioni di accensione della scarica) risulta abbastanza pulito e si osservano principalmente le transizioni del secondo sistema positivo dell'azoto (indicato in Fig. 5.2 come $N_2 + 2$) e del primo negativo di N_2^+ (indicato in Fig. 5.2 come $N_2^+ - 1$). Altre bande meno intense sono presenti nelle regioni a lunghezza d'onda maggiore, probabilmente dovute al primo sistema positivo di N_2 .

Come documentato in letteratura, per scariche contenenti azoto è possibile determinare mediante queste misure la temperatura elettronica (T_e), vibrazionale (T_v) e rotazionale (T_r) che caratterizzano il plasma. Tipicamente in questi plasmi la T_e è molto maggiore rispetto alla temperatura delle specie neutre (T_0) ed è valida la seguente relazione: $T_e > T_v > T_r \approx T_0$ [7].

La temperatura elettronica può essere determinata dal rapporto delle intensità delle bande vibrazionali principali del sistema dell' N_2^+ (B,0-X,0), transizione a 391.4 nm e

dell' N_2 (C,2-B,5), transizione a 394.3 nm [7]. Il rapporto tra le due bande è correlabile alla temperatura elettronica, attraverso opportune funzioni [8]. Questo metodo è valido nell'ipotesi che la funzione di distribuzione dell'energia degli elettroni sia Maxwelliana e gli stati che emettono siano eccitati direttamente da collisioni elettroniche con la molecola di azoto allo stato fondamentale. Quest'ultima condizione è valida per scariche in bassa pressione.

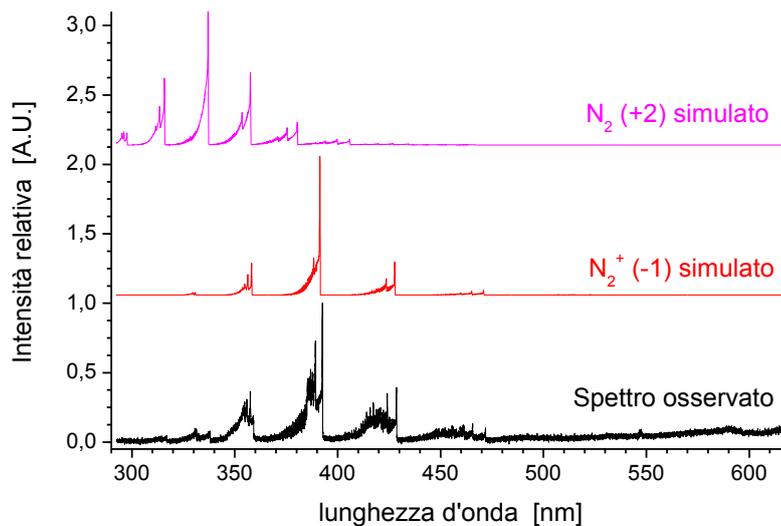


Fig. 5.2. Spettro acquisito per un plasma in azoto con una potenza di scarica di 1700 W (in basso) e spettri simulati del secondo sistema positivo di N_2 e del primo sistema negativo di N_2^+ con temperature rotazionali e vibrazionali pari a 3000 K.

Per poter ricavare la temperatura rotazionale e vibrazionale del gas è stato utilizzato il primo sistema negativo N_2^+ ($B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$) ed in particolare la regione compresa tra i 458 e i 468 nm, le cui bande non risultano sovrapposte con altri sistemi. La simulazione dello spettro è stata eseguita con il programma Specair 2.2. Per la determinazione della funzione strumentale (*slit function*), sono state utilizzate delle righe emissive note di una lampada di calibrazione al Hg-Ne a bassa pressione (Hg I, $\lambda = 365.02$ nm, 435.84 nm and 546.07 nm). Dalla misura della larghezza e l'altezza dei picchi sono stati determinati i parametri della funzione strumentale e inseriti nel codice di simulazione. Gli spettri in Fig. 5.3 sono stati normalizzati.

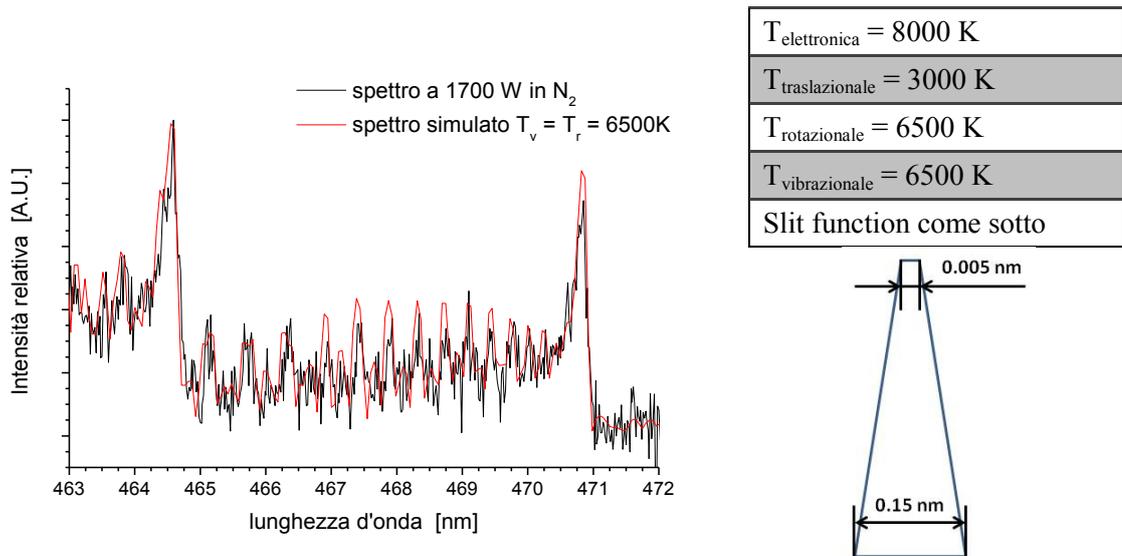


Fig. 5.3. Confronto tra lo spettro acquisito (plasma in azoto a 1700 W di potenza) e quello simulato ottenuto con il programma Specair, con i parametri indicati in tabella.

