

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Sviluppo di un sensore elettrochimico
modificato per la determinazione quantitativa
di ammoniaca in fase gassosa**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Martina Serafini

RELATORE

Chiar.ma Prof. Erika Scavetta

CORRELATORI

Dott.ssa Federica Mariani

Dott. Isacco Gualandi

*Alle mie nonne,
Federica e Matilde*

Riassunto

A causa del crescente impiego di ammoniaca in ambito industriale e dell'aumento delle emissioni gassose, occorre far fronte alla necessità di salvaguardare l'ambiente e la salute degli esseri viventi in modo continuo. A tale scopo, stanno acquisendo sempre più interesse dispositivi portatili estremamente sensibili che forniscano quantificazioni accurate. I dispositivi attualmente esistenti presentano problematiche legate ai costi di produzione, alle complicate elettroniche di lettura utilizzate e all'alto consumo di energia. Gli studi presentati in questo progetto di tesi hanno l'ambizioso obiettivo di proporre una strategia in grado di sopperire a tali esigenze. Grazie alle interessanti prestazioni esibite dai transistor elettrochimici organici (OECTs) a base di PEDOT:PSS (poli(3,4-etilenediossiofene) : polistirene sulfonato), per la quantificazione di analiti in ambiente acquoso, nasce l'idea di realizzare un sensore elettrochimico ad essi ispirato e in grado di effettuare determinazioni in fase gas. Si vuole realizzare una tipologia di sensore a due terminali che unisca l'elettronica di lettura semplificata, l'amplificazione del segnale e il basso apporto di energia necessario garantito dagli OECTs, ad una geometria adeguata anche per applicazioni non convenzionali. Tale dispositivo viene dapprima modificato tramite elettrodeposizione di particelle di IrO_2 per rendere il canale polimerico sensibile alle variazioni di pH e in seguito sottoposto a *dip coating* in un idrogel semi-solido per garantire la presenza di un'interfaccia efficace tra il materiale sensibile e l'aria circostante in cui si vuole quantificare ammoniaca. Questo lavoro di tesi ha comportato una prima fase di progettazione del sensore, dove vengono valutati i parametri di deposizione e caratterizzazione delle particelle sintetizzate e del materiale composito finale, la corretta formulazione del substrato gel per un'interfaccia solido-gas efficace ed una seconda, dove l'attenzione è invece volta all'ottimizzazione della risposta elettrochimica e delle prestazioni del sensore, con particolare riguardo verso ripetibilità, riproducibilità delle misure, tempo di risposta e limite di rivelabilità. Al termine del lavoro si raggiunge l'ottimizzazione di un sensore elettrochimico a due terminali per la quantificazione di ammoniaca gassosa che, grazie alla sua geometria, si presta anche ad applicazioni *wearable* nel campo dei materiali intelligenti.

Abstract

Due to the growing role of ammonia in the industrial arena and the increasing gaseous emissions, it is necessary to face the needs of protecting the environment and the health of living beings when exposed to this chemical. To this purpose, sensitive portable devices that provide highly accurate quantifications are becoming more and more interesting. As for the state of the art, the most commonly proposed devices hide several problems related to production costs, complex readout electronics and high energy consumption. The studies carried out in this thesis project have the ambitious aim of overcoming these issues. Inspired by the outstanding performances exhibited by the organic electrochemical transistors (OECTs) based on PEDOT: PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : polystyrene sulfonate), for the detection of analytes in aqueous solutions, a novel class of electrochemical sensors has been developed in this research group that is capable of detecting both liquid and gaseous species. This manuscript describes a two-terminal sensor that combines the easy readout electronics, the intrinsic signal amplification and the low energy supply typical of OECTs, with a simplified geometry that is suitable for non-conventional applications. The device is first coated by IrO₂ particles, electrochemically deposited on the channel of the device for providing the right sensitization to pH changes. Then a solid hydrogel is deposited by dip coating, to realize an efficient interface between the sensing material and the surrounding environment, where ammonia gas detection must be performed. The thesis is split into two parts. The first is the sensor design, where the deposition and characterization parameters of the synthesized particles and of the resulting composite material, and the correct formulation of the gel substrate for a proper solid-gas interface are evaluated. In the second part, the attention is focused on optimizing the electrochemical signal, with special regard to repeatability, reproducibility of measurements, response time and limit of detection. At the end, the optimization of a two-terminal electrochemical sensor for the quantification of gaseous ammonia is achieved, which, thanks to its geometry, is particularly suited for wearable applications in the field of smart textiles.

INDICE

CAPITOLO I – CONTESTO, STATO DELL’ARTE 1

Ammoniaca e dispositivi di rilevamento 1

1.1 L’importanza della quantificazione di ammoniaca gassosa.....1

1.2 Determinazione di ammoniaca gassosa: stato dell’arte.....3

1.2.1 Fibre ottiche.....4

1.2.2 Sensori a base di materiali chemiresistori.....7

1.2.2.1 *I nasi elettronici*.....9

1.2.2.2 *MOS*.....10

1.2.2.3 *Polimeri Conduttivi*.....12

CAPITOLO II – L’IDEA DEL PROGETTO 16

Sensore elettrochimico ispirato al transistor elettrochimico organico 16

2.1 Struttura e funzionamento di un OECT.....16

2.2 OECT come sensore elettrochimico.....19

2.3 Sensore elettrochimico ispirato all’OECT.....21

2.4 Sensori elettrochimici a due terminali: sensibilità all’Ammoniaca.....24

2.5 Stato dell’arte: gel e idrogel per sensori gas.....26

2.5.1 Interfaccia a base di idrogel di PVA-Acrilammide.....26

2.5.2 Interfaccia a base di idrogel di Agarosio.....28

2.5.3 Interfaccia a base di idrogel di siero bovino.....30

2.5.4 Interfaccia a base di liquido ionico.....31

SCOPO DEL PROGETTO	34
CAPITOLO III – MATERIALI E METODI	36
<i>3.1 Funzionalizzazione del sensore elettrochimico con IrO_x</i>	36
3.1.1 Fabbricazione dei dispositivi a 2 terminali.....	36
3.1.2 Sintesi delle nanoparticelle di Iridio Ossido.....	37
3.1.3 Caratterizzazione delle particelle di Iridio Ossido.....	40
3.1.4 Deposizione di IrO _x sui dispositivi elettrochimici a 2 terminali.....	42
3.1.5 Procedura di caratterizzazione del film funzionalizzato.....	44
<i>3.2 Interfaccia sensore elettrochimico – gas</i>	45
3.2.1 Realizzazione dei gel e idrogel.....	45
3.2.1.1 Sintesi gel ionico a base di 1-etil-3-metil di-imidazolo etil-solfato.....	46
3.2.1.2 Sintesi di gel a base di gelatina di siero bovino.....	47
3.2.1.3 Sintesi di idrogel PVA – Acrilammide.....	48
3.2.1.4 Sintesi di idrogel di agarosio.....	49
3.2.1.5 Sintesi di idrogel di Guar.....	51
<i>3.3 Stripping e quantificazione di Ammoniaca</i>	52
3.3.1 Costruzione dell'impianto di stripping.....	52
3.3.2 Quantificazione di Ammoniaca in fase gas.....	55
<i>3.4 Procedura di misurazione eseguita con il sensore a base di IrO₂</i>	60

CAPITOLO IV – RISULTATI E DISCUSSIONE 62

<i>4.1 Caratterizzazione delle particelle di IrO_x</i>	62
4.1.1 Caratterizzazione spettrofotometrica delle particelle di IrO _x sintetizzate.....	62
4.1.2 Caratterizzazione al DLS delle particelle di IrO _x sintetizzate.....	64
<i>4.2 Funzionalizzazione del dispositivo elettrochimico a 2 terminali</i>	66
4.2.1 Elettrodeposizione di particelle di IrO _x su PEDOT:PSS.....	66
4.2.2 Caratterizzazione elettrochimica del film polimerico modificato con particelle di Iridio ossido	71
<i>4.3 Interfaccia sensore elettrochimico – gas</i>	73
4.3.1 Gel ionico a base di <i>1-etil-3-metil di-imidazolo etil-solfato</i>	73
4.3.2 Gelatina di siero bovino.....	76
4.3.3 Idrogel PVA – Acrilammide.....	78
4.3.4 Idrogel a base di Agarosio.....	79
4.3.5 Gomma Guar.....	84
<i>4.4 Quantificazione di NH₃ (gas) con metodo volumetrico</i>	85
<i>4.5 Quantificazione di NH₃ gassosa con sensore elettrochimico a due terminali</i>	93
4.5.1 Verifica di assorbimento e risposta ad ammoniaca in fase gas dei gel selezionati	93
4.5.1.1 <i>Considerazioni sul meccanismo di risposta</i>	93
4.5.1.2 <i>Comportamento chimico del gel ionico a base di 1-etil-3-metil di-imidazolo etil-solfato</i>	94
4.5.1.3 <i>Comportamento chimico dell'idrogel di Agarosio</i>	96
4.5.2 Ottimizzazione dell'impianto di stripping.....	100

4.5.3 Ottimizzazione della risposta del dispositivo a due terminali all'ammoniaca.....	103
4.5.3.1 <i>Abbassare il limite di concentrazione rilevata</i>	103
4.5.3.2 <i>Il tempo dell'analisi</i>	105
4.5.3.3 <i>Funzionalizzazione dell'idrogel di Agarosio</i>	107
4.5.4 Prove finali di quantificazione di ammoniaca gassosa con sensore a due terminali ottimizzato.....	112
4.5.4.1 <i>Indipendenza dal recupero della linea di base</i>	112
4.5.4.2 <i>Ripetibilità delle misure</i>	115
4.5.4.3 <i>Riproducibilità delle misure</i>	117
4.5.4.4 <i>Prova concentrazioni Random</i>	119
4.5.4.5 <i>Verifica del LOD e LOQ</i>	121

CAPITOLO V – CONCLUSIONI 122

BIBLIOGRAFIA 125

CAPITOLO I – CONTESTO, STATO DELL'ARTE

Ammoniaca e dispositivi di rilevamento

1.1 L'importanza della quantificazione di ammoniaca gassosa

L'ammoniaca è uno dei principali composti dell'azoto, avente formula chimica NH_3 . A temperatura ambiente è un gas incolore, tossico e particolarmente irritante: presenta un punto di ebollizione attorno ai $-33.4^{\circ}C$ e una densità di 0.73 kg/m^3 . Vi si attribuisce una struttura piramidale trigonale, con un doppietto elettronico di non legame sull'azoto ibridato sp^3 . Quest'ultima caratteristica ne determina le principali proprietà chimico-fisiche: il carattere basico, l'alta solubilità in acqua e l'elevata permittività elettrica.

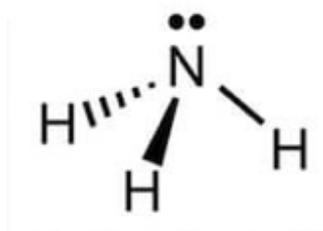
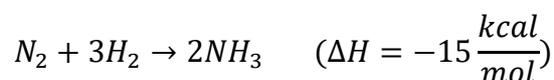


Figura 1 - Struttura chimica dell'Ammoniaca

In natura rappresenta il terzo composto dell'azoto più abbondante nell'ambiente acquatico, grazie alla sua elevata solubilità in acqua (517g/L a $20^{\circ}C$), e prende parte al processo di fissazione dell'azoto nel suo ciclo biogeochimico. L'uomo iniziò a sintetizzare in modo vantaggioso ammoniaca a partire dal 1908, grazie agli studi del chimico tedesco Fritz Haber, studi che in seguito Carl Bosch si occupò di rendere realizzabili su scala industriale. Dopo più di un secolo, il principale processo industriale per la produzione di ammoniaca viene definito processo Haber-Bosch. Alla reazione prendono parte diversi componenti: una miscela gassosa contenente azoto e idrogeno molecolari viene trattata ad alte temperature ($400\text{-}500^{\circ}C$), e sulla superficie di un catalizzatore a base di ferro (magnetite), vengono adsorbiti i due composti, permettendone la reazione¹.



L'ammoniaca, nell'atmosfera urbana, rappresenta uno dei fattori utili alla neutralizzazione di acidi², come acido solforico e nitrico, ed è uno dei più importanti *building block* della chimica di base. Essa prende parte a tantissimi processi industriali: primo fra tutti, la produzione di acido nitrico dove, unita all'aria, l'ammoniaca viene ossidata a ossido di azoto mediante un catalizzatore di platino.

Tra le altre applicazioni più comuni la ritroviamo: come base di fertilizzanti nell'industria agricola, come reagente principale per la sintesi di esametildiammina nelle fibre poliammidiche, come acceleratore della vulcanizzazione nell'industria della gomma o come sbiancante nell'industria cartaria. Inoltre sta diventando sempre più frequente l'uso dell'ammoniaca come refrigerante nell'industria del freddo.

Oggi giorno la concentrazione di ammoniaca in fase gassosa nell'ambiente è estremamente elevata e un numero crescente di fonti di emissione è stato recentemente riportato in uno studio effettuato tramite osservazione da sonde spaziali³. Oltre alle produzioni industriali, sopra descritte, che in ogni caso cercano di limitare contaminazioni ambientali, l'ammoniaca viene prodotta anche da processi naturali, come esalazioni vulcaniche o processi di putrefazione di sostanze organiche. Importante è inoltre il contributo di attività agricole intensive, allevamenti o fertilizzanti e, in misura minore, da smaltimento rifiuti e trasporti stradali. Essendo presente in così larga quantità nella nostra vita quotidiana, dunque, l'impatto dell'ammoniaca sul nostro organismo è oggetto di valutazione in materia di salute e sicurezza.

GESTIS Substance Database⁴ descrive nel dettaglio i danni provocati nell'uomo dall'ammoniaca in fase gassosa. A causa della sua elevata solubilità in acqua e l'alto potere penetrante, questo composto viene da subito assorbito dal primo tratto respiratorio, attaccando le membrane mucose e provocando danni ai tessuti. Un'iniziale esposizione a 20-30 ppm causa lieve irritazione ed è tollerabile fino a 100 ppm. A livelli di 300ppm si registrano sintomi come tosse, aumento della frequenza respiratoria, nausea, vomito fino ad infiammazioni dei canali respiratori. L'inalazione per concentrazioni superiori a 1700ppm possono essere letali, provocando danni come edema polmonare e glottico, bronco-polmoniti, laringospasmo fino ad insufficienza cardiaca. Tuttavia occorre tener conto non solo dei livelli di concentrazione della sostanza, ma anche del tempo di esposizione ad essa. Si sono registrati casi di tosse, respiro sibilante e dispnea per una media di esposizione a 25 ppm/anno, anche se la probabilità di contrarre queste problematiche aumenta se l'esposizione cumulativa è superiore a 70ppm/anno.

Per concentrazioni invece molto elevate, nell'intervallo 30 – 400 ppm negli anni, si sono registrati casi di fibrosi interstiziale. Per questi motivi, per la salvaguardia della salute dei lavoratori a contatto con ammoniaca, in particolare per ambienti confinati, è fondamentale monitorarne la presenza in maniera affidabile.

1.2 Determinazione di ammoniaca gassosa: stato dell'arte

L'abbondante presenza di ammoniaca nell'ambiente circostante e il suo impiego in molti processi industriali, ne rende indispensabile la quantificazione. I metodi più precisi e accurati per individuare la presenza e/o la quantità di azoto, compreso quello ammoniacale, sono i metodi volumetrici. Tra questi, il più famoso per la determinazione del contenuto di azoto totale, inorganico e organico, è il metodo Kjeldahl⁵. Esso si divide in tre macro-processi: un'iniziale digestione dei campioni organici con acido solforico, per convertire l'azoto in ammonio solfato, seguita da un'aggiunta di NaOH per garantire una soluzione alcalina. Quindi, si esegue una distillazione dell'ammoniaca all'interno di un contenitore contenente acido (cloridrico o solforico) in eccesso; infine, viene effettuata una titolazione con idrossido di sodio, determinando l'ammoniaca totale per differenza.

Se, come nel caso oggetto di studio, l'ammoniaca si trova già allo stato gassoso, invece, è possibile determinarne la quantità passando attraverso il solo step finale. Tra le varianti al metodo di Kjeldahl infatti, si riportano gli studi di Gregorio Cruz⁶, il quale, sfruttando la modifica di Winkler, esegue una quantificazione di ammoniaca in fase gassosa mediante titolazione acida. Dapprima, una certa quantità di ammoniaca viene disciolta in una soluzione di acido borico opportunamente concentrato (se così non fosse si potrebbe incorrere alla formazione di complessi poliborati, che andrebbero ad influire negativamente sul dato finale della titolazione) e si lascia reagire per pochi istanti. Al termine della reazione, il complesso ammonio borato formato viene titolato con una soluzione precedentemente standardizzata di acido cloridrico. La titolazione viene seguita sia per via potenziometrica sia per via colorimetrica, mediante l'utilizzo dell'indicatore di Tashiro, garante di una miglior accuratezza nella determinazione del punto equivalente. Quest'ultimo viene realizzato preparando una miscela di rosso metile e blu metilene allo 0.03% e 0.1% rispettivamente.

Ulteriori varianti al metodo Kjeldahl, sono sinteticamente riportate nel primo volume del libro "*Official Methods of Analysis*"⁷, dove si descrivono alcune tecniche per la determinazione dell'azoto in diversi suoi composti tra cui anche l'azoto ammoniacale nei fertilizzanti.

Tra questi, vengono elencate varie possibilità di titolazioni per tale sostanza, come, ad esempio, il metodo dell'ossido di Magnesio, dove il campione viene trattato inizialmente con acqua e ossido di magnesio, seguito da una distillazione in una soluzione acida e una titolazione con idrossido di sodio in presenza di rosso metile.

Malgrado i metodi volumetrici rappresentino in generale accurate procedure per la quantificazione di tantissime specie chimiche, come l'ammoniaca nel caso specifico, la gestione della fase di campionamento, la strumentazione e i tempi di analisi necessari a tali scopi limitano il loro utilizzo a operatori esperti per indagini ex-situ da condurre in laboratori attrezzati. Nell'ambito industriale infatti, la presenza di ammoniaca in fase gas non sempre può essere quantificata mediante la formazione di complessi o previa distillazione: monitorarne la presenza in ambienti confinati o laboratori necessita di informazioni rapide, spesso *real-time* e richiede perciò l'utilizzo di strumentazioni a risposta immediata, possibilmente fruibili anche a personale privo di competenze specifiche.

Al giorno d'oggi, il mondo della ricerca sta sviluppando sempre più interesse nella realizzazione di dispositivi in grado di rivelare o quantificare la presenza di sostanze dannose in modo controllato e istantaneo. Nel caso specifico dell'ammonica, tra i dispositivi di controllo più noti si trovano: i sensori ottici, tra cui i più importanti sono rappresentati dalle fibre ottiche; i nasi elettronici; i dispositivi basati sull'interazione del gas con ossidi di metalli semiconduttori e i chemiresistori. Tra questi ultimi, si distinguono alcuni materiali che vengono sfruttati come rivestimento di fibre indossabili, per la realizzazione di sensori *wearable*, tra cui il l'ossido di grafene, il poliacrilonitrile, la polianilina e suoi composti.

Di seguito vengono elencati i dispositivi utilizzati principalmente nel mondo industriale per il rilevamento e/o la quantificazione di ammoniaca gassosa.

1.2.1 **Fibre ottiche**

La fibra ottica rappresenta un semplice dispositivo in grado di condurre al suo interno una radiazione luminosa che può essere utilizzata per analizzare e quantificare la presenza di differenti gas. Uno dei materiali principalmente usati in combinazione con le fibre ottiche come sensore di ammoniaca è il grafene. Come riportano D. Pawar¹ e S. N. Kale⁸, infatti, grazie al potere riducente del gas, l'ammoniaca dona elettroni di valenza allo strato di grafene, modificandone l'indice di rifrazione.

Questa modifica viene quindi tradotta in uno spostamento dello spettro di interferenza, in relazione alla concentrazione di gas presente, da cui poi si ricava il segnale. Le nano-strutture di grafene ricoprono la fibra ottica e, a seconda della modalità con cui vengono assemblate, presentano diversi intervalli di determinazione, mentre la geometria comporta una più alta o più bassa sensibilità. Nella tabella seguente, vengono messi in luce diversi materiali, con le relative tecniche di assemblaggio, con cui realizzare fibre ottiche a base di nano-strutture grafeniche.

Tabella 1 - Fibre ottiche rivestite con nano-strutture di Grafene come sensori di NH_3 ⁸
 (*FPI – Fabry-Pérot Interferometer; *SMF – single mode optical fiber; *MZI - Mach-Zehnder Interferometer; *MCF – multi core optical fiber; *POF – plastic optical fiber; *LPG - long period grating; *PCS – plastic-clad; *SPR – surface plasmon resonance)

Materials and type of fiber	Type of sensor (mode)	Film deposition technique	Detection range	Limit of detection (LOD)	Sensitivity (S)	Response time/ Recovery time
Graphene coated on side polished D-shaped fiber	Multicore mode interferometer (Transmission mode)	-	0-1000 ppm	0.04 ppm	3 pm/ppm for 200 ppm	< 20 s/-
Graphene coated on etched microfiber Bragg grating	Evanescent-based (Transmission mode)	Surface attaching	~ 5-100 ppm	0.2 ppm	4 pm/ppm	-/-
Graphene and Fe_2O_3 /Graphene coated at tip of SMF fiber	FPI (Reflection mode)	Dip coating	1.5-150 ppm	10/7 ppb	25/36 pm/ppm	-/6-8 s
Graphene coated on tapered microfiber SMF	MZI (Transmission mode)	Surface attaching	40-360 ppm	~ 0.3 ppm	~ 6 pm/ppm	~ 0.5 s/-
GO coated tapered microfiber of SMF	Knot resonator (Transmission mode)	Drop casting	0-150 ppm	-	~ 0.35 pm/ppm	-/-
GO/ZnO coated on tapered microfiber of MCF	Evanescent-based (Transmission mode)	-	4-140 ppm	1.3 ppm	31 pm/ppm	6.9 min./ < 90 s
Graphene/Polyaniline coated on side polished POF	Absorbance based (Transmission mode)	Drop casting	0.125%-1%	22.46 ppm	132.8 AU/%	112 s/185 s
Graphene coated on SMF in between two LPGs	MZI (Transmission mode)	Surface attaching	10-180 ppm	~10 ppm	3 pm/ppm	3-4 s/-
Graphene coated on tapered microfiber of SMF	Multi-mode interferometer (Transmission mode)	Surface attaching	~100-400 ppm	~ 0.1 ppm	8 pm/ppm	-/-
Graphene coated on microfiber Bragg grating	Evanescent-based (Transmission mode)	Surface attaching	~ 10-100 ppm	-	6 pm/ppm	-/-
PMMA/rGO coated on unclad PCS fiber	SPR based (Transmission mode)	Thermal evaporation	10-100 ppm	-	-	~ 60 s/-
Graphene coated SMF	FPI (Reflection mode)	Dip coating	1.5-240	~ ppb	20 pm/ppm	~ s/~ s
Ag/rGO nanolayer at tip of SMF	FPI (Reflection mode)	Electroless plating	120-300 μ l	-	-	-/-

Oggigiorno questo materiale, assieme ai nanotubi di carbonio, risulta fondamentale per l'assemblaggio di sensori chimici. Tra le proprietà più importanti si riconoscono l'elevata area superficiale, l'elevata resistenza meccanica e l'alta conducibilità. La difficoltà di assemblaggio e le complesse deposizioni dei componenti sulla fibra, tuttavia, sono aggravate da alti costi di fabbricazione, motivi per cui le realizzazioni sono destinate prevalentemente al campo della ricerca. Oltre al grafene, materiali molto sensibili alla presenza di gas sono gli ossidi metallici. In questo caso, uno degli aspetti più importanti è rappresentato dallo spessore del materiale inorganico con cui viene ricoperto il sensore. Questo strato infatti è la chiave fondamentale che permette una minor o maggior efficacia nella rilevazione del gas.

Grumpta et al.⁹ hanno studiato film di SnO₂ di diverso spessore, per aumentare il campo evanescente nell'interfaccia SnO₂-NH₃, riportando la massima sensibilità a 2.15 nm/ppm con uno spessore di 18 nm.

Anche in questi dispositivi, come nel caso di quelli a base di grafene, la risposta è legata al diverso indice di rifrazione dell'ossido che ha assorbito una certa quantità di ammoniaca: questa interazione viene quindi tradotta in uno spostamento dal “normale” picco di risonanza. In *Tabella 2* sono riportati alcuni dei materiali usati più frequentemente.

*Tabella 2 - Sensori di NH₃ in fibra ottica a base di ossidi metallici e metalli⁹ (*LSPR – local surface plasmon resonance; *POF – plastic optical fiber; *PVP – Polyvinylpyrrolidone; *PVA - Poly(vinyl alcohol); *MMF – magnetomotive force; *PMMA - Poly(methyl methacrylate); *PCF-LPG - photonic crystal fiber long period grating)*

Materials and type of fiber	Type of sensor (mode)	Film deposition technique	Detection range	Limit of detection (LOD)	Sensitivity (S)	Response time/ Recovery time
Ag/PVP/PVA coated on unclad POF	LSPR (Transmission mode)	Dip coating	0-500 ppm	-	0.88 counts/ppm	~90 min./ ~90 min.
Zn ₃ (VO ₄) ₂ coated on unclad PMMA fiber	Evanescent-based (Transmission mode)	Dip coating	0-500 ppm	-	0.019 mV/ 100 ppm	46.8 min./ 59.0 min.
SnO ₂ coated on D-shaper fiber with in-fiber Bragg grating	Evanescent-based (Transmission mode)	Sputtering	10%	-	-	/3 min.
Ag/SnO ₂ coated on unclad MMF	SPR (Transmission mode)	Thermal evaporation	10-100 ppm	0.154 ppm	2.15 pm/ppm	< 1 min./
ZnO coated on unclad MMF	Evanescent-based (Radiation mode)	Dip coating	0-500 ppm	-	24 x 10 ⁻³ /kPa	11 min./ 8 min.
Sm ₂ O ₃ coated unclad MMF	Evanescent-based (Transmission mode)	Dip coating	0-500 ppm	-	14 x 10 ⁻³ /kPa	~67 min./ ~57 min.
TiO ₂ /Porphyrin coated tapered SM750	Evanescent-based (Transmission mode)	Dip coating	0.1-10,000 ppm	~ 0.1 ppm	-	< 30 s/-
Pt/GO coated tapered microfiber of SMF	Evanescent-based (Transmission mode)	Drop casting	0-120 ppm	-	10.2 pm/ppm	-/-
Bi ₂ O ₃ coated on unclad multimode POF	Evanescent-based (Transmission mode)	Dip coating	100-500 ppm	-	15 x 10 ⁻³ /kPa	-/-
Ag-Go coated on unclad PMMA fiber	Evanescent-based (Transmission mode)	Dip coating	0-500 ppm	-	-12 counts/ppm	-
V ₂ O ₅ and WO ₃ coated on unclad PMMA fiber	Evanescent-based (Transmission mode)	Dip coating	0-500 ppm	-	4 x 10 ⁻³ /kPa and 5 x 10 ⁻³ /kPa	40 min./ 39 min.
ZnO coated on MMF	MZI (Transmission mode)	Drop casting	0-5460 µg/L	-	5.75 pm/ (µg/L)	-
Ag coated at tip of PCF-LPG	(Reflection mode)	e-beam evaporation	0-400 ppm	-	17.3 nW/ppm	-/-

Questi materiali offrono alta sensibilità, oltre alla semplicità nella tecnica di rivestimento della fibra e la possibilità di lavorare ad elevatissime temperature. Lo svantaggio maggiore si verifica quando si lavora a temperatura ambiente, in quanto la presenza dell'ossido, rende questi dispositivi altamente sensibili all'umidità.

Dalla letteratura si desume infine la possibilità di migliorare il segnale ottenibile da una fibra ottica accoppiando ad essa un sensore diodo laser. Il segnale viene direttamente associato all'interazione della luce con l'ammoniaca, senza intermediari.

Negli studi di R. Claps¹⁰ per la costruzione di un sensore diodo laser accoppiato ad una fibra ottica si sfrutta l'assorbimento del gas nella regione del vicino infrarosso, compresa tra 1450 nm e 1560 nm. In questo testo viene descritta la possibilità di ottenere una quantificazione del livello di ammoniaca all'interno di bioreattori mediante un dispositivo portatile e in grado di produrre misure in tempo reale. Il segnale, inferiore di uno o due ordini di grandezza rispetto ai classici moti vibrazionali, si ottiene mediante spettroscopia in assorbimento a bande vibrazionali di *overtone*, ad una lunghezza d'onda pari a 1530 nm. Tali bande di sovra-sono caratteristiche per molecole in fase gas che presentano legami C-H, O-H e N-H nella regione del vicino infrarosso, transizioni elettroniche dallo stato fondamentale al secondo o terzo stato eccitato della molecola. Nonostante il fatto che il tempo di risposta permetta un'acquisizione del dato quasi in tempo reale, l'apparato di rivelazione necessario rende il setup sperimentale complesso e difficilmente integrabile in dispositivi portatili.

1.2.2 Sensori a base di materiali chemiresistori

Un chemiresistore è un dispositivo elettronico in grado di quantificare la presenza di gas attraverso variazioni della resistenza elettrica intrinseca al materiale di cui è costituito. La natura dei materiali con cui vengono realizzati, può essere di natura sia inorganica che organica: ossidi metallici semiconduttivi, metalli in forma nanoparticellare per quanto riguarda i componenti inorganici e nanotubi di carbonio o grafene e i polimeri conduttivi, per le specie chimiche organiche. Si tratta di dispositivi, tipicamente a 2 terminali, ai quali viene applicata una differenza di potenziale agli estremi: questa differenza genera all'interno dello strato sensibile una resistenza intrinseca al materiale utilizzato, le cui variazioni sono direttamente collegate alla presenza del gas. In *Figura 2* si riporta una struttura semplificata di tali sistemi:

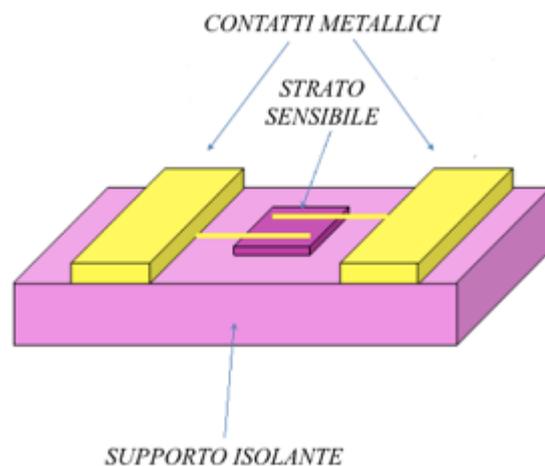


Figura 2 - Struttura semplificata di un chemiresistore a due terminali

Lo strato sensibile, soggetto al passaggio di corrente, interagisce direttamente con l'analita nell'ambiente circostante tramite legami covalenti, legami idrogeno o forze di Van Der Waals. Alle estremità dello strato sensibile vengono collegati due elettrodi, tipicamente metallici, che fungono da contatti elettrici ohmici, ai quali viene applicata una tensione. Questa tensione genera da subito una resistenza a livello dello strato sensibile a contatto con aria, la quale verrà considerata come segnale di bianco. Variazioni di resistenza rispetto a tale valore, dunque risulteranno fondamentali per la quantificazione dell'analita: piccoli spostamenti dal valore del bianco ne indicheranno, infatti, la presenza.

Inoltre a seconda della natura del gas, che sia esso ossidativo o riduttivo nei confronti del substrato, e la natura dello strato sensibile, si verificherà un aumento o una diminuzione di resistenza, direttamente proporzionale alla concentrazione di analita.

Le risposte del sensore vengono espresse secondo la seguente relazione:

$$S (\%) = \frac{R_a - R_g}{R_a} \cdot 100$$

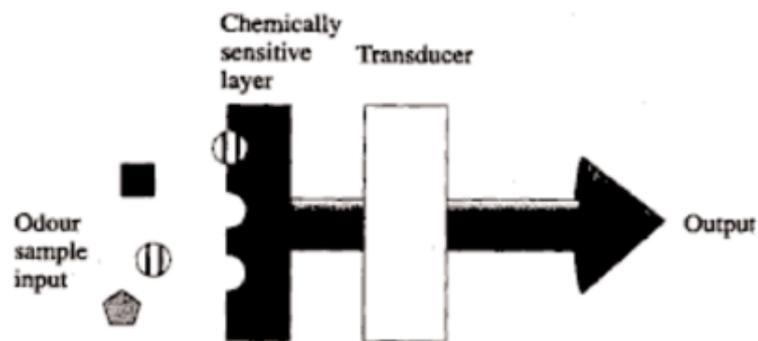
Dove R_a rappresenta la resistenza del sensore in aria e R_g la resistenza del sensore a contatto con il gas analita.

Sfruttando la sola variazione di resistenza, questi dispositivi si prestano a tantissime applicazioni, comprendendo sensori rigidi ma anche sensori flessibili o indossabili, coniugando alte velocità di risposta, basso costo e stabilità chimica e termica nel tempo.

Tuttavia, il grosso limite è da ricercare nella scarsa selettività: ogni materiale con cui vengono costruiti può rispondere in maniera più o meno sensibile a qualsiasi tipologia di composto chimico, che a sua volta tuttavia genera un'interazione specifica con il substrato. Per tale motivo, i chemiresistori vengono frequentemente sfruttati all'interno di nasi elettronici, in quanto a questi dispositivi rigidi può essere aggiunto un *database* formato dalle risposte di campioni "modello" e renderli così in grado di rivelare la natura specifica per ogni componente¹¹. In alternativa, si procede alla funzionalizzazione dello strato sensibile, come nel caso dei nanotubi di carbonio.

1.2.2.1 I nasi elettronici

Il naso elettronico è uno strumento in grado di creare mappe digitali di odori, che tende a sostituire o complementare il sistema olfattivo umano con un approccio biomimetico. Questi sistemi hanno la pretesa di riprodurre due aspetti fondamentali: individuare e interpretare con precisione la natura di differenti gas contenuti all'interno di miscele. Gli utilizzi più frequenti riguardano aree industriali come l'industria profumiera o alimentare, ma sono altrettanto importanti nel campo della sicurezza e del monitoraggio ambientale. Questi dispositivi combinano sensori di rilevazione gas a sistemi modello di riconoscimento. La struttura, *Figura 3*, tipicamente si compone di tre parti fondamentali: un campionamento iniziale del gas che viene canalizzato sulla superficie dei sensori, l'acquisizione dei dati costituita da molteplici sensori (in genere 6 o 8), dove il segnale chimico viene convertito in segnale elettrico, ed infine, il riconoscimento dell'analita tramite analisi dei dati dove, previa calibrazione, viene fornita un "impronta digitale" dei vari composti.



*Figura 3 – Schema di funzionamento di un naso elettronico*¹²

Tra i sensori più comunemente usati all'interno dei nasi elettronici si trovano: sensori ottici, sensori elettrochimici, sensori piezoelettrici, sensori ad effetto di campo e sensori semiconduttori. I primi strumenti elettronici per la rilevazione di gas furono costruiti a partire dagli anni '60, ma solo nel 1982, come riportano S. Di Carlo e M.Falascioni¹¹, si assistette ad una vera e propria svolta: per la prima volta venne assemblato un piccolissimo sensore a base di ossidi metallici sensibili ai gas (MOS) in grado di riconoscere una vasta quantità di odori. Al giorno d'oggi, i nasi elettronici che contengono MOS per la rilevazione e quantificazione gassosa, rappresentano la tipologia di materiale maggiormente sfruttato. Come per il caso delle fibre ottiche, anche in questo caso, la presenza del gas viene segnalata per mezzo di un intermediario, i cui cambiamenti chimico-fisici vengono tradotti in segnali utili alla rilevazione.

Le molecole interagiscono con lo strato sensibile, variandone le proprietà: nel caso dei sensori chimici, ad esempio, gli analiti interagiscono direttamente con il substrato, modificandone la resistenza e quindi la loro conducibilità.

La possibilità di associare a queste tipologie di sensori un database aggiornato, permette un utilizzo multiplo: discriminare e talvolta quantificare diverse molecole all'interno di una miscela gassosa garantendo un monitoraggio continuo e adatto a diversi ambienti. Tuttavia, lo svantaggio più grande è rappresentato dal *drift* del sensore.

Il *drift* consiste in una piccola variazione temporanea della risposta, quando il sensore è esposto a diversi analiti nelle stesse condizioni. Essa è attribuibile a degradazione termica del sensore o al suo invecchiamento nel tempo. La conseguenza che ne deriva è una diminuzione progressiva di sensibilità. A questo proposito, Rehman e Bermak¹³ hanno studiato l'utilizzo di un naso elettronico in presenza di *drift* sperimentale. I campioni testati rappresentano esempi di gas industriali: etilene, etanolo, ammoniaca, acetone, acetaldeide e toluene. Dagli esperimenti emerge la possibilità di ridurre questa problematica grazie all'utilizzo contemporaneo di 16 sensori a base di ossidi metallici semiconduttori e di sofisticati algoritmi per l'ottimizzazione delle informazioni utili alla stima delle concentrazioni dei gas.

1.2.2.2 **MOS**

La tecnologia più diffusa, e più semplice da attuare, prevede la produzione di materiali chemiresistori a base di film sottili di ossido metallico, le cui caratteristiche dipendono da diversi parametri: porosità, dimensione dei pori, spessore e composizione.

L'interazione tra la superficie dell'ossido e il gas viene tradotta in un segnale elettrico, in cui il cambiamento di resistenza, comporta una variazione di conducibilità. Il passaggio di corrente all'interno di questi materiali dipende dalla loro struttura elettronica e dal tipo di drogaggio. In un semiconduttore di tipo *n* i portatori di carica maggioritari sono gli elettroni, mentre in un semiconduttore di tipo *p* il passaggio di corrente è a carico delle lacune. La variazione di concentrazione di portatori di carica all'interno del reticolo a seguito dell'interazione con una specie chimica esogena è il fenomeno che determina il cambiamento di conducibilità in tali materiali.

Per questo motivo, se, ad esempio, l'analita in questione è un gas ossidante che interagisce con un semiconduttore di tipo n, si assisterà ad una riduzione della conducibilità dovuta all'estrazione di portatori di carica dallo strato sensibile. Gas riducenti, al contrario, ne provocheranno l'aumento. Inoltre, eventuali cambiamenti di resistenza giocano un ruolo fondamentale anche nei confronti della sensibilità del dispositivo¹⁴.

Tra gli esempi riportati da Patil et al.¹⁵, i MOS maggiormente utilizzati come sensori di ammoniaca vengono elencati di seguito:

Tabella 3 - Materiali per sensori di ammoniaca a differenti temperature di processo¹⁵

Material	T_{op} /°C	Sensitivity	Concentration /ppm
CrTiO ₃	300	70	500
Ti-SnO ₂	550	90	1000
ZnO-RuO ₂	250	3.86	1000
BaSrTiO ₃	300	84	300
Polypyrrol	R.T.	20	40
TiO ₂ -Cr ₂ O ₃	250	88.23	1000
BaZrO ₃	300	11.33	100
CO ₃ O ₄	R.T.	2.557	121
ZrO ₂	300	7.17	100
ZnO-CuO	400	35	1000
Au-MoO ₃ -WO ₃	400-500	11	1-50
ZnO-Fe ₂ O ₃	350	5.73	300

Dalla tabella si evince, tuttavia, la necessità di utilizzare questi materiali ad elevate temperature per ottenere prestazioni migliori: questo bisogno provoca un aumento dei costi di realizzazione, in quanto necessitano di sistemi di riscaldamento per poter avviare l'interazione tra l'ammoniaca e il substrato attivo. Inoltre, questa esigenza, porta con sé un'ulteriore problematica: le elevate temperature di esercizio prolungate nel tempo possono provocare sinterizzazione dei grani all'interno del substrato, causando un calo di sensibilità e una diminuzione del tempo di vita. Per questi motivi, l'utilizzo degli ossidi metallici in tali condizioni risulta assai limitante.

1.2.2.3 Polimeri Conduttivi

Al giorno d'oggi, i chemiresistori vengono studiati anche per la realizzazione di sensori indossabili^{16,17,18}. Tra questi, i materiali chemiresistori che presentano caratteristiche meccaniche ed elettroniche adatte ad applicazioni flessibili vi sono i polimeri conduttori. Uno in particolare è di largo interesse scientifico: la polianilina (PANi). Questo polimero conduttore gioca un ruolo fondamentale nel campo dei sensori chimici: oltre ad avere un'alta sensibilità verso differenti gas, presenta anche un processo di sintesi estremamente semplice. Polimerizzato a partire dall'anilina, questo materiale presenta particolari caratteristiche chimico-fisiche che garantiscono buona stabilità ambientale, flessibilità meccanica, leggerezza e costi ridotti. La PANi appartiene alla famiglia dei cosiddetti polimeri conduttori intrinseci, il cui stato di ossidazione influenza fortemente la conducibilità elettronica: le strutture in *Figura 4*, rappresentano il passaggio da una forma isolante (*emeraldine base*) e l'unica forma conduttiva (*emeraldine salt*), quest'ultima ottenuta a seguito di un processo di doping:

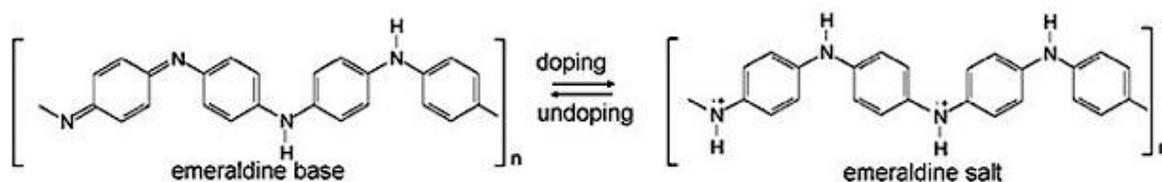


Figura 4 – Equilibrio doping/undoping tra due strutture appartenenti alla PANi¹⁹

Nella sua forma “smeraldo” protonata (*emeraldine salt*), la polianilina viene sfruttata come sensore di ammoniaca, in quanto questa specie reagisce direttamente con il gas: l'ammoniaca prende un protone dai gruppi NH formando NH_4^+ e rimuovendo il polarone dalla catena del polimero. La perdita di portatori di carica fa aumentare la resistenza del sistema, diminuendone la conducibilità. Questo cambiamento è tuttavia reversibile: se il chemiresistore viene esposto all'aria, l'ammoniaca viene desorbita e si ripristina la resistenza iniziale.²⁰

Nonostante la polianilina mostri elevata sensibilità all'ammoniaca rispetto a tutti gli altri gas, fa parte della famiglia dei polimeri conduttori, i quali in generale non hanno prestazioni con selettività elevate verso particolari e singoli analiti.