I parametri inseriti nel programma di ricostruzione dello spettro dei livelli rotazionali della banda vibrazionale dell' N_2^+ (primo sistema negativo) (spettro rosso), che meglio simulano lo spettro osservato sperimentalmente (spettro nero) sono risultati i seguenti: $T_e=8000 \text{ K}$, $T_v = T_r = 6500 \text{ K}$, come riportato in Fig. 5.3, in accordo con altri valori ricavati utilizzando microplasma a microonde [6]. Il secondo sistema positivo di N_2 non è stato analizzato in quanto le sue bande sono molto deboli e coperte dal contributo del primo sistema negativo.

La forma della bande rotazionali non sembra essere sensibile alla variazione della T_e come parametro di ingresso. Anche imponendo che la T_r sia uguale alla T_v per l'impossibilità di analizzare il segnale della banda dell' N_2 , si riesce a ricostruire comunque uno spettro simulato in buon accordo con quello sperimentalmente. Questo non esclude l'ipotesi che effettivamente le diverse componenti del plasma siano in equilibrio termico.

L'aggiunta di metano in piccole concentrazioni (fino al 5%) modifica profondamente la scarica: si osserva un aumento della potenza riflessa (delle microonde) ed è necessaria di una nuova configurazione di *tuning* per stabilizzare il sistema. Oltre a ciò il colore della scarica cambia profondamente passando dal viola al verde e l'emissività del sistema aumenta considerevolmente.

Lo spettro ottenuto con una miscela di azoto e metano al 5% mostra la presenza di due importanti sistemi, ovvero quello CN violetto (per le bande tra 350 e 430 nm) e quello C₂ Swan (per le bande tra 470 e 570 nm). Si osservano inoltre altre bande nella regione attorno ai 450 nm, che non sono però attribuibili al primo sistema negativo di N₂⁺.

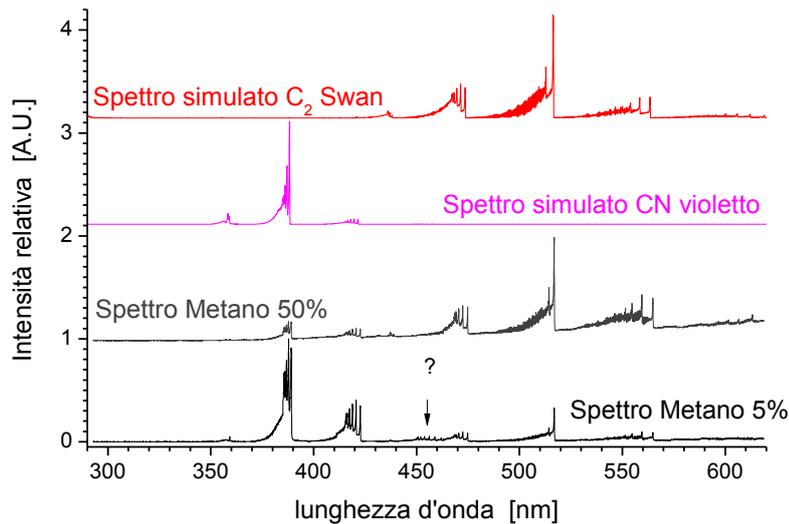
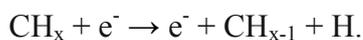
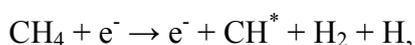
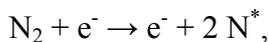
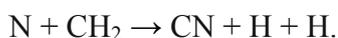
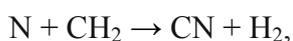


Fig. 5.4. Spettri acquisiti per un plasma generato in miscela N₂/CH₄ a differenti condizioni: metano al 5% e potenza di scarica di 1700W, metano al 50% e potenza di scarica di 2500 W) e spettri simulati del sistema CN violetto e di quello C₂ Swan con temperature rotazionali e vibrazionali pari a 3000 K.

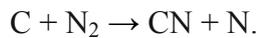
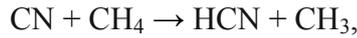
Sono presenti molti studi in letteratura che riguardano la sintesi mediante plasma di radicali CN da miscele di metano e azoto [1, 9, 10]: molte sono le vie di sintesi dovute principalmente a reazioni che coinvolgono l'azoto molecolare o i radicali CH, formati dalla dissociazione o dalla distruzione per impatto elettronico delle specie neutre:



Il radicale CN viene prodotto principalmente per reazione di N con metano o con radicali CH_x:



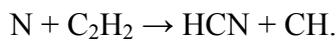
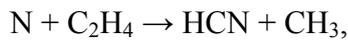
Si assiste alla progressiva eliminazione di atomi di idrogeno dal metano fino alla comparsa del carbonio (si osservano le bande del C₂ Swan, ma non del radicale CH):



Avvengono inoltre reazioni tra specie negli stati eccitati:



Il radicale CN può poi dimerizzare formando $(\text{CN})_2$ oppure acquisire idrogeno formando HCN, in quantità anche rilevanti per plasmi termici. HCN può essere inoltre generato direttamente da prodotti derivanti dal meccanismo di Kassel:



La sequenza di reazioni descritta sopra spiega la presenza dei sistemi osservati nello spettro.

In Fig. 5.5 sono riportati lo spettro acquisito e quello simulato con il programma Specair considerando le bande vibrazionali del sistema CN violetto comprese tra i 405 e i 425 nm. Il confronto fornisce un buon accordo con i dati sperimentali per una temperatura rotazionale e vibrazionale imposta di 5000 K.

La potenza non modifica significativamente la forma degli spettri: in queste condizioni le scariche a 1700 e 2500 W sono sovrapponibili. Questo implica che le temperature rotazionali e vibrazionali non risentano dell'effetto della potenza.

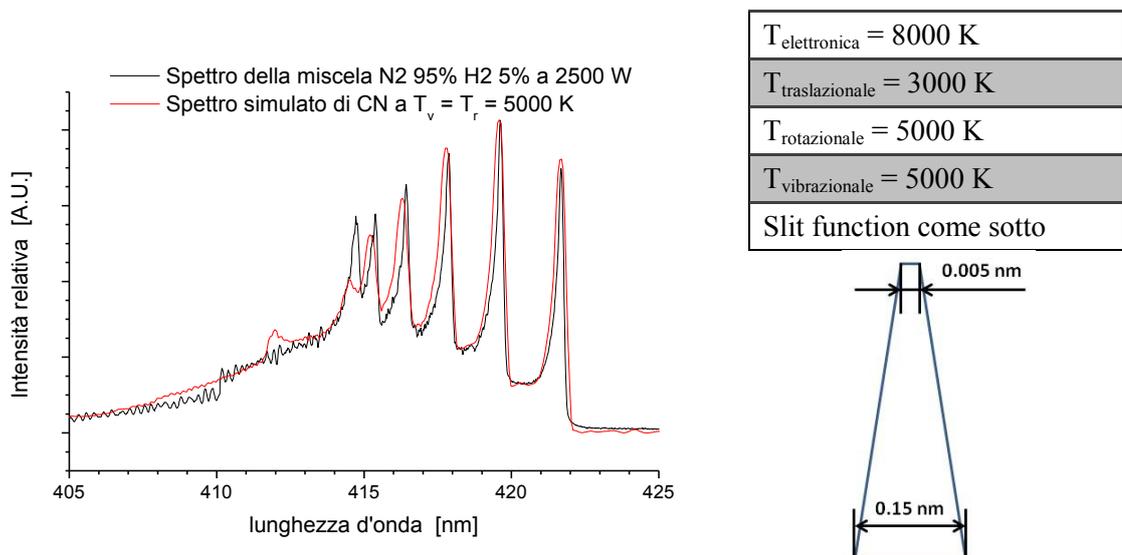


Fig. 5.5. Confronto tra lo spettro acquisito (plasma in N_2/CH_4 al 5% in metano a 1700 W di potenza) e quello simulato ottenuto con il programma Specair, con i parametri indicati in tabella.

L'aumento della concentrazione di metano nella miscela di alimentazione produce un incremento del contributo del sistema C₂ Swan, mentre è ancora riconoscibile il sistema CN violetto, come mostrato dal grafico in Fig 5.4. Si osserva inoltre una modifica del colore della scarica che passa da verde a bianco, con un'intensa emissività. Questa modifica degli spettri è dovuta al decremento di azoto nel sistema e quindi ad una diminuzione dell'importanza delle reazioni a carico della specie N.

Dallo spettro acquisito in queste condizioni si osserva che la linea di base non è lineare: si assiste alla crescita continua del segnale ad alte lunghezze d'onda. Questa crescita è dovuta all'emissione di luce per il riscaldamento degli elettrodi di tungsteno ed è confermata dalla registrazione dello spettro di una lampadina standard di tale metallo, riportata in Fig. 5.7.

5.3.2 Accensione del generatore in atmosfere di argon

Lo spettro acquisito quando il sistema è acceso con argon risulta essere composto da righe spettrali emissive tipiche dell'elemento, più intense nella regione tra i 700 e i 850 nm. La libreria del programma Specair non include l'argon, quindi non è stato possibile ricavare alcuna informazione sulle temperature del gas.

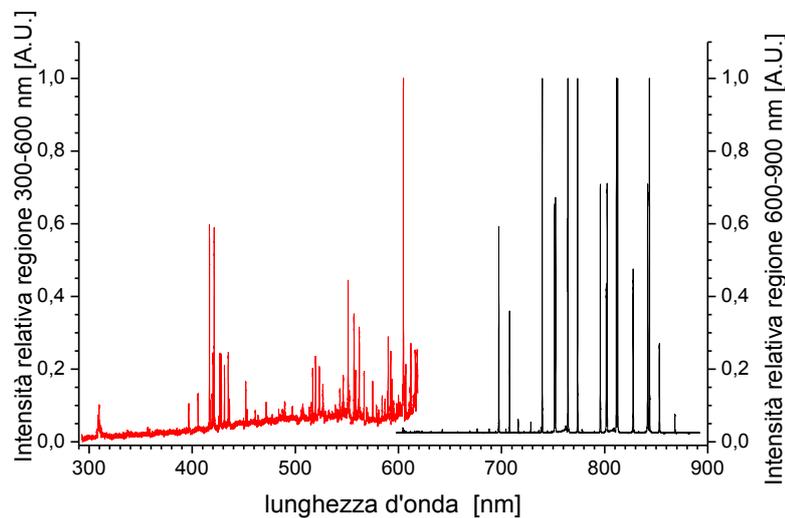


Fig. 5.6. Spettro della scarica in argon puro. L'intensità delle due regioni è stata normalizzata rispetto alla banda più intensa di ciascuna regione.