Per ovviare a questa problematica, lo strato di polianilina può essere funzionalizzato con un materiale ancora più sensibile: un nano-materiale. S. Pandey nel suo articolo²¹ riporta un elenco di nano compositi a base di polianilina utili all'identificazione selettiva di ammoniaca:

Tabella 4 - Sensori a base di polianilina per la rilevazione di NH₃²¹

M	S (%)	t _{res} (s)	t _{rec} (s)	D _{it}	T (°C)
Ammonia (NH₃) detection					
PANI nanobowl-AuNPs (15 nm)	3.2 (100 ppm)	5	7	0–1600 ppm	RT
PANI/TiO ₂	1.67 (23 ppm), 5.55 (117 ppm)	18	58	23–141 ppm	25 °C
Au/CNT-PANI	0.638 (25 ppm)	600	900	200 ppb–10 ppm	RT
NanoPANI-IDAs	0.24 (100 ppm)	90	90	1–100 ppm	RT
SnO ₂ /PANI	16 (500 ppm)	12–15	80	100–500 ppm	RT
PANI(CSA)–SWNTs	50 (400 ppm at 0% RH)	–	–	10 ppb–400 ppm	24 °C
PANI/TiO ₂ , PANI/SnO ₂ and PANI/In ₂ O ₃	PANI/TiO ₂ (1.5 for 23 ppm and 9 for 141 ppm); PANI/SnO ₂ (1.2 for 23 ppm and 7 for 141 ppm); PANI/In ₂ O ₃ (0.45 for 23 ppm and 1.35 for 141 ppm)	>10	>60	23–141 ppm	RT
PANI–SWNTs	5.8 (50 ppb)	450	–	25–200 ppb	RT
TiO ₂ microfibers enched with PANI nanograins	0.004 (50 ppt)	–100	–	50–200 ppt	RT
PANI/TiO ₂	12 (20 ppm)	72	–	340 s	RT
Core–shell PANI	0.11 (1 ppm)	150	300	20 ppb–10 ppm	25 °C
PANI-ZnO (50%)	–4.6 (20 ppm)	153	135	20–100 ppm	–
Graphene/PANI	3.65 (20 ppm), 11.33 (100 ppm)	50	23	1–6400 ppm	25 °C
MWCNT/PANI	15.5	6	35	2 ppm	25 °C
(cellulose/TiO ₂ /PANI) Composite	6.3 (250 ppm)	–	–	10–250 ppm	RT
(PPANI/rGO-PPANI) Nanocomposite	–5 (10 ppm)	36	18	100 ppb–100 ppm	12–40 °C
PANI/NiTPc composite	0.60 (5 ppm), 2.75 (100 ppm)	10	46	5–2500	25 °C

Questi compositi rispetto agli ossidi metallici, possono lavorare a temperatura ambiente e presentano tempi di risposta e recupero ristretti. Questo ultimo vantaggio è corroborato dall'impiego di nanotecnologie che, aumentando il rapporto superficie/volume, donano migliore reattività al dispositivo.

Un esempio di dispositivo per la rilevazioni di ammoniaca viene riportato dal giornale “*Sensors and Actuators B: Chemicals*”¹⁶, in cui viene descritta la costruzione di un sensore a struttura nano fibrotica composto da strati di polianilina polimerizzati sulla superficie di nanofibre di poliacrilonitrile. Il risultato finale vede la formazione di un materiale composto da nanofibre PANi/PAN.

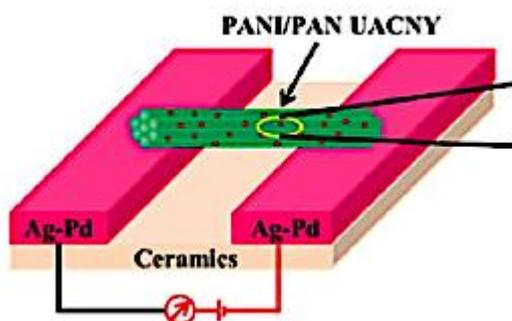


Figura 5 - Schema chemiresistore a base di nanofibre PANi/PAN ed elettrodi di Ag-Pd su supporto in ceramica¹⁶

Di seguito si riporta il grafico ottenuto sperimentale, in cui viene riportato il tempo in ascissa e la misura della resistenza in ordinata:

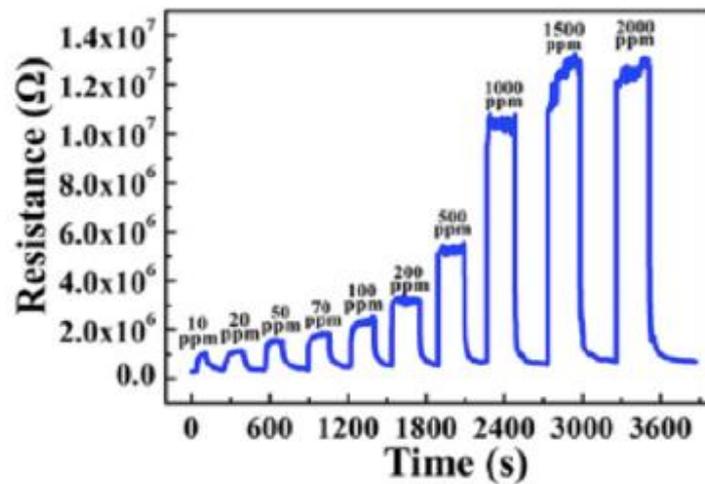


Figura 6 - Grafico sperimentale di determinazione di NH_3 con chemiresistore a base di nanofibre PANi/PAN¹⁶

Il grafico viene ottenuto alternando all'aria secca concentrazioni crescenti di ammoniaca, che rendono il sensore sempre più resistivo.

Anche D. Maity e R.T.R. Kumar nei loro studi²² riportano un esempio di composito a base di polianilina ancorata su nanotubi di carbonio per la realizzazione di un sensore di ammoniaca indossabile. In questo caso, la misura del gas viene alternata ad azoto.

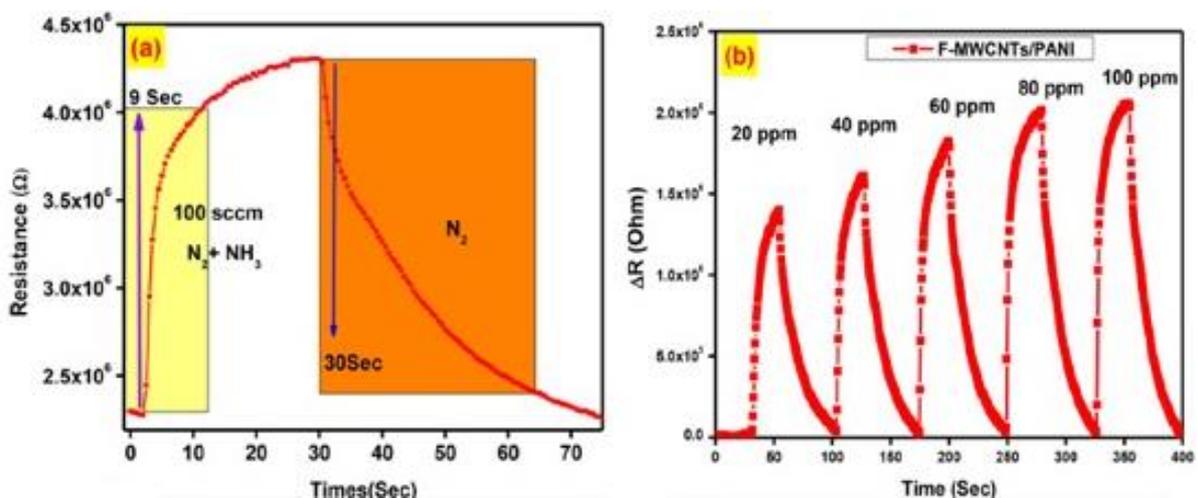


Figura 7 - (a) Procedura sperimentale di una singola misura, ottenuta alternando ammoniaca ad azoto; (b) Grafico sperimentale di risposta all'ammoniaca²²

Come si evince dai grafici riportati, i valori di resistenza registrati dagli strumenti si prestano ad essere particolarmente elevati durante le analisi, sintomo della necessità di applicare voltaggi molto alti. Questa correlazione viene descritta dalla prima legge di Ohm, dove viene definito il rapporto di proporzionalità diretta esistente tra l'intensità di corrente all'interno di un circuito e la tensione applicata ai capi:

$$V = R \cdot i$$

dove:

V rappresenta il potenziale applicato in Volt (V);

i la corrente che scorre nel circuito in Ampere (A);

R la resistenza intrinseca al materiale/circuito in ohm (Ω).

Questo aspetto determina la necessità di elettroniche di lettura complesse e *power-consuming*, in cui prendono parte alti voltaggi (tipicamente maggiori di 10 V) applicati per l'utilizzo dei chemiresistori e ne limitano l'applicabilità in dispositivi portatili. Da questa problematica, si è fatta strada l'idea di creare sensori in grado di lavorare con elettroniche di lettura più semplici, dove fosse possibile ottenere segnali precisi e accurati mediante l'utilizzo di voltaggio inferiore ad 1 V. Dispositivi che si prestassero quindi ad un minor consumo di energia, maggior sicurezza e versatilità per applicazioni non convenzionali: sensori indossabili o portatili. Uno di essi, in grado di soddisfare questi requisiti, è il transistor elettrochimico organico (Organic ElectroChemical Transistor, OECT) un dispositivo a base di semiconduttori organici e sfruttato principalmente per misure in fase liquida^{23;24;25;26}.

Prendendo spunto da questi ultimi dispositivi, questo progetto di tesi si propone di realizzare un sensore ispirato al funzionamento del transistor elettrochimico organico, modificandone la geometria: un sensore elettrochimico sempre a base di polimero semiconduttore, in grado di interagire con l'ammoniaca gassosa in maniera riproducibile e accurata mediante l'impiego di basse differenze di potenziale per quantificarne la presenza in aria.

CAPITOLO II – L’IDEA DEL PROGETTO

Sensore elettrochimico ispirato al transistor elettrochimico organico

2.1 Struttura e funzionamento di un OECT

Originariamente sviluppato da White et al.²⁷ nel 1984, il transistor elettrochimico organico (OECT) è un dispositivo in grado di realizzare una trasduzione elettrochimica amplificata attraverso la combinazione di un circuito elettronico ed uno ionico, associando l’uso di una elettronica di lettura semplice. Al giorno d’oggi gli OECT sono dispositivi di ampio interesse scientifico per la realizzazione di sensori indossabili.

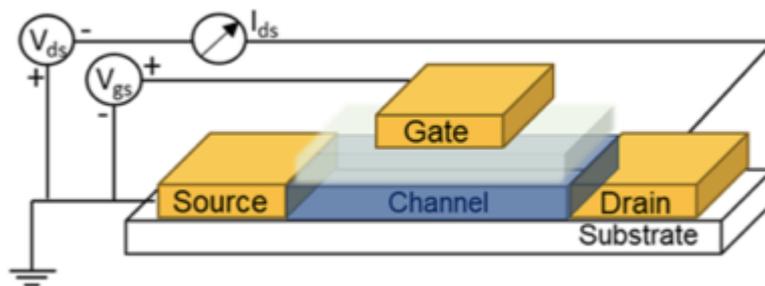


Figura 8 – Configurazione tipica di un OECT²⁴

È un dispositivo tipicamente a tre terminali²⁸ definiti *source*, *drain* e *gate*. Il *Source* e il *Drain*, tipicamente metallici, vengono connessi tra loro mediante un sottile film di materiale organico semiconduttore che prende il nome di *canale*. Tra i materiali impiegati per la costruzione di questo componente, il più noto è un complesso polielettrolita formato dal polimero conduttore poli(3,4-etilendiossitiofene) (PEDOT) drogato con poli(stirenesulfonato) (PSS) che prende il nome di PEDOT:PSS. Il PEDOT, sintetizzato tramite polimerizzazione ossidativa a partire dal monomero EDOT in presenza di PSS si trova stabilizzato nella sua forma conduttiva nel complesso PEDOT:PSS. Il solo PEDOT fa parte della famiglia dei polimeri intrinsecamente conduttori, che, grazie al sistema π coniugato delocalizzato lungo la catena, mostra proprietà di semiconduttore e può raggiungere elevata conducibilità elettrica a seguito di drogaggio (≈ 300 S/cm).

Come la polianilina, il differente grado di ossidazione, porta a variazioni della conduttività: in generale, il processo di drogaggio nei semiconduttori organici è un processo elettrochimico reversibile in cui un aumento dello stato di ossidazione porterà ad un maggior passaggio di corrente, mentre la sua riduzione “spegnerà” il circuito, al contrario di quanto accade per i chemiresistori con ossidi metallici.

L’aggiunta del drogante polianionico PSS serve a compensare le lacune presenti nella catena principale, mantenendo lo stato di dispersione del polimero in soluzione acquose, in quanto il PEDOT, da solo, è insolubile. Il connubio tra polimero e polianione garantisce quindi elevata conducibilità elettrica e ionica.

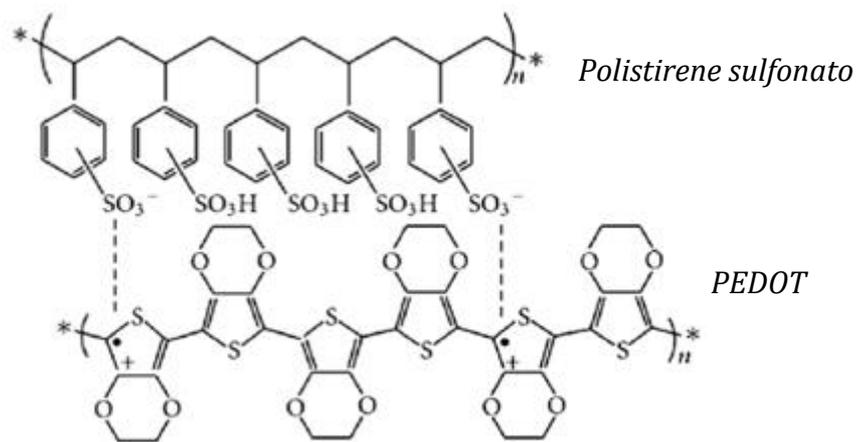


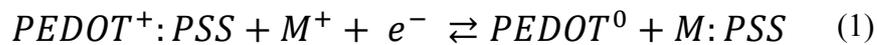
Figura 9 - Struttura chimica del PEDOT:PSS

Infine, il *Gate* può essere realizzato con materiali metallici oppure è possibile trovarlo della stessa natura del canale. Il gate viene posto in contatto con il canale attraverso la presenza di un elettrolita, che sia esso solido, liquido o gel. La geometria e la composizione di questi dispositivi sono alcuni dei principali motivi di studio. Dalla letteratura²⁶ si evince come ad oggi le migliori prestazioni siano ottenute da transistor realizzati su substrati inerti e con materiali ad elevata conducibilità per i contatti elettrici (come terminali in oro).

Il processo di funzionamento del sistema, prevede che tutti i componenti vengano messi in comunicazione, al fine di modulare la corrente di drain I_d passante per il canale. Il circuito prevede l’applicazione di due differenti voltaggi: una differenza di potenziale V_d viene applicata fra estremi drain e source (tipicamente posto a terra), generando una corrente elettrica passante attraverso il canale; mentre un secondo voltaggio V_g viene applicato al terminale del gate.

Se si applica una differenza di potenziale V_d negativa, le lacune del polimero inizieranno a muoversi generando una corrente elettrica dal *drain* al *source*. Applicando quindi un V_g positivo, i cationi dell'elettrolita verranno spinti verso il canale, dove causeranno un'alterazione del livello di drogaggio. I cationi vanno a compensare le cariche negative del polianione sulfonato: questo bilanciamento comporta un processo di de-doping reversibile (1), che porta il PEDOT⁺ allo stato di ossidazione neutrale, PEDOT⁰, implicando una diminuzione della corrente I_d .

Per ogni catione che entra all'interno del polimero, una lacuna estratta dal *source* non viene ripristinata dall'iniezione al *drain*.



Successivamente, invertendo la polarità, i cationi ritorneranno verso di esso, riportando il livello di drogaggio alle condizioni iniziali: la corrente I_d subirà quindi un aumento. In sintesi, un dispositivo OECT lavora secondo principi di accumulo ed esaurimento, nei quali il polimero passa da una condizione inizialmente conduttiva (doping) ad una meno conduttiva (de-doping) e viceversa.

Come scritto precedentemente, il processo di interesse può essere spiegato sulla base di un modello che vede coinvolte due tipologie di circuiti: un circuito ionico, che caratterizza la migrazione dei cationi al canale attraverso l'elettrolita, rappresentato come una resistenza ed un condensatore in serie e misurabile come I_g , e un circuito elettrico, interno al canale, modellizzato sulla base della legge di Ohm (2) relativa al flusso di corrente.

$$J(x) = q\mu p(x) \frac{dV(x)}{dx} \quad (2)$$

dove: J è il flusso di corrente; q la carica elementare; μ la mobilità e p la densità di lacune e $dV(x)/dx$ il campo elettrico nel canale.

Si possono distinguere due diversi comportamenti del dispositivo: stazionario e transitorio. Il primo, prevede lo studio della corrente I_d in funzione di V_d , mantenendo costante la tensione al gate. Il secondo, vede invece il potenziale al drain costante, mentre V_g segue una forma d'onda quadrata e la corrente viene misurata in funzione del tempo.

La capacità del dispositivo, oltre a dipendere dal connubio tra corrente ionica ed elettrica, è influenzata anche dalla resistenza dell'elettrolita, dalla dimensione e dal materiale di cui è composto il gate e dalla dimensione e geometria del canale, parametro fondamentale per definirne la capacità volumetrica. Tra i vantaggi apportati, oltre alla semplificata lettura elettronica, si riconoscono l'alta capacità di conversione di segnale da ionico ad elettrico, buone proprietà meccaniche, anti-vegetative e biocompatibilità.

2.2 OECT come sensore elettrochimico

“L'accoppiamento dell'elettronica organica con la biologia è un campo emergente e in continua crescita”, così recita l'articolo in cui vengono illustrati gli studi di X. Strakosas et al.²⁹, i quali descrivono il largo interesse per gli OECT nella quantificazione di molecole biologiche.

Il suo utilizzo come sensore elettrochimico porta il comune processo di trasduzione all'interno del circuito a subire alcune variazioni. In presenza infatti di una specie reattiva all'interno della soluzione elettrolitica, occorre prendere in considerazione anche processi faradici. La differente concentrazione di ioni dovuta alla presenza dell'analita, induce una modifica del potenziale elettrochimico della soluzione.

Questa variazione modifica direttamente la tensione effettiva al gate: il voltaggio effettivo che agisce sul canale (3), sarà il risultato della sommatoria del voltaggio esterno applicato e il voltaggio di *offset*, dipendente dalla concentrazione dell'analita:

$$V_g^{eff} = V_g + V_g^{offset} \quad (3)$$

Il componente aggiuntivo, V_g^{offset} ha, nella maggioranza dei casi, un andamento logaritmico con la concentrazione di analita che si vuole determinare, ovvero una risposta Nernstiana. Si registrerà quindi, per concentrazioni crescenti di analita, una progressiva diminuzione della corrente che fruisce nel canale. Questo garantisce la possibilità di effettuare analisi quantitative con un sensore elettrochimico, l'OECT, che non solo presenta un segnale di output amplificato, in quanto trasduttore, ma garantisce anche un funzionamento indipendente da un qualsiasi elettrodo di riferimento (componente più difficile da miniaturizzare in una cella a tre elettrodi).

Tra le applicazioni biologiche, questi dispositivi hanno riscontrato interesse anche negli studi di I. Gualandi et al.²⁶, dove viene sviluppato un OECT in grado di quantificare la presenza di acido ascorbico. In esso, il gate, non più metallico, viene sostituito da PEDOT:PSS e il processo di interesse sfrutta quindi la possibilità di ossidare elettrocataliticamente l'acido ascorbico, imponendo un definito voltaggio al gate. Di seguito viene illustrato le due reazioni che prendono parte al processo elettrocatalitico²⁶:

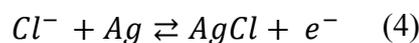


Oltre alle applicazioni in campo biologico, l'ulteriore vantaggio che possiedono questi dispositivi, risiede nella possibilità di funzionalizzare il substrato affinché si renda sensibile non solo a molecole organiche, ma anche a variazioni di ioni in soluzione. A questo proposito, F. Mariani et al.²⁴ nei suoi studi, descrive la costruzione di un dispositivo OECT modificato con indicatori acido-base organici in grado di convertire il cambiamento di pH in un segnale elettrico.

Collegandosi a tale concetto, l'idea che ha così ispirato questo progetto di tesi nasce dalla possibilità di applicare i vantaggi dell'elettronica di lettura degli OECT ad un dispositivo, ad essi ispirato, in grado di interfacciarsi con matrici gassose e che, nel caso specifico dell'ammoniaca, discrimini la presenza del gas tramite variazioni di pH. L'ambiziosa idea prevede inoltre la costruzione di un sensore con geometria semplificata: come i chemiresistori precedentemente descritti, si intende realizzare un sensore a due terminali, in grado di poter essere costruito anche su substrati non convenzionali, come ad esempio un filo di cotone. Questa possibilità aprirebbe, a questi apparecchi, le porte al campo dei sensori indossabili, prevedendo così un sistema di quantificazione, alternativo e vantaggioso, di molecole allo stato gassoso.

2.3 Sensore elettrochimico ispirato all'OECT

La possibilità di creare un dispositivo in grado di quantificare molecole diverse, tramite processi elettrochimici, senza necessitare di due voltaggi applicati, porta ad un calo dei costi energetici, oltre che alla possibilità di imprimere alla geometria del sensore una configurazione finalizzata all'essere indossato. Una famiglia, quella dei dispositivi "wearable", che oggi giorno sta acquisendo sempre più valore, dalle applicazioni mediche al campo ambientale. Tra questi, gli OECT descritti precedentemente portano con sé molti vantaggi che, sotto diversi aspetti, superano alcuni limiti dei sensori classici, come l'energia necessaria per ottenere risposte accurate o le elevate proprietà meccaniche, oltre alla versatilità geometrica. Tuttavia, esiste un'ulteriore strategia di semplificazione, ispirata al funzionamento dei suddetti transistor, che garantisce un connubio tra una lettura elettronica semplificata e una geometria che ad oggi caratterizza principalmente i chemiresistori. I. Gualandi et al.²⁵ (2018) descrivono una nuova generazione di sensori elettrochimici che vedono la scomparsa del gate esterno e sono in grado di svolgere le analoghe funzioni dei comuni transistor elettrochimici in ambiente acquoso. Nel caso particolare, il canale composto da PEDOT:PSS di questi dispositivi viene modificato, tramite elettrodeposizione, con nanoparticelle di Ag/AgCl. Qui, le nanoparticelle agiscono da "nuovo" gate integrato. La scelta verso l'utilizzo di Ag/AgCl, risiede nella capacità di questa specie di generare un processo redox spontaneo. La reazione di equilibrio (4), rappresenta la reazione redox che decorre spontaneamente quando un qualsiasi elettrodo di Ag rivestito di AgCl viene messo a contatto con una soluzione contenente ioni cloruro. Questa reazione porta all'ossidazione dell'argento, generando elettroni. Il potenziale relativo a questa semireazione può essere messo in relazione, attraverso la legge di Nernst (5), alla concentrazione di ioni cloruro in soluzione.



$$E = E^0 - \frac{kT}{e} \ln[Cl^{-}] \quad (5)$$

Variazioni di potenziale a livello delle nanoparticelle, dovute a diverse concentrazioni di cloruro in soluzione, nel caso siano integrate all'interno del canale, modificano direttamente le capacità conduttive del canale, avendo il gate in esso incorporato. Gli elettroni rilasciati dalla reazione di ossidazione dell'argento, vengono raccolti dal PEDOT:PSS tramite contatto

elettrico: il polimero quindi, più ridotto, diminuirà la sua capacità conduttiva, e questo si manifesterà in una diminuzione della corrente che scorre nel canale.

In questo particolare dispositivo, quindi, l'operatore non necessita del controllo di un circuito esterno, che imponga un determinato V_g al gate: il potenziale cambia spontaneamente in funzione della concentrazione di analita con cui le nanoparticelle entrano in contatto.

Ma come avviene il processo di trasduzione del segnale?

In un "normale" OEECT, la presenza di un *gate* esterno, permette la reazione dell'analita in esame attraverso un voltaggio definito dall'operatore. Questo valore infatti, viene scelto in base alle caratteristiche della specie da analizzare, inducendo, nel caso di analiti elettroattivi, la decorrenza di una reazione redox tra l'analita e il componente sensibile dell'OEECT. Nel caso dell'acido ascorbico precedentemente citato²⁶, il potenziale imposto al gate ne assicurava l'ossidazione al film di PEDOT nel gate stesso o nel canale. Considerando, infatti, il caso in cui V_d sia sempre < 0 , si notano due differenti comportamenti:

1. $V_g > V_d$ E_{pedot} al gate è più positivo di E_{pedot} nel canale.

In queste condizioni l'acido ascorbico si ossida più facilmente al gate di PEDOT, dove il polimero deve di conseguenza ridursi ma viene continuamente riossidato grazie al V_g . Questa reazione faradica fa aumentare la I_g e quindi il flusso di cationi che entrano nel canale estraggono le lacune e fanno diminuire I_d .

2. $V_g < V_d$ E_{pedot} nel canale è più positivo di E_{pedot} al gate

Al contrario di quanto accadeva prima, l'acido ascorbico in tali condizioni si ossida al canale, dove il PEDOT si riduce. In questo caso, l'estrazione di portatori di carica dal canale è "diretta".

In entrambi i casi, il risultato è la diminuzione della corrente I_d con un andamento logaritmico con la concentrazione di acido ascorbico, come stabilito dalla legge di Nernst.

Nel caso invece di un dispositivo a due terminali contenente nanoparticelle di Ag/AgCl, non è possibile imporre un potenziale al gate, in quanto incorporato sotto forma di nanoparticelle all'interno del polimero. Il processo di trasduzione del segnale elettrochimico viene perciò attribuito ad una *reazione faradica spontanea* a carico delle nanoparticelle, che, in contatto

ohmico con il PEDOT:PSS, trasferiranno direttamente gli elettroni ottenuti dall'equilibrio redox (4) all'interno della *backbone* del PEDOT nel canale.

In *Figura 10* viene rappresentato lo schema di interazione per il sensore del cloruro²⁵ in cui viene raffigurata la reazione spontanea sulla superficie del gate nanoparticellare e il successivo scambio con il substrato polimerico:

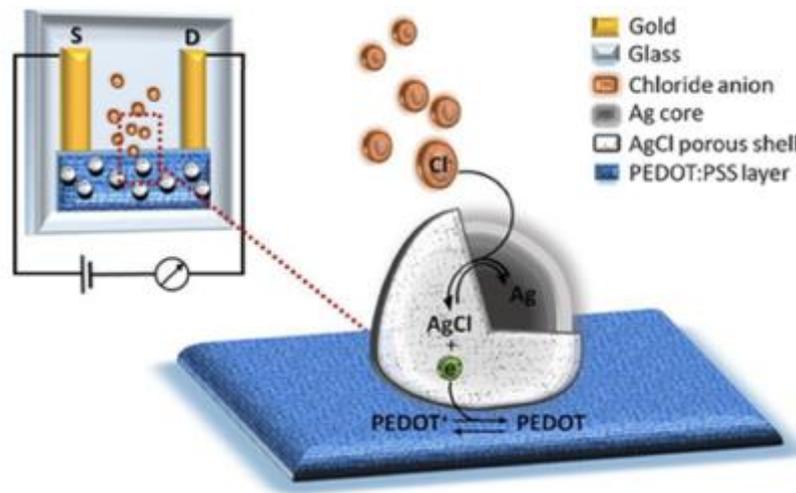


Figura 10 - Schema sensore di cloruri con PEDOT modificato con NPs Ag/AgCl²⁵

In questo esempio, viene messo in luce un concetto estremamente importante: la possibilità di modificare selettivamente il substrato polimerico per rendere questi dispositivi, ispirati al funzionamento degli OECT, sensibili alla presenza di qualunque composto d'interesse, mantenendo l'amplificazione intrinseca della configurazione a 3 terminali (OECT) pur sfruttando una geometria ulteriormente semplificata (2 soli terminali).

Nel caso particolare preso in esame in questo progetto, occorre modificare il sistema con composti sensibili all'ammoniaca. Tra tutte le proprietà ad essa connessa, la più nota e per la quale viene maggiormente sfruttata, è la sua natura basica.

2.4 Sensori elettrochimici a due terminali: sensibilità all'Ammoniaca

Per poter rendere il sensore elettrochimico sensibile alla presenza di ammoniaca, occorre prendere in considerazione le proprietà relative al particolare gas. L'ammoniaca, già descritta in precedenza, si presenta come un gas incolore, dall'odore pungente, irritante e ad elevate dosi di esposizione, anche letale. Il suo largo impiego nel mondo dell'industria e la sua alta pericolosità, dunque, rendono necessario un monitoraggio continuo e accurato. Per poter realizzare un dispositivo che unisca la tecnologia del sensore a due terminali ad una elevata sensibilità al gas, occorre sviluppare modifiche sulla base delle proprietà di quest'ultimo.

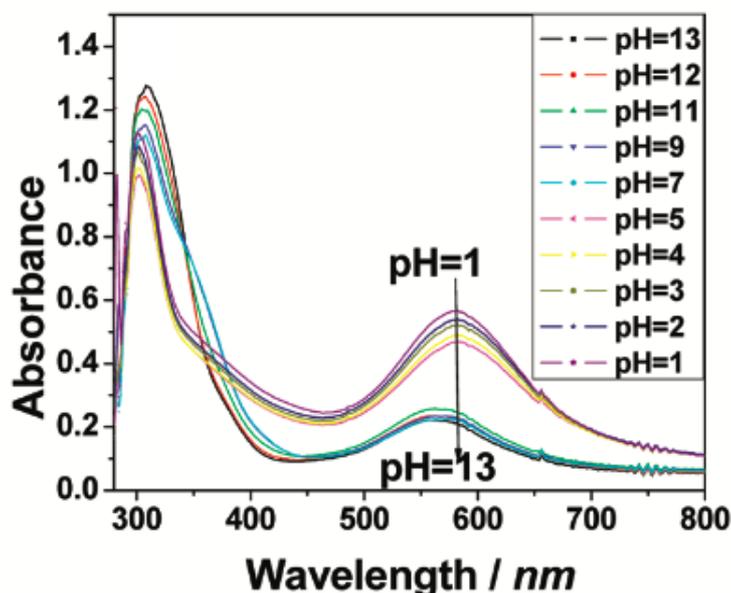
Tra le caratteristiche chimico-fisiche, la più degna di nota ai fini di rilevazione è la forte natura acido-base, che la contraddistingue da tanti composti classificati come pericolosi, specialmente in fase gassosa.

Prendendo spunto dallo studio sulle nanoparticelle di Ag/AgCl come materiali sensibili alla presenza di cloruri, nasce quindi la necessità di modificare il sensore ispirato ai transistor organici con un materiale nanoparticellare sensibile al pH, facilmente ottenibile e stabile nel tempo. A questo proposito, Y. Zhao et al.³⁰ nel 2011 presentano studi relativi all'utilizzo di nanoparticelle di iridio ossido come materiale sensibile al pH. Qui viene infatti mostrata l'ottimizzazione di un processo di sintesi che porta alla realizzazione di iridio ossido nanoparticellare, nonché della sua intrinseca attività elettrocatalitica.

Le nanoparticelle di iridio ossido, erano già note per le loro proprietà elettrochimiche: già nel 2009, Murray et al.³¹ descrissero la deposizione di un film mesoporoso di nanoparticelle di IrO_x ($\varnothing = 2\text{nm}$) sopra un elettrodo di glassy carbon, utile all'elettro-ossidazione dell'acqua vicino al suo potenziale di inversione. Durante questi studi, si mette in luce anche il differente comportamento delle coppie redox Ir(III)/Ir(IV) e Ir(IV)/Ir(V) al variare del pH della sospensione in cui sono contenute le particelle.

La procedura ivi sfruttata per la sintesi delle nanoparticelle, garantiva una stabilità della sospensione superiore ai due mesi se mantenuta in frigorifero. Di fatto, la sospensione contenente nanoparticelle di Iridio ossido si mantiene stabile per lungo tempo, dipendente dal metodo di sintesi scelto.³⁰⁻³¹

Tra gli ossidi metallici, l'ossido di iridio mostra elevata sensibilità al pH e in molti casi anche sensibilità super-Nernstiana con valori superiori a 60 mV pH^{-1} ³²: la causa è da attribuire alla sua maggiore capacità di scambio protonico nella forma di ossido-idrato. A tal proposito, Y. Zhao et al.³⁰ riportano uno studio spettrofotometrico, a seguito della sintesi eseguita, in cui si ottiene la compresenza di due composti: $[\text{Ir}(\text{OH})_6]^{2-}$ e $\text{IrO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Le quantità relative variano a seconda del pH a cui si trova la sospensione nanoparticellare: in condizioni alcaline, viene favorita la prima forma mentre a pH acidi la seconda. In *Figura 11* si riporta il grafico ottenuto con diverse sospensioni di iridio ossido ai vari pH:



*Figura 11 - Spettro in assorbanza di varie sospensioni di NPs di IrO_x a diversi pH*³⁰

La sensibilità al pH e le proprietà elettrochimiche, rendono così le nanoparticelle di IrO_x le candidate ideali per la funzionalizzazione dei sensori elettrochimici presi in esame per la quantificazione dell'ammoniaca. Sfruttando la natura acido-base del gas a contatto con le nanoparticelle si ipotizza di ottenere una risposta elettrica fondata sugli stessi principi del sensore a base di nanoparticelle di Ag/AgCl: un contatto ohmico tra l'ossido e il PEDOT:PSS, che permetta variazioni di corrente all'interno di quest'ultimo, direttamente imputabili a modificazioni di potenziale spontanee a carico della superficie delle nanoparticelle.

2.5 Stato dell'arte: gel e idrogel per sensori gas

I dispositivi sino ad ora descritti necessitano di un elettrolita liquido in cui l'analita viene disciolto per poter funzionare. Per realizzare dunque un sensore per la quantificazione di ammoniaca basato su tale dispositivo, la caratteristica fondamentale che deve avere è la presenza di un'interfaccia che assicuri l'interazione efficace tra sensore e matrice gassosa. Per far fronte alle necessità di questi studi, vengono presi in considerazione materiali in grado di assorbire al loro interno l'analita gassoso in esame, senza alterarne le proprietà, per poi metterlo in contatto con il dispositivo che ne rileverà il quantitativo e infine desorbirlo. Tra i vari composti in grado di assorbire gas, una tipologia di materiali ritenuti opportuni sono i composti in fase gel: dai gel ionici agli idrogel, grazie alla presenza di un elettrolita questi materiali hanno come denominatore comune la capacità di trasportare ioni al loro interno. Tra i possibili candidati, vengono quindi studiati i gel più conduttivi riportati anche in letteratura.

2.5.1 Interfaccia a base di idrogel di PVA-Acrilammide

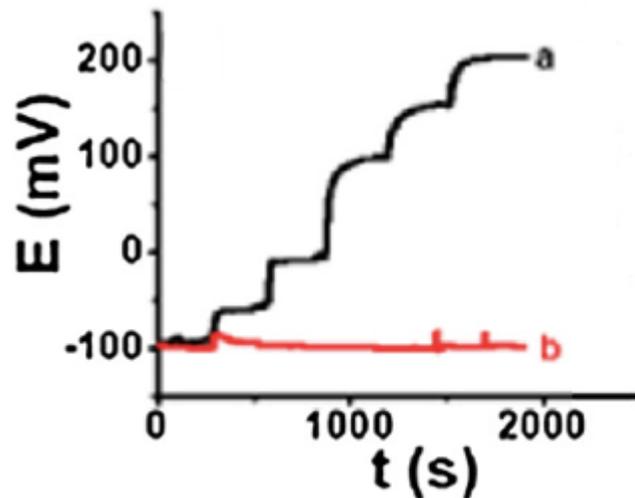
Tra gli esempi utili, Wang et al.³³, lavorando su una tipologia di sensore potenziometrico "tatuaggio" per la determinazione di gas nervino, introduce come forma di interfaccia gas/solido un idrogel a base di polivinil alcol (PVA).

La costruzione di questo particolare sensore prevede l'utilizzo di uno strato sensibile di PANi e OPH (enzima in grado di idrolizzare selettivamente il diisopropil fluorofosfato (DFP), molecola con struttura simile al gas nervino).

Tale dispositivo è formato da un inchiostro a base di carbonio sulla cui superficie viene polimerizzata direttamente la polianilina. Una volta ottenuto uno strato uniforme, viene ricoperto ulteriormente con l'enzima OPH, mediante tecnica di drop casting. Infine, l'intero complesso stratificato viene rivestito da uno strato di idrogel di PVA: questa operazione risulta necessaria ai fini di assicurare una corretta interazione tra matrice gassosa e strato sensibile solido.

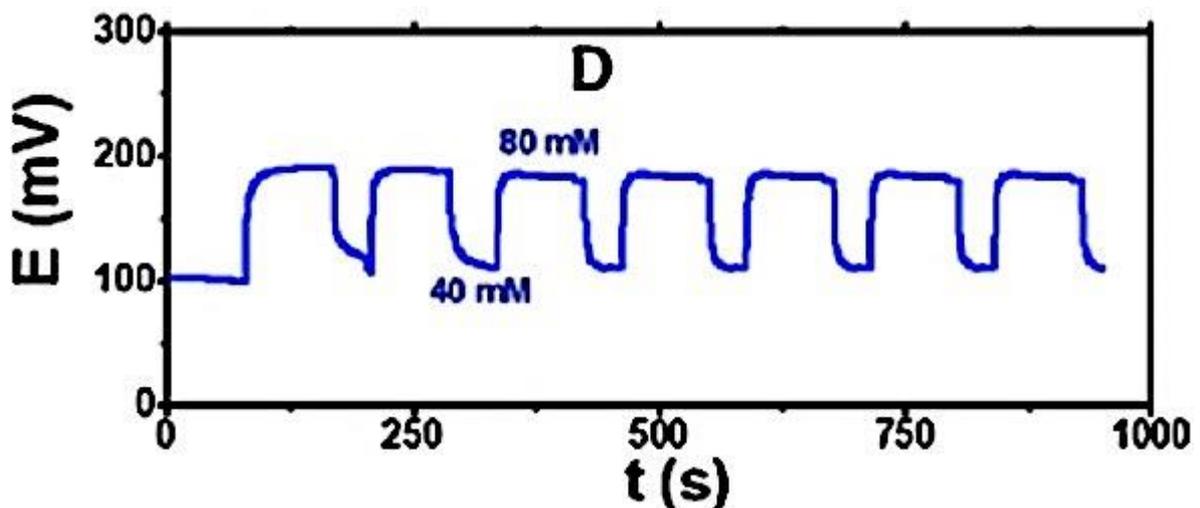
Questo sensore viene testato sia in fase liquida che in fase gas: di quest'ultima, suscitando maggior interesse, si riportano alcune evidenze sperimentali relative all'efficienza del sensore nei confronti del gas nervino.

Operando prove potenziometriche a concentrazioni crescenti di gas, come mostrato in *Figura 12*, si possono apprezzare cambiamenti netti di potenziale, confermando sia l'efficienza dell'enzima OPH sia l'efficace assorbimento del gas da parte dell'idrogel apposto come rivestimento esterno.



*Figura 12 - Risposta potenziometrica del sensore in presenza di DFP in fase gas (curva a) e risposta del sensore privo di enzima OPH in presenza di DFP in fase gas (curva b)*³³

Oltre alla risposta ottenibile grazie all'utilizzo dell'interfaccia idrogel, l'interesse verso questo particolare dispositivo viene manifestata anche per via della reversibilità evidenziata nelle seguenti misure:



*Figura 13 - Evidenza della reversibilità e ripetibilità della risposta nell'intervallo di concentrazione 40mM - 80mM di DFP*³³

La capacità di assorbire e desorbire gas associati alla possibilità di ottenere risposte efficaci, rende quindi l'idrogel a base di PVA utilizzato negli studi di Wang molto interessante e verrà quindi investigato per gli scopi in tesi.

2.5.2 Interfaccia a base di idrogel di Agarosio

Tra le categorie di sensori indossabili a contatto con matrici gassose, sempre Wang et al. nell'articolo "*Noninvasive Alcohol Monitoring Using a Wearable Tattoo-Based Iontophoretic-Biosensing System*"³⁴ dimostra la realizzazione di un altro sensore indossabile utile alla quantificazione di alcol etilico nel sudore di un individuo, tramite un trasduttore convenzionale, il blu di Prussia. Similmente al dispositivo precedente, anche in questo si cerca di realizzare un sensore "tatuaggio" che venga direttamente a contatto con la pelle, senza danneggiarsi e danneggiare l'ambiente fisiologico circostante. L'elettrodo di lavoro è formato da un inchiostro conduttivo di carbonio contenente il colorante, che viene funzionalizzato con l'enzima alcol ossidasi, molecola in grado di ossidare selettivamente gli alcol primari in aldeidi. Per poter indurre il sudore, si instaura uno schema di elettrodi ionoforetici, in cui l'anodo, contenente l'elettrodo di lavoro, e il catodo vengono rivestiti con un cryogel di PVA: i due componenti vengono rispettivamente immersi l'uno in una soluzione di pilocarpina, l'altro in nitrato di sodio. Il cryogel funge da assorbente farmacologico, atto a garantire il corretto flusso di pilocarpina all'interno della pelle, indotto da una leggera corrente tra anodo e catodo (processo di ionoforesi). Una volta indotto il sudore, questo penetrerà all'interno del cryogel, per poi raggiungere l'elettrodo funzionalizzato. Per prevenire l'interazione all'anodo tra l'enzima contenuto nell'elettrodo di lavoro e la pilocarpina contenuta nel cryogel, l'elettrodo di lavoro funzionalizzato viene ricoperto con uno strato "protettivo".

Il rivestimento adottato prevede l'utilizzo di un idrogel a base di agarosio, noto per i suoi utilizzi in campo biologico e medico. L'agarosio infatti rappresenta uno dei più noti idrogel che garantiscono il passaggio di molecole o ioni, grazie all'intervento di un campo magnetico posto alle sue estremità e alla struttura porosa del composto solidificato. Wang sfrutta tali proprietà conduttive dell'idrogel di agarosio per garantire un livello di elettrolita costante e indirizzare il flusso di sudore, indotto dalla pilocarpina, verso l'enzima ossidasi, che quantificherà poi il contenuto di alcol.

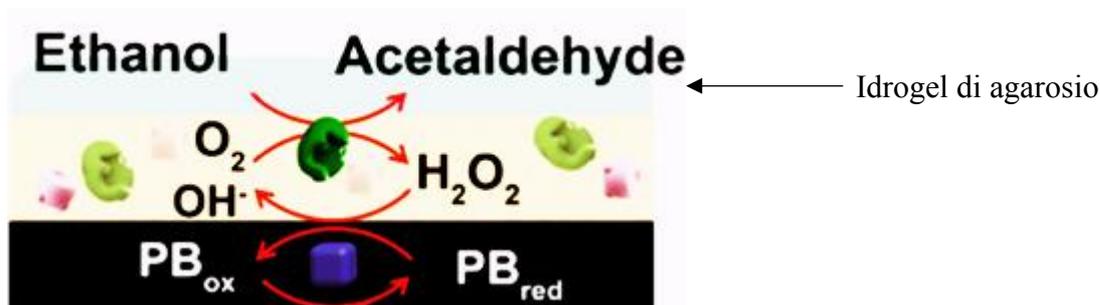


Figura 14 - Schema elettrodo di lavoro rivestito di idrogel di Agarosio³⁴

Tra gli effetti dell'agarosio, oltre a prevenire l'interazione dei composti che assemblano il dispositivo, questo zucchero garantisce la reversibilità del processo di ossido riduzione del trasduttore Blu di Prussia. Questa caratteristica viene verificata da dati sperimentali, come illustrato in *Figura 15*.