Introducendo il metano nel sistema si assiste ad un cambiamento dell'intensità della radiazione emessa dal plasma, la quale aumenta notevolmente. Lo spettro acquisito mostra le bande del sistema C₂ Swan, con alcune linee dovute alla presenza di argon.

Anche in questo caso la linea di base non è più lineare per il contributo della radiazione di corpo nero dovuta al surriscaldamento degli elettrodi.

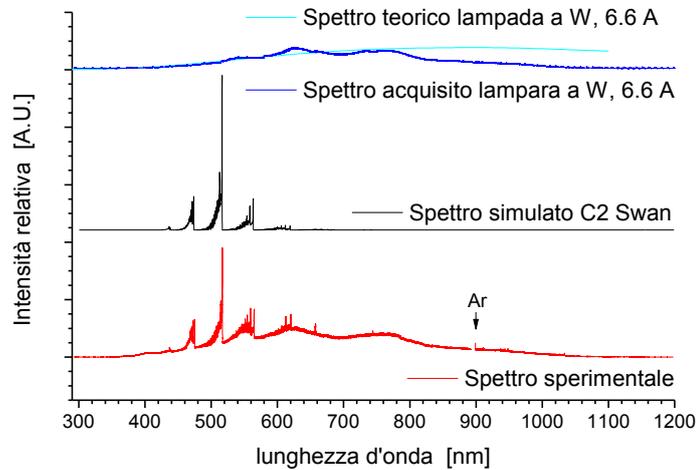


Fig. 5.7. Spettro della scarica in Ar/CH_4 ottenuto per una miscela al 50% e con una potenza di 2000 W e dello spettro simulato del sistema C_2 Swan con una temperatura vibrazionale e rotazionale di 3000K. In alto lo spettro della lampada a tungsteno standard e quello teorico fornito dalla casa costruttrice.

5.3.3 Caratterizzazione del plasma di metano

Eliminato il gas inerte (argon o azoto) usato per accendere il generatore di idrogeno la scarica è dovuta al solo metano: nello spettro acquisito si osserva solo il sistema C_2 Swan. La linea di base non è lineare, per la presenza della radiazione di corpo nero dovuta al surriscaldamento degli elettrodi interni. Si riportano in Tabella 5.1 i risultati ottenuti dalle simulazioni con gli spettri sperimentali ottenuti al variare della potenza e del flusso di metano.

Esperimento 1: variazione della potenza		Esperimento 2 : variazione del flusso	
Potenza [W]	T simulata ($T_r = T_v$) [K]	Flusso [l/min]	T simulata ($T_r = T_v$) [K]
1500	4200	30	3900
2000	4100	50	3800
2500	4300	100	3600

Tabella 5.1. Risultati ottenuti dalle simulazioni per i due esperimenti effettuati.

All'aumentare della potenza la luminosità della scarica diventa più intensa, mentre lo spettro non mostra modifiche rilevanti nella forma: si ritiene di poter concludere quindi che le temperature rotazionale e vibrazionale abbiano subito variazioni minime.

La simulazione di questi spettri risulta però di difficile esecuzione analizzando le bande tra i 510 e i 520 nm a causa della saturazione del segnale più intenso. La simulazione è stata condotta quindi nella regione tra i 470 e i 480 nm, imponendo la stessa temperatura vibrazionale e rotazionale. Le temperature vibrazionali ottenute nell'intervallo di potenza tra i 1500 e i 2500 W (con flusso di metano a 50 l/min) sono di 4200 ± 100 K, non mostrando una significativa dipendenza dalla potenza.

È stato inoltre analizzato il comportamento al variare del flusso del gas di processo nell'intervallo tra i 30 e i 100 l/min, ad una potenza di 2000 W. Si riportano in Tabella 5.1 i risultati delle simulazioni effettuate analizzando il profilo delle prime due bande. La simulazione è stata condotta impostando le stesse temperature vibrazionale e rotazionale del sistema. Si osserva un sensibile calo della temperatura vibrazionale del sistema all'aumentare del flusso di processo.

La valutazione della temperatura rotazionale non è stata eseguita per una scarsa qualità del segnale acquisito, inficiata dalla mancanza di linearità della linea di base e dalla presenza di salti nei punti di sovrapposizione tra i vari intervalli spettrali.

Da notare che le due prove con gli stessi parametri di scarica (flusso di metano 50 l/min, potenza 2000 W) ottenute da due differenti misurazioni danno risultati differenti tra loro: tra l'una e l'altra sono state eseguiti alcuni aggiustamenti dell'ottica del sistema che hanno modificato probabilmente anche la distanza di raccolta del segnale.

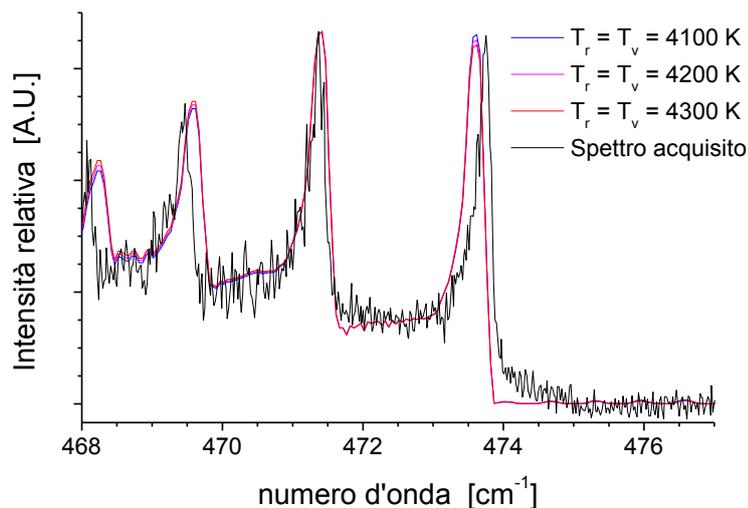


Fig. 5.8. Esempio di valutazione della temperatura vibrazionale per il sistema C_2 Swan: spettri simulati a differenti temperature e spettro acquisito in metano puro a 2000 W di potenza e flusso di 50 l/min.

5.3.4 Misura della densità del plasma

È possibile misurare la densità di un plasma, qualora sia maggiore di $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, utilizzando la riga spettrale H_β dell'atomo di idrogeno, che appartiene alla serie di Balmer (ovvero le transizioni che decadono allo stato elettronico $n = 2$) e corrisponde alla transizione (4-2) a 486.13 nm.

Qualora nel sistema sia presente una piccola quantità di idrogeno (circa 1-2% in frazione molare) e la temperatura del plasma risulti elevata ($> 4000 \text{ K}$), la popolazione dello stato $n = 4$ dell'idrogeno è sufficiente a produrre una riga distinguibile dagli altri sistemi emissivi (ad esempio il secondo sistema positivo di N_2).

Il profilo della linea è la convoluzione di una lorentziana e di una gaussiana, che danno il profilo di Voigt. L'allargamento dovuto all'effetto Doppler e il contributo dovuto alla funzione strumentale determinano un profilo di riga di tipo gaussiano, mentre nella curva lorentziana sono inclusi i contributi dovuti all'effetto Stark, all'allargamento di risonanza, alle interazioni di Van der Waals e all'allargamento naturale. Dalla misura della larghezza a mezza altezza della lorentziana $\Delta\lambda_{\text{lorentziana}}(H_\beta)$ è possibile ricavare la densità del plasma attraverso alcune relazioni derivate della teoria GSK (Griem, Kolb e Shien) [11] o da quella Gig-Card (Gigosos e Cardenoso) [12]; Jasinsky ed altri [13] interpolando i valori di $\Delta\lambda_{\text{lorentziana}}(H_\beta)$, n_e e T_e , ricavano la seguente relazione per la densità del plasma n_e :

$$n_e = 10^{16} [\Delta\lambda_{\text{lorentziana}}(H_\beta)]^{1.55} [\text{cm}^{-3}],$$

con la larghezza a mezza altezza della banda espressa in nm.

Gli esperimenti sono stati condotti utilizzando solo azoto come gas di processo (a 50 l/min) ed introducendo un flusso di H_2 ad 1 l/min, per osservare la linea H_β . Purtroppo nelle altre condizioni, nelle quali è presente metano e in cui si dovrebbe formare idrogeno per pirolisi, il segnale della riga H_β è troppo debole e rimane coperto dal secondo sistema positivo di N_2 o dalle bande C_2 Swan.

Gli spettri acquisiti sono stati elaborati con Origin 8.1. Allo spettro raccolto in presenza di idrogeno viene precedentemente sottratto lo spettro in azoto, per eliminare il contributo delle bande di N_2 . È stato quindi eseguito il fitting dei dati sperimentali dello spettro sottratto utilizzando la funzione di Voigt ed imponendo come parametri della funzione gaussiana quelli ottenuti dalla misura di una riga spettrale di una lampada di calibrazione (Hg-Ne a bassa pressione, $\lambda = 491.607 \text{ nm}$, Hg I), in cui la larghezza della

gaussiana è pari a 0.1 nm. In Fig. 5.9 è riportato un esempio della linea sperimentale e del risultato dell'interpolazione.

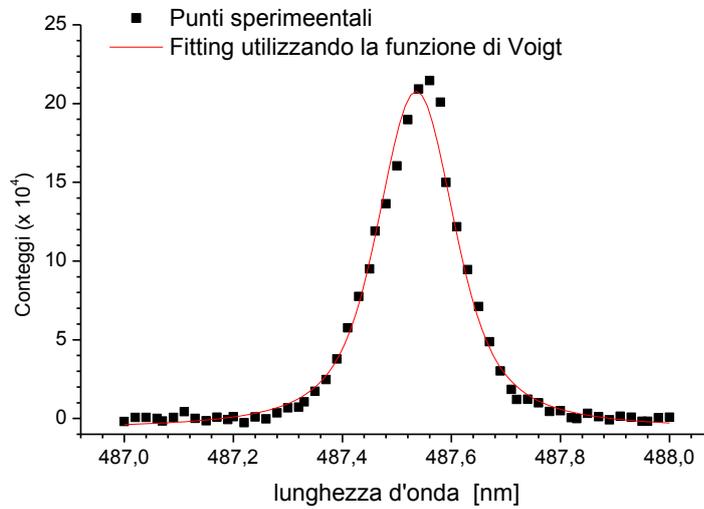


Fig. 5.9. Esempio di un'interpolazione della linea $H\beta$ con la funzione di Voigt.

In Fig. 5.10 è possibile osservare l'andamento della densità elettronica al variare della potenza della scarica: essa diminuisce all'aumentare della potenza. Tale comportamento però sembra essere contrario al risultato atteso: al crescere della potenza ci si aspetta un aumento termico della riga spettrale (allargamento Doppler). Nell'elaborazione invece la larghezza a mezza altezza della gaussiana è stata mantenuta costante non tenendo conto dell'effetto descritto.