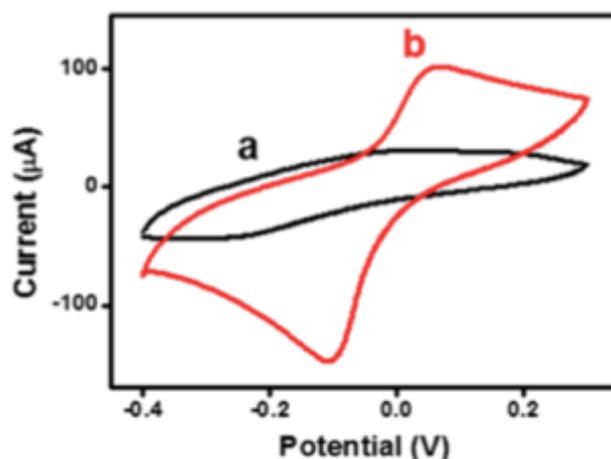


Figura 15 – Voltammetria ciclica relativa all'elettrodo di lavoro senza (a) e con (b) gel di agarosio³⁴

L'aspetto interessante di questo materiale risiede quindi nella capacità di permettere il passaggio di molecole attraverso la rete porosa, garantire un'interazione efficace tra l'elettrodo di lavoro e analita e reversibilità di reazione. Queste proprietà vengono quindi testate per valutare se tale idrogel possa rivelarsi utile per l'interazione tra il sensore elettrochimico organico e la matrice gassosa ammoniacale.

Tra questa categoria di dispositivi, utili a quantificare il contenuto di etanolo nel sangue attraverso il respiro, oggi si stanno sviluppando materiali sempre più avanzati, che superino i limiti degli strumenti usuali, come gli alti costi, necessità di ricalibrizioni continue e problemi ambientali legati ai composti frequentemente impiegati all'interno degli etilometri più conosciuti (dicromato di potassio).

2.5.3 Interfaccia a base di idrogel di siero bovino

Oltre al sensore precedentemente citato, test eseguiti da Eloïse Bihar et al.³⁵ nel 2016, hanno sperimentato l'utilizzo di un OECT a base di PEDOT:PSS, modificato con alcol deidrogenasi per quantificare il contenuto di etanolo direttamente dal respiro. Gli OECT, come descritti in precedenza, si prestano a molti utilizzi in campo biologico grazie alla loro elevata compatibilità, hanno bassi costi di produzione e possono essere stampati anche su carta^{29,36}. Anche in questo caso, l'OECT viene funzionalizzato con l'enzima alcol ossidasi, ma secondo un diverso approccio.

L'elettrolita che mette in comunicazione il gate con il canale, viene formato con gelatina di siero bovino. Questo composto permette di immobilizzare il sistema enzimatico e metterlo in diretta comunicazione con il sensore sottostante.

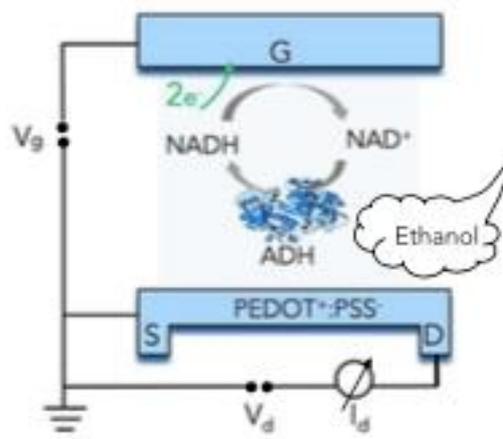


Figura 16 - Schema OECT modificato con gelatina di siero bovino³⁵

Sulla base di questi studi, l'attenzione verso questo materiale gelatinoso impiegato con i transistor elettrochimici organici lo rende interessante ai fini di realizzare un contatto adeguato per i sensori utilizzati in questa tesi.

2.5.4 Interfaccia a base di liquido ionico

Oltre alle prospettive di impiegare idrogel a base acquosa per costruire un ambiente permeabile alle molecole o agli ioni, sperimentalmente si sono valutate le proprietà legate a gel che non prevedono l'utilizzo di acqua: i gel ionici. Questi materiali sono costituiti principalmente da ioni, sali liquidi a temperatura ambiente che, oltre a garantire eccellenti proprietà conduttive, hanno altissima stabilità termica e chimica³⁷. Al contrario degli idrogel, possono essere utilizzati a lungo nel tempo, poiché non vanno in contro ad essiccamento.

Dagli studi di P. Leleux³⁷ si evince la capacità di riprodurre un liquido ionico in grado di migliorare le performance dei sensori a base di PEDOT:PSS utilizzati come strumenti per le registrazioni elettrofisiologiche cutanee. Il grande vantaggio di questi gel risiede nella possibilità di essere integrati nei dispositivi durante la fabbricazione, in quanto la presenza di un foto-reticolante garantisce l'assemblaggio del gel esponendo l'intero sensore alla luce UV. L'obiettivo prefissato da questo gruppo di ricerca, si impone dunque di creare un "elettrodo a liquido ionico" assistito da gel per registrazioni cutanee a lungo termine. Un dispositivo solido che eviti cortocircuiti quando si rendono necessarie analisi ad elevata densità: il calore liberato da tale energia potrebbe infatti provocare la decomposizione dell'elettrolita, con conseguente perdita di materiale tra i due elettrodi del sensore.

Oltre agli utilizzi sviluppati in campo medico, i liquidi ionici ricoprono un ruolo fondamentale anche nel campo dei sensori gas. Di fatto, i sensori gas assistiti da idrogel o gel acquosi soffrono di evaporazione del solvente nel lungo termine, in particolare se impiegati in ambienti secchi, e possono perdere la loro aderenza al sistema se l'ambiente si riscalda. Per sopperire a questo problema, occorrono composti non volatili, senza vincoli di temperatura legati ai solventi.

In queste circostanze, oltre a garantire bassa volatilità, assicurano un'ampia finestra di potenziale elettrochimico, dovuta all'elevata quantità di anioni e cationi in essi contenuti. A tal proposito, esistono sensori amperometrici per la quantificazione gassosa modificati con l'aggiunta di liquidi ionici a temperatura ambiente (RTIL): è questo il caso degli elettrodi serigrafati (SPEs). Tra gli esempi più significativi si citano gli elettrodi serigrafati a base di grafite, esaminati negli studi di J.Lee et al.³⁸, i quali di fatto realizzano un dispositivo assistito da liquido ionico per la quantificazione di ossigeno.

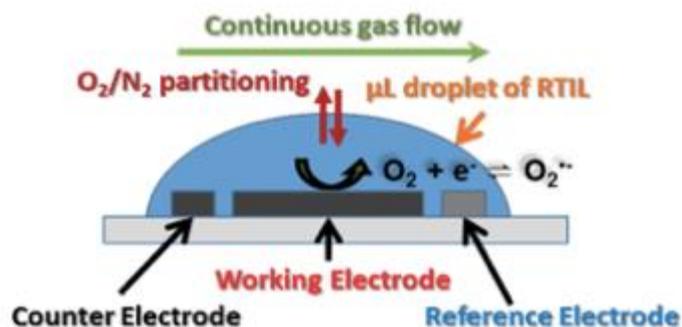


Figura 17 - Schema di funzionamento elettrodo SPGE modificato con liquido ionico ³⁸

Vengono eseguiti differenti prove sfruttando diverse tipologie di liquidi ionici, per poter trovare il materiale che possa garantire risposte concordi alle varie concentrazioni di ossigeno, indipendentemente dalla scala ascendente o discendente, raggiungere un plateau di risposta stabile e alta sensibilità. Inoltre il gas, a seconda delle diverse viscosità dei gel, acquista più o meno solubilità al loro interno: per questo motivo, risposte migliori vengono ottenute con gel a bassa viscosità.

Ricerche più approfondite in questo settore, vedono protagonista una tipologia di dispositivo simile a quelle precedentemente citate, per la quantificazione non più di ossigeno ma di ammoniaca. Il Dipartimento di Chimica della Curtin University (Australia)³⁹ ha eseguito uno studio comparativo su elettrodi serigrafati a base di Pt e Au modificati con liquidi ionici come elettroliti, per documentare la loro utilità anche come sensori amperometrici per ammoniaca.

Le conclusioni sperimentali ottenute riportano l'efficacia della combinazione di Pt e l'1-Etil-3-metilimidazolo bis(trifluorometilsulfonil)immide, liquido ionico che assicura caratteristiche migliori anche nel caso dei sensori di ossigeno precedentemente descritti. In *Figura 18* viene illustrato uno studio in amperometria a potenziale costante dove è inoltre evidente l'efficacia di reversibilità di risposta, in presenza di diverse concentrazioni di ammoniaca in fase gassosa.

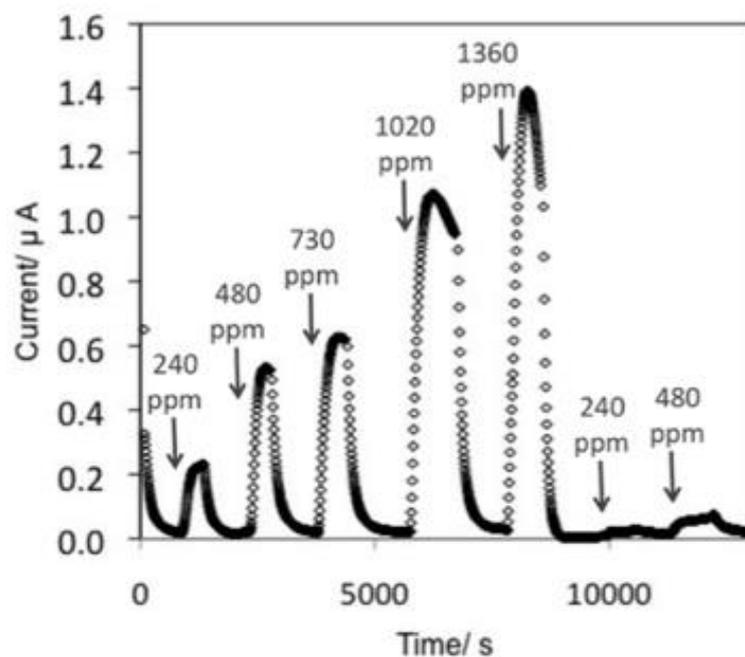


Figura 18 - Misura amperometrica a potenziale costante (1.4 V vs Ag) con l'aggiunta di differenti concentrazioni di ammoniaca. Il dispositivo utilizzato per la misura è un SPE a base Pt in $[C_2mim][NTf_2]$ ³⁹

Alla luce di questi esempi quindi, i liquidi ionici e loro gel suscitano grande interesse nell'interazione tra matrice gassosa e dispositivi solido. Per questi motivi, anche questa classe di composti è stata testata ai fini del progetto di tesi.

SCOPO del PROGETTO

Questo progetto di tesi è volto alla realizzazione di un sensore elettrochimico ispirato agli OECTs, tipicamente utilizzati come sensori in fase liquida con applicazioni biologiche, per la determinazione quantitativa di ammoniaca in fase gassosa. Considerato uno dei composti più dannosi per la salute dell'uomo a causa del suo ampio utilizzo in ambito industriale nella vita di tutti i giorni, questo studio ha l'ambizione di poter realizzare un dispositivo con elettronica di lettura e geometria semplificate, utile per quantificazioni accurate e in tempo reale, che apra il campo, oltre alle usuali applicazioni, anche ad usi non convenzionali: sensori portatili o addirittura indossabili, sfruttando la bassa tensione di alimentazione.

I dispositivi ispirati agli OECTs vengono realizzati presso il Dipartimento di Fisica dell'Università di Bologna: si compongono di due piste d'oro collegate da un canale polimerico, il tutto realizzato su un substrato di vetro. Caratterizzazione, funzionalizzazione e ottimizzazione della risposta sperimentale dei sensori, basati sui dispositivi a due terminali, sono quindi eseguite presso il laboratorio di chimica analitica del Dipartimento di Chimica Industriale. Questi sistemi vengono infatti modificati per via elettrochimica e fisica per poter garantire dapprima sensibilità alle variazioni di pH e in seguito rendere possibile l'interazione di un substrato solido con una matrice gassosa.

La fase iniziale del lavoro ha riguardato l'ottimizzazione del processo di sintesi delle particelle di ossido di iridio, materiale scelto per conferire al sensore sensibilità al pH. A seguire viene effettuata l'elettro-deposizione sul substrato polimerico. Una volta depositate, ne viene verificata la sensibilità a variazioni di pH, in fase liquida in una cella elettrochimica a tre elettrodi. La sensibilità al pH è il parametro utilizzato per valutare la riproducibilità ottenibile dall'intero step di funzionalizzazione del sensore, che comprende sintesi chimica delle particelle ed elettrodeposizione. Lo step successivo del progetto ha riguardato la scelta del gel elettrolitico da utilizzare per creare un'interfaccia tra substrato solido e matrice gassosa. A

Partendo dallo stato dell'arte su gel e idrogel già impiegati in letteratura per la realizzazione di sensori gas, si effettua uno screening di vari elettroliti in forma gel e idrogel che vengono depositati per *drop casting* sul canale polimerico funzionalizzato. In questo caso vengono valutate capacità di adesione al substrato, tempo di vita e capacità di assorbimento dell'analita in esame.

Prima di procedere con test sperimentali sui dispositivi realizzati, è stato messo a punto l'impianto di emissione di ammoniaca. Viene perciò realizzato all'interno del laboratorio, un impianto di stripping ammoniacale sfruttando "aria di laboratorio". Per poter quindi stabilire la quantità di ammoniaca prodotta in fase gas, viene sfruttato un processo simile al metodo Kjeldahl.

Infine vengono eseguiti test sperimentali di quantificazione ammoniacale utilizzando il dispositivo ottimizzato: scopo finale del lavoro di tesi è quello di studiare la correlazione tra segnale elettrico e concentrazione di ammoniaca. In questa fase vengono perciò stabiliti tempi di risposta, tempi di rilascio, limite di rilevabilità, ripetibilità e riproducibilità delle risposte e dei metodi.

CAPITOLO III – MATERIALI E METODI

3.1 Funzionalizzazione del sensore elettrochimico con IrO_x

3.1.1 Fabbricazione dei dispositivi a 2 terminali

Come scritto precedentemente, il sensore elettrochimico viene realizzato in collaborazione con il dipartimento di Fisica dell'Università di Bologna: in *Figura 12*, viene riportato un esempio di dispositivo, creato su un substrato vetroso. Vengono realizzati contatti in oro attraverso *chemical vapour deposition* (CVD) in una camera ad alto vuoto (10^{-5} torr): il metallo, posto su un filamento di tungsteno, diffonde per evaporazione, fino a depositarsi sulla superficie fredda del vetro. A parte viene preparato l'inchiostro a base di PEDOT:PSS, contenente una sua sospensione acquosa commerciale (Clevios PH1000) alla quale vengono aggiunti in ordine: etilenglicole (5%), DBSA (0.25%) e GOPS (1%) (Sigma Aldrich). L'inchiostro così ottenuto viene quindi depositato mediante *spin-coating* tra le piste d'oro poste agli estremi opposti del supporto in vetro, in modo da formare un film polimerico che funga da canale. Questa procedura è la medesima impiegata per la realizzazione del transistor organici (OECTs)²³, i quali differiscono per la presenza di una ulteriore pista d'oro centrale ricoperta anch'essa di un film organico nell'estremità inferiore, non connessa elettricamente con gli altri due terminali e che rappresenta il gate esterno.



Figura 19 – Dispositivo a 2 terminali a base di PEDOT:PSS

Come si nota, alle estremità delle piste d'oro, viene successivamente aggiunto uno strato di pasta d'argento, nota per le sue proprietà conduttive, la quale permette di preservare al meglio il contatto in oro una volta connesso allo strumento.

Una volta applicata, si attendono 30' per asciugarla completamente. Qualora non fosse completamente asciutta infatti potrebbe presentarsi un aumento di resistenza del dispositivo e compromettere l'intero sistema.

Tutti i dispositivi impiegati riportano una resistenza del canale non superiore a 900 Ω . Questa scelta è finalizzata a favorire, il più possibile, il passaggio di corrente all'interno del canale polimerico, per poterlo usare come elettrodo di lavoro in fase di modifica e per meglio evidenziarne eventuali variazioni di conducibilità in presenza dell'analita in esame.

3.1.2 Sintesi delle nanoparticelle di Iridio Ossido

Tutti i reagenti, se non diversamente specificato, sono stati acquistati presso Sigma Aldrich. Durante i lavaggi della vetreria viene impiegato sapone da laboratorio e acqua mono-distillata. Tutte le eventuali diluizioni vengono realizzate con acqua mono-distillata.

MATERIALI

IrCl₄ – tetracloruro di Iridio, pm 334.01 g/mol

NaOH 10% wt – idrossido di Sodio

HNO₃ 3M – acido nitrico

STRUMENTAZIONE

Bilancia analitica AT21 COMPARATOR (± 0.00001 g)

Potenzio stato AUTOLAB PGSTAT20

Matraccio – 50 mL

pH-metro “*Amel instruments 338 pHmeter con elettrodo a vetro combinato per la misura del pH Amel 411/CGG/12*”

Cristallizzatore

Piastra agitante/riscaldante e ancoretta magnetica

Multimetro “*Simpson digital multimeter model 464*”

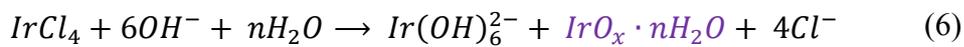
Flacone t/vite “Pyrex” – 100 mL

PROCEDIMENTO

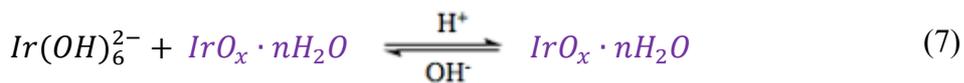
Dalla letteratura viene descritto il processo di sintesi a partire da esacloroiridato di potassio (K_2IrCl_6 , p.m. 483.12 g/mol)³⁰. In questi studi si intende sintetizzare una sospensione di nanoparticelle di Iridio ossido in modo analogo, ma partendo da un composto differente. Per ottenere il materiale desiderato si dispone di tetracloruro di Iridio ($IrCl_4$, p.m. 334.01 g/mol), sale di Iridio (IV), analogo a quello utilizzato nel metodo descritto in letteratura. Si decide di sfruttare questo sale per motivi principalmente economici, considerando di ottenere il medesimo risultato. In entrambi i casi infatti è stato precedentemente verificato che si ottiene una sospensione acquosa scura contenente le particelle desiderate. Il processo utilizzato per la sintesi prende spunto dal procedimento utilizzato da Y. Zhao et al.³⁰, modificandolo in base alle esigenze. Il meccanismo di formazione delle particelle è ancora oggetto di studio. Di seguito vengo elencati i processi eseguiti per la sintesi delle particelle a partire da tetracloruro di Iridio:

- Si pesano 33.40 mg di $IrCl_4$ e vengono disciolti in un matraccio da 50 mL in modo da ottenere una soluzione 2mM. La soluzione ottenuta presenta una colorazione marrone scuro;
- Si controlla il pH della soluzione formata: il pH-metro riporta un valore di 2.90;
- Mantenendo la soluzione in agitazione, si aggiungono 4 mL di $NaOH$ (10% wt), monitorando il pH della soluzione fino ad un valore di 12.90. La soluzione diventa color giallo chiaro;
- La soluzione così basificata viene scaldata a 90°C per 1h su piastra riscaldante, rivestendo il flacone t/vite con un foglio di alluminio per distribuire in maniera omogenea il calore; la soluzione viene mantenuta costantemente sotto agitazione;
- Durante il riscaldamento avvengono diversi cambiamenti di colore: dapprima la soluzione di presenta gialla, poi trasparente ed infine azzurro chiaro;
- Al termine, viene raffreddata istantaneamente mediante bagno in ghiaccio, dove assume lentamente colorazione viola chiaro;
- Si acidifica la soluzione ottenuta con 7 mL di HNO_3 3M fino ad ottenere un pH di ca 1: la soluzione inizialmente ritorna gialla, per poi passare a marrone scuro;
- Infine, si mantiene sotto agitazione, senza riscaldare, per 80' fino ad ottenere un colore viola scuro;
- Prima dell'utilizzo viene mantenuta in frigo a 2°C per almeno una notte, sigillando il flacone con parafilm.

Da tale processo, come in letteratura, si può proporre un meccanismo teorico di formazione delle particelle:



Tramite equilibrio acido-base è possibile favorire la presenza dell'ossido, il quale andrà poi a costituire il materiale chiave per la sensibilizzazione dei dispositivi a 2 terminali:



Al termine, si ottiene una sospensione viola scuro, come mostrato in *Figura 20*:



Figura 20 - Sospensione di IrOx finale

Tale sospensione presenta un pH finale molto acido, pH 1.20: tale misura tuttavia è solo approssimativa poiché l'elettrodo a vetro utilizzato non garantisce accuratezza della misura per pH troppo acidi (< 3, errore acido) o troppo basici (>11, errore alcalino). Le particelle vengono conservate in frigo a circa 2°C per un tempo massimo di 1 mese. L'ulteriore permanenza potrebbe portare ad una degradazione delle particelle, compromettendone così le proprietà elettro-attive.

3.1.3 Caratterizzazione delle particelle di Iridio ossido

La sospensione viene quindi sottoposta a caratterizzazione spettrofotometrica nella regione compresa tra 200 nm e 800 nm, in modo da verificare la presenza dei due complessi, già anticipati in introduzione, e i cambiamenti di concentrazione, ad essi relativi, al variare delle condizioni acido-base della sospensione: come descritto nell'articolo³⁰, in ambiente acido viene favorita la specie $IrO_x \cdot nH_2O$ rispetto al complesso con gli idrossili, mentre in ambiente alcalino si ha una compresenza dei due. Per la caratterizzazione vengono preparati 4 campioni a partire da un'unica sospensione madre: per ottenere diverse condizioni acido-base, il pH di ogni campione viene aggiustato all'occorrenza con l'aggiunta di gocce di HNO_3 30% e $NaOH$ 1% e 10%, in modo da mantenere costanti le concentrazioni dei reagenti contenuti all'interno della sospensione particellare. Il volume dei provini così ottenuti è di circa 2 mL e viene diluito con acqua mono-distillata, per un volume complessivo di 5 mL (fattore di diluizione: 2.5). Le misure vengono effettuate in assorbanza ed eseguite con lo spettrofotometro con rilevatore *diode-array*. Si verificano le seguenti condizioni di pH: 1.7, 2.5, 8.7, 10.8.

Inoltre, prima di registrare gli spettri dei campioni, si effettua una misura del "bianco" utilizzando acqua mono-distillata. Il software dello strumento sottrae in automatico il valore del bianco ad ogni analisi.

Infine, per valutare le dimensioni finali delle particelle ottenute, si esegue un'analisi DLS: da qui si ottengono informazioni circa il valore relativo alle dimensioni, polidispersità e potenziale elettrocinetico Zeta. Nelle misure DLS, vengono misurate le variazioni dell'intensità della luce di un raggio laser con il quale il campione viene irradiato. Le fluttuazioni di tale intensità sono ascrivibili al movimento browniano delle particelle che hanno generato lo *scattering*: da tali fluttuazioni viene calcolata la mobilità delle particelle e da ultima viene ottenuto il loro diametro idrodinamico, grazie alla formula di *Stokes-Einstein*:

$$D = \frac{k_B T}{6 \pi \eta r}$$

Dove: $\frac{1}{6 \pi \eta r}$ rappresenta la mobilità delle particelle, con η viscosità del fluido; k_B indica la costante di Boltzmann; T la temperatura espressa in Kelvin.

Per eseguire l'analisi si fa uso di una cella capillare ripiegata monouso, mostrata in *Figura 21*.



Figura 21 - Esempio di cella capillare ripiegata

L'utilizzo di questa tipologia di cuvetta permette allo strumento di effettuare, oltre all'analisi di *light scattering*, misure sulla mobilità elettroforetica. Ai lati della cella che contiene il campione viene applicato un campo elettrico e contemporaneamente viene irradiata con un raggio laser. Le particelle cariche si spostano verso l'elettrodo di segno opposto, creando una variazione di frequenza della luce diffusa, direttamente proporzionale al potenziale Zeta.

Per poter garantire risultati più accurati possibile, si eseguono due prove per determinare le dimensioni dei composti e due prove per la stima del potenziale zeta: in entrambi i casi una cuvetta viene riempita con il campione tale e quale e per la seconda prova viene riempita con il campione diluito 1:1 con acqua mono-distillata. Assieme alle dimensioni viene fornito anche una stima sulla polidispersità. Le analisi vengono eseguite tramite lo strumento DLS a disposizione del Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari".

3.1.4 Deposizione di IrO_x sui dispositivi elettrochimici a 2 terminali

Una volta eseguita la sintesi, le nanoparticelle vengono mantenute in frigo per almeno una notte prima di essere depositate all'interno del canale polimerico dei dispositivi. Prima di procedere alla deposizione delle particelle, i sensori vengono ricoperti con TEFLON, lasciando libero il canale e i contatti precedentemente ricoperti di pasta d'argento, per evitare l'esposizione delle piste d'oro alla sospensione. Per evitare che i contatti si distruggano, i dispositivi vengono attaccati ai terminali del potenziostato mediante clip a molla più piccole di un morsetto a "coccodrillo", in grado di rendere il contatto meno distruttivo possibile nei confronti delle piste d'oro ma pur sempre efficace.

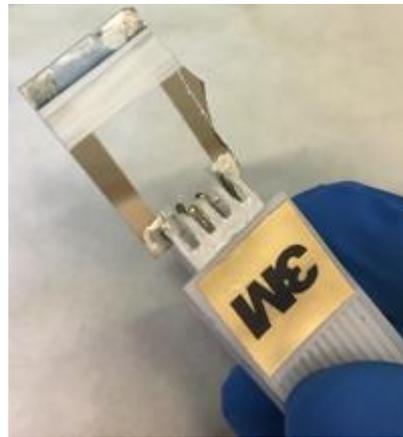


Figura 22 - Preparazione dispositivo per l'elettrodeposizione

Una volta preparato il dispositivo con il supporto mostrato in *Figura 15*, si controlla la resistenza tra *Source* e *Drain* attraverso un multimetro: la misura registrata deve essere la stessa con o senza clip (sono accettabili variazioni di 2-3 Ω). Quindi si esegue la deposizione delle particelle con un potenziostato Autolab PGSTAT20 interfacciato ad un computer.

Prima di immergere il sensore all'interno della sospensione contenente le particelle di IrO_x , il canale polimerico viene lavato in acqua mono-distillata, cercando di non bagnare i contatti in pasta d'argento e asciugando se necessario tramite l'utilizzo di un phon. Questa operazione viene eseguita per due motivi: da una parte toglie residui di polvere e/o impurità eventualmente depositatesi sopra il canale e dall'altra è utile a favorire l'entrata delle nanoparticelle all'interno del reticolo polimerico. Il film di PEDOT:PSS infatti è un esempio di idrogel ad elevata conducibilità⁴⁰: la presenza di acqua rigonfia il reticolo, aumentando lo spazio tra le molecole e favorendo così una maggiore conducibilità ionica.

Per poter elettrodeporre le particelle sul canale polimerico, si prepara quindi la cella elettrochimica a tre elettrodi:

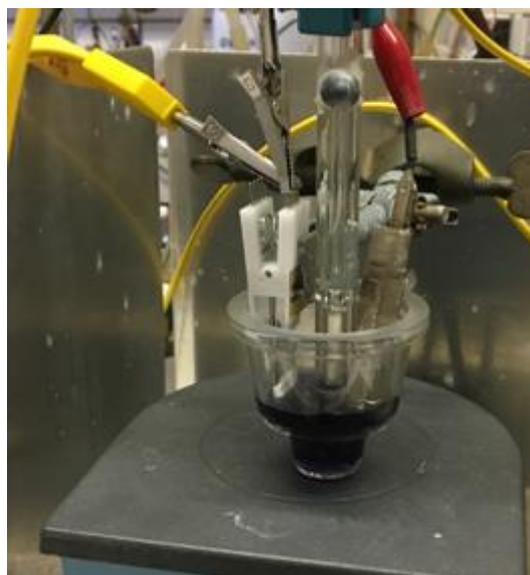


Figura 23 - Cella elettrochimica per elettrodeposizione sui dispositivi elettrochimici a 2 terminali

Di seguito vengono elencati i componenti della cella:

1. Elettrodo di lavoro (WE): dispositivo elettrochimico a 2 terminali su cui si desidera effettuare la deposizione;
2. Elettrodo di riferimento (RE): elettrodo a calomelano saturo (SCE);
3. Controelettrodo (CE): rete di platino;
4. Soluzione elettrolitica: 10 mL di sospensione di IrO_x precedentemente sintetizzata.

Una volta collegati i terminali del potenziostato agli elettrodi immersi nella sospensione di particelle, si esegue un controllo di eventuali resistenze indesiderate, quindi si procede con l'applicazione di una rampa di potenziale al WE. Al fine di utilizzare il dispositivo a 2 terminali come WE ed applicare una tensione omogenea lungo l'intero canale, i 2 terminali Source e Drain sono stati cortocircuitati e collegati al terminale del potenziostato dedicato all'elettrodo di lavoro. Le particelle vengono depositate all'interno del PEDOT:PSS tramite cicli consecutivi di voltammetria ciclica. Con 10 mL di sospensione vengono eseguite un massimo di due deposizioni su due dispositivi differenti, agitando le nanoparticelle con ancorotta magnetica per circa 2-3 minuti tra un'operazione e l'altra. Si sfruttano i seguenti parametri: intervallo di potenziale applicato $0 < E < 1 \text{ V vs SCE}$; velocità di scansione: 0.1 V/s N° cicli: 100. L'intervallo di potenziale viene scelto sulla base del diverso comportamento delle coppie redox³¹.

3.1.5 Procedura di caratterizzazione del film funzionalizzato

Una volta terminata la procedura di elettrodeposizione dell'Iridio ossido, si imposta la procedura di caratterizzazione per verificare l'avvenuta sensibilizzazione del dispositivo al pH.

Vengono effettuati 3 differenti test in fase liquida, sfruttando soluzioni tampone in concentrazione 0.1M a diverso pH: Buffer Universale composto da acido fosforico (H_3PO_4), acido borico (H_3BO_3), acido acetico (CH_3COOH) e NaOH per ottenere il pH desiderato (pH 2.1); Tampone Acetato formato da acido acetico (pH 4.5); Tampone fosfato realizzato con NaH_2PO_4 e Na_2HPO_4 (pH 7).

Si procede quindi eseguendo 3 cicli di voltammetria, variando il pH della sospensione in cui viene immerso il dispositivo in senso decrescente. La scelta della finestra di potenziale viene fatta su base empirica e varia a seconda del tampone utilizzato.

Si eseguono in totale 5 analisi nel seguente ordine: pH 7, pH 4.5, pH 2.1, pH 4.5 e pH 7. Si imposta la cella elettrolitica mediante l'utilizzo del dispositivo in esame come elettrodo di lavoro, uno SCE come elettrodo di riferimento, una rete di platino come contro-elettrodo e la soluzione tampone come elettrolita. La velocità di scansione scelta in questo caso è di 0.02 V/s.

<i>pH TAMPONE</i>	<i>POTENZIALE INIZIALE</i> <i>[V vs SCE]</i>	<i>POTENZIALE FINALE</i> <i>[V vs SCE]</i>
<i>7.0</i>	<i>-0.40</i>	<i>0.55</i>
<i>4.5</i>	<i>-0.40</i>	<i>0.70</i>
<i>2.1</i>	<i>-0.40</i>	<i>0.80</i>

Tabella 5 - Parametri sfruttati in voltammetria ciclica per la caratterizzazione del film di Iridio ossido elettrodepositato sul dispositivo

Il potenziale finale viene scelto inferiore a 0.90 V (vs SCE) in quanto, oltre tale valore, si può incorrere in una sovra-ossidazione del canale polimerico di PEDOT:PSS, arrivando a comprometterne la conducibilità in modo irreversibile. Dalla caratterizzazione elettrochimica verrà esaminata la riproducibilità del metodo di sintesi e funzionalizzazione.

3.2 Interfaccia sensore elettrochimico – gas

3.2.1 Realizzazione dei gel e idrogel

Considerate tutte le tipologie di composti che risultano utili per la costruzione di un'interfaccia con una matrice gassosa, si decide di selezionarne alcuni che si mostrano idonei agli scopi. L'obiettivo finale è quello di realizzare un gel robusto e intrinsecamente conduttivo in modo semplice e riproducibile, all'interno del quale riesca a penetrare l'ammoniaca in maniera reversibile, che aderisca bene al substrato polimerico dei dispositivi in esame, senza aumentarne in maniera significativa la resistenza e che permetta all'operatore di eseguire analisi per tempi prolungati.

Si elencano di seguito i gel selezionati, di cui verranno successivamente descritti i metodi di realizzazione:

- Idrogel a base di Agarosio
- Idrogel a base di PVA e Acrilammide
- Gelatina di siero bovino
- Gel ionico a base di 1-etil-3-metil di-imidazolo etil-solfato

Ad essi si aggiunge anche un quinto materiale, generalmente impiegato per la purificazione delle acque: un idrogel a base di gomma Guar. Nonostante non vi siano evidenze sperimentali sull'utilizzo di questo idrogel come elettrolita semi-solido per applicazioni sensoristiche, esistono tanti casi studio in cui suscita ampio interesse. La gomma Guar infatti è un polisaccaride naturale non ionico, con elevato peso molecolare, le cui subunità sono legate tra loro in modo da formare una catena polimerica. La viscosità del materiale dipende strettamente da vari fattori come la temperatura, la pressione, il pH e il tempo di agitazione durante la sintesi.⁴¹ L'aspetto caratteristico che lo contraddistingue dagli altri idrogel è la capacità di assorbire al suo interno differenti sostanze, tipicamente composti inquinanti all'interno di acque reflue. Il Guar opportunamente modificato, con ad esempio poliacrilammide⁴², presenta all'interno del reticolo polimerico, un numero definito di gruppi ionici, impartendo al sistema il riconoscimento di ioni metallici come Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} . Questi, una volta riconosciuti, vengono prelevati dalle acque che li contengono. In alternativa, può essere modificato con appropriate dosi di borace⁴³, atte ad aumentarne l'efficienza di flocculazione e, combinato con allume, garantire l'assorbimento di ioni Al^{3+} e K^{+} .

Non essendo riportato in letteratura il comportamento della gomma Guar nei confronti di matrici gassose, poiché abitualmente impiegato in fase liquida, l'idrogel preparato in questi test viene realizzato tramite una procedura ottimizzata durante il tirocinio svolto in laboratorio, senza far riferimenti ad alcun testo o articolo presente in letteratura.

Tutti i reagenti impiegati in queste sintesi sono acquistati da Sigma Aldrich e le attrezzature impiegate vengono lavate accuratamente con acqua mono-distillata, previo utilizzo.

3.2.1.1 Sintesi gel ionico a base di 1-etil-3-metil di-imidazolo etil-solfato

Tra le tante possibili combinazioni con cui poter preparare un gel ionico, si è optato per una tipologia di liquido ionico già noto nel campo della diagnostica medica e in cui si era registrato un alto grado di conducibilità. Per poter realizzare il materiale dunque, si sono seguiti i passaggi descritti nell'articolo di Pierre Leleux et al..³⁷

MATERIALI

1-etil-3-metil di-imidazolo etil-solfato

2-idrossi-2-metilpropiofenone

Glicole polietilenico diacrilato – PEG diacrilato

STRUMENTI

Bilancia tecnica (± 0.01 g)

Beuta – 25 mL

Pipette tarate in plastica (usa e getta) – 1 mL

Lampada UV

PROCEDIMENTO

- All'interno della beuta vengono inseriti: 69.7% 1-etil-3-metil di-imidazolo etil-solfato, 0.3% 2-idrossi-2-metilpropiofenone e 30% glicole polietilenico diacrilato.
- La soluzione così ottenuta viene mescolata fino ad ottenere un composto giallo, avendo cura di non esporlo troppo alla luce. Il 2-idrossi-2-metilpropiofenone è un fotoreticolante, destinato a garantire la coesione del gel una volta sottoposto a luce UV.

- Successivamente, una certa quantità di liquido viene posta per drop casting sopra il canale polimerico, proteggendo le componenti restanti del dispositivo.
- Infine si esegue la foto-reticolazione direttamente sul sensore, mantenendo il materiale sotto la lampada UV per 1 minuto.

3.2.1.2 Sintesi di gel a base di gelatina di siero bovino

In questo caso viene eseguita una sintesi molto semplice, che prevede l'utilizzo della procedura riportata dal giornale "Scientific Reports" per la formazione di un etilometro low-cost³⁵.

MATERIALI

Gelatina di siero bovino in polvere

Tampone Fosfato Salino 0.1M pH 7 – PBS 0.1M pH 7

STRUMENTI

Beuta – 25 mL

Bilancia tecnica (± 0.01 g)

Bacchetta di vetro

PROCEDIMENTO

- Vengono pesati 0.5g di gelatina di siero bovino in polvere e sciolti in 25 mL di PBS 0.1M a pH 7 in modo da ottenere una soluzione di gelatina di siero bovino al 2% *wt*.
- La soluzione viene mescolata per circa 15' in modo da sciogliere il più possibile i grani di gelatina in polvere;
- Una sufficiente quantità viene posta sopra il canale polimerico del dispositivo, coprendone l'intera superficiale
- Per permettere la reticolazione in questo caso, il dispositivo viene mantenuto in frigorifero a 4°C circa per 30'.

3.2.1.3 Sintesi di idrogel PVA – Acrilammide

Date le ottime capacità di interazione con matrici gassose precedentemente descritte³³, si decide di verificarne la fattibilità anche per l'interazione con ammoniaca.

MATERIALI

Alcol polivinilico – PVA 28-99 99%

Acrilammide – C₃H₅NO 99%

Glutaraldeide 25% w/w - C₅H₈O₂

Persolfato di potassio– K₂S₂O₈

STRUMENTI

Bilancia analitica AT21 COMPARATOR (± 0.00001 g)

Beuta – 50 mL

Micro-pipetta tarate 100 – 1000 μ L

Piastra riscaldante/agitante e ancoretta magnetica

Pipette Pasteur

Pipette tarate in plastica (usa e getta) – 1 mL

Provetta Eppendorf – 1mL

PROCEDIMENTO

- Si pesano 3g di Acrilammide e 0.5g di PVA e si fanno sciogliere lentamente in acqua mono-distillata, scaldando attorno ai 75-80 °C (soluzione A);
- A parte, viene preparata una soluzione di Glutaraldeide (GA) al 12.5 % (w/w): si prelevano 25 μ L di GA al 25% w/w che vengono diluiti in 25 μ L di acqua mono-distillata (soluzione B);
[N.B. La glutaraldeide viene mantenuta in freezer e quindi si attendono un paio di minuti prima di poterla prelevare]
- In un Eppendorf vengono sciolti 11.6 mg di persolfato di potassio in 200 μ L di acqua mono-distillata (soluzione C);
- Si prelevano quindi 4 mL totali di soluzione A, si inseriscono in una beuta e si aggiungono 50 μ L di GA 12.5% (w/w) e 100 μ L di K₂S₂O₈;

- La soluzione così preparata viene agitata in modo da renderla omogenea e una sufficiente quantità viene depositata direttamente sopra il dispositivo;
- Si procede infine alla reticolazione su piastra riscaldante: il sistema viene tenuto per 20' a circa 50°C.

3.2.1.4 Sintesi di idrogel di Agarosio

La sintesi dell'idrogel di Agarosio si fonda sulla descrizione riportata da Joseph Wang et al.³⁴

MATERIALI

Agarosio in polvere

Tampone Fosfato Salino 0.1M pH 7 – PBS 0.1M pH 7

STRUMENTI

Beuta – 50 mL

Bilancia tecnica (± 0.01 g)

Piastra riscaldante/agitante e ancoretta magnetica

PROCEDIMENTO

Si pesano 0.5 g di Agarosio in polvere, si diluiscono in 25 mL di tampone fosfato pH 7 0.1M e si fa sciogliere il composto su piastra riscaldante ad una temperatura non superiore ai 90°C. La scelta della temperatura è fondata sull'instabilità dello zucchero ad elevate temperature: in base alla temperatura scelta il processo di solvatazione sarà più o meno lento.

Una volta ottenuta la soluzione limpida, si attende che diventi tiepida al tatto per poi depositarla sopra al dispositivo. L'idrogel di Agarosio non appena raggiunta la temperatura ambiente, solidifica spontaneamente.

Durante il lavoro sperimentale descritto in questa tesi sono state apportate delle modifiche alla procedura di preparazione del gel, utili a risolvere le problematiche riscontrate durante le analisi. Ad esempio, il tampone fosfato verrà sostituito da KNO_3 0.1M e verrà modificato il contenuto di agarosio complessivo nella soluzione: dal 2% *wt* si passerà allo 0.7% *wt*.

La deposizione sopra il dispositivo deve avvenire prima del raffreddamento dell'idrogel. In *Figura 24*, si riporta la soluzione solida ottenuta portando la soluzione a temperatura ambiente.



Figura 24 - Idrogel di Agarosio solidificato in PBS 0.1M pH 7

In un primo momento viene preparato un idrogel di agarosio al 2%w/w, in quanto inizialmente è stato necessario selezionare uno o più materiali che restassero ben adesi al substrato e permettessero tempi lunghi di analisi. A tal proposito, come si vedrà, la sintesi dell'idrogel di agarosio verrà modificata per sopperire a problematiche di natura chimica, riscontrate durante i test sui dispositivi (vedi Capitolo IV).

3.2.1.5 Sintesi di idrogel di Guar

La sintesi dell'idrogel di Guar viene eseguita in maniera analoga all'idrogel di Agarosio. Si prepara quindi una soluzione al 2% w/w in tampone fosfato 0.1 M. Per poter far sciogliere la gomma essiccata, la soluzione viene agitata e scaldata ad una temperatura di circa 90°C. Trattandosi di una gomma, richiede tempi più lunghi per la formazione dell'idrogel, rispetto allo zucchero.

Alla fine si ottiene una soluzione gialla che, a temperatura ambiente, si presenta come un liquido molto viscoso ma non solido.

NB: Per poter ottenere una soluzione gialla omogenea, occorre scaldare molto a lungo, evitando di far evaporare il solvente.



Figura 25 - Idrogel di Guar gum in PBS 0.1M pH 7

I materiali descritti vengono tutti depositati per drop casting sull'intera superficie dei canali polimerici, cercando di mantenerne uno spessore sottile ed uniforme, per evitare problemi legati ai processi di assorbimento, diffusione e desorbimento dell'analita gassoso. Sulla base della loro capacità di adesione al PEDOT:PSS, i gel sopra descritti vengono selezionati o scartati per eseguire i test successivi. Se positivi ai test di adesione, verranno quindi testati in fase di quantificazione di ammoniaca per verificarne la capacità di assorbimento del gas e le risposte ad esso connesse. I risultati ottenuti vengono riportati nel capito IV.