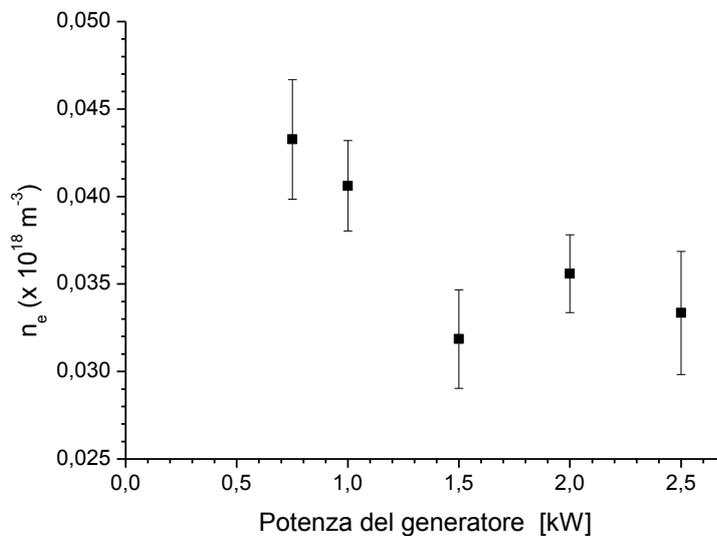


Fig. 5.10. Variazione di n_e con la potenza di scarica.

5.4 Conclusioni

La spettroscopia di emissione ottica è uno strumento fondamentale per la comprensione dei fenomeni che si verificano nel plasma: si è mostrato come dall'analisi qualitativa degli spettri sono state ottenute importanti informazioni sulle specie chimiche presenti e la loro reattività. La caratterizzazione mediante questa tecnica permette infatti di rivelare ed identificare specie eccitate di atomi e molecole neutre, radicali e ioni. L'applicazione di OES, inoltre, completa gli studi di caratterizzazione del plasma aggiungendo anche informazioni quantitative riguardanti le temperature delle diverse componenti del plasma e, in alcuni casi, anche la loro densità.

Bibliografia

- [1] A. Fridman, *Plasma Chemistry*. Cambridge University Press, **2008**.
- [2] M. Jasinski, M. Dors, H. Nowakowska, G. V. Nichipor, J. Mizeraczyk, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2011**, 44, 194002.
- [3] G. Petitpas, J-D. Rollier, A. Darmon, J. Gonzalez-Aguilar, R. Metkemeijer, L. Fulcheri, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2007**, 32, 2848.
- [4] L. S. Kassel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1932**, 54, 3949.
- [5] L. Bromberg, D. R. Cohn, A. Rabinovich, C. O'Brien, S. Hochgreb, *Energy & Fuels*, **1998**, 12, 11.
- [6] B. Hrycak, M. Jasinski, J. Mizeraczyk, *Eur. Phys. J. D*, **2010**, 60, 609.
- [7] N. Britun, M. Gaillard, A. Ricard, Y. M. Kim, K. S. Kim, J. G. Han, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2007**, 40, 1022.
- [8] A. Ricard, *Reactive Plasmas*, Paris: Societe Francaise du Vide, **1996**.
- [9] S. Bulou, L. Le Brizoual, R. Hugon, L. De Poucques, M. Belmahi, H-N. Migeon, J. Bougdira, *Plasma Process. Polym.*, **2009**, 6, S576.
- [10] J. Pereira, V. Massereau-Guilbaud, I. Geraud-Grenier, A. Plain, *Plasma Process. Polym.*, **2005**, 2, 633.
- [11] H. R. Griem, A. C. Kolb, K. Y. Shen, *Astrophys. J.*, **1962**, 135, 272.
- [12] M. A. Gigosos, V. Cardenoso, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **1996**, 29, 4795.
- [13] M. Jasinski, J. Mizeraczyk, Z. Zakrzewski, in *Proceedings of the XVth Int. Conf. on Gas Discharges and their Applications, Toulouse*, edited by M.C. Bordage, A. Gleizes, J.J. Gonzalez (LOC GD 2004, Toulouse), **2004**, 817.

Capitolo 6 Conclusioni

Durante il dottorato ho svolto ricerche riguardanti lo studio del plasma atmosferico e delle sue interazioni con il materiale tessile, in particolare con la fibra di lana e di cotone. Questo progetto, nato dalla collaborazione tra il mondo accademico (Università degli Studi di Padova) e quello industriale (CIVEN), mi ha permesso di conoscere, acquisire ed integrare i metodi della ricerca di base e di quella applicata in un settore emergente di grande potenziale interesse industriale, in particolare per il mercato della regione Veneto, dove sono presenti storicamente importanti aziende legate al settore tessile.

Lo studio del plasma e degli effetti da esso impartiti al materiale trattato è stato impostato con un duplice approccio: da un lato è stato analizzato il comportamento del substrato trattato, la fibra tessile, svolgendo una ricerca con metodiche e approcci tipici della scienza dei materiali, ma con particolare attenzione agli aspetti chimici come l'ossidazione superficiale; dall'altro invece è stata approfondita la caratterizzazione del complesso sistema generato dalla scarica, rivelando la reattività chimica della fase gassosa, responsabile degli effetti osservati.

Le indagini effettuate sono state indirizzate verso quelle direttrici che si prospettavano più interessanti ed appetibili per il mondo industriale, senza peraltro trascurare tutti gli approfondimenti necessari per la comprensione dei fenomeni di base. È stata così adottata una configurazione strumentale che prevede l'utilizzo dell'aria come gas di processo e di due dielettrici, interponendo fra il materiale tessile ed il contro elettrodo uno strato di silicone per salvaguardare il substrato tessile impedendo le bruciature.

La diagnostica dei gas di scarica ha rivelato la presenza di ozono e di ossidi di azoto (N_2O e N_2O_5): questi prodotti implicano la presenza nel plasma di ossigeno atomico, cui viene attribuita la potente azione ossidante di questi sistemi. Utilizzando la configurazione con il doppio dielettrico si rileva che la produzione delle principali specie rilevate (O_3 , N_2O e N_2O_5) cresce all'aumentare della potenza di scarica. Lavorando invece senza il silicone, si assiste alla crescita di queste specie fino ad una certa potenza di scarica, per poi assistere alla scomparsa dell'ozono e di N_2O_5 e alla comparsa degli ossidi NO e NO_2 . Questo fenomeno, riportato in letteratura, è dovuto alla maggiore forza delle microscariche in questa configurazione e spiega la maggior aggressività nei confronti di substrati termosensibili.

Nel settore tessile ed in particolare in quello delle fibre naturali l'acqua è un componente molto importante: è contenuta in quantità rilevanti nella fibra da cui può essere rilasciata e reagire nel plasma. È stato quindi importante analizzare il ruolo dell'umidità nella scarica: l'acqua consuma ossigeno atomico, come evidenziato dalla minore quantità di ozono e N_2O_5 rilevati in aria umida, in una reazione che produce radicali OH, che sono specie a loro volta fortemente ossidanti. Quindi il plasma in aria umida mantiene comunque proprietà ossidanti e porta alla formazione di altre specie, fra cui l'acido nitrico. L'introduzione della lana nella scarica libera ulteriore acqua, che contribuisce, attraverso la formazione dei radicali OH all'ossidazione della superficie, con produzione di CO_2 e acido isocianico e, nel caso di potenze tali da provocare bruciature sul campione, anche di CO e SO_2 .

L'acqua presente nel materiale trattato gioca quindi un ruolo importante nel processo, riducendo la quantità di ozono prodotto dal plasma in aria ed essendo responsabile degli effetti dovuti ad ossidazione osservati nel trattamento in azoto puro.

Il potere ossidante delle specie prodotte nel plasma (ossigeno atomico, ozono e radicali OH) è responsabile degli effetti impartiti dal trattamento sia nel caso della lana che del cotone.

Per quanto riguarda la fibra di lana, la sua natura proteica è responsabile degli effetti riscontrati in seguito al trattamento: tramite analisi micro-Raman si osserva la formazione di acido cisteico prodotto dalla rottura ossidativa dei ponti disolfuro, presenti in concentrazione elevata nei primi strati della cuticola. La concentrazione di questi gruppi in superficie aumenta con l'energia di trattamento, ma anche nei primi strati interni (con profondità di alcuni micrometri). Questo è dovuto al danneggiamento subito dalla superficie che ne altera la capacità di resistere agli agenti atmosferici: si assiste infatti ad una progressiva ossidazione che prosegue nel tempo ben dopo la conclusione del trattamento al plasma, soprattutto a livelli di energia elevati.

La bagnabilità impartita dal trattamento è spiegabile proprio grazie a questa ossidazione, che forma un gruppo polare carico; altre specie polari spesso rilevate nei trattamenti al plasma di aria (come gruppi carbonili, carbossilici e ossidrilici) non sono state rilevate con le tecniche a disposizione. È stato anche compiuto uno studio analizzando la dipendenza della bagnabilità dai parametri strumentali variabili: l'energia applicata, la potenza specifica, l'umidità e la composizione del gas sottoposto alla

scarica. Le osservazioni sperimentali mostrano che la bagnabilità aumenta quando la presenza di ossigeno atomico è più rilevante (a maggiore potenza ed energia specifica, a minore umidità e a concentrazioni minori di ossigeno in miscela con azoto o gas nobili). L'ossidazione non è il solo effetto riscontrato: è stato osservato un fenomeno di erosione sia su scala micro- che nano-metrica. Le immagini SEM rivelano la rottura di bordi di scaglia, nonché la presenza di crepe e buchi che altera l'integrità della fibra spiegando il comportamento dell'ossidazione protratta nel tempo dopo la conclusione del trattamento al plasma. Le indagini AFM mostrano inoltre modifiche della morfologia superficiale di dimensioni nanometriche che differenziano questo trattamento rispetto a quello chimico (idrolisi parziale di lipidi).

Entrambi i fenomeni dell'ossidazione e dell'erosione, possono spiegare l'effetto di antirestringimento ottenuto mediante un'azione sinergica: le fibre a seguito del trattamento diventano più idrofiliche per cui, esposte all'acqua, hanno minore tendenza ad aggregarsi e compattarsi ed entreranno meno in contatto tra loro; laddove il movimento o la struttura del filato costringa alla vicinanza due fibre la maggiore coesione legata alla presenza della rugosità impedirà lo scorrimento, limitando o impedendo fenomeni di attrito differenziale. La maggiore coesione apprezzabile anche a secco risolve inoltre altre problematiche come quella del *pillling*.

Il fenomeno dell'erosione che si riscontra anche in trattamenti meno ossidanti che producono bagnabilità inferiore, come quelli in azoto puro, è da ritenersi fondamentale per gli effetti impartiti in queste condizioni.

In considerazione di possibili applicazioni industriali è stato testato anche materiale industriale uscito dalle operazioni di tessitura (*smacchinato*): gli effetti tipici del trattamento al plasma sono stati osservati anche in questi casi seppur di entità minore per la presenza di sostanze adese alla superficie della fibra. Il plasma le elimina parzialmente consumando parte dell'energia del trattamento.

La fibra di cotone ha una natura completamente differente rispetto a quella della lana: questo influenza i risultati osservati. Sono stati rilevati segni di ossidazione: la cellulosa reagisce al plasma di aria secca formando gruppi carbonilici e carbossilici sulla superficie. Questo genera un incremento, consistente già a basse energie (5 J/cm^2), della bagnabilità di una superficie peraltro già idrofilica. È stata anche caratterizzata la presenza di radicali e di specie da essi derivate quali perossidi ed idroperossidi,

utilizzando un saggio basato sul colorante radicalico DPPH e osservando che la quantità di siti reattivi aumenta linearmente con l'energia impartita dal trattamento.