3.3 Stripping e quantificazione di Ammoniaca

In questa sezione viene descritto lo sviluppo dell'impianto di stripping costruito in laboratorio per ottenere ammoniaca in fase gas a partire da ammoniaca in fase liquida. Essendo un impianto "home-made", non è possibile stabilirne a priori l'efficienza, che verrà valutata sperimentalmente. Verranno eseguite analisi quantitative con metodi volumetrici per poter determinare con precisione la quantità di ammoniaca all'interno della camera di rilevazione, e sapere quindi la concentrazione di ammoniaca connessa alle variazioni di corrente elettrica nel sensore sviluppato.

3.3.1 Costruzione dell'impianto di stripping

L'impianto di stripping viene progettato sulla base della strumentazione disponibile in laboratorio. Tutto l'impianto viene costruito sotto cappa, in modo da evitare dispersioni di ammoniaca gassosa nell'ambiente adibito a laboratorio.

Per poter ottenere ammoniaca in fase gassosa, si procede costruendo un impianto che sfrutta il principio base dello stripping, *Figura 27a/b*: la soluzione di ammoniaca viene inserita all'interno di una Drechsel, provvista di connettori lisci. Un'estremità del connettore viene messa in comunicazione con un pallone a tre colli (*Figura 27b*), che costituisce la camera di rivelazione in cui sarà posto il sensore. Il tutto viene quindi collegato ad una pompa di aspirazione per campionamenti ambientali, creando così una depressione all'interno dell'intero sistema che provoca un flusso d'aria all'interno di tutto l'apparato. Per strappare l'ammoniaca, non si sfrutta aria sintetica ma aria di laboratorio, riproducendo, in maniera più fedele possibile, l'ambiente circostante. Tuttavia, onde evitare contaminazioni esterne con materiale organico eventualmente presente nell'ambiente, all'estremità opposta alla pompa, viene inserita una trappola a carboni attivi: la sua elevata porosità e alta capacità assorbente favorisce la purificazione dell'aria che arriva all'interno della trappola in cui è contenuta l'ammoniaca e quindi al sensore. Inoltre, prima che l'aria contenente ammoniaca strappata raggiunga la pompa, una volta riempito la camera di rivelazione, viene inserita una seconda trappola, nella quale è contenuta acqua: in questo modo si intende minimizzare la dispersione di ammoniaca all'interno della cappa. In ogni caso, quest'ultima viene mantenuta accesa durante il tempo di tutte le analisi.

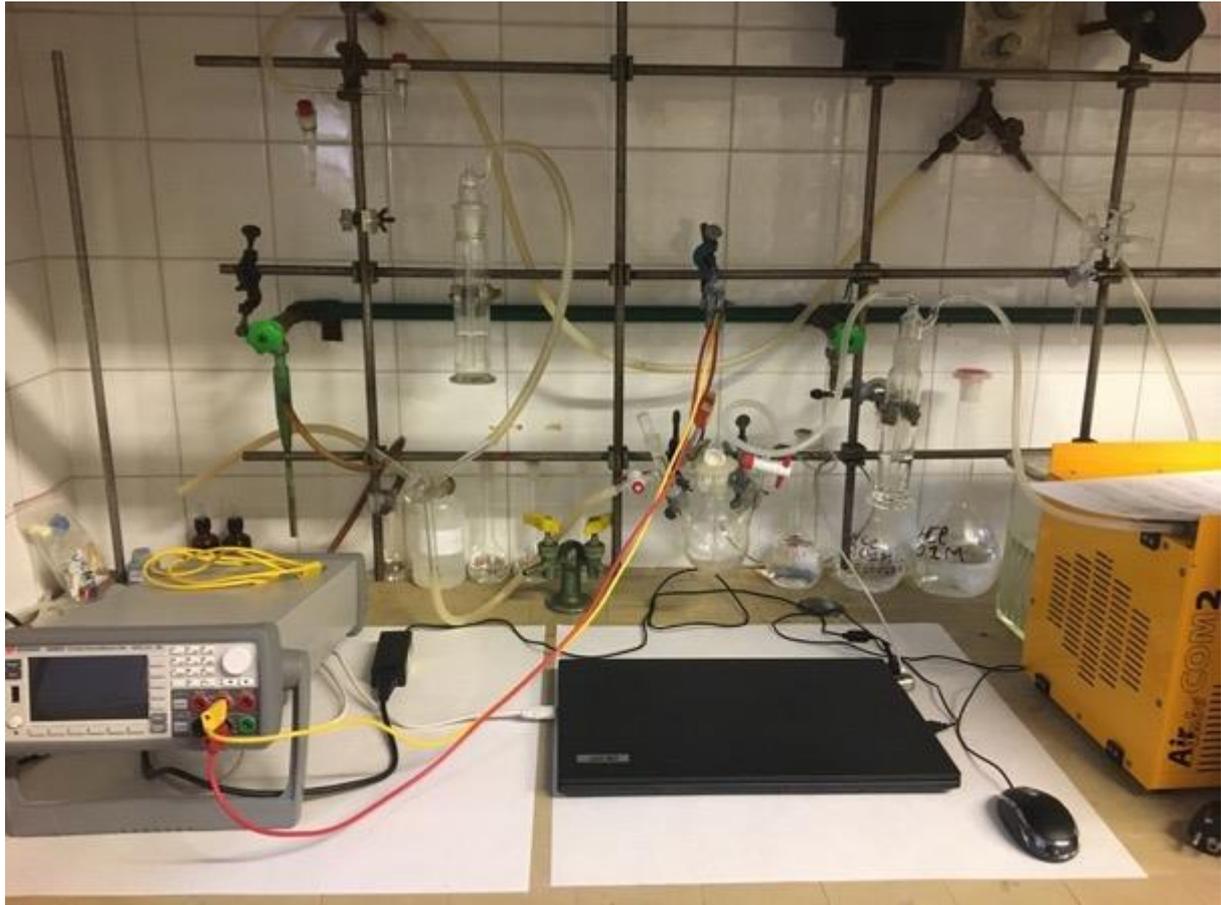


Figura 26 - Impianto di stripping ammoniacale realizzato in laboratorio

Come verrà descritto nel capitolo IV, sulla base dei testi in letteratura, inizialmente ai cicli di ammoniaca in azoto veniva alternato azoto puro: l'impianto quindi prevedeva anche un canale in cui, ad ogni variazione di concentrazione ammoniacale in fase liquida, venisse flussato azoto all'interno della camera contenente il sensore.

Per i problemi riscontrati durante l'analisi, tuttavia, l'impianto ha subito variazioni: si è deciso così di non alternare più ammoniaca in azoto e azoto, bensì ammoniaca in aria e aria secca di laboratorio. Anche questa scelta, tuttavia, si è dimostrata fallimentare per via delle caratteristiche del substrato polimerico. Si è giunti quindi alla soluzione finale: accanto alla Drechsel dell'ammoniaca, è stata aggiunta una terza Drechsel contenente acqua. In questo modo, a cicli di ammoniaca gassosa, è stata alternata aria umida. Questa scelta è stata fatta per due motivi principali: il polimero, sensibile ai cambiamenti di umidità, non avrebbe risentito degli sbalzi di conducibilità dovuti a un diverso contenuto di acqua all'interno dell'aria, ed essendo l'ammoniaca liquida impegnata nel processo di stripping diluita in acqua monodistillata, durante i cambiamenti di concentrazione, viene mantenuto il segnale relativo al bianco.



a



b

Figura 27a – Drechsel contenente ammoniaca liquida; Figura 27b - Pallone a tre colli in cui viene creata la camera di rilevazione di ammoniaca gassosa soggetta a quantificazione da parte del dispositivo in esame.

Tutti i collegamenti tra gli apparati vengono garantiti da tubi in plastica morbidi. Ogni apertura viene sigillata con l'utilizzo di parafilm ove necessario. Per alternare il flusso di ammoniaca a quello d'aria umida, viene posto un rubinetto: all'occorrenza viene aperto il flusso verso la trappola di ammoniaca, chiudendo istantaneamente quello verso l'acqua e viceversa. Il parametro di flusso scelto è di 2 L/min sia per il flusso di ammoniaca, sia per il flusso di aria umida.

3.3.2 Quantificazione di Ammoniaca in fase gas

Una volta collegati tutti gli apparati, occorre definire con precisione la quantità di ammoniaca ricavabile tramite il processo di stripping sopra descritto, al fine di valutare correttamente le prestazioni del sensore sviluppato in questo lavoro di tesi. Le modalità con cui ottenere questa informazione sono di due tipi: modello teorico e modello empirico.

Sulla base delle leggi che regolano il processo di stripping all'interno di reattori industriali, è possibile definire, anche in questo caso, una resa massima ottenibile. Il principio teorico alla base di tale processo è conosciuto come legge di Henry:

$$[NH_3]_{LIQ} = k_H \cdot p(NH_3)_{GAS}$$

La legge di Henry esprime l'equilibrio esistente tra diverse fasi del medesimo composto chimico, che si trova contemporaneamente in fase liquida e in fase gas. Nella legge compare: la pressione p dell'ammoniaca gassosa esercitata sul liquido; la concentrazione di ammoniaca contenuta nel solvente e k_H , comunemente nota come costante di proporzionalità o costante di Henry. Quest'ultimo rappresenta un valore tabulato, dipendente dalla tipologia di solvente in cui è sciolto il soluto e dalla temperatura.

Dalla legge di Henry è possibile ricavare la quantità teorica di gas in equilibrio con la fase liquida e presente nel pallone in cui l'ammoniaca viene insufflata, avendo nota la costante di Henry ad essa relativa. Tuttavia la quantità definita in maniera teorica non rispecchia la realtà. A livello pratico infatti i processi di stripping non comportano mai una resa superiore al 40-50% del gas totale ottenibile dall'equazione: questo perché le forti interazioni tra il solvente e il soluto e le eventuali perdite di gas nell'impianto contribuiscono drasticamente alla diminuzione della resa complessiva. Perciò, occorre ricercare un metodo consolidato per poter definire con precisione il valore reale che dovrà poi essere rilevato dal dispositivo elettrochimico.

Per poter assicurare una corretta lettura della concentrazione di ammoniaca all'interno della "camera di rilevazione", agli aspetti teorici della legge di Henry viene quindi accostato un metodo di analisi quantitativo robusto, che permetta di identificare per via volumetrica l'esatto contenuto di ammoniaca strippata. Si decide quindi di seguire il procedimento illustrato da Gregorio Cruz⁶.

Egli, prefissandosi il compito di approfondire i vantaggi riguardo alcune modifiche del processo Kjeldahl, analizza a fondo l'utilizzo dell'acido borico come stabilizzante dell'ammoniaca gassosa, ai fini di poterla quantificare mediante titolazione in fase liquida con acido cloridrico standardizzato a monte.

Il metodo prevede due passaggi principali che hanno come obiettivo finale l'individuazione di una retta di taratura utile a correlare le concentrazioni in fase liquida con le concentrazioni in fase gas.

MATERIALI

Ammoniaca 6.080 M (Standardizzata con HCl 0.1000 M) – NH₃ 6.080M

Acido borico 0.1000 M – H₃BO₃ 0.1000M

Indicatore di Tashiro

Acido cloridrico 12,00M – HCl 12,00M

Idrossido di sodio standardizzato 0.1000M – NaOH standardizzato 0.1000M

STRUMENTI

Impianto di stripping composto da 2 gorgogliatori, connesse tra di loro

Bilancia analitica AT21 COMPARATOR (± 0.00001 g)

Siringa con filtro a carboni attivi

Pompa di aspirazione

Burette – 50 mL

Beuta – 50 mL

pH-metro

Pipette tarate – 25 mL

Pipette Pasteur

Agitatore magnetico

Ancoretta magnetica

Il procedimento impiegato per valutare la quantità di ammoniaca in fase in gas a partire da ammoniaca in fase liquida 0.1 M, si divide in due passaggi: (1) complessazione dell'ammoniaca strippata e (2) quantificazione mediante titolazione con acido cloridrico. I reagenti impiegati in questo processo sono stati acquistati presso Sigma Aldrich; la vetreria di laboratorio viene adeguatamente pulita e asciugata prima di procedere.

(1) – COMPLESSAZIONE DELL'AMMONIACA GASSOSA

- Si inseriscono all'interno della trappola a freddo per l'ammoniaca 25 mL di soluzione di ammoniaca 0.1000 M e all'interno di una seconda trappola 25 mL di acido borico 0.1000M⁶;
- La seconda trappola viene collegata da una parte alla pompa da vuoto e dall'altra alla trappola contenente ammoniaca, in modo da aspirare aria arricchita di ammoniaca dalla prima e connettere così il sistema affinché il gas amminico entri a contatto con l'acido borico;
- Alla seconda estremità della trappola contenente ammoniaca viene quindi inserita una siringa con filtro a carboni attivi per evitare l'interferenza di molecole organiche.

A questo punto vengono impostati i parametri di flusso e determinato il tempo di aspirazione della pompa, al fine di garantire totale complessazione con acido borico. Per poter eseguire il calcolo occorre partire dalla legge di Henry sopra citata.

Costante di Henry per l'ammoniaca calcolata su base termodinamica: $58 \frac{\text{mol}}{\text{Kg} \cdot \text{bar}}$

(*NIST Standard Reference Database 69: NIST Chemistry WebBook ⁴⁴)

Con i dati a disposizione si calcola quindi la pressione del gas in equilibrio con la concentrazione di ammoniaca in fase liquida:

$$p(NH_3)_{GAS} = \frac{[NH_3]_{LIQ}}{k_H} = \frac{0.1000 \frac{\text{mol}}{\text{Kg}}}{58 \frac{\text{mol}}{\text{Kg} \cdot \text{bar}}} = 1.724 \cdot 10^{-3} \text{ bar} = 172.4 \text{ Pa}$$

Tale pressione, applicando la legge dei gas perfetti, corrisponde ad una concentrazione molare nel gas pari a:

$$\frac{n}{V} = \frac{p(NH_3)_{GAS}}{RT} = \frac{172,4 \text{ Pa}}{8.314 \frac{\text{m}^3 \cdot \text{Pa}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298 \text{ K}} = 6.96 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} = 6.96 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Perciò, il volume di ammoniaca che complesserà tutto l'acido borico (rapporto 1:1) inserito nella seconda trappola, 25 mL H₃BO₃ 0.1000M, sarà:

$$V = \frac{0.0025 \text{ mol}}{6.96 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 35.92 \text{ L}$$

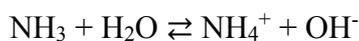
Quindi, occorrono circa 36 L di ammoniaca per complessare tutto l'acido borico.

Tuttavia, i calcoli eseguiti sono relativi alla quantità di ammoniaca necessaria affinché tutti i 25 mL di acido borico formino con essa il complesso ammonio borato. Per assicurarsi che tutta l'ammoniaca flussata all'interno della trappola contenente acido borico venga complessata senza incorrere in eventuali perdite di materiale o residui di ammoniaca non reagita, si decide empiricamente di mantenere il quantitativo di ammoniaca flussata in difetto rispetto all'acido. Per sfruttare meno materiale possibile ma garantire al tempo stesso un volume sufficiente di complesso ammonio borato in grado di poter essere quantificato in maniera accurata, si sceglie su base empirica un volume di aria contenente ammoniaca pari a 25 dm³. Con questo valore e secondo il parametro di flusso scelto, sarà possibile calcolare il tempo per il quale è necessario strappare ammoniaca: parametro di flusso (Fg), impostato alla pompa di aspirazione, 2 L/min:

$$t = \frac{V (NH_3)_{GAS}}{Fg} = \frac{25 \text{ dm}^3}{2 \frac{\text{dm}^3}{\text{min}}} = 12.5 \text{ min}$$

Le misure per la quantificazione di ammoniaca vengono quindi impostate, permettendo a 25 L di ammoniaca gassosa di complessare l'acido borico, pompando aria per una durata complessiva di 12' e 30''.

L'ammoniaca che entra a contatto con l'acido borico, forma il complesso ammonio borato:



Complesso **(NH₄)B(OH)₄** incolore

Una volta formato il complesso necessario si passa alla titolazione per definirne l'esatta concentrazione, che risulterà quindi uguale alla quantità di ammoniaca strappata all'interno dell'impianto.

(2) – QUANTIFICAZIONE AMMONIACA STRIPPATA

Il punto di fine titolazione per valutare la quantità di complesso ammonio borato formato durante il processo di stripping, viene determinato in due modi: per via colorimetrica e per via potenziometrica.

In entrambi i casi viene seguita la procedura del sopracitato Gregorio Cruz⁶. Inizialmente viene realizzato l'indicatore di Tashiro, risultato della somma tra altri due indicatori, rosso metile (0.03%) e blu di metilene (0.1%).

Si pesano 30.30 mg Rosso metile e 109 mg Blu di metile, disciolti assieme in 100 mL di etanolo. Il colorante assume un aspetto verde chiaro.

3-4 gocce vengono quindi inserite all'interno della beuta contenente i 25 mL di complesso ammonio borato e acido borico in eccesso.

In seguito, si avvinca una buretta da 50 mL con HCl 0.01000M precedentemente standardizzato con NaOH 0.1000M (standard).

All'interno della beuta si inseriscono: l'elettrodo a vetro collegato al pH-metro e un'ancoretta magnetica. Il tutto viene posto sopra un agitatore magnetico.

Si procede con la titolazione, monitorando costantemente il pH della soluzione e la sua colorazione (Risultati in capitolo IV).

Infine, sapendo che l'ammoniaca e l'acido borico in queste condizioni reagiscono con stechiometria 1:1, le moli di ammonio borato saranno pari alle moli di ammoniaca che lo hanno formato. Per questi motivi, una volta ottenute le moli di ammonio borato tramite calcolo dal volume equivalente di acido cloridrico, vengono ricavati i ppm di ammoniaca gassosa, tramite l'equazione descritta da Ji Qi et al.⁴⁵, nella quale compaiono alcuni fattori di correzione:

$$[NH_3]_{ppm} = mol(NH_3) \cdot \frac{T}{273} \cdot \frac{22.4 \frac{L}{mol}}{V(NH_3)_{GAS}} \cdot 10^6 \quad (8)$$

dove 273 è il fattore di correzione della temperatura in quanto non si lavora in condizioni standard e 22.4 L/mol rappresenta il volume molare. La temperatura considerata è di 25°C.

3.4 Procedura di misurazione eseguita con il sensore a base di IrO₂

In ultima fase viene descritta la procedura finale impiegata per la valutazione della risposta a diverse concentrazioni di ammoniaca in fase gas da parte del dispositivo realizzato in questa tesi.

Si preparano le trappole a freddo:

- Drechsel A: 25 mL di NH₃ a concentrazione nota
- Drechsel B: 25 mL di acqua mono-distillata
- Drechsel C (situata tra il pallone a tre colli e la pompa): 30 mL di acqua mono-distillata

La Drechsel B serve per alternare, alle varie concentrazioni di ammoniaca gassosa, aria umida. Questa scelta finale è frutto di prove antecedenti, in cui è stata verificata la corretta risposta del dispositivo (vedi capitolo IV). La Drechsel C aiuta a non disperdere nell'ambiente del laboratorio quantità eccessive di ammoniaca in fase gas. In questo caso è stata esclusa la scelta di utilizzare acido per la neutralizzazione dell'ammoniaca, in quanto si sarebbe incorso in un secondo processo di stripping ad esso relativo.

Il dispositivo a due terminali, modificato con ossido di irido e su cui è stato applicato uno strato di gel, viene inserito all'interno del pallone a tre colli (*Figura 27b*) dalla parte superiore. Il sensore viene fatto passare attraverso un "tappo" realizzato in silicone e sigillato con parafilm.

Si procede quindi con il processo di stripping dell'ammoniaca: tutte le problematiche sperimentali relative a questo delicato processo verranno descritte nel capitolo IV, in quanto ad ogni complicazione nei risultati ottenuti, è stata inserita passo a passo una soluzione per migliorarne le condizioni di lavoro, fino ad ottenere il seguente procedimento finale:

Range di ammoniaca gassosa investigato: 3.95 ppm – 9873.15 ppm

Voltaggio applicato al dispositivo a due terminali: -200 mV

Tempo flusso di ammoniaca: 100 s

Tempo di rilascio (flusso aria umida): per le prove lunghe si attende il tempo necessario al recupero della linea di base, variabile per ogni singola misura, prima di effettuare l'aggiunta successiva; per le prove corte, in tutte le misure si attende un tempo pari a 600 s prima di eseguire l'aggiunta successiva.

Le prove corte vengono eseguite per verificare l'indipendenza della linearità di risposta dal recupero della linea di base.

Le misure vengono eseguite tramite un Unità di alimentazione e misura (SMU – Source/Measure Unit, KEYSIGHT B2902A) collegato al dispositivo elettrochimico ed interfacciato ad un computer. Lo strumento utilizzato permette infatti la simultanea applicazione e misurazione di una tensione o corrente. I contatti di tale strumento vengono mantenuti fuori dalla camera di rilevazione del sensore, onde evitare la loro degradazione a contatto con l'analita gassoso.

Inoltre si esegue una verifica dell'indipendenza della risposta del sensore dall'ordine in cui le concentrazioni di ammoniaca vengono inviate al sensore (prova random). In queste condizioni vengono infine verificate (su almeno tre campioni): ripetibilità, riproducibilità, tempi di risposta, LOD e LOQ.

CAPITOLO IV – RISULTATI E DISCUSSIONE

4.1 Caratterizzazione delle particelle di IrO_x

4.1.1 Caratterizzazione spettrofotometrica delle particelle di IrO_x sintetizzate

Al termine del processo di sintesi, la sospensione contenente IrO_x viene sottoposta ad una prima caratterizzazione spettrofotometrica, allo scopo di verificare la presenza delle due specie compresenti e ipotizzate nel processo di sintesi. Dopo aver preparato campioni a diverso pH, come illustrato nella Parte Sperimentale, si ottiene il seguente risultato:

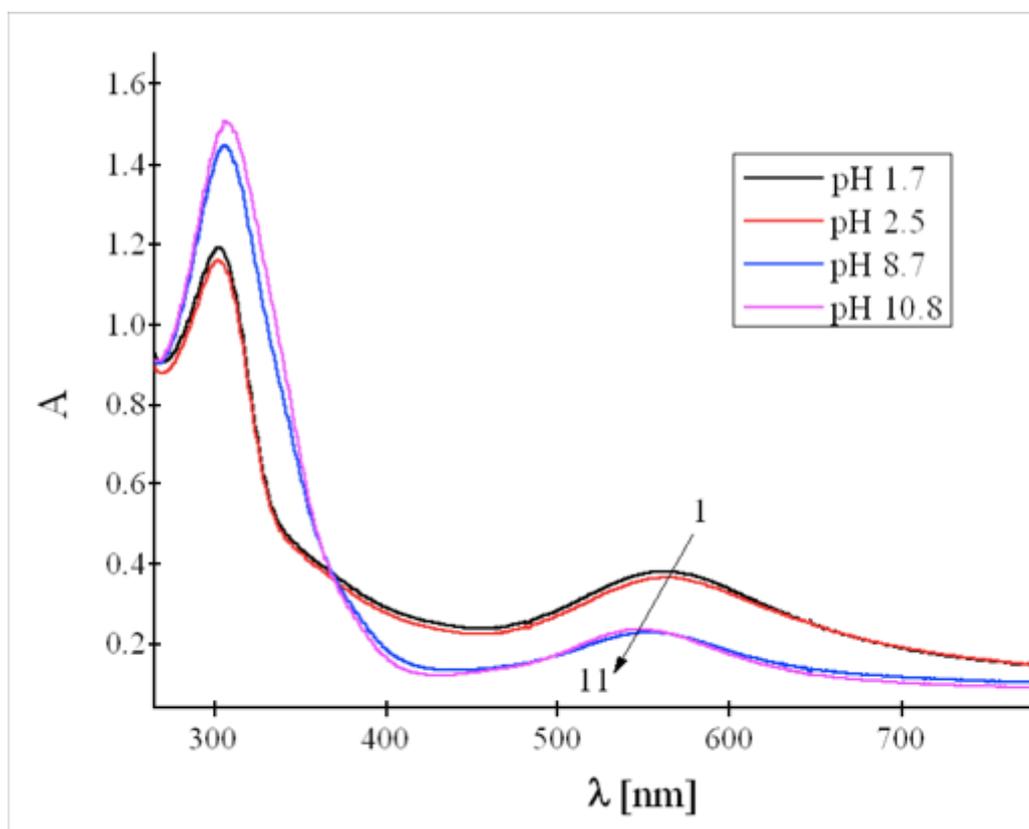


Figura 28 - Spettri UV-Vis in assorbanza relativi alle sospensioni di IrO_x sintetizzate a diversi pH

Analogamente al grafico riportato in letteratura³⁰, anche in questo caso si osserva la presenza di due picchi ben distinti, ascrivibili alle due specie $[\text{Ir}(\text{OH})_6]^{2-}$ che presenta un picco nell'UV a circa 304 nm, e $\text{IrO}_x \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ che presenta un picco nel visibile, a circa 574 nm.

In condizioni acide, come ipotizzato dall'equilibrio acido-base proposto durante la sintesi (7), si può notare l'aumento della specie con assorbanza nel visibile, ritenuta responsabile della sensibilità dell'intero materiale nei confronti del pH, mentre al contrario, per pH alcalini, aumenta il contenuto del complesso contenente idrossili.

In analogia con il grafico in *Figura 11*, è possibile osservare inoltre la presenza di un punto isosbastico, dato dall'intersezione delle due regioni di assorbimento. In tale punto, l'assorbanza totale del sistema risulta indipendente dalla molarità effettiva dei componenti che ne fanno parte.

4.1.2 Caratterizzazione al DLS delle particelle di IrOx sintetizzate

La seconda caratterizzazione si propone di individuare parametri relativi alle dimensioni delle particelle sintetizzate e stabilirne il loro potenziale Zeta. Pertanto, è stata eseguita una analisi DLS come dettagliato nella Parte Sperimentale.

Per la stima sulle dimensioni medie, si riporta il seguente risultato:

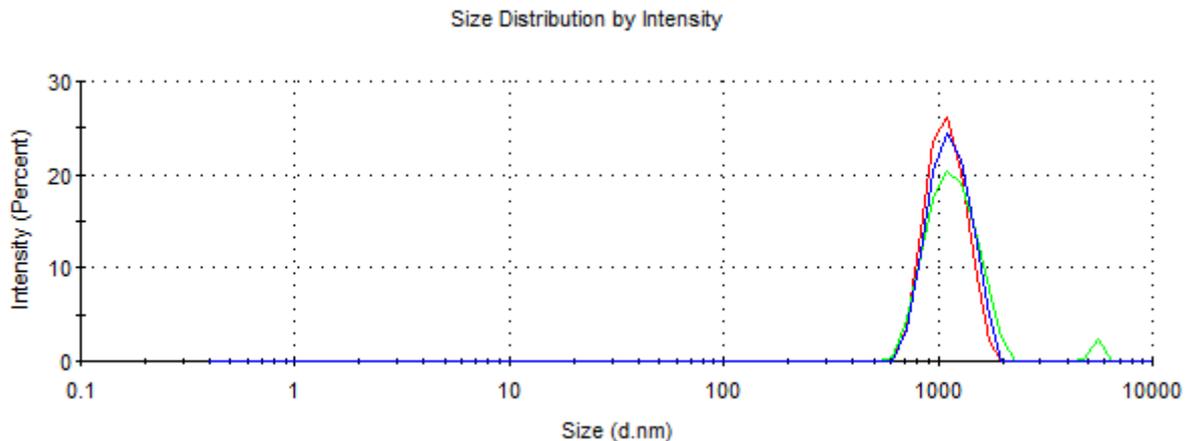


Figura 29 - Analisi DLS per la misura delle dimensioni delle particelle di IrOx sintetizzate

Dalle analisi si ottiene un riscontro non in linea con quanto già riportato in letteratura: secondo i processi di sintesi basati sugli studi citati, la specie presente in forma particellare, IrO₂, dovrebbe avere dimensioni nanometriche. In questo caso, la maggior intensità è presente a poco più di 1000 nm, corrispondente ad 1 μm di diametro. Le particelle sintetizzate quindi non risultano nanoparticelle, ma microparticelle con grandezza superiore ad 1 micrometro. Di seguito vengono elencati i parametri specifici ottenuti dalle analisi:

Diametro particelle: (1147 ± 41) nm

Indice di polidispersità: 0.33 ± 0.20

Potenziale Zeta: (-6.20 ± 0.10) mV

L'indice di polidispersità in genere viene indicato con valori compresi tra 0 e 1: valori prossimi a 0 manifestano monodispersità nel diametro delle particelle nel campione investigato, sintomo dell'omogeneità delle dimensioni ottenute; mentre valori prossimi a 1 indicano polidispersità. Il valore dimensionale medio, in questo ultimo caso, risulta non più attendibile. Nel caso in esame, l'indice di polidispersità è pari a 0.33. Questo indica una buona omogeneità delle dimensioni delle particelle sintetizzate: la maggioranza di esse avranno dimensione pari a 1 μm .

Il potenziale Zeta rappresenta la carica superficiale delle particelle che ne garantisce l'esistenza come particelle in sospensione. Se tale valore, identico per tutte le particelle, è elevato, queste si respingeranno e la dispersione del colloide risulterà stabile. Al contrario, se la carica superficiale diminuisce le particelle si aggregeranno fino a formare agglomerati discreti. Valori di potenziale ζ inferiore a -25mV o superiori a $+25\text{mV}$ sono di norma associati ad un'elevata stabilità della sospensione colloidale⁴⁶. Tuttavia, il valore registrato dalla sospensione analizzata è pari a $(-6.20 \pm 0.10) \text{ mV}$, indice di una scarsissima stabilità della sospensione ottenuta. Questa caratteristica potrebbe perciò essere la causa che ha portato alla sintesi di microparticelle anziché di particelle nanometriche.

4.2 Funzionalizzazione del dispositivo elettrochimico a 2 terminali

4.2.1 Elettrodeposizione di particelle di IrO_x su PEDOT:PSS

Una volta eseguita la caratterizzazione della sospensione sintetizzata, si procede con la deposizione elettrochimica sul canale polimerico del dispositivo a 2 terminali, come spiegato nella Parte Sperimentale. La deposizione è stata eseguita mediante voltammetria ciclica (CV) e la sospensione stessa di particelle di IrO_x viene sfruttata come soluzione elettrolitica. In totale, per ogni deposizione, vengono eseguiti 100 cicli completi, fino ad ottenere il grafico mostrato in *Figura 30*:

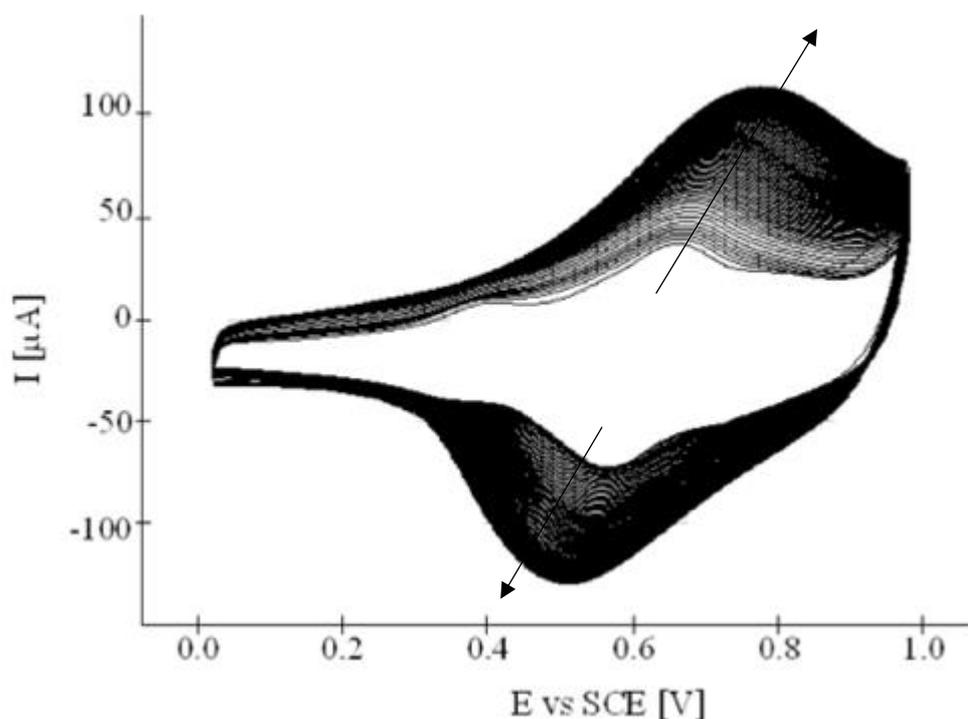


Figura 30 – CV di deposizione di IrO_x su PEDOT:PSS, 100 cicli a 100 mV/s, elettrolita: sospensione di particelle di IrO_x

Dal grafico appare subito evidente l'aumento di intensità di corrente in corrispondenza dei picchi faradici in cicli successivi, indicativa dell'efficacia della deposizione. L'aumento di corrente infatti, è direttamente connesso alla quantità di materiale elettroattivo depositato sul canale polimerico, anche se visivamente non è possibile apprezzare cambiamenti di colorazione.

La finestra di potenziale impiegata è scelta in base alle seguenti esigenze: da una parte occorre evitare la condizione di sovra-ossidazione della componente polimerica; dall'altra, occorre tenere in considerazione il diverso potenziale di riduzione delle coppie redox delle varie specie di iridio. Come descritto nel capitolo precedente, il pH finale della sospensione di particelle misurato mediante elettrodo a vetro si aggira attorno a valori molto acidi (pH 1.2). Tuttavia, questo valore si deve considerare “rappresentativo”, utile ad indicare la condizione acida della sospensione.

Analizzando il primo caso, il limite anodico è stato scelto empiricamente per evitare la sovraossidazione del canale polimerico. Durante i primi cicli di deposizione, infatti, si nota un repentino aumento di corrente a potenziali superiori a circa 0.9 V vs SCE:

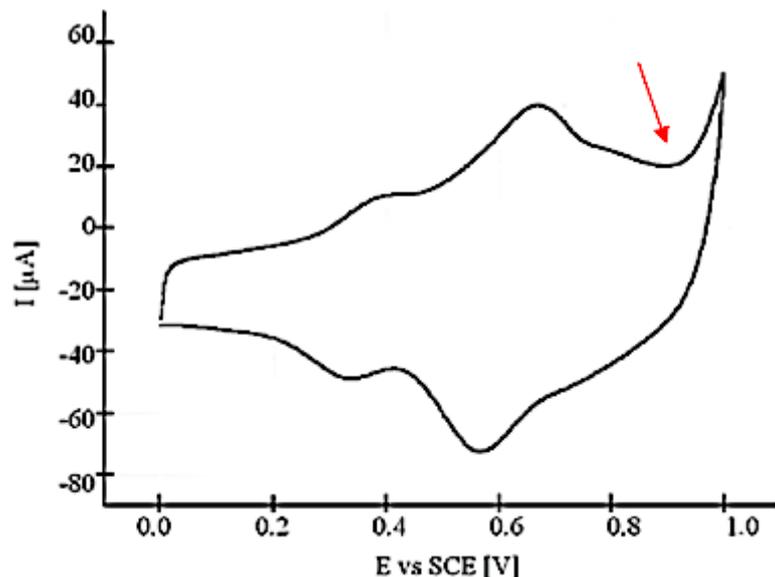


Figura 31 - CV singolo di deposizione di IrO_x su PEDOT:PSS a 100 mV/s; elettrolita: sospensione di particelle di IrO_x

Il superamento del limite anodico in fase di deposizione (1 V vs SCE) provocherebbe la sovra-ossidazione del canale polimerico, stato di irreversibilità che comprometterebbe la conducibilità del canale. Nelle curve di deposizione si osservano un netto contributo capacitivo e la presenza di picchi faradici che non sono ascrivibili al PEDOT:PSS. La corrente capacitiva nel voltammogramma deriva dalla natura supercapacitiva del polimero conduttore PEDOT:PSS che costituisce il WE, in grado di immagazzinare carica dando luogo al passaggio di una corrente costante al variare del potenziale applicato. Per quanto riguarda la componente faradica del voltammogramma, questa è ascrivibile a processi di ossido-riduzione reversibili a carico delle specie di Iridio in sospensione, che, come riportato in letteratura e discusso nella parte introduttiva, sono fortemente dipendenti dal pH.

A tal proposito, Murray et al.³¹ nel suo studio mette in luce il comportamento delle specie di Ir nei vari stati di ossidazione in relazione a diverse condizioni di pH. Consapevole infatti dell'elevata sensibilità di questi composti all'interno dell'intero intervallo di pH, vengono ricercati sperimentalmente i potenziali redox delle coppie Ir(III) / Ir(IV), Ir(IV) / Ir(V) e Ir(V) / (VI) in un range di pH da 0 a 14. I risultati vengono mostrati in *Figura 32*.

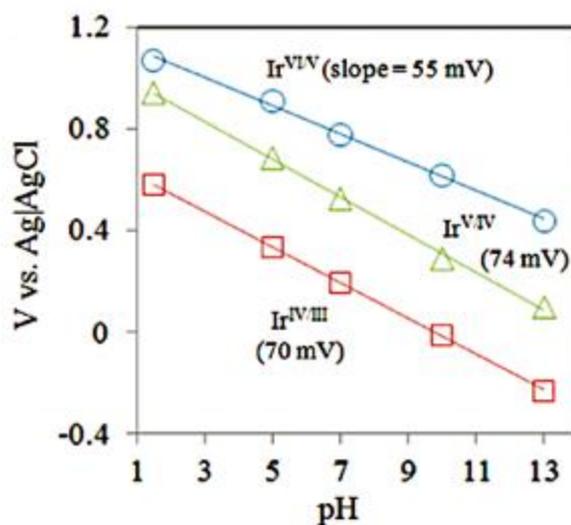


Figura 32 - Dipendenza dal pH dei picchi anodici relativi alle coppie redox Ir(III) / Ir(IV) [linea rossa], Ir(IV) / Ir(V) [linea verde] e Ir(V) / (VI) [linea blu]²⁸

Come si evince dal grafico non esiste un valore costante di potenziale redox per le coppie, a causa appunto della loro forte dipendenza dal pH.

Sulla base delle informazioni a disposizione, si è potuta definire con precisione l'origine dei picchi anodici (e catodici) relativi alla deposizione nel caso studio di questo progetto, considerando che la sospensione di particelle con la quale è stata eseguita presentava un carattere sicuramente acido.

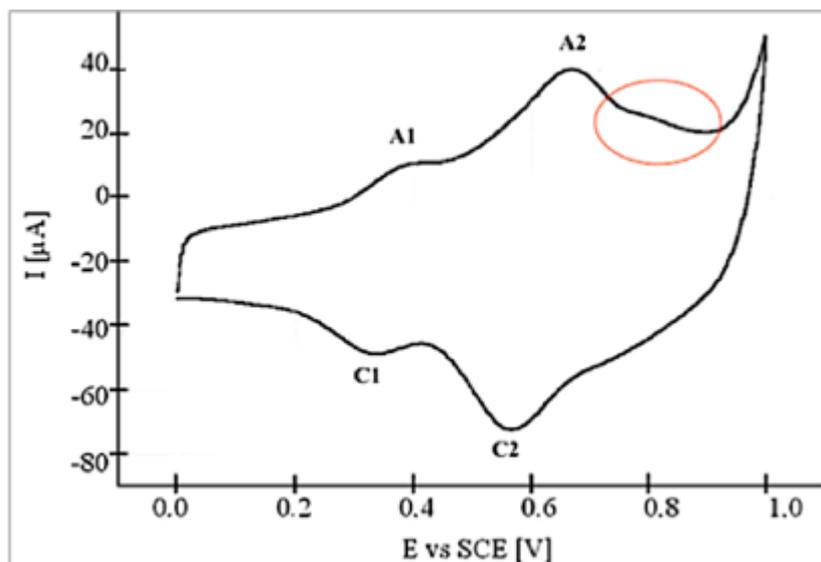


Figura 33 – CV di deposizione IrO_x su PEDOT:PSS con picchi in evidenza relativi alle coppie redox $\text{Ir(III)} / \text{Ir(IV)}$ e $\text{Ir(IV)} / \text{Ir(V)}$; velocità di scansione 100 mV/s; elettrolita: sospensione di particelle di IrO_x

La reazione di ossidazione della coppia $\text{Ir(III)} / \text{Ir(IV)}$ viene assegnata al picco anodico A₁; mentre quella della coppia $\text{Ir(IV)} / \text{Ir(V)}$ al picco anodico A₂. Ne consegue quindi che ad A₂ corrisponderà il catodico C₂ e ad A₁ corrisponderà C₁ relativamente alle reazioni di riduzione.

Notando inoltre una maggior intensità di corrente relativa al sistema A₂-C₂, è possibile ipotizzare che lo stato di ossidazione prevalente dell'iridio, all'interno del reticolo polimerico, è +4.

Infine dal grafico, in evidenza nel cerchio rosso, si nota la presenza di un terzo picco anodico. Sulla base dei dati di letteratura²⁸, si ipotizza una minima reazione di ossidazione appartenente alla coppia $\text{Ir(V)} / \text{(VI)}$.

A parte, si esegue una verifica per stabilire quanti dispositivi è possibile preparare a partire da una stessa aliquota di sospensione di particelle. Si sovrappongono le curve di deposizione registrate per due dispositivi utilizzando lo stesso volume di soluzione elettrolitica:

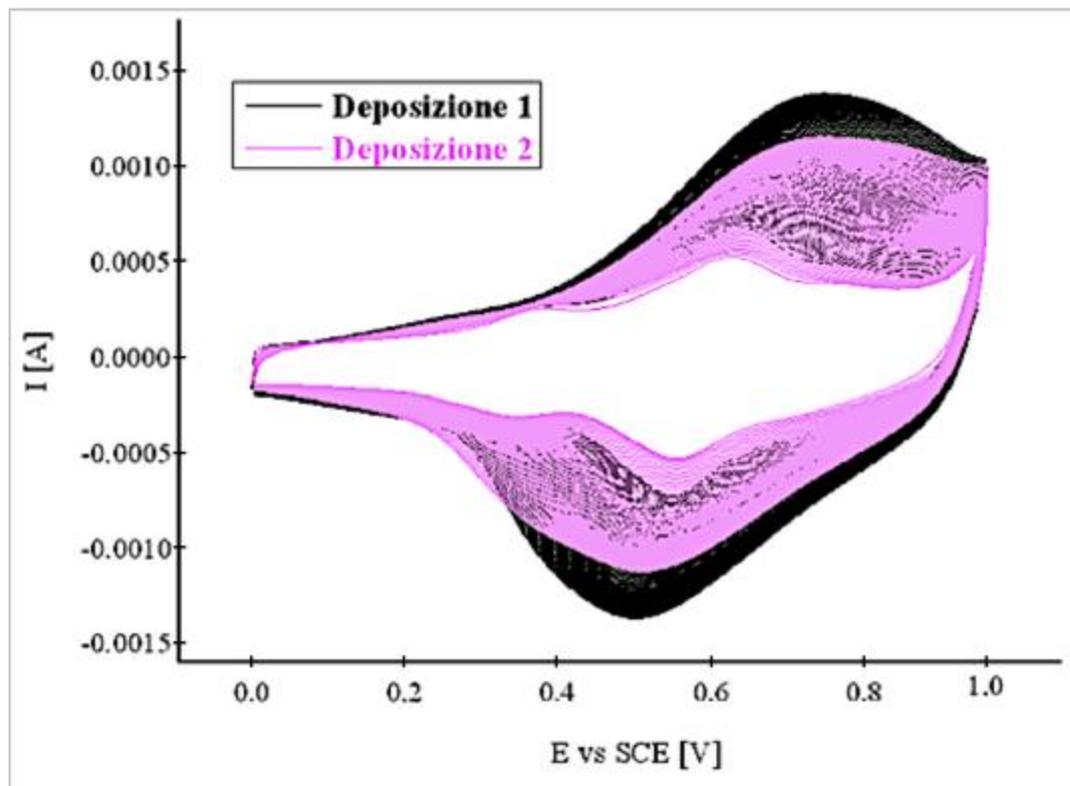


Figura 34 - Voltammogrammi sperimentali relativi a due deposizioni consecutive; velocità 100 mV/s; elettrolita: sospensione di particelle di IrO_x

La lieve diminuzione della intensità di corrente registrata relativa alla seconda deposizione è ascrivibile alla variabilità nella preparazione dei film *spin-coated* di PEDOT:PSS. Questo determina una certa diversità nel contributo capacitivo che costituisce il *background* nei voltammogrammi da dispositivo a dispositivo, causando apparenti variazioni della corrente faradica. Infatti, l'utilizzo della stessa soluzione di deposizione per due dispositivi non provoca differenze a livello di sensibilità finale del dispositivo al pH, come discusso in seguito. Infine, si decide di non effettuare più di due elettrodeposizioni dalla stessa aliquota.

4.2.2 Caratterizzazione elettrochimica del film polimerico modificato con particelle di Iridio ossido

La prima verifica che viene eseguita direttamente sul dispositivo a due terminali appena modificato è una caratterizzazione elettrochimica. Anche in questo caso, come per la deposizione, si sceglie la voltammetria ciclica come metodo di analisi. L'obiettivo finale è quello di verificare la corretta deposizione delle particelle di IrO_x nel canale polimerico e l'effettiva risposta del dispositivo al pH. Si registrano voltammogrammi in 3 diverse soluzioni tampone a pH differente.

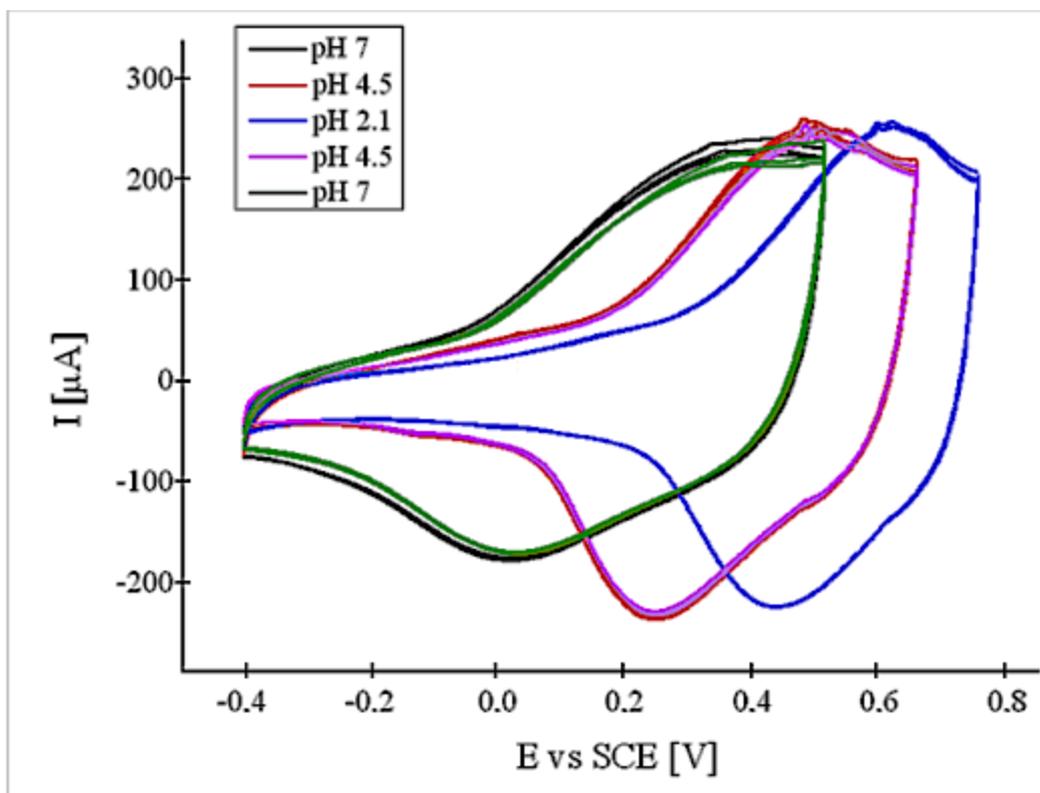


Figura 35 – CV di caratterizzazione IrO_x su PEDOT:PSS, 3 cicli per ciascuna CV a 20 mV/s.

Dal grafico ottenuto è possibile verificare quanto ipotizzato precedentemente: passando da pH neutro a pH acido, si assiste ad uno spostamento del sistema di picchi verso valori di potenziale maggiori, variazione del tutto attribuibile alla presenza effettiva di IrO_x . Indipendente dal pH della sospensione particellare si osserva un solo sistema di picchi che non può essere attribuito con certezza a una delle specie redox di iridio coinvolte nel processo di deposizione, in quanto la risposta ottenuta dalle caratterizzazioni risulta cumulativa di due materiali elettroattivi che interagiscono tra loro (PEDOT:PSS e particelle IrO_2) e non si riscontrano studi in letteratura a tal proposito. Perciò il picco faradico osservato, che varia a seconda del pH del tampone utilizzato, è riconducibile alla suscettibilità al pH del materiale composito nel suo insieme.

La caratterizzazione elettrochimica in diverse condizioni di pH viene eseguita anche sui dispositivi in cui si è eseguita la seconda deposizione (*Figura 34*). I risultati registrati sono analoghi a quelli ottenuti con la prima deposizione (*Figura 35*).

Dalla caratterizzazione elettrochimica eseguita viene verificata la riproducibilità del metodo di sintesi e della successiva funzionalizzazione del dispositivo a 2 terminali. Per ogni nuovo batch di IrO_x sintetizzato, vengono caratterizzati almeno 3 dispositivi modificati, in modo da valutarne la riproducibilità della risposta.

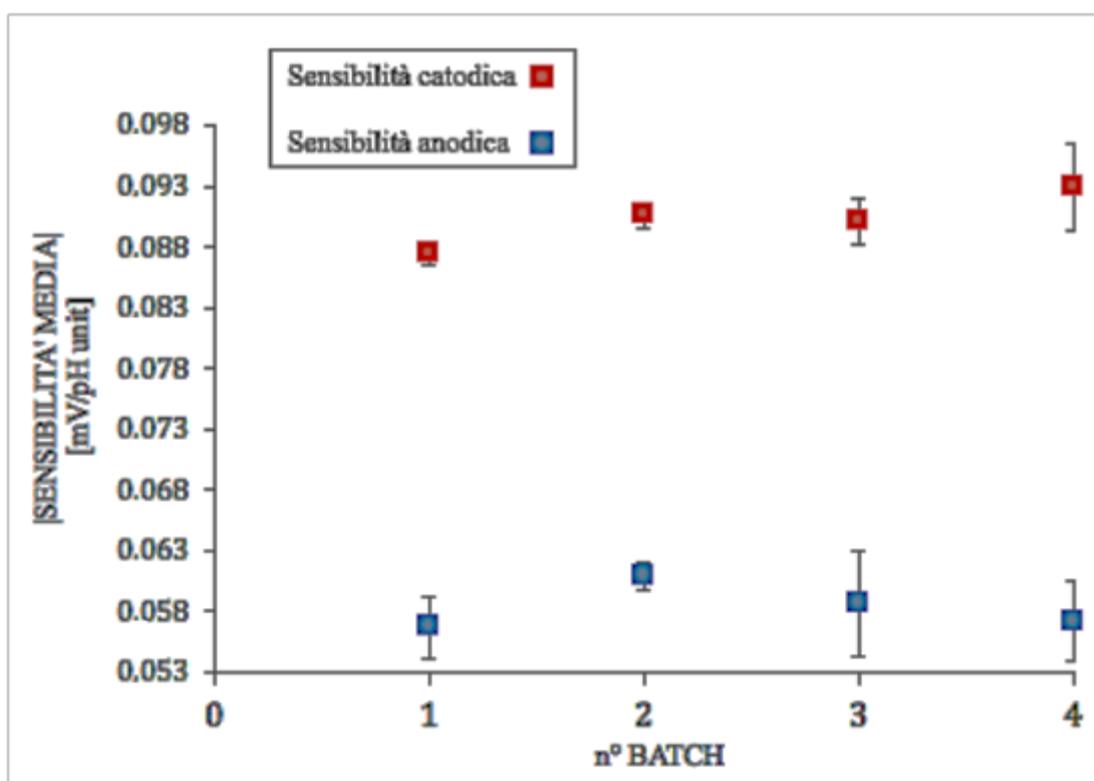


Figura 36 - Sensibilità anodiche e catodiche (medie) in valore assoluto relative a diverse sintesi di IrO_x

Tramite fitting lineare eseguito sui valori dei potenziali di picco anodico e catodico relative alla tre soluzioni tampone prese come riferimento, è stato possibile ricavare una retta relativa all'andamento del potenziale di picco anodico e catodico in funzione del pH. La pendenza di tale retta rappresenta la sensibilità anodica e catodica per ogni batch, che viene riportata in *Figura 36*.

I risultati ottenuti sono indice di una ottima riproducibilità del metodo di sintesi e modifica adottato. Si deve inoltre sottolineare come la sensibilità catodica sia quella prevista sulla base dell'Equazione di Nernst (59 mVpH^{-1}) mentre si ottiene un valore super-nernstiano per la sensibilità catodica.

4.3 Interfaccia sensore elettrochimico – gas

In questo paragrafo vengono riportate le valutazioni fisiche eseguite sui gel e idrogel preparati per la realizzazione dell'interfaccia sensore-ammoniaca. I composti vengono inizialmente valutati sulla base del loro comportamento fisico dopo la deposizione sul sensore elettrochimico a due terminali e quindi valutate, dal punto di vista chimico, qualora risultassero idonei nei test preliminari.

4.3.1 Gel ionico a base di 1-etil-3-metil di-imidazolo etil-solfato

Una volta eseguito il processo di sintesi, il gel ionico viene depositato tramite drop casting sul canale polimerico del sensore elettrochimico in modo da ricoprirne interamente la superficie e solidificato mediante foto-reticolazione con lampada UV, ottenendo il seguente risultato:

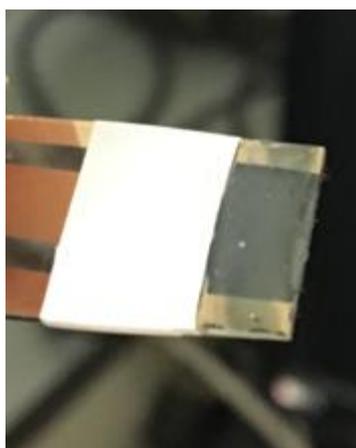


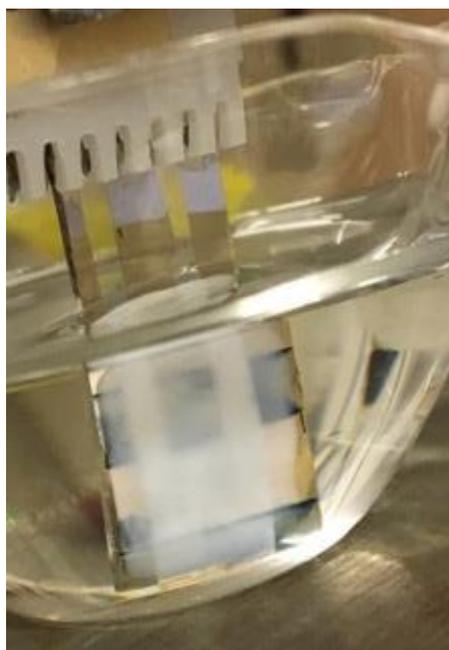
Figura 37 - Gel ionico a base di 1-etil-3-metil di-imidazolo etil-solfato foto-reticolato sopra il canale polimerico del sensore elettrochimico

Come si nota dall'immagine, la foto-reticolazione rende il gel leggermente opaco, ma la colorazione del gel non è un parametro fondamentale per la corretta realizzazione del sensore elettrochimico che si intende costruire. Il film di gel resta ben adeso sul sensore, senza comprometterne la conducibilità. Mantiene le sue caratteristiche fisiche anche a distanza di tempo, senza essiccarsi o perdere l'aderenza al dispositivo. Per motivi logistici e di esecuzione delle analisi con ammoniaca gassosa, si valuta inoltre la capacità di adesione del gel, ponendo il dispositivo in posizione verticale: questa “banale” prova risulta necessaria per capire se la quantità di gel posta sopra il canale, mantiene l'uniformità di spessore, garantita inizialmente, anche se il dispositivo dovesse essere impiegato in posizioni non orizzontali.

Il controllo eseguito è risultato positivo: il gel, pur mantenuto in posizione verticale per un'ora non gocciola e mantiene quindi uno spessore uniforme per tutta la superficie del polimero.

Per questi motivi, si decide di valutarne il comportamento chimico nei confronti della matrice gassosa, valutando la capacità del gel di assorbire e desorbire diverse concentrazioni di ammoniaca. Queste prove vengono eseguite attraverso l'impianto di stripping creato in laboratorio e sono riportate nel paragrafo relativo alla quantificazione dell'ammoniaca gassosa attraverso il sensore elettrochimico realizzato (paragrafo 4.4).

A parte, viene eseguita una verifica di resistenza del gel in fase liquida: questo test riporta esito negativo, in quanto appena il dispositivo viene immerso in acqua mono-distillata o tampone fosfato (PBS 0.1 M), assume una colorazione bianca e perde aderenza sul canale, come mostrato nelle seguenti immagini:



(a)



(b)

*Figura 38a - Gel ionico depositato sopra OECT immerso in tampone fosfato 0.1M;
Figura 38b - Gel ionico secco sopra vetrino con PEDOT:PSS*

In *Figura 38a* si può chiaramente notare il cambiamento di colorazione subito dal gel ionico. Non appena il dispositivo viene a contatto con il tampone fosfato, assume una colorazione bianca opaca per poi sgretolarsi lentamente e staccarsi dal dispositivo.

In *Figura 38b* viene riportato un test eseguito in acqua mono-distillata: in laboratorio viene depositato un film di PEDOT:PSS PH1000 (Clevios) sopra un vetrino opportunamente pulito.

Su di esso viene quindi depositato e reticolato il gel ionico: una volta immerso viene lasciato asciugare per 24h: il gel appare visivamente ristretto, bianco e separato dal vetrino e dal polimero. Per questo secondo esempio, viene eseguita un'analisi al microscopio per verificare le reali condizioni del gel:



Figura 39 - Analisi al microscopio ottico del campione mostrato in Figura 38b

Dall'immagine ottenuta tramite microscopio ottico è possibile notare la presenza di due differenti strati: partendo da destra, si nota la presenza del gel ionico con una morfologia che appare non uniforme. La presenza dell'acqua infatti ha provocato l'espansione del reticolo ionico formato per foto-reticolazione e ha indotto la formazione di crepe. In queste condizioni, il gel ionico tenderà piano piano a disgregarsi, fino a staccarsi completamente dal film polimerico. Proseguendo verso sinistra si nota la presenza del PEDOT:PSS, che al contrario del gel, è rimasto ben adeso al vetrino.

Questa ulteriore conferma dimostra l'effetto negativo che l'acqua ha nei confronti del gel ionico. Ciononostante, si decide comunque di proseguire con la verifica dell'assorbimento di ammoniaca nell'analisi in fase gas (paragrafo 4.4).

4.3.2 *Gelatina di siero bovino*

La gelatina di siero bovino mostra una morfologia completamente diversa dal gel precedente: trattandosi di un idrogel, la consistenza è molto più liquida e i grani di gelatina restano ben visibili all'interno della soluzione. Si decide quindi di ricoprire il canale polimerico senza togliere eventuale materiale in eccesso, in quanto a causa della scarsa densità, viene perso spontaneamente. Per verificare il suo processo di reticolazione vengono eseguite due prove differenti: una reticolazione a caldo e una a freddo, in quanto a temperatura ambiente l'idrogel resta liquido.

Si ottengono i seguenti risultati:

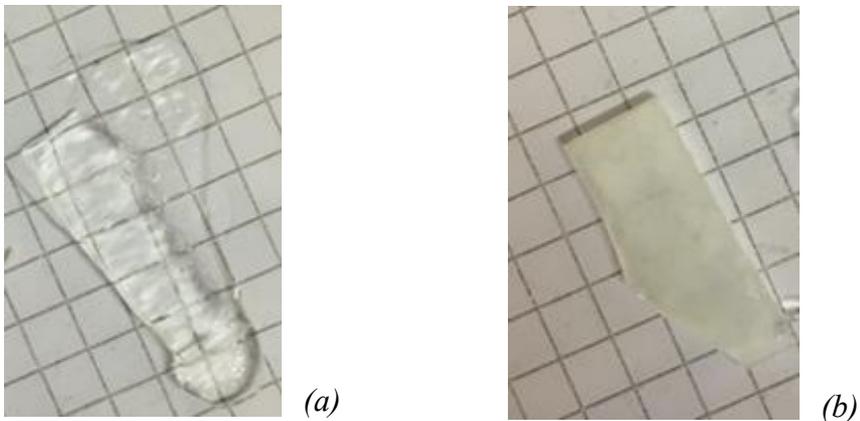


Figura 40a - Reticolazione gelatina di siero bovino a freddo
Figura 40b - Reticolazione gelatina di siero bovino a caldo

La soluzione di partenza si presenta incolore, similmente a quanto si vede nella *Figura 40a*: l'idrogel in questo caso viene posto in frigorifero a 4°C, non cambia colore dalla soluzione iniziale, ma dopo meno di 5' a temperatura ambiente, inizia a sciogliersi fino a ritornare liquido. A destra, invece, viene mostrata la reticolazione avvenuta a caldo, ponendo il vetrino sopra la piastra riscaldante a circa 50°C fino all'ottenimento di un composto solido. In questo secondo caso, si assiste ad un netto cambiamento di colore, la soluzione passa da incolore a bianco. Inoltre, pur avendo raggiunto lo scopo di ottenere una composizione solida, il film ottenuto sopra il vetrino si dimostra completamente secco: tutto il solvente in esso contenuto è evaporato, perdendo ogni capacità di interazione con l'ambiente esterno. Una prerogativa legata alla natura dell'idrogel, infatti, è quella di mantenere un certo grado di umidità intrinseca: questa caratteristica permette a questi materiali di conservare una struttura porosa al loro interno e garantire così la possibilità di assorbire o reagire con l'ambiente esterno.

Nel caso della reticolazione a caldo, questa caratteristica viene persa e quindi risulta inadatta agli scopi finali.

Di fatto, inoltre, in tutte e tre le condizioni di temperatura alle quali si è testato il grado di reticolazione, risulta evidente la difficoltà nell'utilizzo di questo materiale come interfaccia per il dispositivo oggetto di studio: nel caso della reticolazione a caldo, il film secco creatosi, compromette l'assorbimento di qualsiasi tipologia di gas; a temperatura ambiente non è possibile garantire l'adesione al dispositivo, in quanto il composto rimane troppo liquido, ed infine, nel caso della reticolazione a freddo, sebbene si ottenga una condizione solida e ben adesa, questa non viene mantenuta per più di 5', una volta tolta dal frigorifero. Il film, raggiunta una certa temperatura, infatti, inizia a sciogliersi.

In aggiunta, viene eseguita un'ulteriore prova che conferma le scarse proprietà chimico-fisiche dell'idrogel: nelle seguenti immagini viene mostrato lo strato di idrogel, che ancora mantiene solidità, depositato su un transistor elettrochimico prima e dopo immersione in tampone fosfato:

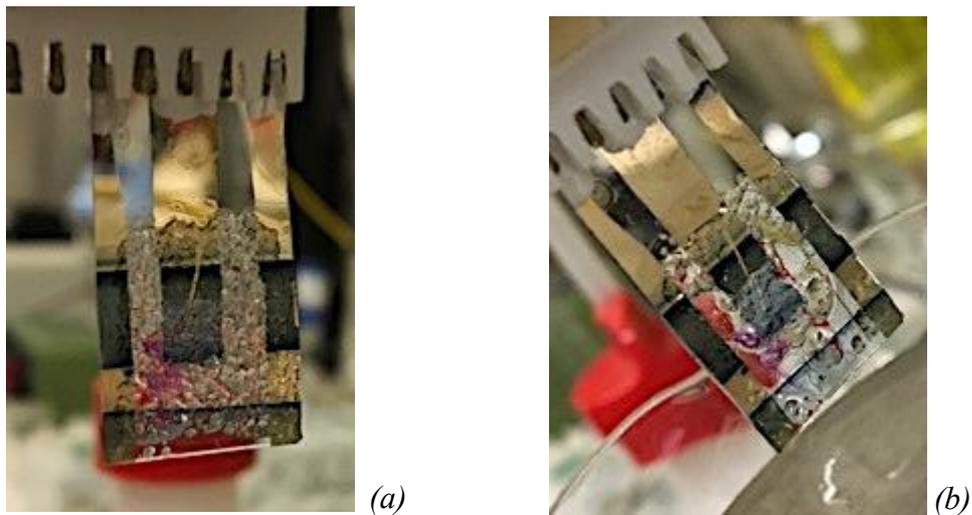


Figura 41a - Idrogel di gelatina bovina prima dell'immersione in PBS 0.1M

Figura 41b - Idrogel di gelatina bovina dopo l'immersione in PBS 0.1M

Dalle due immagini in sequenza, si nota chiaramente la perdita di materiale adeso sul dispositivo, una volta immerso in soluzione acquosa. Lasciando inoltre il dispositivo a temperatura ambiente, in posizione verticale, l'idrogel inizia a colare verso il basso fino a staccarsi completamente dal sensore. Per tutti questi motivi, l'idrogel a base di gelatina di siero bovino non risulta idoneo alla costruzione del sensore finale.

4.3.3 Idrogel PVA – Acrilammide

Questa tipologia di idrogel viene preparata usando come solvente l'acqua mono-distillata: per questo motivo, non presenta colorazioni di alcun tipo. Il processo di sintesi prevede una forma di reticolazione a caldo ad una temperatura di 50°, per la durata di 20'. La reticolazione viene eseguita direttamente sul dispositivo, in quanto le temperature necessarie non compromettono l'attività del componente polimerico. Di seguito, viene mostrato il risultato ottenuto durante la deposizione di tale idrogel sopra un OECT:

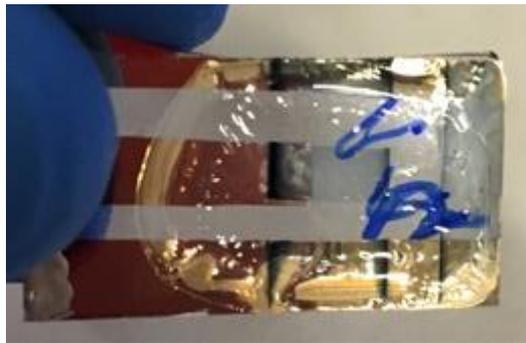


Figura 42 - Idrogel di PVA 28-99 e Acrilammide su dispositivo OECT: deposizione per drop casting; reticolazione su piastra riscaldante 50°C per 20'

Rispetto a quanto accadeva per l'idrogel a base di gelatina di siero bovino, in questo caso, si ottiene un film semi solido: la reticolazione a caldo di questo materiale ne provoca, infatti, l'evaporazione parziale del solvente, mantenendo tuttavia un certo grado di spessore, caratteristica completamente ridotta nel materiale precedente. Nonostante il suo aspetto "secco", la presenza di un certo spessore porta questo materiale a suscitare interesse per la formazione dell'interfaccia finale. Tuttavia, si presenta una diversa problematica: dopo un paio di minuti, a reticolazione avvenuta, si assiste al completo distacco spontaneo del film dal dispositivo, portandosi con sé anche parte del componente polimerico, distruggendo ogni speranza di un suo possibile utilizzo.



Figura 43 - Idrogel di PVA 28-99 e Acrilammide, pochi minuti dopo la deposizione su dispositivo OECT

Siccome esistono diverse tipologie di PVA, e non essendo specificata la tipologia impiegata nello studio di Wang ³³, viene eseguita una seconda prova, secondo le medesime modalità, ma che prevedesse l'utilizzo di PVA 40-88, polivinil cloruro a più alto peso molecolare. In questa prova viene monitorata anche la resistenza del canale polimerico prima e dopo deposizione: l'idrogel viene depositato su un sensore a due terminali. Ciò che si ottiene, per quanto riguarda la formazione del gel, è un risultato analogo a quello descritto precedentemente, mentre si ottengono interessanti informazioni nei confronti della resistenza: l'aumento di resistenza prima e dopo deposizione del film è di soli 20 Ω . Tuttavia, sono confermate le difficoltà riscontrate nell'utilizzo di tale idrogel.

4.3.4 Idrogel a base di Agarosio

La sintesi di questo idrogel prevede un monitoraggio continuo, a causa della sensibilità dello zucchero alle alte temperature: la permanenza su piastra, infatti, deve essere istantaneamente interrotta, una volta sciolto completamente il composto solido. Formata la soluzione, la si lascia intiepidire, senza raggiungere la temperatura ambiente: se viene raffreddata troppo, questa solidifica e risulta difficile la successiva deposizione sopra il dispositivo. La soluzione intiepidita di agarosio viene quindi depositata molto velocemente sopra il dispositivo, ottenendo un film morbido, umido al tatto ma al tempo stesso semi solido e ben adeso sul dispositivo: le caratteristiche ottenute da questo idrogel coincidono perfettamente con le esigenze richieste. L'idrogel resta ben adeso al dispositivo anche in posizione verticale, senza colare, e mantenendo così uno spessore uniforme in tutta la superficie polimerica. Tuttavia, viene testata la sua resistenza a lungo termine: la composizione acquosa dell'idrogel, porta il materiale a seccarsi se mantenuto per qualche ora esposto ad un flusso di aria oppure entro 3-4 giorni se esposto ad aria statica.



Figura 44 - Deposizione di Idrogel di Agarosio 2% wt su sensore elettrochimico, lasciato esposto a flusso di aria per circa 1 h

L'acqua contenuta all'interno del reticolo colloidale viene persa lentamente, fino a seccare completamente il materiale. Per ovviare a questa problematica, dopo un'attenta ricerca bibliografica, gli studi di J. Wu et al.⁴⁷ hanno posto in essere una soluzione per ovviare all'inevitabile perdita di solvente da parte degli idrogel esposti all'aria. Nel loro articolo, infatti, descrivono la realizzazione di un sensore chimico indossabile, per la determinazione di ossido di azoto e ammoniaca gassosa, a base di idrogel di poliacrilammide e carragenina.

L'idrogel formato, anche nel loro caso, presenta come solvente principale l'acqua. Tuttavia, per aumentare la stabilità del composto nel tempo, e mantenere alta la sensibilità, il solvente principale viene parzialmente sostituito da glicerolo. Così facendo, grazie alle sue caratteristiche igroscopiche, il glicerolo è in grado di trattenere elevate quantità di acqua, evitandone l'evaporazione: la formazione di legami idrogeno Gly-H₂O, infatti, non solo permette di ottenere maggiore sensibilità per il rilevamento di NO₂, ma garantisce anche lunga stabilità dell'idrogel, e quindi dell'intero sensore, esposto a flussi gassosi.

Seguendo il procedimento descritto, per sostituire parte del solvente acquoso, il dispositivo viene così immerso per 20' in Glicerolo puro al 99.5%, ottenendo il seguente risultato finale:



Figura 45 - Sensore elettrochimico modificato con IrOx e film idrogel a base di agarosio 2% wt, immerso per 20' in glicerolo puro (>99.5%)

Il sensore, così modificato, viene mantenuto esposto all'aria per diversi giorni, verificandone l'effettiva stabilità nel tempo: l'idrogel infatti, anche a distanza di 2 settimane, si mantiene comunque gonfio e bagnato al tatto. Alla luce di queste caratteristiche, l'idrogel di agarosio viene considerato estremamente interessante, ai fini di realizzare l'interfaccia con l'ammoniaca. Per questi motivi, si decide di testarne l'efficacia durante la rilevazione del gas, come verrà descritto in seguito. Inoltre, la procedura di realizzazione di questo particolare idrogel, subirà alcune modifiche in relazione ai vari ostacoli incontrati durante l'analisi finale. Successivamente, verranno presentate tutte le eventuali caratterizzazioni eseguite su questo particolare idrogel, che risulterà il più idoneo a soddisfare le esigenze finali (*paragrafo 4.4*).

Per accertarsi che il glicerolo non vada a modificare significativamente la struttura chimica dell'idrogel di agarosio, ma che permetta solamente di trattenere più a lungo lo spessore grazie all'igroscopicità del triolo, vengono eseguite analisi IR dei singoli componenti, glicerolo e idrogel di agarosio, assieme al campione in cui essi vengono uniti.

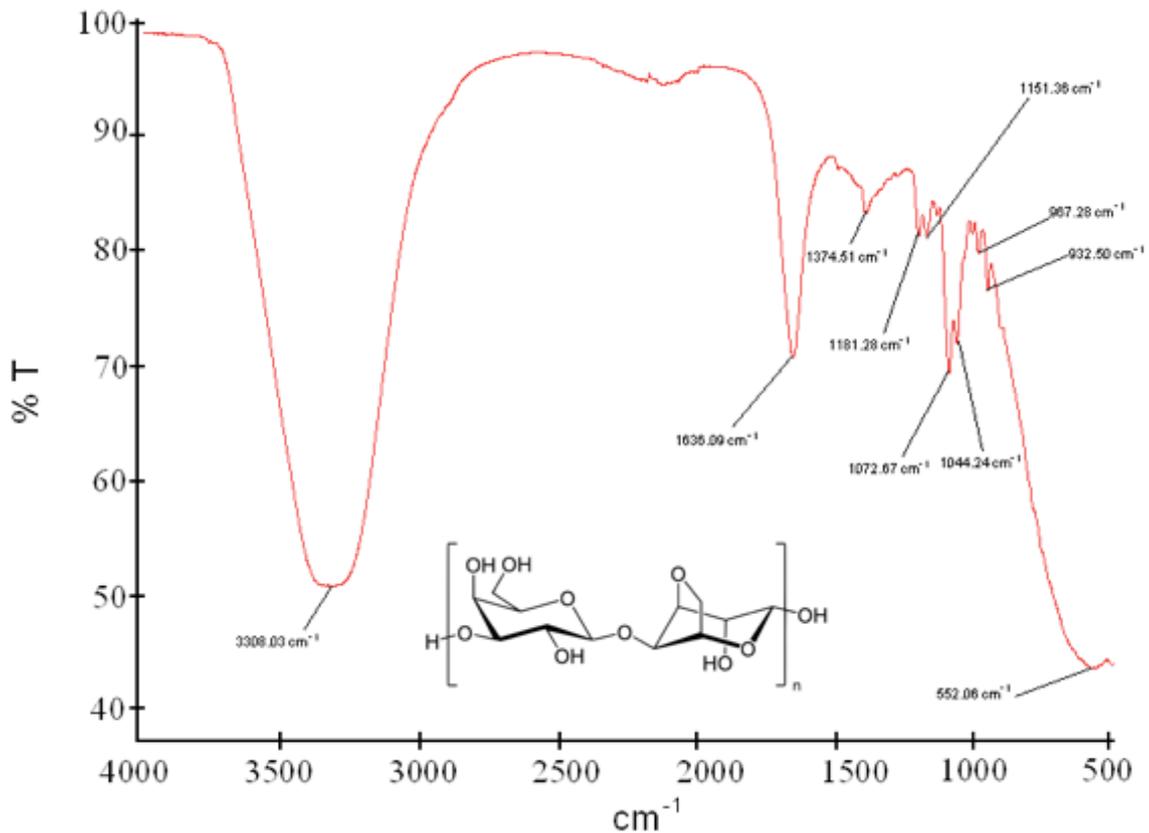


Figura 46 - Spettro IR ottenuto sperimentalmente relativo all'idrogel di Agarosio 0.7% wt in KNO_3 0.1M

Dallo spettro ottenuto è possibile verificare la presenza di picchi caratteristici come lo *stretching* degli O-H a 3308.03 cm e lo *stretching* dei gruppi eterici C-O-C tra 1181 cm⁻¹ e 1044.24 cm⁻¹.

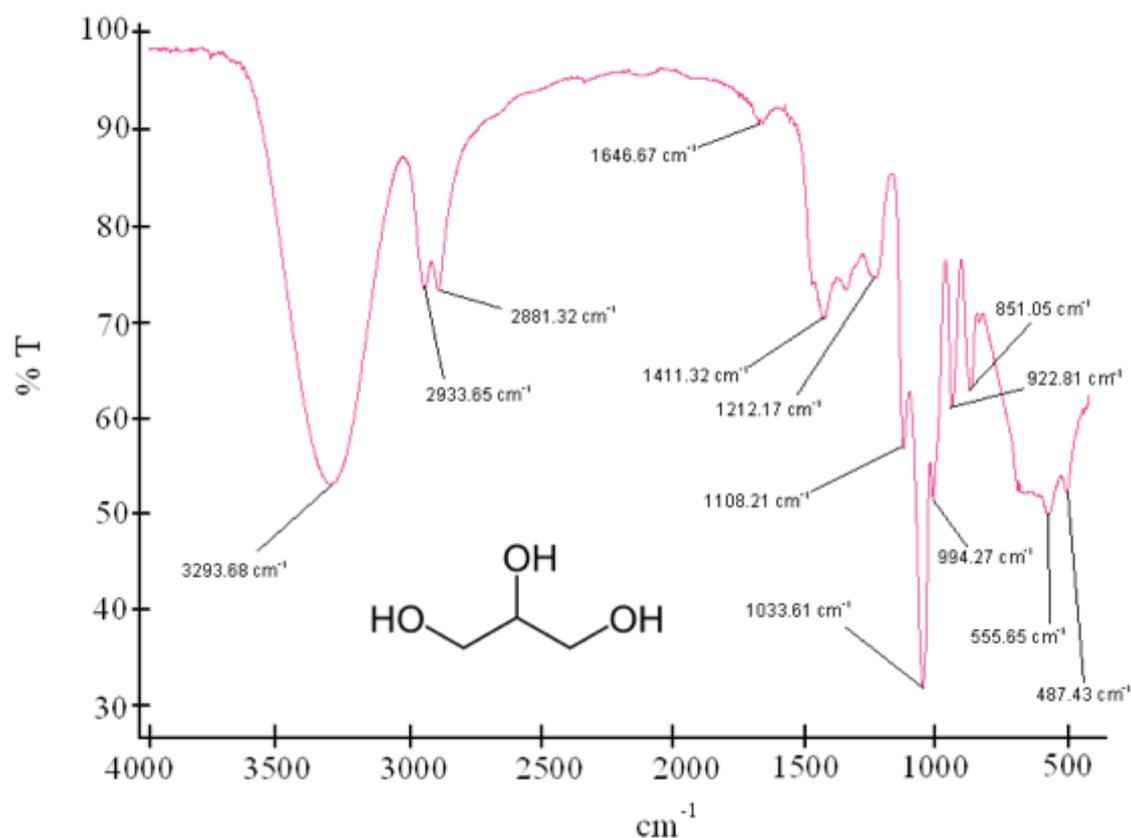


Figura 47 - Spettro IR ottenuto sperimentalmente relativo al glicerolo puro al 99.5%

Questo grafico viene confrontato con quello fornito dal sito web NIST Standard Reference Database 69: NIST Chemistry WebBook ⁴⁴, il quale conferma i picchi caratteristici del glicerolo relativi ai 3 gruppi idrossilici: stretching del gruppo O-H a 3293.68 cm⁻¹, stretching del C-O a 1108.21 cm⁻¹ e 1033.61 cm⁻¹ e bending dell'O-H a 922.81 cm⁻¹.

Come confronto, si riporta il grafico corrispondente al glicerolo

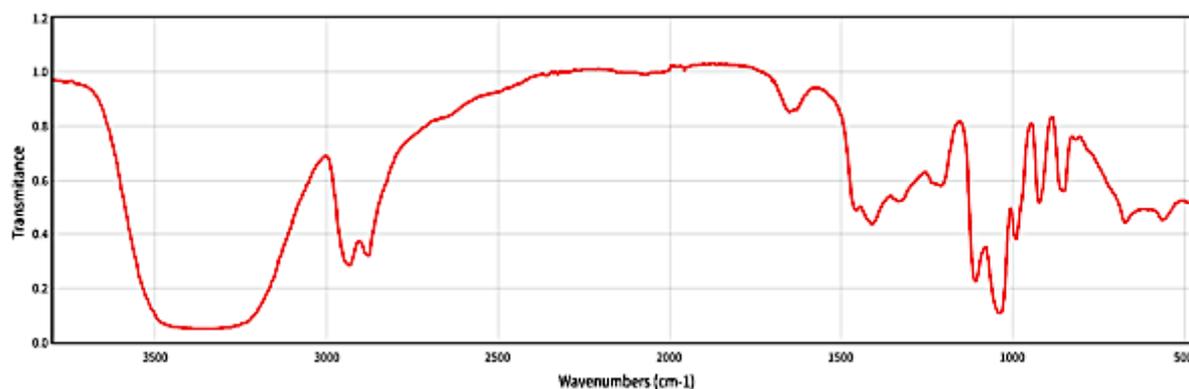


Figura 48 - Spettro IR dell' 1,2,3 - propantriolo⁴⁴

Quindi, viene acquisito lo spettro relativo all'idrogel di agarosio immerso per 20' all'interno della soluzione di glicerolo puro al 99.5%.

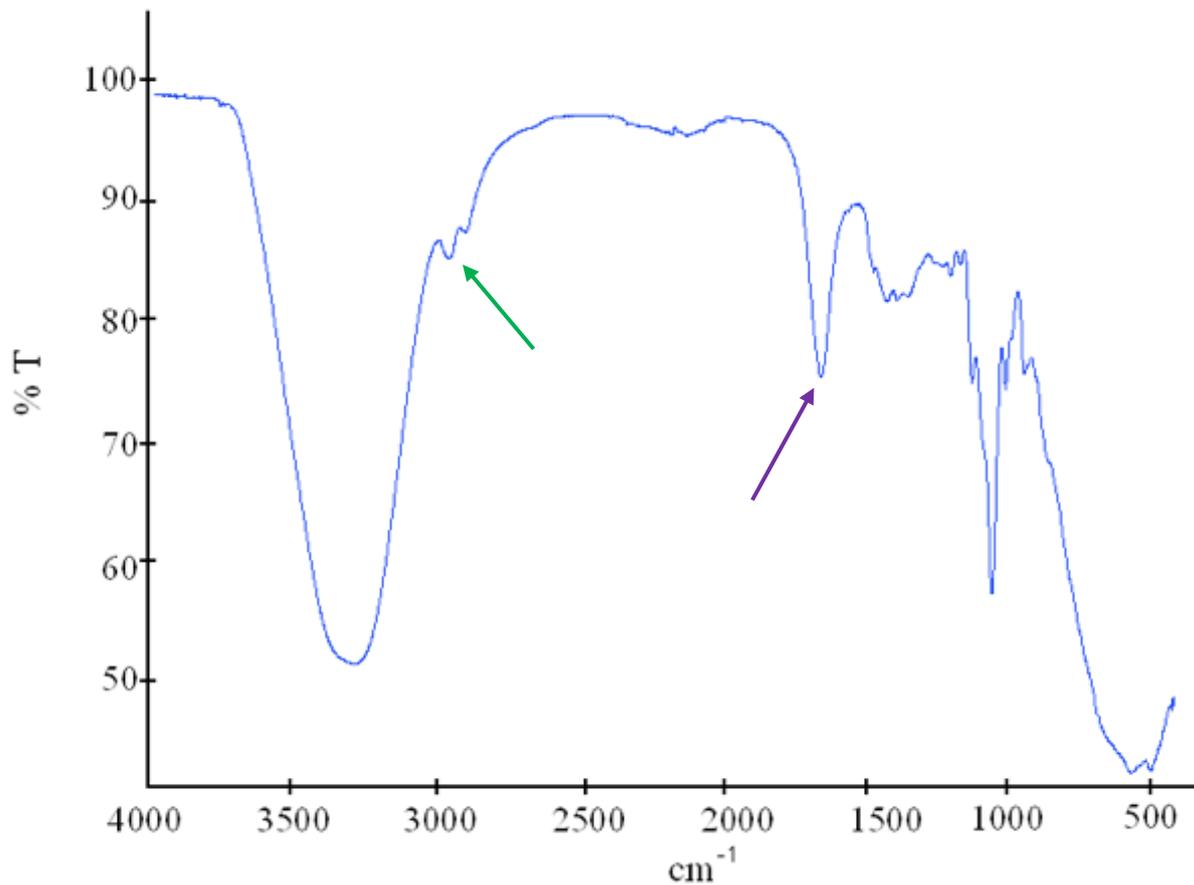


Figura 49 - Spettro IR relativo all'idrogel di agarosio 0.7% wt in KNO₃ 0.1M solidificato e immerso in glicerolo puro al 99.5%

Dallo spettro ottenuto non sono apprezzabili cambiamenti di struttura chimica all'interno del composto, in quanto i picchi riportano semplicemente la compresenza dei due composti. La caratteristica fondamentale che conferma tale affermazione è la presenza dei picchi vicini a 3000 cm⁻¹ (freccia verde), caratteristici della presenza di glicerolo assieme alla presenza del picco a circa 1630 cm⁻¹ (freccia viola) che risulta più pronunciato nello spettro dell'idrogel di Agarosio standard.

Le evidenze sperimentali non riportano alcuna interazione chimica tra le due specie chimiche ma una compresenza delle due. Questo aspetto positivo, porta tale materiale "composito" ad acquisire sempre più interesse al confronto con gli altri gel testati, in quanto questa caratteristica gli permette di mantenere una morfologia idonea per un tempo molto prolungato.

4.3.5 Gomma Guar

In ultimo, viene valutato il comportamento assunto dall'idrogel a base di gomma Guar, una volta depositato sui dispositivi in maniera analoga ai composti descritti precedentemente. Una volta sciolta completamente la gomma, la soluzione ottenuta si mostra color giallo chiara. Intiepidita, viene depositata per *drop casting* sopra il dispositivo: la gomma presenta un'elevata densità e mantiene una buona adesione al canale polimerico.

Tuttavia, mantenendo il sensore in posizione verticale, si assiste ad una perdita per gravità di una grossa quantità di materiale, problematica che, come nel caso della gelatina di siero bovino, provoca una disomogenea distribuzione dello spessore del film, rischiando di comprometterne l'efficacia dell'interfaccia.

Per questo motivo, l'idrogel di guar non viene preso in considerazione per le successive analisi.