Interessante anche l'osservazione dell'erosione della superficie: le indagini AFM hanno mostrato segni di eliminazione della parete primaria della fibra in maniera omogenea già ad energie di 100 J/cm^2 , associata ad un aumento della rugosità.

Ritenendo che questi fenomeni potessero migliorare l'efficacia di finissaggi liquidi sono stati svolti esperimenti preliminari utilizzando un pretrattamento al plasma della fibra di cotone. Sono stati selezionati due finissaggi per impartire proprietà antibatteriche al tessuto: i risultati, seppur positivi soprattutto a basse energie di trattamento (5 J/cm^2), non sono stati particolarmente soddisfacenti e richiederanno la ricerca di condizioni ottimizzate per il trattamento al plasma.

Infine, durante un breve periodo presso i laboratori dell'Accademia delle Scienze Polacca a Danzica diretti dal Prof. Mizeraczyk, ho sperimentato un'importante tecnica diagnostica per la caratterizzazione del plasma, ovvero la spettroscopia di emissione ottica partecipando ad un progetto riguardante il reforming del metano indotto da plasmi a microonde. Ho ottenuto importanti informazioni qualitative sulle specie eccitate presenti nel plasma nelle diverse condizioni sperimentali adottate nonché risultati quantitativi riguardanti le temperature elettronica, vibrazionale e rotazionale del plasma e, in alcuni casi, anche la densità del plasma. In particolare sono stati osservati i sistemi di emissione tipici di plasmi contenenti azoto e metano: il secondo sistema positivo di N_2 , il primo sistema negativo di N_2^+ , il sistema CN violetto e il sistema C_2 Swan. L'analisi degli spettri ed il confronto con quelli simulati ha permesso di identificare temperature rotazionali e vibrazionali nel range tra i 3800 e i 6500K. La modifica dei parametri di processo (potenza e flusso) influenza solo leggermente la forma degli spettri e di conseguenza le temperature determinate. È stato possibile anche misurare la densità di plasma dall'analisi della linea H_β dell'idrogeno.

Ringraziamenti

Innanzitutto vorrei ringraziare tutto il Gruppo di Ricerca, la Prof.ssa Paradisi, la dott.ssa Marotta, la dott.ssa Gazza, il dott. Schiorlin, la dott.ssa Ceriani, il dott. Shapoval per la loro grande disponibilità, il loro aiuto durante questi tre anni di Dottorato.

In particolar modo coloro che mi hanno supportato e seguito nell'attività di ricerca: ringrazio la Prof.ssa Paradisi, Ester e Milko per tutto il tempo dedicatomi, i buoni consigli dati e la pazienza mostrata nei miei confronti.

Ringrazio anche il Gruppo di Ricerca presso lo Szewalsky Institute of Fluid Machinery di Gdansk, per la cordialità, la disponibilità e per le nuove conoscenze che ho acquisito, in particolar modo tutto il gruppo che mi ha seguito, il Prof. Mizeraczyk, il Prof. , Bartek, Darek e Robert. Soprattutto Bartek per l'aiuto lavorativo e extralavorativo e Darek per l'insegnamento del polacco.

Vorrei ringraziare la Scuola di Dottorato in Scienze Chimiche e il direttore Prof. Casarin per l'opportunità che mi è stata data e per il percorso formativo che mi è stato offerto. Ringrazio anche i membri della Commissione Triennale, il Prof. Toffoletti, il dott. Gasparotto e il dott. Dall'Acqua, per i preziosi consigli.

Ringrazio tutti i colleghi di CIVEN che mi hanno sopportato durante questi tre anni, cominciando dal Gruppo di Plasmi Atmosferici ... e non Gruppo Tessuti!!! Illya, Matteo e Martina e Apparato e Nanofabia perché tutti assieme siamo riusciti a crescere e a fare qualcosa di significativo.

Ringrazio anche tutti gli altri colleghi presenti e passati, che citati uno a uno riempirebbero altre 10 pagine...

Ringrazio anche l'amministrazione, il dott. Rech e Ivana per l'opportunità che mi hanno dato e per la disponibilità sempre dimostrata, e Veneto Nanotech che ha finanziato una parte della ricerca.

Concluso il lato lavorativo, prima di tutto voglio ricordare mio padre Lino, a cui dedico questo lavoro... Anche da là su ti sento sempre vicino, con tutti gli insegnamenti che mi hai dato nel corso della vita.

Ringrazio così tutta la mia famiglia, la UmBerta, la Fede, la Sara, Elio, Davide la peste, Alessia (ergonomico), che mi avete sempre supportato e sopportato... una dedica speciale anche a voi...

Ringrazio Francesca, preziosa come sempre e sempre presente e di grande aiuto per le correzioni del mio "itagliano"... Ora che il dottorato è finito avrò molto più tempo per romperti le scatole... (è scritto e sono compromesso). Ho cominciato quest'esperienza con te vicino e grazie anche a te siamo riusciti ad arrivare fino in fondo ancora più legati... A proposito 1525.3!!!!

Ringrazio poi tutti gli amici di vecchio e vecchissimo corso, Luca, Filippo, Fabio e Fede, Digio (Farina tipo OO e non 00), Berna & Desy & Ester, Cerni, Chiara & Claudia, Mattia, Daniela & Giorgio, Anna, Erica e Fabrizio e Antonio per il supporto durante tutti questi anni.

Marco