Riassumendo, i materiali che hanno soddisfatto a pieno le caratteristiche fisiche richieste dalle procedure descritte sono: il gel ionico a base di 1-etil-3-metil di-imidazolo etil-solfato e l'idrogel di Agarosio. Entrambi vengono sottoposti all'analisi finale per la quantificazione dell'ammoniaca. In questa fase verranno valutati diversi parametri, tra cui l'andamento della corrente in presenza del gas, la capacità di assorbimento e desorbimento da parte dell'idrogel per poi arrivare alla realizzazione finale di un sensore elettrochimico a due terminali per la quantificazione di ammoniaca gassosa predisposto ad applicazioni "wearable", da cui poter ottenere una risposta lineare in un vasto intervallo di concentrazione.

4.4 Quantificazione di NH_3 con metodo volumetrico

Prima di testare la presenza di ammoniaca tramite il sensore ivi realizzato, viene eseguita sperimentalmente la quantificazione di diverse concentrazioni di ammoniaca in fase gas, tramite metodo volumetrico, come descritto nella Parte Sperimentale, non disponendo di apposite bombole di gas a concentrazione nota. Lo scopo finale, in questa fase, è la ricerca di una correlazione lineare tra l'ammoniaca liquida alimentata nella Drechsel e l'ammoniaca che è passata in fase gas in un determinato lasso di tempo, tenendo conto di eventuali perdite legate all'impianto realizzato in laboratorio. Una correlazione che dia anche conferma della reale validità, nell'impianto di stripping realizzato, della legge di Henry: un'equazione lineare che correli in modo proporzionale la concentrazione di NH_3 in fase liquida e in fase gas ($y = mx$).

Di seguito, vengono illustrati i risultati ottenuti dalla titolazione eseguita sul complesso ammonio borato formato nello step descritto nella Parte Sperimentale. La titolazione viene seguita sia per via potenziometriche, sia per via colorimetrica.

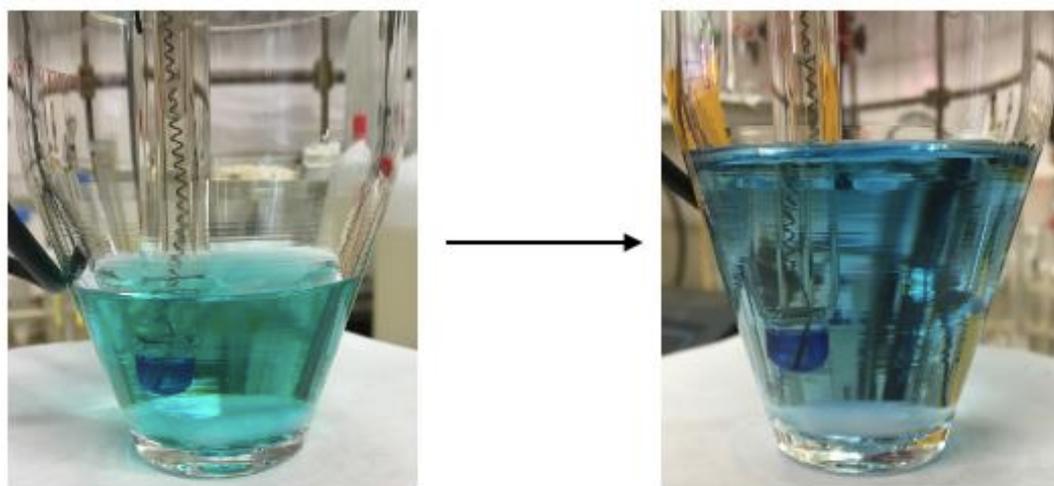
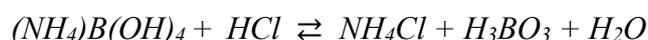


Figura 50 - Viraggio dell'indicatore di Tashiro (verde pH 6.6 - blu pH 4.4)

In Figura 50 si può apprezzare chiaramente il cambiamento di colore ottenuto all'interno della soluzione contenente il complesso, in seguito alla titolazione con acido cloridrico. Questo cambiamento di colore indica il raggiungimento del punto equivalente, nel quale le moli di acido cloridrico hanno completamente titolato le moli di complesso, secondo la seguente relazione:



Questo processo viene seguito anche per via potenziometrica, ottenendo la relativa curva di titolazione:

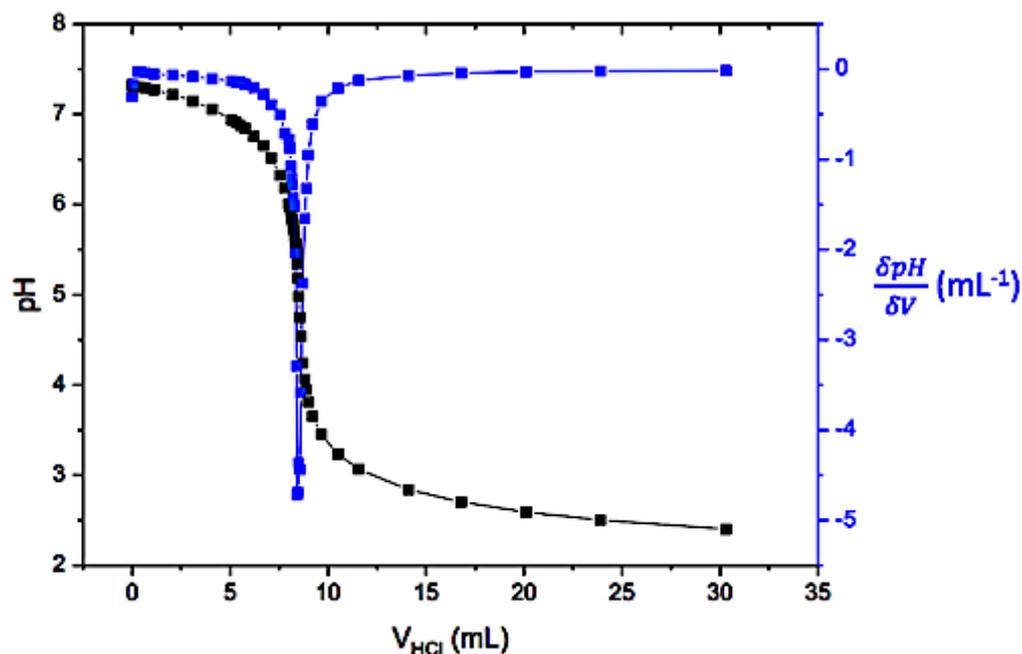


Figura 51 – Curva di titolazione con HCl 0.01M del complesso ammonio borato, ottenuta sperimentalmente

La derivata prima ottenuta dal grafico (linea blu), fornisce il punto preciso nel quale è stato registrato il punto di flesso della curva di titolazione. In totale, l'analisi viene eseguita su tre diverse concentrazioni di ammoniaca in fase liquida, in modo da ricavare una retta di taratura più accurata possibile da sfruttare come correlazione liquido/gas.

$[NH_3]$ liq. [M]	$[HCl]$ titolante [M]
0.01	0.01
0.04	0.01
0.10	0.1

Tabella 6 - Concentrazione HCl per la titolazione dei complessi ammoniacali derivanti dalle rispettive concentrazioni di NH₃ in fase liquida.

I volumi sfruttati per le analisi sono: 25.0 mL di soluzione ammoniacale; 25.0 mL di soluzione 0.1M di acido borico e 25.0 L di aria pompata.

Dal valore del volume equivalente di HCl, viene ricavata la concentrazione di ammonio borato presente in soluzione, e di conseguenza le moli relative al complesso.

Una volta ricavate le moli di complesso, equivalenti alle moli di NH₃ in fase gas, viene calcolata la concentrazione di ammoniaca di ammoniaca strippata in ppm dalla Drechsel: la stechiometria di reazione, infatti, relativa alla formazione di ammonio borato da ammoniaca e acido borico, è di 1:1. Si applica l'equazione precedentemente scritta⁴⁵, dove compaiono anche fattori di correzione relativi alla temperatura e al volume:

$$[NH_3]_{ppm} = mol(NH_3) \cdot \frac{T}{273} \cdot \frac{22.4 \frac{L}{mol}}{V(NH_3)_{GAS}} \cdot 10^6$$

Come temperatura di riferimento si prendono 25°C, corrispondenti a 298 K, mentre il volume di ammoniaca in gas aspirata dalla pompa è di 25 dm³. Si ottengono i risultati mostrati in tabella:

<i>[NH₃] liq [M]</i>	<i>[NH₃] gas [ppm]</i>
0.01	82.0
0.04	318
0.04	315
0.04	285
0.10	690
0.10	905

Tabella 7 - Ammoniaca in fase gas, calcolata rispetto alla concentrazione in fase liquida

Da essi, vengono calcolati i valori medi per ciascuna concentrazione, in modo da ottenere un andamento finale descrivibile attraverso un'equazione lineare:

<i>[NH₃] liq [M]</i>	<i>$\overline{[NH_3]}$ gas [ppm]</i>
0.01	82.0
0.04	306
0.10	797

Tabella 8 - Concentrazione media di ammoniaca in fase gas ottenuta sperimentalmente

Con i dati ottenuti, viene quindi tracciata una retta di calibrazione, che andrà a costituire la correlazione lineare tra la concentrazione di ammoniaca in fase liquida e ammoniaca in fase gas per il sistema di stripping realizzato in laboratorio.

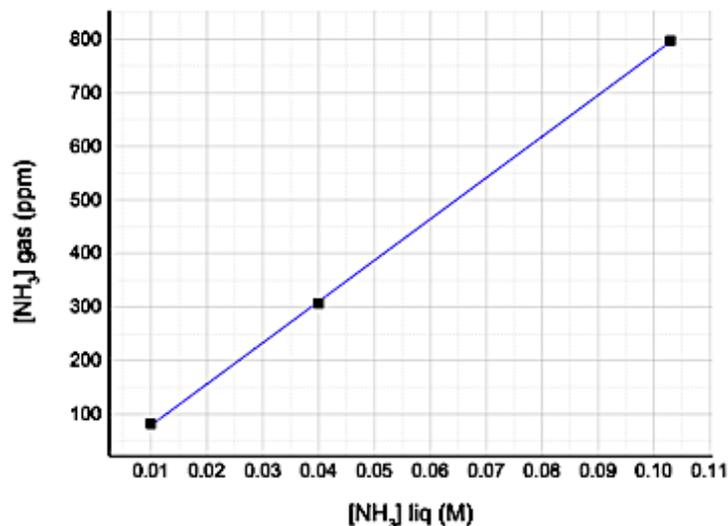


Figura 52 - Retta di taratura NH₃ liq vs NH₃ gas per 25 L di ammoniaca strippata

Dal grafico ottenuto, si ricava poi la relativa retta di taratura, connessa alla quantità di ammoniaca strippata in 12' e 30'' pari a 25 dm³:

$$y = 7704 (\pm 79) x + 2 (\pm 5) \text{ con } R^2 = 0.99979$$

Nell'equazione vengono riportati i valori della pendenza e dell'intercetta con i loro relativi errori standard. Il valore dell'intercetta, tuttavia, rientra nell'intervallo di errore ottenuto: per questo motivo è possibile considerare l'intercetta pari a 0. Così facendo, l'equazione ottenuta si presenta come $y = mx$, verificando la teoria della legge di Henry per il sistema di stripping *homemade*. In aggiunta, si opera anche una stima delle moli di ammoniaca perse durante il processo di stripping, eseguendo una comparazione delle moli di ammoniaca prima e dopo il processo, come riassunto di seguito:

[NH ₃] liq	Mol NH ₃ iniz.	Mol NH ₃ strippate	Mol NH ₃ residue	Mol NH ₃ perse
0.04	0.001	$3 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$
0.10	0.003	$7 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$

Tabella 9 - Bilancio di massa complessivo per due concentrazioni di NH₃ in fase liquida (0.04M e 0.103M)

Le moli di ammoniaca perse durante la quantificazione vengono calcolate sottraendo, alle moli iniziali, le moli portate in fase gassosa che hanno formato il complesso ammonio borato e quelle residue della soluzione iniziale. Queste ultime vengono calcolate titolando con acido cloridrico std la soluzione di ammoniaca liquida contenuta all'interno della trappola a freddo che ha subito il processo di stripping.

Strippando ammoniaca per 12' e 30'', si determina l'efficienza reale dell'impianto, paragonando i valori di concentrazione di ammoniaca in fase gas ottenuti tramite metodo volumetrico e i valori teorici ottenibili dalla legge di Henry. I risultati, riportati in *Tabella 10*, confermano i valori empirici riguardo l'efficienza di un qualsiasi impianto di stripping, che si aggira tra il 40-50%, trascurando le eventuali perdite di carico.

$[NH_3]_{liq}$	$NH_3 \text{ gas teorico [ppm]}$	$\overline{NH_3} \text{ gas [ppm]}$	Efficienza
0.01	170.0	82.0	48%
0.04	681.0	306	45%
0.10	1702	797	47%

Tabella 10- Efficienza impianto di stripping realizzato in laboratorio

La determinazione della correlazione lineare tra ammoniaca liquida e gassosa ottenuta, tuttavia, non è quella definitiva. Durante le misure finali di quantificazione ammoniacale tramite dispositivo a due terminali, l'ammoniaca subisce processi di stripping per un tempo complessivo di 100'', anziché 12' e 30''. L'ammoniaca strippata sarà quindi differente da quella ottenuta mediante il precedente svolgimento. Per questo motivo, tramite calcoli integrali, viene ottenuta la corretta costante della retta di calibrazione.

Il calcolo viene eseguito per due differenti concentrazioni di ammoniaca, 0.04 M e 0.103M, per le quali vengono calcolate le moli di ammoniaca residue in soluzione al termine del processo di *stripping* (tabella 9). Una volta ottenuta k, si calcolano le moli di ammoniaca residue dopo 100'' ed infine i ppm in gas ottenute. Infine, correlando le due concentrazioni in liquido e in gas, si ricava la pendenza corrispondente alla retta di calibrazione.

CALCOLO SPERIMENTALE

Di seguito, vengono riportati i calcoli che hanno portato alla determinazione della corretta retta di calibrazione: i valori ottenuti da tale correlazione rappresentano i valori reali presenti nella camera di rilevazione nelle condizioni operative finali.

Dalla legge di Henry si può impostare la seguente relazione:

$$[NH_3]_G = k [NH_3]_L$$

Durante il processo di stripping, è possibile derivare rispetto al tempo le moli di ammoniaca liquida strippata, che saranno identiche alla quantità di ammoniaca gassosa ottenuta in relazione al parametro di flusso impostato:

$$\frac{dn(NH_3)_L}{dt} = [NH_3]_G^{(t)} \cdot F_G$$

Dove F_G rappresenta il parametro di flusso scelto.

Sostituendo quindi il valore di concentrazione ammoniacale in fase gas dalla legge di Henry, si ottiene:

$$\frac{dn(NH_3)_L}{dt} = k \left(\frac{n(NH_3)_L}{V_L} \right)^{(t)} \cdot F_G$$

Integrando l'equazione rispetto al tempo:

$$\int \frac{dn(NH_3)_L}{n(NH_3)_L} = k \left(\frac{F_G}{V_L} \right) dt$$

$$[\ln(n(NH_3)_L)]_{n_f}^{n_i} = k \left(\frac{F_G}{V_L} \right) \cdot t$$

Inizialmente viene definito il valore di k per due diverse concentrazioni. Tale valore, in quanto costante, deve essere simile per entrambi i procedimenti di stripping: in questo caso, avendo ottenuto sperimentalmente le moli di ammoniaca liquida prima e dopo processo di stripping per $12.5min$, si procede con il calcolo della costante sfruttando i valori corrispondenti. La k calcolata verrà poi sfruttata nel calcolo successivo per ottenere le moli di ammoniaca residue in soluzione dopo $100s$.

- Per $C_L = 0.04M$

$$k = \frac{[\ln(n_i) - \ln(n_f)] \cdot V_L}{F_G \cdot t} = \frac{[\ln(0.001) - \ln(6.60 \cdot 10^{-4})] \cdot 0.025L}{2 \frac{L}{min} \cdot 12.5 min} = 4.155 \cdot 10^{-4}$$

- Per $C_L = 0.103M$

$$k = \frac{[\ln(n_i) - \ln(n_f)] \cdot V_L}{F_G \cdot t} = \frac{[\ln(0.002575) - \ln(1.7 \cdot 10^{-3})] \cdot 0.025L}{2 \frac{L}{min} \cdot 12.5 min} = 4.152 \cdot 10^{-4}$$

I valori ottenuti sono simili tra loro. Per procedere con il calcolo successivo, si sfrutta il valore medio ottenuto tra i due: $\bar{k} = 4.153 \cdot 10^{-4}$

Ottenuta la costante media, si procede con il calcolo delle moli di ammoniaca residue in soluzione dopo 100'' per la concentrazione 0.04M, in quanto le ulteriori concentrazioni sfruttate nell'analisi finali rappresentano per la maggior parte ordini di grandezza superiori o inferiori a tale valore ($4 \cdot 10^{-4}M$; $4 \cdot 10^{-3}M$; $4 \cdot 10^{-2}M$; $4 \cdot 10^{-1}M$; $8 \cdot 10^{-1}M$; $1M$).

$$\ln(n_f) = \ln(n_i) - \frac{\bar{k} \cdot F_G \cdot t}{V_L} \quad \text{da cui} \quad n_f = e^{\left[\ln(n_i) - \frac{\bar{k} \cdot F_G \cdot t}{V_L}\right]} = 9.46 \cdot 10^{-4} mol$$

Ottenute le moli di ammoniaca finali residue in soluzione, si determinano le moli di ammoniaca passate in fase gassosa, trascurando eventuali perdite di carico dell'impianto.

$$mol(NH_3)_G = \Delta n = n_i - n_f = 5.4 \cdot 10^{-5} mol$$

Le moli determinate vengono convertite tramite l'equazione (8), in ppm:

$$[NH_3]_{ppm} = mol(NH_3) \cdot \frac{T}{273} \cdot \frac{22.4 \frac{L}{mol}}{V(NH_3)_{GAS}} \cdot 10^6 = 5.4 \cdot 10^{-5} mol \cdot \frac{298K}{273K} \cdot \frac{22.4 \frac{L}{mol}}{3.34 L} \cdot 10^6 = 395 ppm$$

Ad una concentrazione di ammoniaca in fase liquida pari a 0.04M, corrispondono 395 ppm di ammoniaca in fase gassosa, se la soluzione viene sottoposta ad un processo di stripping con aria di laboratorio, con un flusso pari a 2L/min mantenuto costante per 100s.

Con questo parametro, viene calcolato empiricamente il valore del coefficiente di ripartizione m , relativo alla retta di calibrazione che mette in relazione ammoniaca liquida e gassosa, dopo un processo di stripping alle condizioni sopra descritte. La nuova retta sarà:

$$y = 9875x \quad (9)$$

Come nel caso precedente, non viene riportato il valore dell'intercetta in quanto approssimabile a zero. Si riporta quindi la tabella relativa alle concentrazioni in fase gas corrispondenti alle concentrazioni di ammoniaca liquida utilizzate nelle analisi finali:

$[NH_3]_{liq} [M]$	$[NH_3]_{gas} [ppm]$
$4.00 \cdot 10^{-4}$	4.000
$4.00 \cdot 10^{-3}$	40.00
$4.00 \cdot 10^{-2}$	395.0
$4.00 \cdot 10^{-1}$	3950
$8.00 \cdot 10^{-1}$	7899
1.00	9874

Tabella 11 - Concentrazione di NH_3 in fase gassosa ricavati tramite equazione (9)

4.5 Quantificazione di NH₃ gassosa con sensore elettrochimico a due terminali

4.5.1 Verifica di assorbimento e risposta ad ammoniaca in fase gas dei gel selezionati

Tra le tante opzioni a disposizione discusse nel *Paragrafo 4.2*, i gel che sono risultati positivi ai test di adesione al canale polimerico del dispositivo a due terminali sono: Gel ionico a base di *1-etil-3-metil di-imidazolo etil-solfato* e Idrogel a base di agarosio. Entrambi vengono quindi sottoposti ad analisi di quantificazione di ammoniaca in fase gas all'interno della camera di rilevazione dell'impianto di stripping. Qui il sensore a due terminali, una volta modificato con IrO₂ e il gel, viene sigillato mediante un tappo in silicone e parafilm all'occorrenza. I contatti con lo strumento preposto alla misura vengono mantenuti fuori dalla camera di rilevazione.

Si procede dunque alla verifica del comportamento del gel sia in base alla capacità di assorbimento di ammoniaca gassosa sia in relazione alla risposta elettrochimica ottenuta dal sensore. Verrà valutato un ampio intervallo di concentrazioni ammoniacali e verrà stabilito quale dei due gel garantirà una migliore risposta alla presenza di ammoniaca.

4.5.1.1 Considerazioni sul meccanismo di risposta

Dalla caratterizzazione del film modificato, già discussa nel *Paragrafo 4.2.2*, il processo faradico a carico delle particelle di IrO₂ dipende dalle condizioni di pH in cui è contenuto il dispositivo. In fase gassosa, occorre ricreare un ambiente che a contatto con il film riproduca le caratteristiche della fase liquida. Per sopperire a tale esigenza, la presenza del gel risulta fondamentale affinché si verifichino variazioni di pH in modo controllato nell'intorno del substrato polimerico. Questo materiale deve poter assorbire al suo interno l'ammoniaca presente nel flusso d'aria, che a sua volta dovrebbe diffondere spontaneamente all'interno della fase gel in diretta comunicazione con il canale. L'ammoniaca, nota per la sua natura basica, una volta assorbita, modifica direttamente il pH del gel, producendo così un ambiente alcalino all'interfaccia polimerica.

In analogia con il meccanismo di risposta proposto per il sensore a due terminali per la determinazione dei cloruri²⁵, le particelle di IrO₂, sensibili alle variazioni di pH, modificano spontaneamente il loro potenziale, variando di conseguenza il potenziale all'interno del reticolo polimerico a causa del contatto ohmico prodotto tra i due componenti. La diminuzione di tale potenziale forzerà spontaneamente il potenziale elettrochimico del PEDOT:PSS nel canale, riducendolo e provocando direttamente un calo nel passaggio di corrente (in senso assoluto) al suo interno. Come descritto nella Parte Introduttiva, infatti, il PEDOT:PSS ha un maggior carattere conduttivo nel suo stato ossidato. Sulla base delle considerazioni appena descritte, per valutare l'esatto gel che possa garantire il corretto funzionamento del dispositivo realizzato, viene verificato l'andamento della corrente registrata in presenza di ammoniaca gassosa. I risultati presentati di seguito prevedono aggiunte consecutive di ammoniaca gassosa.

4.5.1.2 *Comportamento chimico del gel ionico a base di 1-etil-3-metil di-imidazolo etil-solfato*

Il primo ad essere sottoposto ai test di assorbimento è il gel ionico. Nonostante le sue scarse proprietà meccaniche a contatto con ambiente acquoso, la capacità di adesione al dispositivo a due terminali lo ha portato alla verifica del comportamento chimico nei confronti dell'interfaccia sensore-gas. Viene eseguita un'analisi del passaggio di corrente all'interno del canale nel tempo mentre il dispositivo viene a contatto con varie concentrazioni di ammoniaca in fase gassosa. Al canale viene applicato un voltaggio di -200 mV.

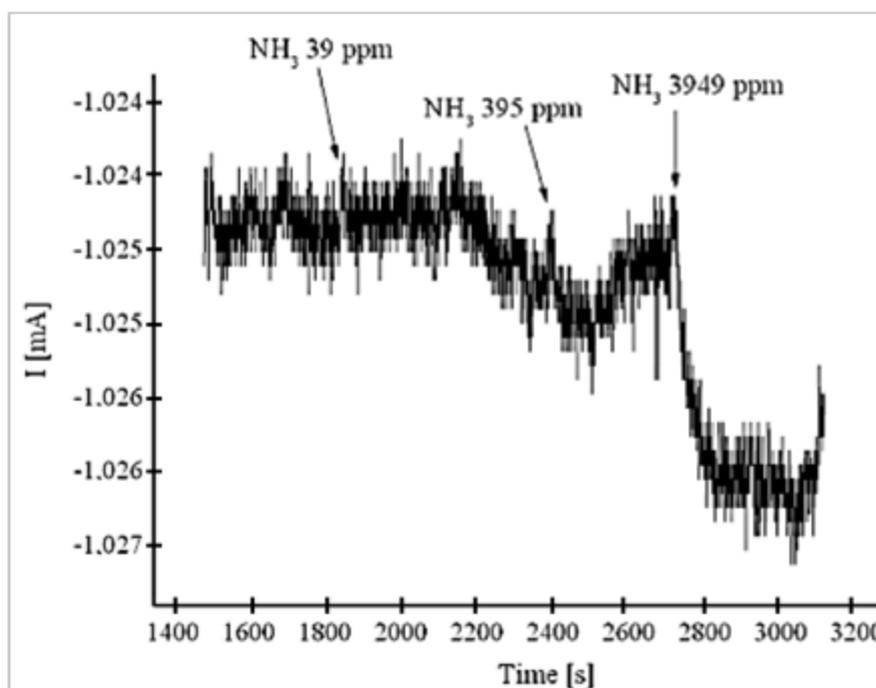


Figura 53 - Andamento della corrente registrata al dispositivo elettrochimico a due terminali modificato con IrOx e gel ionico a base di 1-etil-3-metil di-imidazolo etil-solfato

Osservando il grafico ottenuto relativo all'andamento di corrente registrata al dispositivo interfacciato a tre differenti concentrazioni di ammoniaca, è possibile evidenziare l'effettivo, se pur minimo, cambiamento di corrente all'arrivo di aria contenente ammoniaca. Questo cambiamento conferma l'avvenuto assorbimento a carico del gel, che ha permesso così l'arrivo dell'ammoniaca all'interfaccia polimerica.

Tuttavia, la variazione di corrente non è quella desiderata: come descritto precedentemente, il valore dell'intensità di corrente registrata al dispositivo in contatto con ammoniaca, dovrebbe diminuire in senso assoluto: la corrente in questo caso aumenta di valore passando da un valore stabile di 1.024 mA ad un valore massimo di 1.027 mA.

La causa è probabilmente attribuibile alla forte natura ionica del gel: l'ingresso dell'ammoniaca all'interno del reticolo permette agli ioni già presenti di interagire direttamente con il PEDOT:PSS e modificarne la conducibilità, prendendo il sopravvento sulla variazione di pH indotta, che invece garantirebbe la mediazione delle particelle di IrO_x.

Per tale motivo, l'utilizzo del gel ionico a base di *1-etil-3-metil di-imidazolo etil-solfato*, non viene preso in considerazione nel processo di quantificazione di ammoniaca gassosa tramite dispositivo a due terminali.

4.5.1.3 *Comportamento chimico dell'idrogel di Agarosio*

In seconda analisi, viene verificato il comportamento dell'idrogel di agarosio. Le prove iniziali vengono eseguite con un idrogel di agarosio al 2% wt in PBS 0.1M a pH 7. Anche in questo caso viene eseguita un'analisi del passaggio di corrente all'interno del canale nel tempo, applicando un voltaggio al canale pari a -200 mV. Si ottiene il seguente risultato:

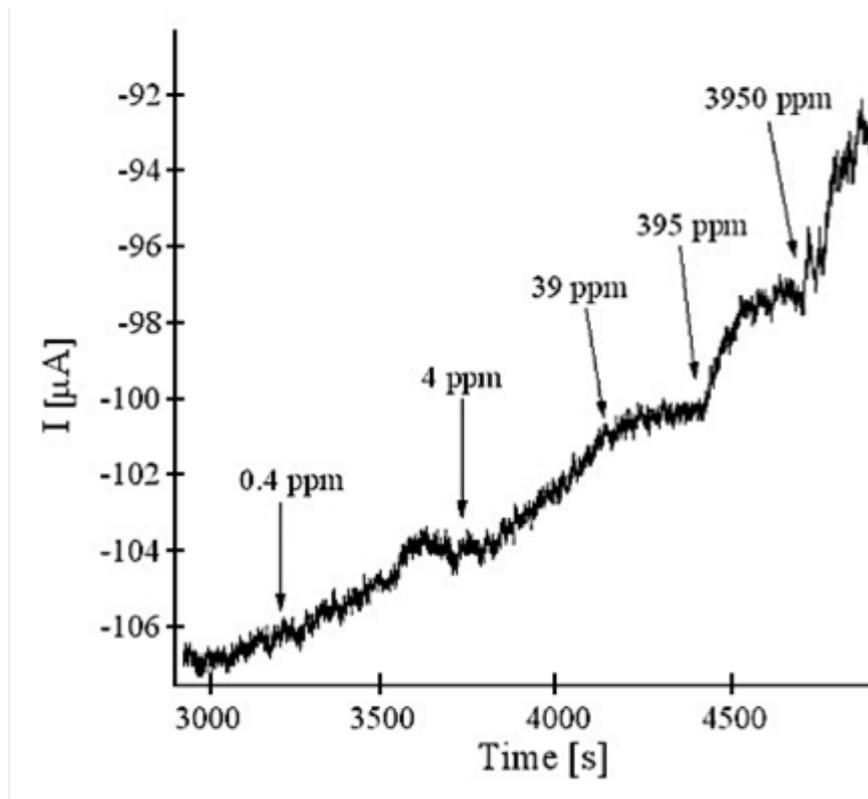


Figura 54 - Andamento della corrente registrata al dispositivo elettrochimico a due terminali modificato con IrOx e idrogel a base di Agarosio 2%wt in PBS 0.1M a pH 7

Dal grafico ottenuto si possono ricavare diverse informazioni. Il repentino cambiamento di corrente in seguito all'aggiunta di ammoniaca conferma, anche in questo caso, l'avvenuto assorbimento del gas all'interno del reticolo, permettendone la diffusione verso la superficie solida. Si assiste ad una variazione di corrente (in senso assoluto) da un massimo di circa 106 μA ad un minimo di 92 μA . Analogamente al caso precedente, la variazione non è altissima, ma rispetto al precedente risultato, si assiste ad una diminuzione del passaggio di corrente all'interno del canale, in linea con gli aspetti teorici. Perciò, grazie alle promettenti capacità di adesione al dispositivo e la variazione di corrente provocata dall'assorbimento dell'ammoniaca gassosa, si conclude che l'idrogel a base di agarosio sia il materiale ideale per la realizzazione del dispositivo finale.

Il grafico registrato fornisce inoltre un'ulteriore indicazione: la risposta alle varie concentrazioni di ammoniaca gassosa non è ben definita e si presentano grosse difficoltà nell'individuare un andamento. Si eseguono quindi varie prove di conferma, testando diverse concentrazioni del tampone fosfato utilizzato nell'idrogel, fino ad un minimo di 1mM, arrivando a stabilire l'inadeguatezza del solvente utilizzato: se l'ammoniaca assorbita all'interno del reticolo deve modificarne il pH per formare l'ambiente alcalino attorno al canale, l'utilizzo di un qualsiasi tampone a pH costante contrasterà inevitabilmente tale cambiamento. Per lo stesso motivo viene scartato anche il buffer universale a pH 6, in quanto si raggiunge il medesimo risultato: i cambiamenti di corrente all'interno del canale non sono proporzionali all'aumento di concentrazione ammoniacale.

Per ovviare a tali problematiche, si sceglie di utilizzare come solvente per il gel di agarosio una soluzione salina di KNO_3 0.1M: in tal caso, non trattandosi di una soluzione tampone, il pH dell'idrogel non viene mantenuto costante ma sarà soggetto a qualsiasi tipo di variazione. Il procedimento scelto è analogo a quello descritto nella Parte Sperimentale, modificando solamente il solvente impiegato.

In questo caso, per assicurarsi che il pH dell'idrogel subisca i dovuti cambiamenti in relazione a diverse condizioni di pH esterni, a parte, viene eseguita una prova realizzando un "indicatore a base di idrogel di agarosio" al cui interno vengono disciolti 4 differenti indicatori:

- Fenolftaleina: pH 8.3 (incolore) → pH 10 (rosso)
- Blu bromo-timolo: pH 6.0 (giallo) → pH 7.6 (blu)
- Rosso metile: pH 4.2 (rosso) → pH 6.3 (giallo)
- Blu timolo: pH 1.2 (rosso) → pH 2.7 (giallo)

Gli idrogel di agarosio vengono formati in maniera analoga a quello formato per la realizzazione dell'interfaccia sul dispositivo, con l'aggiunta di 0.5-1 mg di indicatore. Si realizza quindi un vetrino contenente tutti i materiali formati che vengono depositati per *drop casting*. Il vetrino viene quindi inserito all'interno della camera di rilevazione, al cui interno viene flussata aria contenente, solo in questa prova, concentrazioni crescenti di acido cloridrico e concentrazioni crescenti di ammoniaca. In questa prova, realizzata puramente a scopo qualitativo, non viene quantificato il contenuto di acido nell'aria, ma vengono sfruttate per lo stripping diverse concentrazioni crescenti di esso in fase liquida (supponendo un andamento analogo in fase gassosa).

Di seguito si riporta l'esito ottenuto:

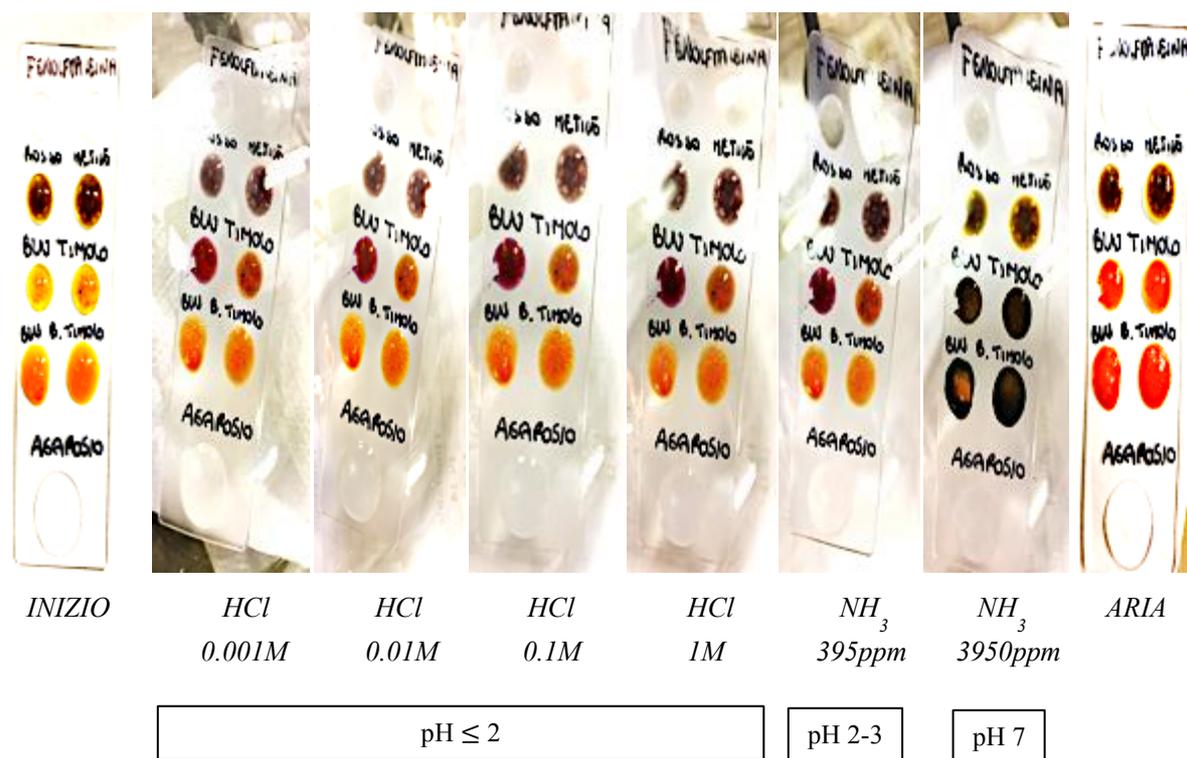


Figura 55 - Indicatori di pH a base di idrogel di agarosio 2%wt in KNO₃ 0.1M

Dalle variazioni di colore associati ai vari cambiamenti di pH all'interno della camera di rilevazione si conferma l'effettivo cambiamento delle condizioni acido-base all'interno dell'idrogel formato. Inoltre, da tale prova è stato possibile dedurre un'ulteriore indicazione. Il colore iniziale dei gel (INIZIO) dimostra che la condizione di pH iniziale in cui si trova l'idrogel prima dell'assorbimento dei due gas si aggira nell'intervallo compreso tra 2 e 4 unità di pH. Questo dato, come verrà descritto in seguito, risulterà estremamente importante per valutare i successivi miglioramenti durante le analisi. L'ultima informazione riguarda la parte finale: dopo aver sottoposto l'indicatore ad un'elevata concentrazione di ammoniaca gassosa, quest'ultima viene rilasciata se si espone il vetrino all'aria di laboratorio. Questo ultimo passaggio dimostra la capacità di tale idrogel di desorbire l'analita, una volta chiuso il flusso di quest'ultimo.

Alla luce delle nuove considerazioni fatte sul nuovo idrogel a base di Agarosio formato, anch'esso viene sottoposto a verifica di assorbimento e risposta all'ammoniaca gassosa per accertarsi di aver non solo mantenuto la capacità di assorbimento, confermata dalla prova precedente, ma anche il corretto andamento della variazione di corrente registrata al dispositivo a due terminali.

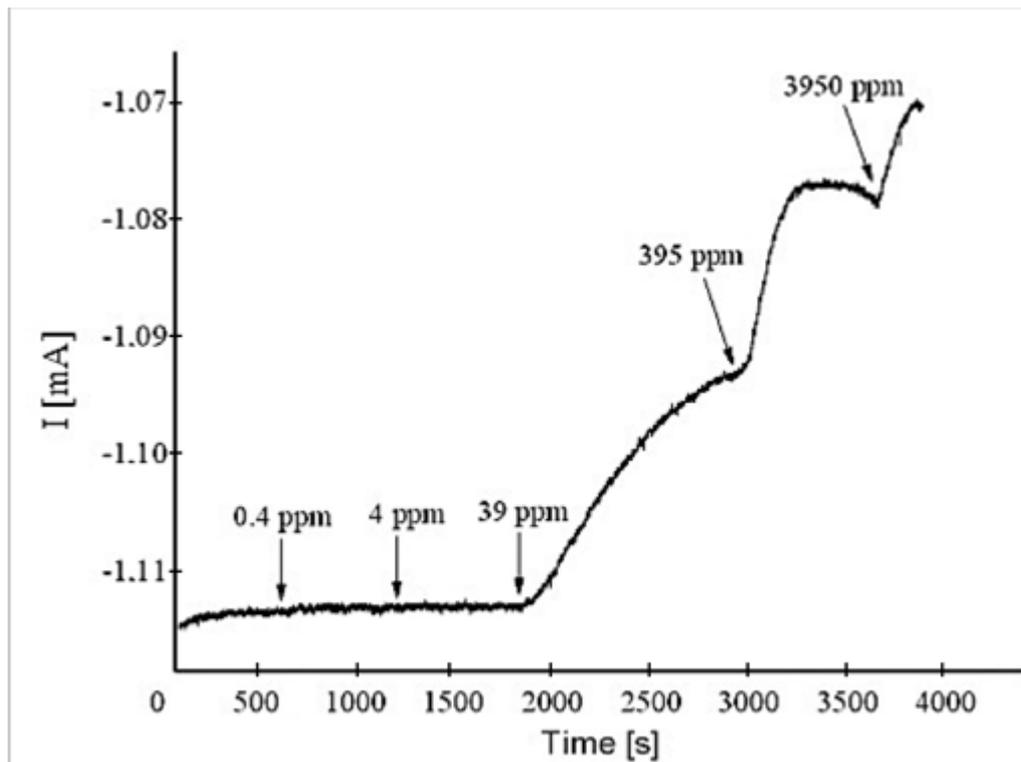


Figura 56 - Andamento della corrente registrata al dispositivo elettrochimico a due terminali modificato con IrOx e idrogel a base di Agarosio 2%wt in KNO₃ 0.1M

Il grafico ottenuto mostra la corretta variazione di corrente associata all'assorbimento del gas da parte dell'idrogel formato, confermando nuovamente i vantaggi relativi a questo materiale. Ad essi si aggiunge anche la presenza di un segnale meno rumoroso.

Ciononostante, il range di concentrazione investigato non ha riscontrato lo stesso successo in tutte le sue parti: concentrazioni basse di ammoniaca non hanno prodotto alcun cambiamento apprezzabile di intensità di corrente. Per questo motivo, il percorso verso l'ottimizzazione del segnale da parte del dispositivo dovrà subire ancora alcuni cambiamenti che porteranno, come verrà descritto, a risposte molto soddisfacenti.

In conclusione, in base a tutte le prove eseguite sul comportamento chimico dei due gel selezionati, si sceglie di procedere all'ottimizzazione del segnale del dispositivo a due terminali funzionalizzato e modificato con idrogel di Agarosio 2% wt in KNO₃ 0.1M.

4.5.2 Ottimizzazione dell'impianto di stripping

Una volta selezionato il corretto materiale utile alla formazione di un'interfaccia efficace tra ammoniaca e substrato solido, per ottimizzare la risposta registrata al dispositivo, si ricerca fin da subito il corretto utilizzo dell'impianto di stripping realizzato in laboratorio. Nei grafici precedenti, le diverse concentrazioni di ammoniaca venivano mandate alla camera di rilevazione in modo consecutivo, senza associare al processo di assorbimento una fase di rilascio dell'ammoniaca assorbita. In un primo momento, infatti, si opta per tale sequenza per poter simulare le condizioni in ambiente liquido, in modo da mantenere crescente il contenuto di ammoniaca assorbita all'interno del colloide. Tuttavia, tale metodo si rileva non funzionale agli scopi, in quanto l'accumulo di ammoniaca all'interno dell'idrogel ne potrebbe causare la degradazione, quando invece un utilizzo a lungo termine del sensore necessita di robustezza e affidabilità nella risposta.

La prima scelta che viene attuata prevede l'alternanza di ammoniaca gassosa, ottenuta dalla pompa in aspirazione, a flussi di azoto. L'impianto di stripping, quindi, presenta sia il collegamento ad una Drechsel contenente ammoniaca, direttamente collegata alla pompa in aspirazione, sia un secondo collegamento all'alimentazione di N_2 . Questa scelta viene fatta sulla base delle ricerche eseguite in letteratura e mostrate nella Parte Introduttiva²². Dalle prove sperimentali eseguite in tali condizioni, si riscontra una grossa problematica legata all'idrogel: in corrispondenza dell'apertura del flusso di azoto, si assiste ad un brusco e irreversibile calo di corrente registrata al canale:

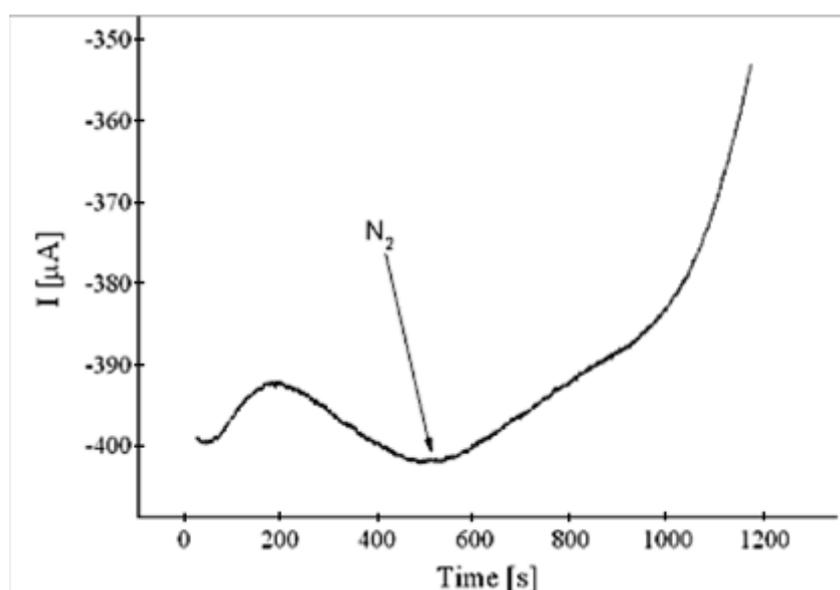


Figura 57 - Effetto del flusso di azoto 0.25 L/min sulla risposta registrata al canale del dispositivo a due terminali

L'idrogel, a seguito del contatto con azoto, si presenta completamente secco. Per tali ragioni, si decide di modificare il flusso di azoto con un gas che non comprometta il corretto funzionamento dell'interfaccia e mantenga stabile la corrente.

In un primo momento si procede sostituendo il collegamento all'azoto con un collegamento diretto all'aria secca presente in laboratorio. Questa scelta non porta alcun giovamento al sistema, ottenendo un risultato analogo a quello precedentemente riportato (Figura 57). Nonostante l'idrogel subisca meno danni al contatto con aria secca, la causa della diminuzione di corrente è ora ascrivibile al differente comportamento del film polimerico. L'aria in aspirazione dalla pompa che contiene ammoniaca infatti, prevede anche una minima quantità di acqua al suo interno, in quanto l'ammoniaca viene ottenuta tramite un processo di *stripping*. Il PEDOT:PSS in tali condizioni subisce un rigonfiamento del reticolo causato dalla presenza di acqua, come già descritto nella Parte Sperimentale: lo spazio intermolecolare aumenta e si assiste ad un aumento del passaggio di corrente. Al contrario, quando il polimero viene a contatto con aria a basso contenuto di umidità si assiste ad una diminuzione di conducibilità. Viene eseguita una prova con un dispositivo privo sia di particelle di IrO₂ che di idrogel per verificare la sola risposta del PEDOT:PSS in condizioni di umidità differenti. Di seguito viene riportata una conferma sperimentale di tale comportamento.

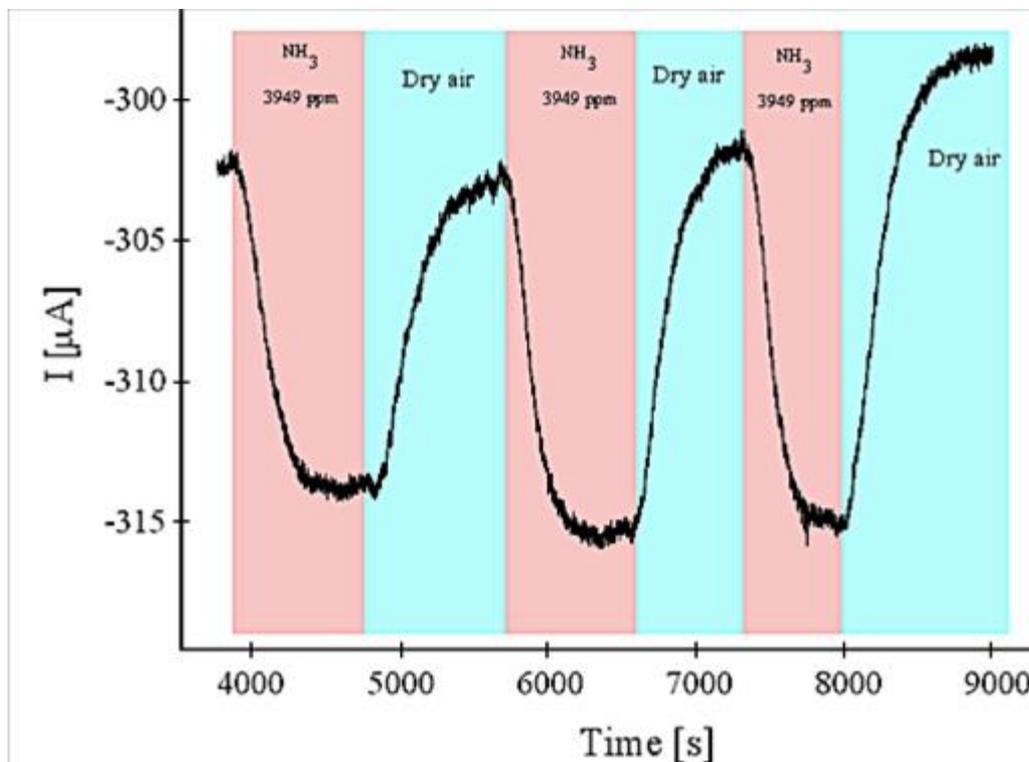


Figura 58 - Andamento corrente registrata al dispositivo a due terminali formato da solo PEDOT:PSS senza particelle di IrO₂ e idrogel

Alla luce dei risultati ottenuti in questo ultimo test, si decide di alternare al flusso di aria contenente ammoniaca strippata, un flusso di aria umida: in questo modo si cerca di mantenere pressoché costante il contenuto di umidità all'interno della camera di rilevazione, così da evitare, inoltre, effetti matrice indesiderati. Quest'ultima modifica si rivela essere funzionale agli scopi finali.

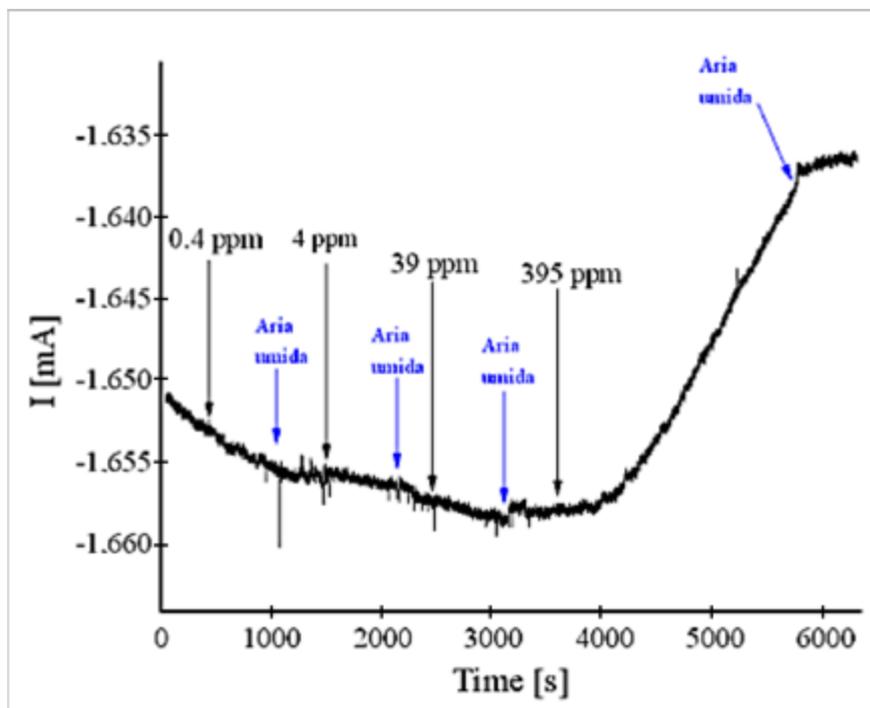


Figura 59 - Andamento corrente registrata al dispositivo a due terminali modificato con IrOx e idrogel di agarosio 2% wt in KNO₃ 0.1M; flusso di ammoniaca alternato ad aria umida

Nonostante il segnale in presenza di ammoniaca gassosa non sia affatto soddisfacente, questa prova ha confermato la stabilità della corrente se al flusso ammoniacale “umido” viene alternata aria umida: la corrente non subisce variazioni apprezzabili ma resta pressoché stabile.

L'obiettivo preposto resta tuttavia, quello di ottenere una risposta reversibile: ciò che si intende ottenere è un'iniziale stabilizzazione della corrente quando il sensore viene esposto all'aria umida, un calo in corrispondenza della presenza di ammoniaca e un successivo ripristino della linea di base (associata al desorbimento dell'analita) quando viene flussata nuovamente aria umida. Nel successivo paragrafo verranno descritti i passaggi che hanno portato all'ottimizzazione del segnale.

4.5.3 Ottimizzazione della risposta del dispositivo a due terminali all'ammoniaca

Alla luce delle considerazioni fatte per quanto riguarda il gel ideale e la corretta impostazione dell'impianto di stripping, in questo paragrafo viene descritto il percorso che ha portato alla realizzazione di una risposta precisa e accurata del sensore finora ottimizzato in presenza di varie concentrazioni di ammoniaca gassosa.

L'ambizioso obiettivo è quello di raggiungere minime concentrazioni di ammoniaca gassosa rilevate dal dispositivo e una risposta quantitativa nel range di concentrazioni interessate per scopi di sicurezza e prevenzione.

4.5.3.1 Abbassare il limite di concentrazione rilevata

La prima variabile che viene presa in considerazione per questo scopo riguarda la formazione dell'idrogel di Agarosio. Una volta definito il corretto solvente che permettesse di ottenere un comportamento acido-base adeguato, si pone l'attenzione sulla possibilità di rendere il reticolo interno ancora più permeabile nei confronti di basse concentrazioni di ammoniaca. Come viene evidenziato dai grafici precedenti (*Figura 56; Figura 59*), la concentrazione minima di ammoniaca in fase gassosa rilevata dal dispositivo è di 39 ppm, con idrogel al 2%wt di agarosio in KNO_3 0.1M. Conoscendo la natura colloidale di tale composto, appare evidente come la quantità di zucchero all'interno del materiale ne determini il grado di reticolazione. Per tale ragione, si insinua l'ipotesi che una minor reticolazione dell'idrogel possa garantire una maggior permeabilità ai gas esterni: la struttura porosa in tale caso resa più grossolana, favorirebbe la diffusione verso l'interno, modificando in maniera più uniforme il pH del composto. Si preparano quindi diversi idrogel a base di Agarosio, modificandone il contenuto: 0.2% wt; 0.3% wt; 0.4% wt; 0.6% wt; 0.7% wt; 0.8% wt; 0.9% wt e 1% wt (in KNO_3 0.1M).



Figura 60 - Esempi di idrogel a differenti gradi di reticolazione: da sinistra 0.6%wt, 0.7%wt, 0.8%wt

L'intento è quello di ricercare la più bassa concentrazione di agarosio che provochi una reticolazione accettabile: il materiale deve poter infatti mantenere una solidificazione spontanea a temperatura ambiente. I composti con concentrazioni inferiori a 0.6% wt di agarosio all'interno dell'idrogel non subiscono reticolazione. Ad essi si aggiunge la reticolazione ottenuta a 0.6% wt, come mostrato in *Figura 60*, che, seppur presente, non è sufficiente per adempiere agli scopi finali. La minima concentrazione di agarosio con cui viene raggiunta una reticolazione idonea è 0.7%wt. Il composto finale presenta le stesse caratteristiche fisiche del precedente idrogel, con una concentrazione nettamente inferiore. In tal modo, si ipotizza una maggior dimensione dei pori interni atta a favorire una maggiore diffusione del gas.

Oltre alla diminuita reticolazione, l'ulteriore parametro atto a migliorare la diffusione dell'analita è la quantità/spessore di idrogel depositato sul dispositivo. Si passa così da una deposizione per *drop casting* ad una deposizione per *dip coating*, in cui il canale viene immerso all'interno dell'idrogel ancora liquido. In maniera analoga viene depositato anche il glicerolo. Il procedimento prevede quindi l'immersione in idrogel di agarosio per 1'' e la successiva immersione in glicerolo per 10'. Tale composto viene testato in maniera analoga agli altri per verificare se vi sono stati miglioramenti.

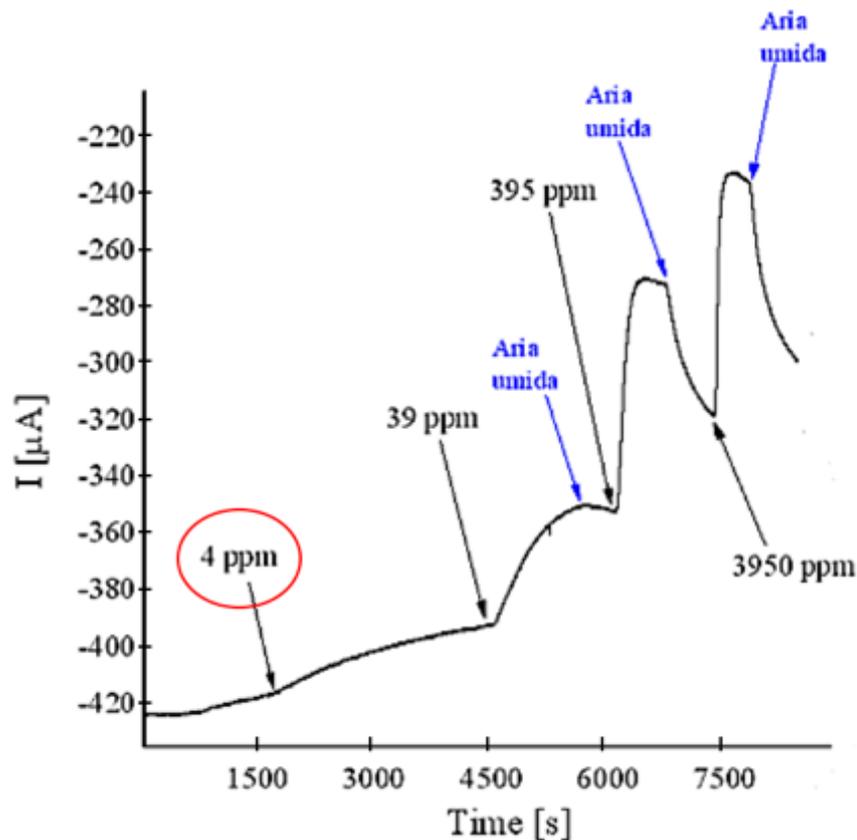


Figura 61 - Andamento della corrente registrata al dispositivo elettrochimico a due terminali modificato con IrOx e idrogel a base di Agarosio 0.7%wt in KNO₃ 0.1M

In questa analisi appaiono evidenti miglioramenti, tra cui si assiste ad un, seppur minimo ($0.2\mu\text{A}$), cambiamento di corrente in presenza di una concentrazione ammoniacale pari a 4ppm. Ciò porta a confermare l'utilizzo di uno strato sottile di agarosio allo 0.7%wt in KNO_3 0.1M.

Dal grafico è visibile anche il processo di desorbimento a carico dell'idrogel appena formato: contemporaneamente alla possibilità di assorbire quantità basse di ammoniaca, viene testata anche la capacità di desorbimento. Il processo di desorbimento più visibile avviene dopo una concentrazione di ammoniaca pari a 395 ppm. Lo spessore più sottile quindi non solo porta il dispositivo a rilevare concentrazioni più basse di ammoniaca ma anche ad un processo veloce di desorbimento. Da qui si farà strada un interrogativo fondamentale: quanto tempo impiega l'ammoniaca per essere desorbita dall'idrogel?

4.5.3.2 Il tempo dell'analisi

Il secondo parametro per il quale si sono riscontrate non poche difficoltà è il fattore tempo. Una volta stabilito l'utilizzo del sottile strato di idrogel di agarosio allo 0.7%wt, e ottenuta una risposta positiva anche per basse concentrazioni di ammoniaca gassosa ($\geq 4\text{ppm}$), nelle prove successive si è riscontrato una problematica legata al tempo di analisi.

In tutte le prove riportate finora, non era mai stato preso in considerazione il tempo in cui flussare ammoniaca all'interno della camera di rilevazione e non si era mai posta attenzione verso il tempo di desorbimento. Il procedimento perseguito prevedeva l'apertura del flusso dell'aria contenente ammoniaca, mantenuto stabile (2L/min), fino a quando la corrente raggiungeva un plateau. Dopodiché, veniva aperto il flusso di aria umida e atteso un tempo indefinito prima di flussare una diversa concentrazione ammoniacale.

Tale condotta però comporta tempi di analisi lunghi e grosse complessità nello stabilire l'effettivo cambiamento di corrente in relazione alle diverse concentrazioni, in quanto non si può stabilire una linea di base comune. Inoltre, flussare ammoniaca per tempi molto lunghi potrebbe provocare una sovrassaturazione dell'idrogel e quindi l'irreversibilità dell'assorbimento.

Per tali ragioni, si pone in essere una scelta empirica: l'aria contenente ammoniaca viene flussata all'interno della camera di rilevazione per soli 100s e, una volta chiuso il rubinetto, si attende finché l'aria umida che passa all'interno della camera desorbisca completamente l'ammoniaca, fino al raggiungimento della linea di base che si era ottenuta inizialmente.

La scelta viene eseguita sulla base dei simili approcci riscontrati in letteratura^{16;18;22;45}: in essi non viene specificato il tempo in cui il sensore realizzato viene a contatto con l'analita in esame ma, osservando i grafici sperimentali da loro ottenuti, ne viene fatta una stima approssimativa. Alla luce di tali considerazioni, viene eseguita una prova di verifica del suddetto approccio, testando concentrazioni di ammoniaca elevate. Si operano anche aggiunte plurime delle medesime concentrazioni per verificare se il cambiamento di corrente risulta in ogni caso costante.

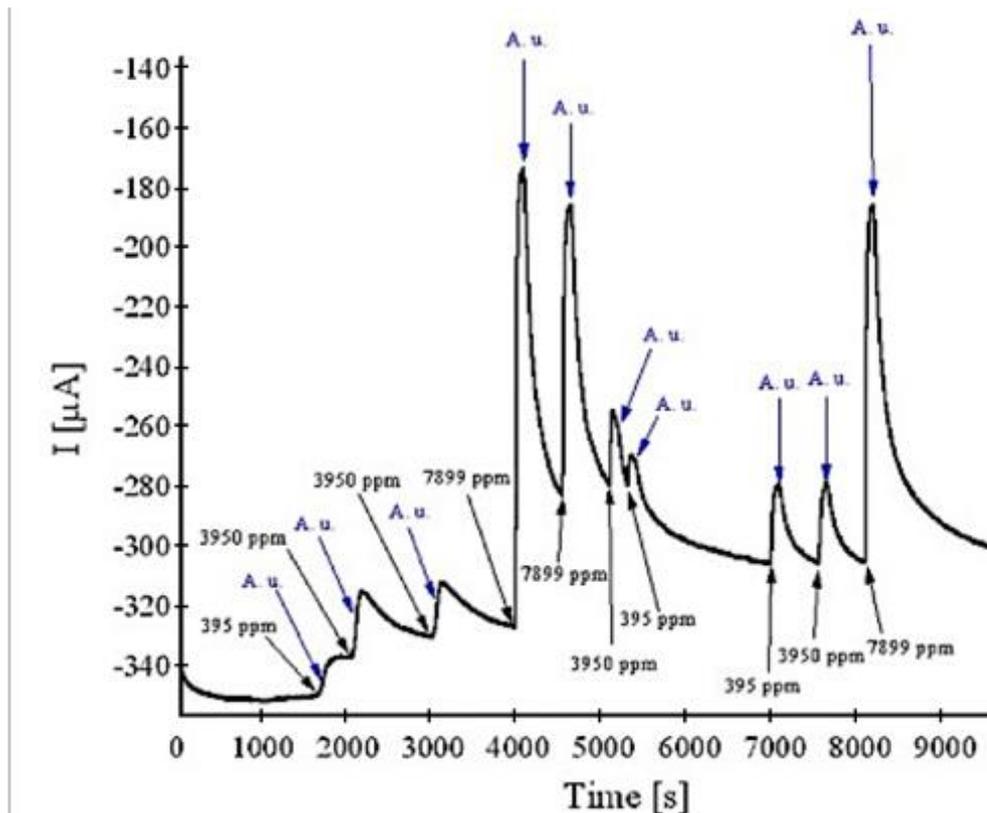


Figura 62 - Aggiunte di ammoniaca gassosa per 100" e relativo tempo di desorbimento

Dal grafico si può apprezzare il miglioramento della risposta ottenuto grazie al nuovo approccio empirico sperimentato. L'ammoniaca gassosa, flussata per 100s, inizia ad essere rilasciata istantaneamente quando viene aperto il flusso di aria umida ma la linea di base viene recuperata molto difficilmente. Occorre inoltre mettere in evidenza alcuni accorgimenti. Il cambiamento di corrente relativo ad uguali concentrazioni di ammoniaca non è costante: focalizzando l'attenzione infatti sulla concentrazione più elevata (7899 ppm) si osserva un primo cambiamento che porta la corrente da un valore massimo di -330 μA (linea di base) ad un valore minimo di circa -170 μA ; consecutivamente però, la stessa concentrazione non raggiunge -170 μA ma arriva a -190 μA per poi arrivare all'ultima aggiunta nella parte destra del grafico dove si ottiene invece un valore analogo alla seconda aggiunta. Da questo comportamento non è possibile stabilire una risposta costante associata alla stessa concentrazione.

Il secondo aspetto riguarda invece la concentrazione di ammoniaca più bassa testata. In un primo momento, quando il dispositivo non è ancora venuto a contatto con l'analita, il picco relativo alla concentrazione di 395 ppm non è ben definito mentre alla seconda e terza aggiunta, dopo circa 5000 s, il picco appare sempre più risolto.

Stando quindi al grafico ottenuto, i miglioramenti della definizione del picco appaiono evidenti a seguito dell'aggiunta di concentrazioni elevate di ammoniaca. Infatti, dopo l'aggiunta di 7899 ppm, la concentrazione più bassa appare rispondere in maniera analoga alle altre. La causa probabile di tale comportamento è attribuibile al carattere acido dell'idrogel (pH= 3-4), verificato dalle prove con gli indicatori (*Figura 55*). Questa caratteristica, assieme alla risposta ottenuta durante le quantificazioni, porta quindi ad avanzare un'ipotesi fondamentale: le concentrazioni più alte di ammoniaca gassosa assorbite dall'idrogel lo aiutano a "neutralizzare" il pH inizialmente acido al suo interno; a seguito poi di questa sorta di neutralizzazione interna al gel, il suo pH interno varia in corrispondenza delle aggiunte di ammoniaca, rendendo il dispositivo in grado di discriminare anche basse concentrazioni, che in caso contrario non avrebbero potuto prevalere sul pH iniziale. Un processo di neutralizzazione quindi che favorirebbe un miglior assorbimento e desorbimento di ammoniaca da parte dell'idrogel in quanto già saturo. Per agevolare tale processo, si decide di apportare ulteriori modifiche all'idrogel, descritte nel paragrafo successivo.

4.5.3.3 Funzionalizzazione dell'idrogel di Agarosio

Per sopperire alle difficoltà riscontrate nel rivelare basse concentrazioni di ammoniaca, si decide di applicare un'ulteriore modifica alla formazione del gel. Constatata infatti la problematica relativa al pH dell'idrogel, si decide arbitrariamente di neutralizzare le sue condizioni iniziali aggiungendo una certa quantità di ammoniaca liquida durante la formazione. Lo scopo finale prevede la realizzazione di un idrogel neutralizzato a monte con una certa quantità di ammoniaca, in modo tale da provocare i cambiamenti di pH attesi durante le analisi. Non sapendo tuttavia il corretto quantitativo di ammoniaca utile al processo di neutralizzazione dell'idrogel, si operano le seguenti aggiunte:

Campione 1. NH_3 0.4 mM → aggiunti 5 μL di ammoniaca 0.8 M in 10 mL di idrogel

Campione 2. NH_3 1mM → aggiunti 12.5 μL di ammoniaca 0.8M in 10 mL di idrogel

Campione 3. NH_3 10mM → aggiunti 125 μL di ammoniaca 0.8M in 10 mL di idrogel

Campione 4. NH_3 100mM → aggiunti 1.25mL di ammoniaca 0.8M in 10 mL di idrogel

Come per l'aggiunta del glicerolo, descritta nel paragrafo 4.2.4, anche in questo caso viene eseguita un'analisi IR sui vari campioni ottenuti per verificare eventuali modifiche all'assetto chimico dell'idrogel di agarosio.

Si riporta di seguito il risultato complessivo ottenuto tramite analisi IR:

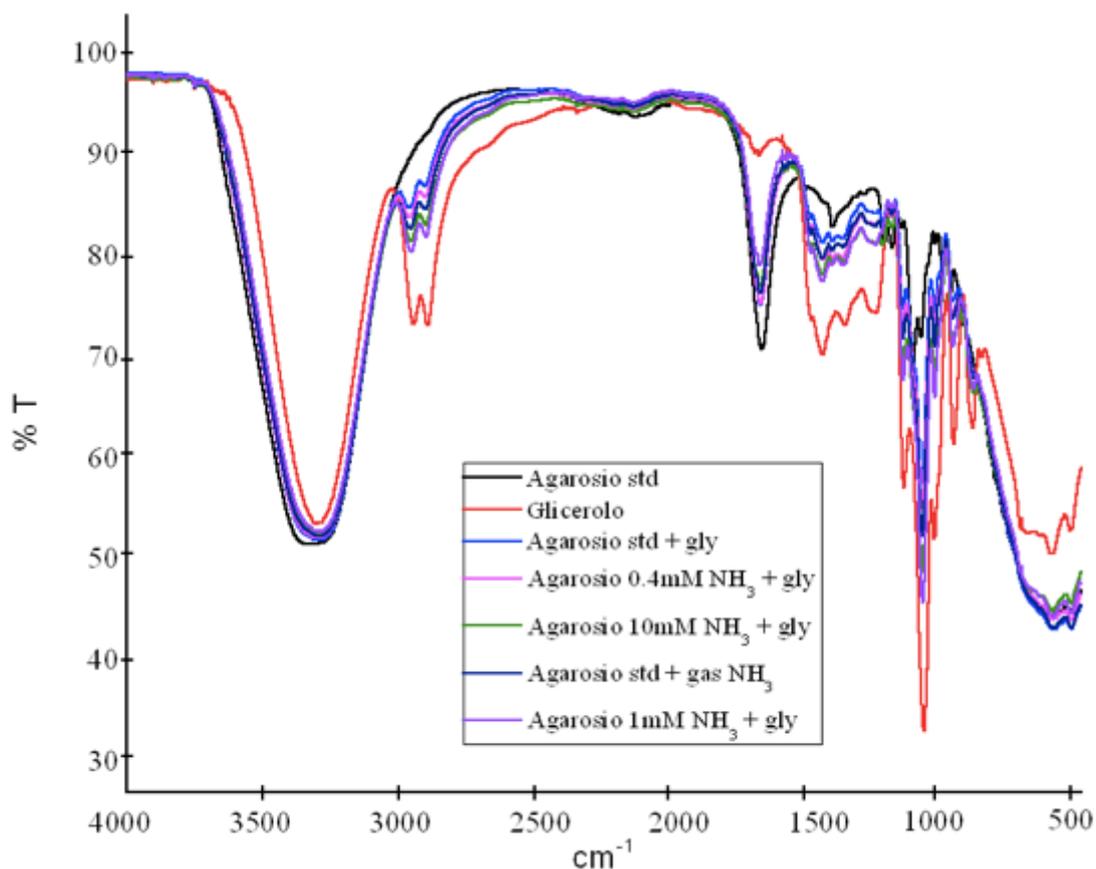


Figura 63 - Spettro IR complessivo

Nel grafico vengono riportati tutti i campioni di agarosio addizionati di NH₃ messi a confronto assieme allo spettro relativo al solo glicerolo.

In tutti i campioni in cui è contenuta ammoniaca non si apprezza la presenza di picchi “anomali”: in tutti i campioni, esclusi i due composti puri, è sempre visibile la compresenza di agarosio e glicerolo, visibili dai picchi descritti precedentemente (paragrafo 4.3.4).

Dalle analisi IR, dunque, si può concludere che la simultanea presenza di ammoniaca e glicerolo non modifica chimicamente la struttura dell'idrogel.

Di seguito si riportano due esempi di risposte di sensori realizzati utilizzando idrogel contenente NH_3 : nel primo caso (Figura 64) è stata aggiunta la minima quantità di ammoniaca (campione 1), nel secondo (Figura 65) la più elevata (campione 4).

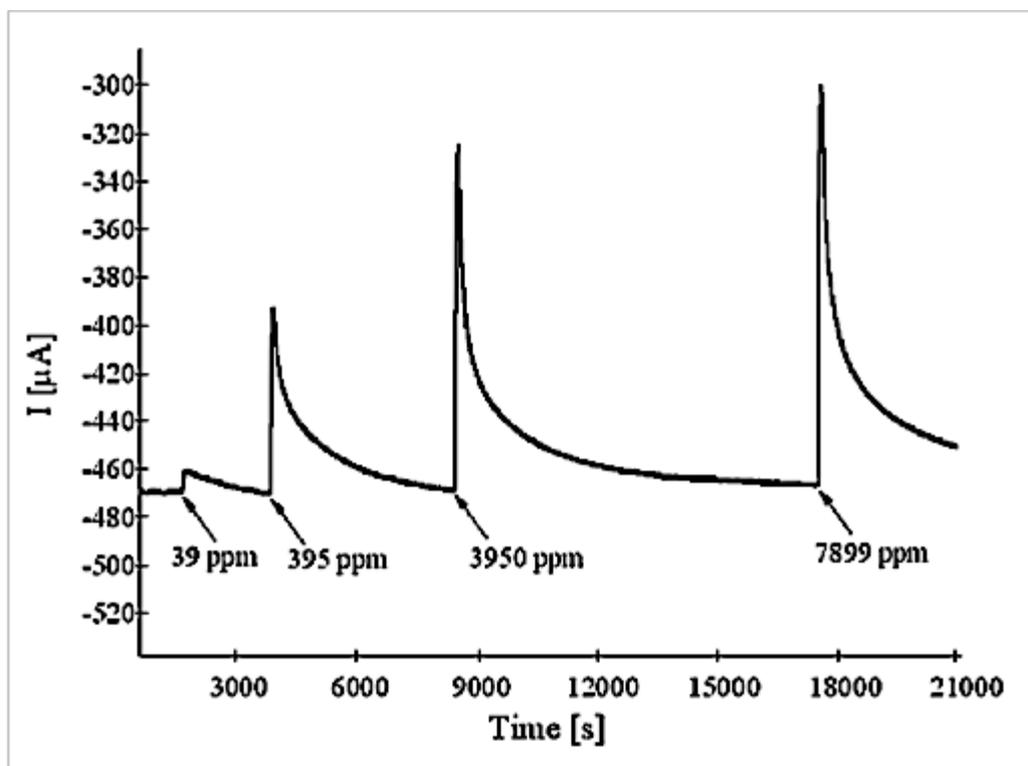


Figura 64 - Andamento corrente registrata al dispositivo a due terminali modificato con idrogel di agarosio 0.7% wt in KNO_3 0.1M e ammoniaca liquida in concentrazione 0.4mM

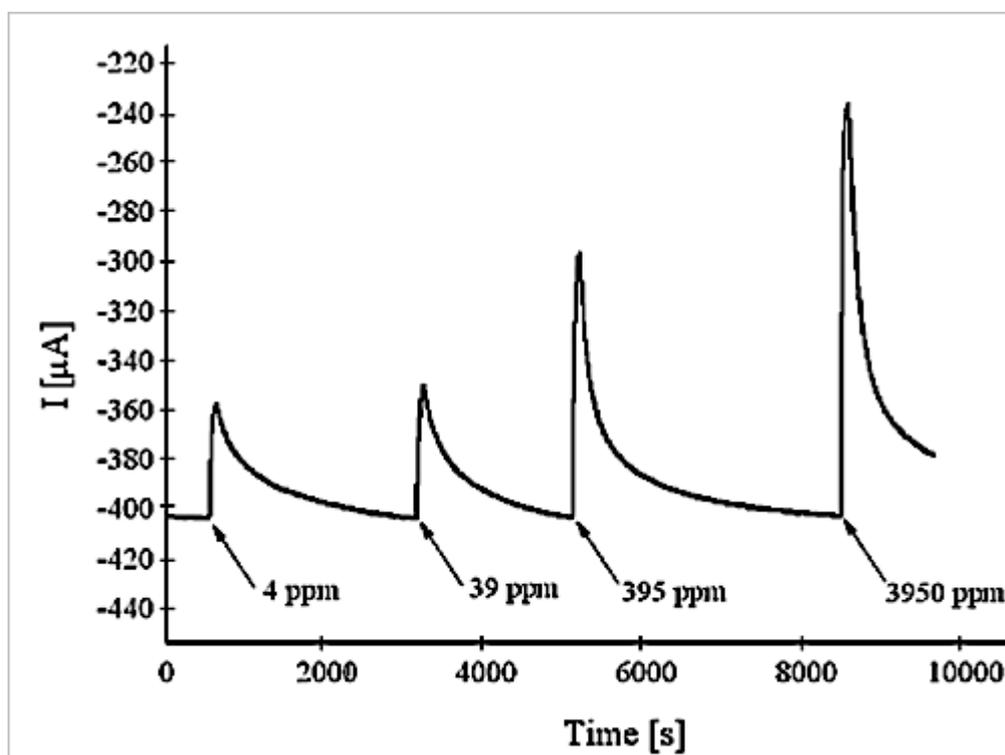


Figura 65 - Andamento corrente registrata al dispositivo a due terminali modificato con idrogel di agarosio 0.7% wt in KNO_3 0.1M e ammoniaca liquida in concentrazione 100mM

In base ai risultati ottenuti, si nota che la possibilità di determinare più basse concentrazioni di ammoniaca gassosa si ha solo per il campione 4, ovvero con idrogel contenente una concentrazione di ammoniaca totale di 100 mM. Inoltre, l'andamento apprezzato nei due grafici riportati porta a pensare ad una correlazione di tipo logaritmico tra la risposta del sensore e la concentrazione dell'analita. Per verificare tale ipotesi vengono riportate le variazioni di corrente rispetto alla linea di base in funzione del logaritmo della concentrazione di NH_3 in fase gas:

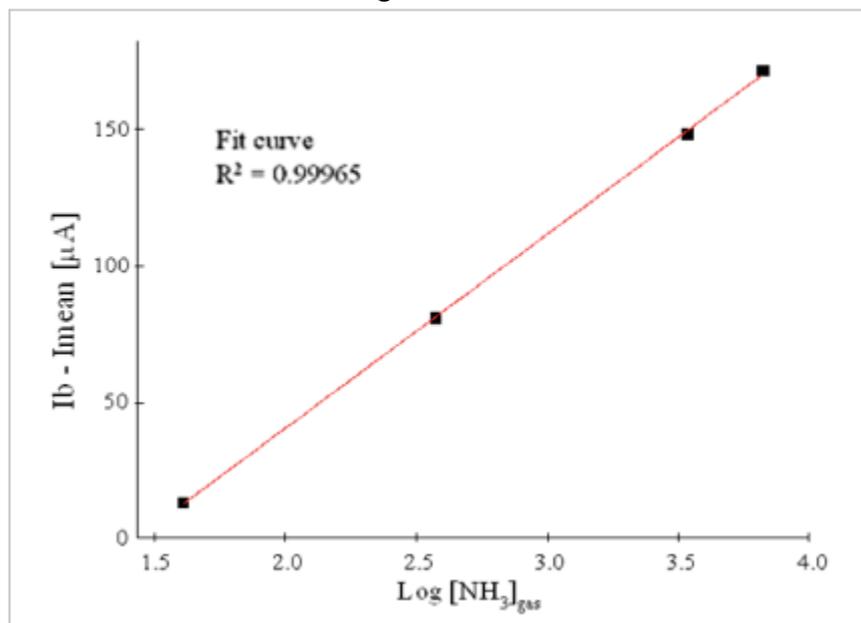


Figura 66 – Grafico della variazione di corrente in funzione del logaritmo della concentrazione di ammoniaca; dispositivo modificato con idrogel del campione 1

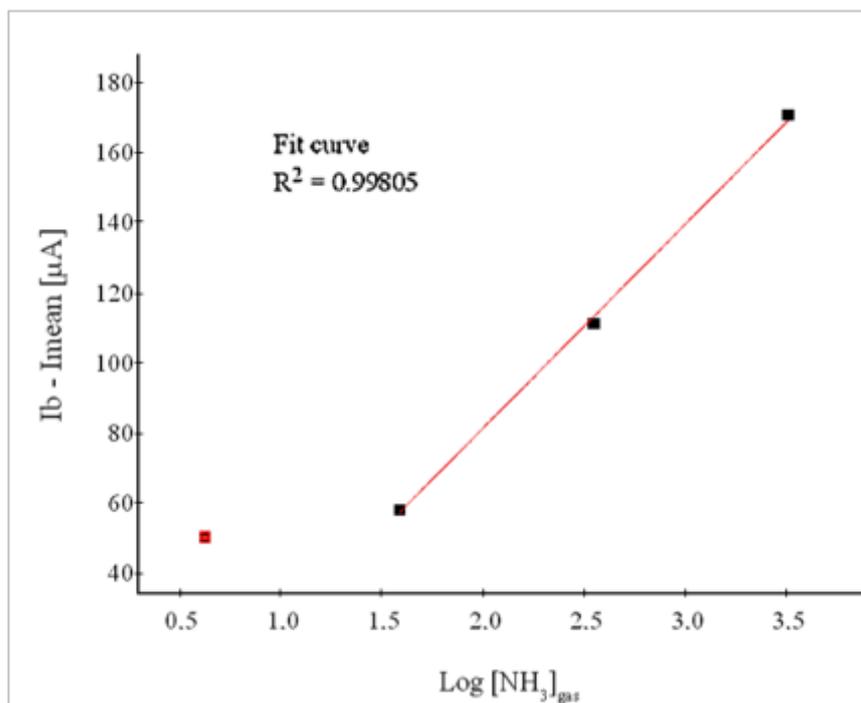


Figura 67 - Grafico della variazione di corrente in funzione del logaritmo della concentrazione di ammoniaca; dispositivo modificato con idrogel del campione 4

Nel secondo caso, si esclude il punto a più bassa concentrazione, in quanto risulta fuori dall'intervallo di risposta logaritmica del sistema. Questo risultato preannuncia quindi la presenza di un punto limite di concentrazione ammoniacale rilevabile attraverso la retta di calibrazione (LOQ). Oltre tale valore, la risposta del sensore in funzione del logaritmo della concentrazione non risulterà più lineare e sarà possibile fornire solamente indicazioni qualitative della presenza di analita.

A parte, viene eseguita una stima approssimativa dei tempi di risposta e recupero dei dispositivi modificati con varie quantità di ammoniaca. Si riportano i risultati ottenuti in tabella:

<i>Campione Idrogel + NH₃</i>	<i>[NH₃] ppm</i>	<i>Tempo di recupero [s]</i>	<i>Tempo di risposta [s]</i>
1	3950	9159	54
2	3950	3289	36
3	3950	3720	55
1	395	4455	75
4	395	3353	56

Tabella 12 - Calcolo dei tempi di risposta e recupero ottenuti graficamente

Nonostante i tempi di desorbimento ottenuti siano molto lunghi, i tempi di risposta relative alle concentrazioni prese in esame sono molto buoni (<100s). In conclusione, il dispositivo ottimale per la rilevazione di concentrazioni di ammoniaca in fase gassosa superiori a 4 ppm prevede la presenza di un'interfaccia formata da idrogel di agarosio allo 0.7% in KNO₃ 0.1M con aggiunta di 1.25 mL di ammoniaca 0.8M, depositata per *dip coating* del dispositivo nell'idrogel ancora liquido e, una volta solidificato spontaneamente immerso per altri 10' in glicerolo puro al 99.5%. Nel paragrafo successivo, verranno quindi mostrate prove eseguite solamente con la configurazione ottimizzata.

4.5.4 Prove finali di quantificazione di ammoniaca gassosa con sensore a due terminali ottimizzato

In questo paragrafo conclusivo vengono verificate le condizioni di ripetibilità, riproducibilità, LOD e LOQ delle risposte ottenute tramite dispositivo a due terminali nelle condizioni ottimizzate. In aggiunta, vengono eseguite prove per verificare l'indipendenza della risposta dall'effettivo recupero della linea di base della corrente, controlli utili in vista dell'applicazione *real life*, in cui il dispositivo deve essere virtualmente in grado di rivelare variazioni anche repentine della quantità di ammoniaca presente in aria, senza dover dipendere dai lunghi tempi di recupero. Tutti i dati relativi alla differenza di intensità di corrente registrata al dispositivo vengono calcolati sottraendo il valore minimo raggiunto in presenza dell'analita al valore iniziale di stabilizzazione di corrente

4.5.4.1 Indipendenza dal recupero della linea di base

La prima prova che viene messa in atto è la possibilità di ottenere una retta di calibrazione identica, sia nel caso in cui le aggiunte di ammoniaca vengano fatte solo in seguito al recupero della linea di base, sia mantenendo tempi prestabili tanto per l'aggiunta ammoniacale quanto per la fase di desorbimento, senza attendere il recupero della linea di base. Si seguono quindi due differenti approcci sperimentali:

PROVE LENTE:

Tempo per il flusso di ammoniaca: 100s

Tempo di rilascio: tempo necessario al recupero della linea di base

PROVE CORTE:

Tempo per il flusso di ammoniaca: 100s

Tempo di rilascio: 600s

Secondo le ipotesi avanzate, il cambiamento di corrente registrato al sensore dovrebbe restare indipendente dalla linea di base, in modo da ottimizzare i tempi per le analisi ed essere utilizzabile per una applicazione reale. Sfruttando quindi il medesimo sensore, così da mantenere in entrambe le prove la stessa resistenza elettrica del canale polimerico, si presentano i risultati ottenuti per entrambe le prove.

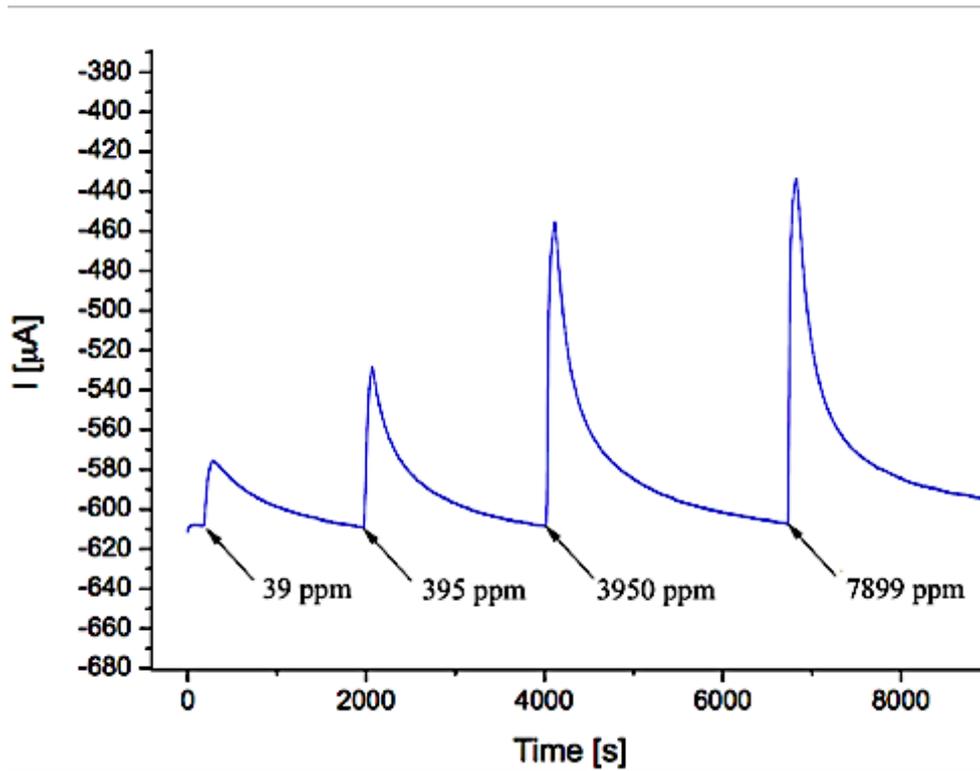


Figura 68 - Prova lenta

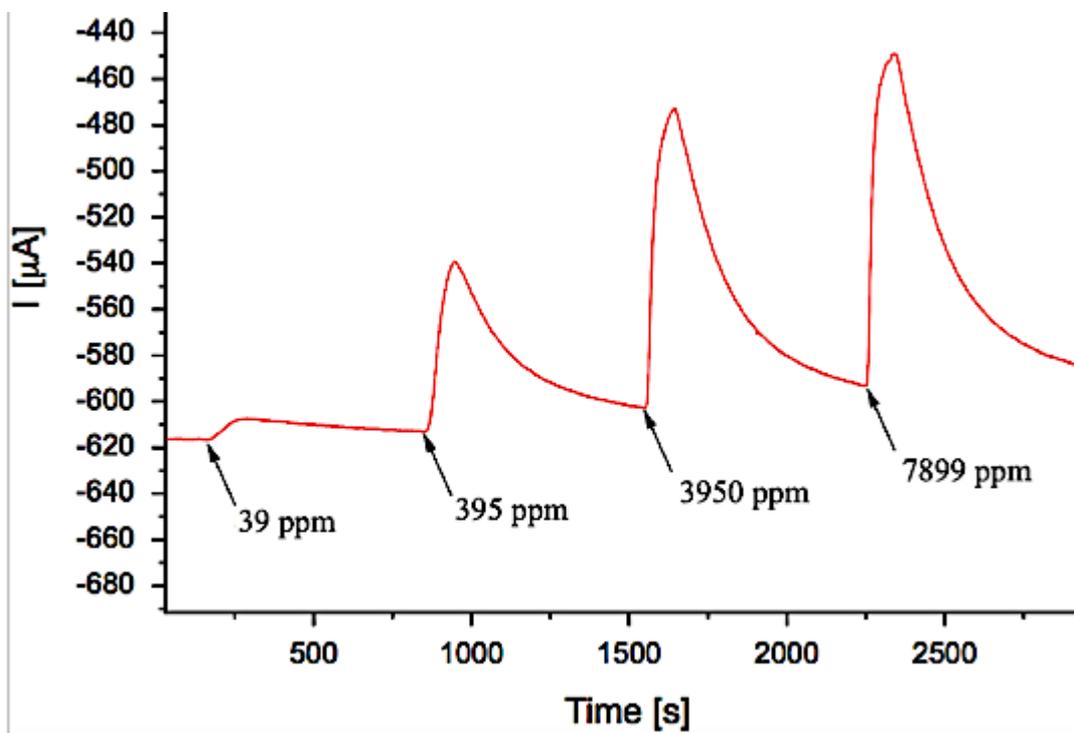


Figura 69 - Prova veloce

Le figure mostrano le variazioni di corrente registrate al medesimo dispositivo, prima eseguendo la prova lenta e successivamente la prova veloce.

Tali dati vengono quindi sottoposti ad attenta analisi, estrapolandone la pendenza della retta di calibrazione ottenuta tramite la relazione logaritmica esistente tra la risposta del dispositivo e le varie concentrazioni di ammoniaca.

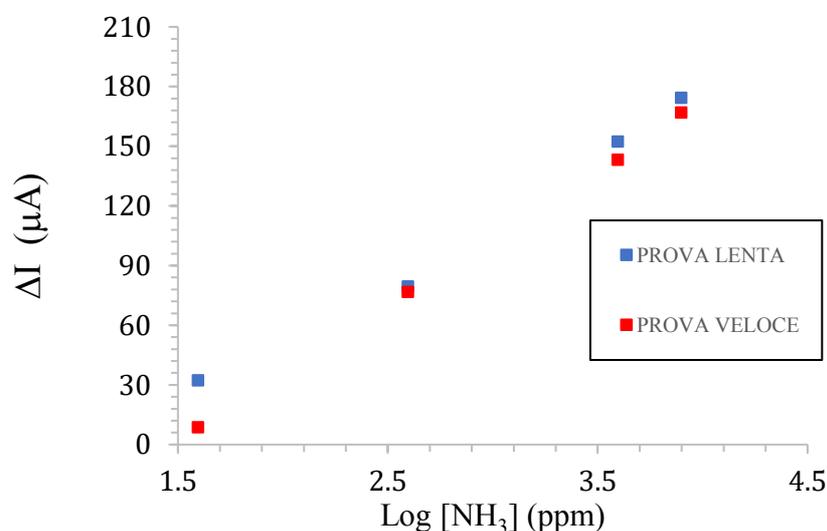


Figura 70 - Grafico della variazione di corrente in funzione del logaritmo della concentrazione di ammoniaca

Dal grafico ottenuto vengono quindi estrapolati i valori di pendenza relativi alla linea di tendenza che andrà a stabilire la sensibilità relativa alle due prove.

Prova	Pendenza ($\mu\text{A}/\text{decade}$)	σ ($\mu\text{A}/\text{decade}$)	N° punti	R^2
Lenta	64	± 6	4	0.97679
Veloce	68	± 1	4	0.99949

Tabella 13 - Dati estrapolati dalle rette ottenute in Figura 70

I valori di pendenza relative alle due prove si dimostrano essere paragonabili: per tale ragione è possibile stabilire che la risposta del dispositivo all'ammoniaca è indipendente dal recupero della linea di base. Le condizioni scelte su base empirica rappresentano un esempio efficace utile ad ottenere risultati accurati nel minor tempo possibile.

4.5.4.2 Ripetibilità delle misure

Per valutare la ripetibilità delle misure vengono eseguite 3 differenti prove con il medesimo dispositivo e le stesse concentrazioni di ammoniaca gassosa. Le prove vengono eseguite a distanza di tempo l'una dalle altre: in particolare la prima prova viene eseguita la mattina, la seconda nel primo pomeriggio e la terza nel tardo pomeriggio. La ripetibilità viene valutata sia per le prove lente sia per le prove veloci. Per entrambe vengono riportati i dati estrapolati dalla linea di tendenza ottenuta dai grafici sperimentali. Per le prove lente si ottengono i seguenti risultati:

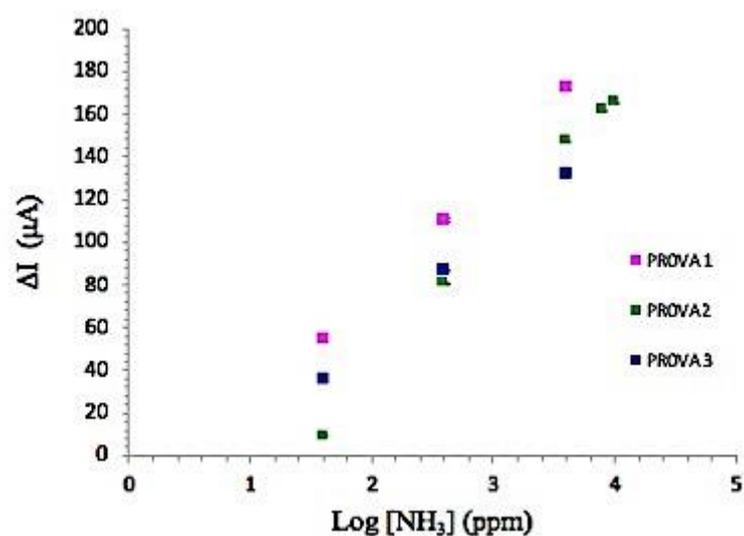


Figura 71 - Grafico della variazione di corrente in funzione del logaritmo della concentrazione di ammoniaca per le prove lente

<i>Prova</i>	<i>Pendenza (μA/decade)</i>	<i>σ (μA/decade)</i>	<i>N° punti</i>	<i>R²</i>
1	58	±2	3	0.99805
2	67	±2	5	0.94378
3	48	±2	3	0.99635

Tabella 14 - Dati estrapolati dalle rette ottenute in Figura 71

Le rette calcolate non prendono in considerazione il punto a 4ppm in quanto come descritto precedentemente risulta fuori dalla retta di calibrazione. Il valore medio di pendenza ottenuto dalle prove lunghe risulta quindi pari a $(58 \pm 10) \mu\text{A/decade}$.

Analogamente vengono riportati i risultati ottenuti per le prove veloci, eseguite sul medesimo campione delle prove lente.

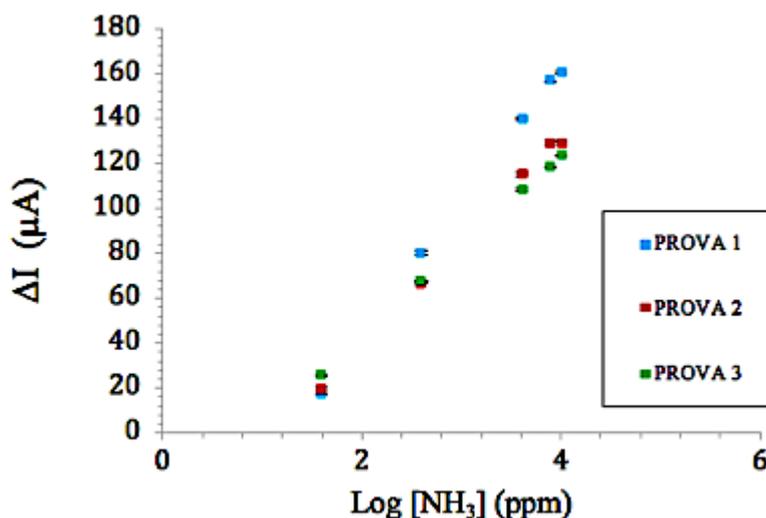


Figura 72 - Grafico della variazione di corrente in funzione del logaritmo della concentrazione di ammoniaca per le prove veloci

<i>Prova</i>	<i>Pendenza (μA/decade)</i>	<i>σ (μA/decade)</i>	<i>N° punti</i>	<i>R²</i>
1	60	±1	5	0.99910
2	47	±1	5	0.99855
3	41.0	±0.5	5	0.99943

Tabella 15 - Dati estrapolati dalle rette ottenute in Figura 72

Analogamente al caso precedente anche qui non vengono considerati i valori relativi alla concentrazione più bassa di ammoniaca (4ppm). Il valore medio ricavabile dalle prove veloci è: $(49 \pm 10) \mu\text{A/decade}$.

Paragonando questo valore alla pendenza ottenuta per le prove lunghe, si può dare un'ulteriore conferma della indipendenza del segnale dalla linea di base. I due valori di pendenza sono infatti confrontabili: dal test t effettuato risulta $t_{\text{sperimentale}} = 1.062$ ed un $t_{\alpha} = 2.776$ (con $\alpha = 0.05$), per N (gradi di libertà) = 4. Essendo quindi $t_{\text{sperimentale}} < t_{\alpha}$, la differenza tra le medie dei valori osservati, non è significativa.

In conclusione, per entrambe i procedimenti si ottengono dei valori di pendenza delle varie prove abbastanza vicini tra di loro, con risposte ripetibili verificate nell'arco di una intera giornata di utilizzo del medesimo sensore.

4.5.4.3 Riproducibilità delle misure

Per eseguire una verifica della riproducibilità delle misure ottenute, vengono eseguite in totale cinque prove lente, di cui tre prove con lo stesso sensore e le altre due con dispositivi diversi.

Di seguito si riportano i risultati ottenuti:

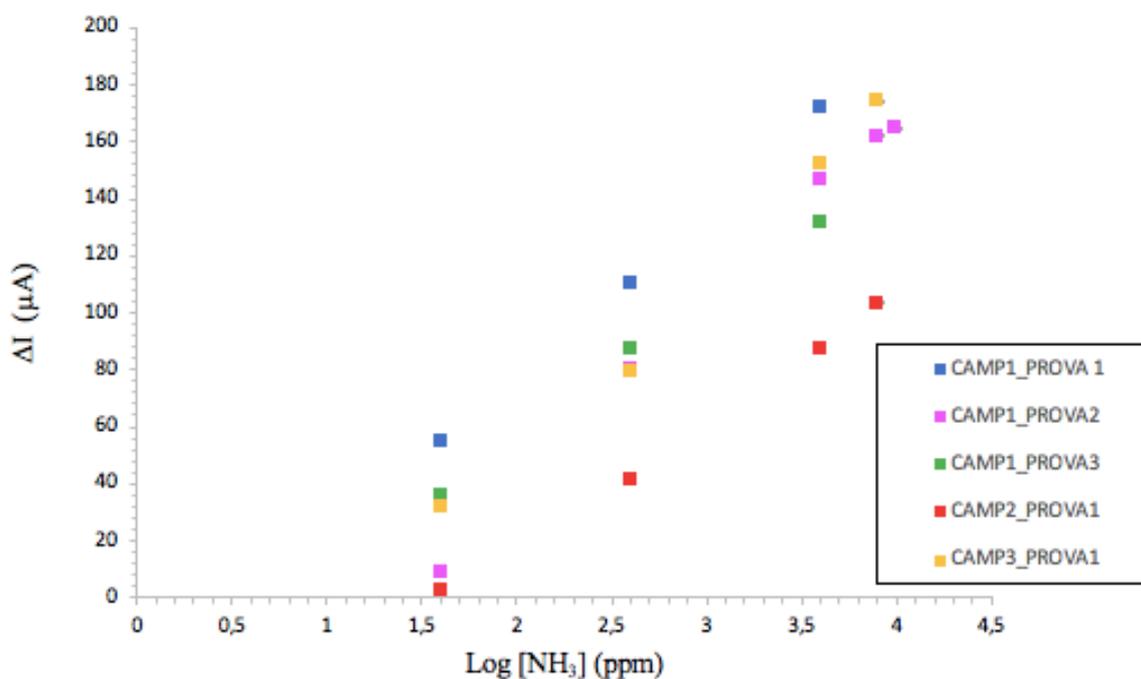


Figura 73 - Grafico della variazione di corrente in funzione del logaritmo della concentrazione di ammoniaca

Analogamente ai primi risultati, anche qui i dati estrapolati da tali rette non prendono in considerazione il valore minimo di concentrazione di analita (4ppm).

<i>Prova</i>	<i>Pendenza ($\mu\text{A}/\text{decade}$)</i>	<i>σ ($\mu\text{A}/\text{decade}$)</i>	<i>N° punti</i>	<i>R^2</i>
PROVA1_CAMP1	58	± 2	3	0.99805
PROVA 2_CAMP1	67	± 2	5	0.99675
PROVA3_CAMP1	48	± 2	3	0.99635
PROVA1_CAMP2	44	± 2	4	0.99445
PROVA1_CAMP3	64	± 6	4	0.97679

Tabella 16 - Dati estrapolati da rette ottenute in Figura 73

Tutti i valori riportati, vengono mediati tra loro fino ad ottenere un valore di pendenza media di $(55 \pm 10) \mu\text{A}/\text{decade}$. Anche questo valore rientra nel range di errore relativo alle pendenze precedentemente calcolate.

Per tale ragione è possibile stabilire con buona approssimazione la riproducibilità delle misure. Considerando tutte le variabili in gioco, come la costruzione manuale del dispositivo, la funzionalizzazione elettrochimica e la preparazione manuale dell'interfaccia, si può stabilire in prima approssimazione una buona riproducibilità delle misure ottenute.

4.5.4.4 Prova concentrazioni *Random*

Come ultima verifica dell'ottimizzazione del dispositivo vengono paragonate tra loro la sensibilità ottenuta da una prova veloce con concentrazioni in ordine crescente e la sensibilità ottenuta da una prova veloce con concentrazioni casuali.

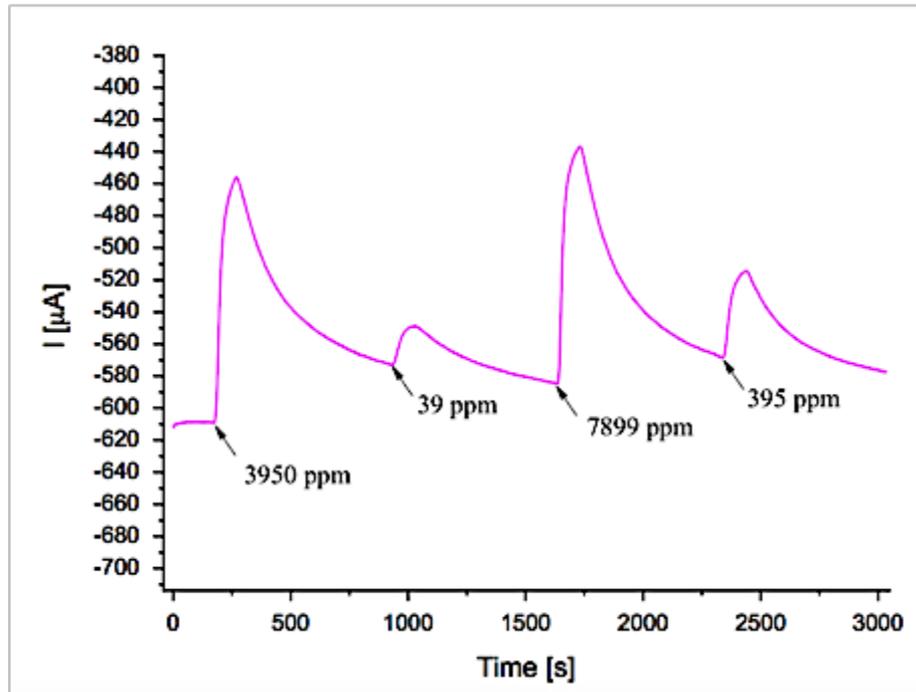


Figura 74 - Andamento della corrente in presenza di concentrazioni casuali di ammoniaca gassosa; dispositivo a due terminali modificato con agarosio 0.7% wt in KNO_3 0.1M e ammoniaca liquida

Osservando il grafico ottenuto, è già possibile apprezzare un andamento della corrente proporzionale alle concentrazioni di ammoniaca gassosa flussate all'interno della camera di rilevazione. Tale misura viene quindi paragonata ad una prova veloce, con crescenti concentrazioni di ammoniaca.

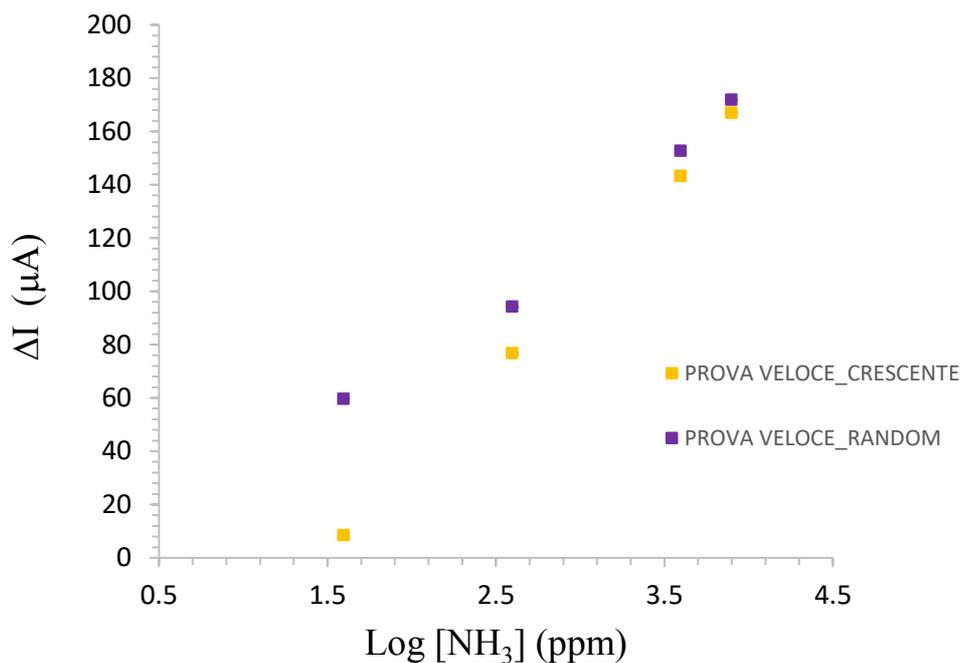


Figura 75 - Grafico della variazione di corrente in funzione del logaritmo della concentrazione di ammoniaca

<i>Prova</i>	<i>Pendenza (μA/decade)</i>	<i>σ (μA/decade)</i>	<i>N° punti</i>	<i>R²</i>
Prova veloce_crescente	68	±1	4	0.99949
Prova veloce_random	51	±5	4	0.97068

Tabella 17 - Dati estrapolati dalle rette ottenute in Figura 75

Anche in quest'ultimo caso i valori ottenuti sono molto simili tra di loro. Per questo, è possibile stabilire, oltre all'indipendenza dal recupero della linea di base, anche l'indipendenza dall'ordine di concentrazioni di ammoniaca rilevate.

4.5.4.5 Verifica del LOD e LOQ

Sulla base dei dati sperimentali ottenuti, si sceglie di calcolare in ultima fase i valori relativi al LOD e al LOQ. Il primo, definito come limite di rivelabilità, stabilisce la più bassa concentrazione di analita che il dispositivo realizzato riesce a rivelare. Il secondo, invece, rappresenta il limite inferiore di concentrazione di analita quantificabile attraverso la costruzione di una retta di calibrazione. Esistono tante modalità con cui è possibile calcolare tali valori: nel caso in esame si sceglie di sfruttare la definizione di limite di rivelabilità e limite di quantificazione indicate come le concentrazioni di analita che genererebbero un segnale pari a (σ_b) , $S_b + 3\sigma_b$ e $S_b + 10\sigma_b$, rispettivamente. (σ_b) è la deviazione standard del segnale del bianco. Infatti, avendo preso in considerazione le variazioni di corrente per tracciare la retta di calibrazione, nel calcolo di tali valori entra in gioco solo la deviazione standard del segnale del bianco. Si avrà quindi:

$$LOD = 3 \cdot \sigma_b$$

$$LOQ = 10 \cdot \sigma_b$$

Per calcolare il valore di σ_b (rumore del segnale del bianco), si mediano tra loro 3 diversi valori di oscillazione picco-picco ricavabili dai grafici I/t , prima di aggiungere ammoniacca.

Sulla base delle prove finali vengono calcolati LOD e LOQ relativi alle due tipologie di prove eseguite, lenta e veloce.

<i>Prova</i>	<i>LOD (ppm)</i>	<i>LOQ (ppm)</i>
Prove lente	11	13
Prove veloci	15	18

Tabella 18 - Valori di LOD e LOQ ricavati dal rapporto segnale/rumore relativo alle prove finali

I valori ottenuti sono molto soddisfacenti. Infatti, il valore minimo di concentrazione ammoniacale in fase gas considerata pericolosa per la salute dell'uomo, come riportato nella Parte Introduttiva, è pari a 25 ppm, mentre entrambi i valori LOD e LOQ calcolati per il sensore realizzato si mostrano nettamente inferiori. Questo risultato stimato è quindi da considerarsi ottimale per l'impiego di tale sensore come rilevatore di ammoniacca gassosa anche nelle prime fasi della sua pericolosità.

CAPITOLO V – CONCLUSIONI

Al giorno d'oggi l'ammoniaca rappresenta una seria minaccia per l'ambiente e per la salute degli esseri viventi. Oltre alle fonti naturali e il suo ruolo fondamentale nel ciclo biogeochimico dell'azoto per il sostentamento di molti organismi, l'ammoniaca inizia ad essere prodotta anche su scala industriale a partire dai primi anni del '900. È il 1908, infatti, quando Fritz Haber, chimico tedesco e premio Nobel per la chimica nel 1918, e Carl Bosch sviluppano un processo di sintesi dell'ammoniaca a partire dai suoi costituenti, rendendo l'intera sfera industriale indipendente dalle fonti naturali. Da quel momento, il suo uso si è esteso a tantissimi settori: dall'agricolo al tessile, fino ad essere impiegata come liquido refrigerante nell'industria del freddo. Per tali ragioni, le sue emissioni in fase liquida e gassosa nell'ambiente, seppur controllate, sono in continua crescita e molte realtà industriali si trovano a far i conti con nuove misure di prevenzione e protezione di un rischio chimico che, fino a qualche decennio fa, non aveva mai destato troppe preoccupazioni.

Alla luce dei suddetti eventi, oggigiorno, si stanno sviluppando strumentazioni sempre più diversificate atte alla rilevazione di ammoniaca gassosa, oltre agli usuali sistemi di quantificazione come i metodi volumetrici che, sempre più frequentemente, risultano particolarmente inappropriati per misure in tempo reale, che si rendono necessarie in svariati ambiti lavorativi. Il grado di esposizione ad ammoniaca gassosa è infatti un fattore fondamentale che occorre tenere monitorato continuamente, in modo facile e sicuro, per la salute dell'essere umano. Per far fronte a tali necessità, si ricorre sempre di più all'uso di dispositivi portatili che garantiscano quantificazioni *real time*.

Tralasciando i comuni sensori generici di rilevamento gas, tra di dispositivi tecnologicamente più avanzati che hanno suscitato maggior interesse nel campo della ricerca, si trovano le fibre ottiche e i chemiresistori. In entrambi i casi, però, si tratta di dispositivi con un'elettronica di lettura altamente complessa, comunemente predisposti all'impiego di voltaggi elevati, che non sempre si dimostrano idonei alla miniaturizzazione e ad un utilizzo sicuro in assenza di personale specializzato.

Tuttavia, tra di essi, esiste un'altra tipologia di dispositivi *hi-tech*, sfruttati fino ad ora come sensori per la rilevazione di specie chimiche in fase acquosa: i transistor elettrochimici organici, *OECS*.

A scapito della polianilina, maggiormente impiegata per la realizzazione di materiali chemiresistori, i transistor elettrochimici organici si avvalgono principalmente dell'uso di PEDOT:PSS (poli(3,4-etilenediossiofene) : polistirene sulfonato) complesso polielettrolita contenente un polimero coniugato (PEDOT), drogato di *tipo p*, che deve il passaggio di corrente alla presenza di lacune generate all'interno del proprio reticolo e la cui forma conduttiva è stabilizzata dalla presenza del polianione PSS.

Il vantaggio principale di simili dispositivi risiede nella possibilità di realizzare una trasduzione elettrochimica amplificata, data dall'utilizzo di elettroniche di lettura semplificate e sfruttando voltaggi assai più bassi di quelli impiegati per ottenere risposte dai sistemi precedentemente descritti. Da questi, nasce quindi l'idea di realizzare un sensore elettrochimico che associ ai vantaggi della amplificazione una geometria ulteriormente semplificata, che si presta in particolare ad utilizzi non convenzionali.

Gli studi presentati in questo progetto di tesi nascono dal tentativo di realizzare un suddetto sensore elettrochimico ispirato agli OECT per la quantificazione di ammoniaca allo stato gassoso e che permetta anche eventuali applicazioni portatili o indossabili.

In tale dispositivo, il canale polimerico composto da un film sottile di PEDOT:PSS viene funzionalizzato con particelle di IrO₂, materiale noto per la sua sensibilità al pH. Diversamente dalla configurazione classica di un OECT, che si compone di un elettrodo di gate fisicamente separato dal canale polimerico e richiede l'applicazione di due voltaggi, il sensore realizzato prevede che il gate (sottoforma di particelle di IrO₂) sia integrato nel canale stesso. In tal modo, si ottiene un dispositivo a due soli terminali, che mantiene le caratteristiche di amplificazione associate alla configurazione transistor mediante l'applicazione di un solo voltaggio. Inoltre, per ricreare le condizioni ideali dell'ambiente liquido, sulla superficie del canale viene riprodotto un ambiente atto ad assorbire l'analita gassoso, diffonderlo all'interno del substrato e garantire così un'interfaccia a pH variabile con cui le particelle possano interagire. A tal proposito viene realizzato un idrogel di agarosio *ad hoc*, modificato e funzionalizzato per il summenzionato utilizzo anche nel lungo termine. Tale ottimizzazione è stata ottenuta associando alle conoscenze già presenti in letteratura alcune scelte empiriche mirate a sopperire alle nuove esigenze.

Per produrre l'ammoniaca in fase gassosa da determinare col sensore appena descritto, viene realizzato presso il laboratorio di chimica analitica un piccolo impianto di stripping ammoniacale, sul quale vengono eseguite analisi e verifiche di quantificazione con metodi volumetrici accurati, a monte di tutte le analisi eseguite con il sensore in fase di realizzazione. Avvalendosi di tutte le precauzioni necessarie per eseguire la titolazione di ammoniaca gassosa (filtri a carboni attivi, cappa di aspirazione e trappole a freddo per il contenimento dei fumi), si ottiene una quantificazione precisa e puntuale grazie all'utilizzo di acido borico, secondo un metodo riportato in letteratura.

Il nuovo sensore elettrochimico viene quindi testato su diverse concentrazioni di ammoniaca, fino ad ottenere un intervallo di quantificazione, definito da una retta di calibrazione, compreso tra 13 e 8000 ppm. Per entrambe le prove, lente e veloci, si estrapolano valori di sensibilità dalle rette ottenute: per le prove lente si stima un valore di sensibilità medio pari a (56 ± 10) $\mu\text{A}/\text{decade}$ (N° misure: 5) e per le prove veloci un valore medio di (54 ± 12) $\mu\text{A}/\text{decade}$ (N° misure: 4). Mediante il rapporto segnale/rumore viene stimato il valore di LOD sia per le prove lente, con un valore pari a 11 ppm, sia per le prove veloci, con un valore pari a 15 ppm. Dalle misure vengono anche definiti alcuni tempi di risposta corrispondenti a varie concentrazioni: per 3950 ppm si ottiene un tempo medio pari a 48 s (N° prove: 3), mentre per 395 ppm, un tempo medio pari a 66s (N° prove: 2). In entrambi i casi si ottengono buoni tempi di risposta inferiori a 100s. Ottimi risultati sono stati acquisiti anche per le prove di riproducibilità e ripetibilità delle misure, ottenendo valori di sensibilità paragonabili tra loro.

Concludendo, dagli studi eseguiti si è giunti all'ottimizzazione di un sensore elettrochimico a due terminali su un substrato rigido (vetro), che soddisfa i criteri di riproducibilità e ripetibilità delle misure e la cui geometria si presta ad applicazioni *wearable* in presenza di un substrato opportuno. Obiettivo successivo sarà quindi la realizzazione del sopradescritto sensore su filo, avvalendosi di un'elettronica portatile, semplice e sicura in modo tale da poter integrare il sensore all'intero di *smart textiles* preposti al monitoraggio di ammoniaca gassosa in tempo reale. Tali sensori potranno giovare a tutte le realtà che operano con questa specie chimica, salvaguardando in particolare la salute degli operatori che quotidianamente lavorano a stretto contatto con il gas in ambienti confinati, ma applicabile anche al monitoraggio dell'inquinamento ambientale in spazi aperti. Un sensore indossabile, che unisca alle risposte puntuali paragonabili ai comuni sensori di rilevamento di gas le comodità uniche dei materiali intelligenti.

BIBLIOGRAFIA

1. Haber, F. & Le Rossignol, R. «Bestimmung der Ammoniakgleichgewichtes unter Druck» (Determination of the equilibrium of ammonia under pressure). *Z. Elektrochemie* **14**, 181 (1908).
2. De Martini, A. *et al.* «Ammoniaca in atmosfera : misure e valutazioni modellistiche» Progetto PARFIL – III annualità.
3. Van Damme, M. *et al.* Industrial And Agricultural Ammonia Point Sources Exposed. *Nature* **564**, 99–103 (2018).
4. Institute for Occupational Safety and Health of the German Social Accident Insurance. Ammonia , anhydrous. *GESTIS Substance Database* 1–25 (2019).
5. Kjeldahl, J. Z. A new method for the determination of nitrogen in organic bodies. *Anal. Chem.* **22**, 366 (1883).
6. Cruz, G. Boric acid in Kjeldahl analysis. *J. Chem. Educ.* **90**, 1645–1648 (2013).
7. Helrich, K. *Official methods of analysis*. **1**, (Association of Official Analytical Chemists, Inc., 1990).
8. Pawar, D. & Kale, S. N. A review on nanomaterial-modified optical fiber sensors for gases, vapors and ions. *Microchim. Acta* **186**, 253 (1–34) (2019).
9. Pathak, A., Mishra, S. K. & Gupta, B. D. Fiber-optic ammonia sensor using Ag/SnO₂ thin films: optimization of thickness of SnO₂ film using electric field distribution and reaction factor. *Appl. Opt.* **54**, 8712 (2015).
10. Claps, R. *et al.* Ammonia detection by use of near-infrared diode-laser-based overtone spectroscopy. *Appl. Opt.* **40**, 4387–4394 (2001).
11. Di Carlo, S. & Falasconi, M. Drift Correction Methods for Gas Chemical Sensors in Artificial Olfaction Systems: Techniques and Challenges. *Adv. Chem. Sensors* 306–326 (2012). doi:10.5772/33411
12. Gardner, J. . & Bartlett, P. . *Electronic Noses Principles and Applications*. (1999).

13. Ur Rehman, A. & Bermak, A. Concentration Estimation of Industrial Gases for Electronic Nose Applications. *Proc. Int. Conf. Microelectron. ICM* 13–16 (2019).
doi:10.1109/ICM.2018.8704032
14. Fine, G. ., Cavanagh, L. ., Afonja, A. & Binions, R. Metal Oxide Semi-Conductor Gas Sensors in Environmental Monitoring. *Sensors* **10**, 5469–5502 (2010).
15. Patil, S. J. *et al.* Semiconductor metal oxide compounds based gas sensors: A literature review. *Front. Mater. Sci.* **9**, 14–37 (2015).
16. Wu, S., Liu, P., Zhang, Y., Zhang, H. & Qin, X. Flexible and Conductive Nanofiber-Structured Single Yarn Sensor for Smart Wearable Devices. *Sensors Actuators B Chem.* 697–705 (2017).
doi:10.1016/j.snb.2017.06.062
17. Liu, H. *et al.* A flexible and multifunctional electronic nose using polyaniline/cotton fibrous membrane with a hierarchical structure. *Mater. Lett.* **233**, 324–327 (2018).
18. Wang, X. *et al.* Nanostructured polyaniline/poly(styrene-butadiene-styrene) composite fiber for use as highly sensitive and flexible ammonia sensor. *Synth. Met.* **233**, 86–93 (2017).
19. Nastase, F. *Introductory Chapter: Polyaniline - From Synthesis to Practical Applications.* (2019).
20. Sustkova, H., Posta, A. & Voves, J. Polyaniline emeraldine salt as an ammonia gas sensor - Comparison of quantum-based simulation with experiment. *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* **114**, 113621 (2019).
21. Pandey, S. Highly sensitive and selective chemiresistor gas/vapor sensors based on polyaniline nanocomposite: A comprehensive review. *J. Sci. Adv. Mater. Devices* **1**, 431–453 (2016).
22. Maity, D. & Kumar, R. T. R. Polyaniline Anchored MWCNTs on Fabric for High Performance Wearable Ammonia Sensor. *ACS Sensors* **3**, 1822–1830 (2018).
23. Bassotti, M., Fraboni, B., Gualandi, I. & Marzocchi, M. Fabbricazione, caratterizzazione ed applicazioni di transistor elettrochimici organici (Tesi di Laurea). (2015).
24. Mariani, F., Gualandi, I., Tessarolo, M., Fraboni, B. & Scavetta, E. PEDOT: Dye-Based, Flexible Organic Electrochemical Transistor for Highly Sensitive pH Monitoring. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 22474–22484 (2018).

25. Gualandi, I. *et al.* Nanoparticle gated semiconducting polymer for a new generation of electrochemical sensors. *Sensors Actuators, B Chem.* **273**, 834–841 (2018).
26. Gualandi, I. *et al.* A simple all-PEDOT:PSS electrochemical transistor for ascorbic acid sensing. *J. Mater. Chem. B* **3**, 6753–6762 (2015).
27. White, H. S., Kittlesen, G. P. & Wrighton, M. S. Chemical derivatization of an array of three gold microelectrodes with polypyrrole: fabrication of a molecule-based transistor. *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 5375–5377 (1984).
28. Gualandi, I. *et al.* Textile Organic Electrochemical Transistors as a Platform for Wearable Biosensors. *Sci. Rep.* **6**, 1–10 (2016).
29. Strakosas, X., Bongo, M. & Owens, R. M. The organic electrochemical transistor for biological applications. *J. Appl. Polym. Sci.* **132**, 1–14 (2015).
30. Zhao, Y., Hernandez-Pagan, E. A., Vargas-Barbosa, N. M., Dysart, J. L. & Mallouk, T. E. A high yield synthesis of ligand-free iridium oxide nanoparticles with high electrocatalytic activity. *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 402–406 (2011).
31. Nakagawa, T., Beasley, C. A. & Murray, R. W. Efficient Electro-Oxidation of Water Near Its Reversible Potential By A Mesoporous IrO_x Nanoparticle Film. *J. Phys. Chem. C Lett.* **113**, 12958–12961 (2009).
32. Mingels, R. H. G., Kalsi, S., Cheong, Y. & Morgan, H. Iridium and Ruthenium oxide miniature pH sensors: Long-term performance. *Sensors Actuators, B Chem.* **297**, 126779 (2019).
33. Mishra, R. K. *et al.* Wearable potentiometric tattoo biosensor for on-body detection of G-type nerve agents simulants. *Sensors Actuators, B Chem.* **273**, 966–972 (2018).
34. Kim, J. *et al.* Noninvasive Alcohol Monitoring Using a Wearable Tattoo-Based Iontophoretic-Biosensing System. *Sensors ACS* **1**, 1011–1019 (2016).
35. Bihar, E. *et al.* A Disposable paper breathalyzer with an alcohol sensing organic electrochemical transistor. *Sci. Rep.* **6**, 2–7 (2016).
36. Lin, P., Yan, F., Yu, J., L.W. Chan, H. & Yang, M. No Title. *Adv. Mater.* **22**, 3655–3660 (2010).

37. Leleux, P. *et al.* Ionic liquid gel-assisted electrodes for long-term cutaneous recordings. *Adv. Healthc. Mater.* **3**, 1377–1380 (2014).
38. Lee, J., Hussain, G., Banks, C. E. & Silvester, D. S. Screen-printed graphite electrodes as low-cost devices for oxygen gas detection in room-temperature ionic liquids. *Sensors (Switzerland)* **17**, 1–13 (2017).
39. Murugappan, K., Lee, J. & Silvester, D. S. Comparative Study of Screen Printed Electrodes for Ammonia Gas Sensing in Ionic Liquids. *J. Acad. Librariansh.* **40**, 1–12 (2014).
40. Lu, B. *et al.* Pure PEDOT:PSS hydrogels. *Nat. Commun.* **10**, 1–10 (2019).
41. Thakur, S. *et al.* Recent approaches in guar gum hydrogel synthesis for water purification. *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **23**, 621–632 (2018).
42. Hiremath, J. N. & Vishalakshi, B. Effective removal of divalent metal ions: synthesis and characterization of pH-sensitive guar gum based hydrogels. *Desalin. Water Treat.* **57**, 4018–4027 (2016).
43. Thombare, N., Jha, U., Mishra, S. & Siddiqui, M. Z. Borax cross-linked guar gum hydrogels as potential adsorbents for water purification. *Carbohydr. Polym.* **168**, 274–281 (2017).
44. NIST (National Institute of Standards and Technology). *Ammonia*.
45. Qi, J., Xu, X., Liu, X. & Lau, K. T. Fabrication of textile based conductometric polyaniline gas sensor. *Sensors Actuators, B Chem.* **202**, 732–740 (2014).
46. Hunter, R. J., Ottewill, R. . & Rowell, R. . *Zeta Potential in Colloid Science. Principles and Applications*. (1981).
47. Wu, J. *et al.* Extremely Deformable, Transparent, and High-Performance Gas Sensor Based on Ionic Conductive Hydrogel. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 2364–2373 (2019).

Ringraziamenti

Dopo questo lungo e intenso percorso che mi ha portato a concludere uno dei capitoli più importanti della mia vita, infine il giorno è arrivato e scrivere queste righe di ringraziamenti è il tocco finale. Tutto questo lavoro non è solo il frutto di tanto impegno da parte mia ma anche dell'aiuto e il sostegno di tante persone che hanno contribuito a renderlo completo e dalle quali ho imparato tanto. Sono tante le persone che ho conosciuto in questi cinque anni universitari come tante sono le amicizie che intendo mantenere e tante ancora ne verranno nei progetti a venire.

Prima di tutto, intendo ringraziare la *Prof.ssa Erika Scavetta*, relatrice di questo elaborato, la quale mi ha sempre dimostrato grande umanità ed è sempre stata disponibile per consigli e indicazioni lungo tutto il percorso. La ringrazio perché ha creduto in me, dandomi anche una fantastica opportunità futura da cui spero di trarre maggiore conoscenza e crescita dal punto di vista umano.

Un grazie tanto sentito va alla *Dott.ssa Federica Mariani*, guida fondamentale, sempre pronta ad aiutarmi in qualsiasi situazione e senza la quale non avrei potuto ottenere un simile risultato. Assieme a lei, ringrazio il *Dott. Isacco Gualandi*, le cui conoscenze si sono sempre rivelate utili e sono sempre state ascoltate.

Volevo ringraziare anche tutti i membri del laboratorio di chimica analitica, la *Prof.ssa Tonelli*, la *Dott.ssa Elisa Musella* e tutti gli studenti che ho incontrato durante la mia permanenza con i quali ho condiviso tantissimi momenti e mi hanno fin da subito fatta sentire parte di un gruppo.

Ringrazio i miei genitori, *Elisa* e *Marco*, senza i quali non avrei potuto realizzare gli obiettivi che ho portato a termine in tutta la mia vita, supportando ogni mia scelta. Spero di avervi reso orgogliosi di me e di continuare a farlo sempre. Assieme a loro, ringrazio mia sorella *Chiara* alla quale voglio un bene smisurato e tutti i parenti che sono sempre rimasti al mio fianco, in particolare tutti miei nonni, senza i quali non sarei la persona che sono oggi.

Un bacio in particolare lo mando a mia nonna *Federica* che nei miei ricordi ha sempre vissuto assieme a me i momenti più importanti della mia vita e anche se adesso è lontana sento che di averla resa orgogliosa della donna che sono diventata.

Ringrazio *Alessandro*, per tutto l'amore e il sostegno che mi ha sempre dimostrato, sopportandomi con infinita pazienza nei momenti più critici e regalandomi momenti di vita davvero splendidi. Mi sento molto fortunata ad averti accanto: grazie per la persona che sei!

Ci tengo a ringraziare anche *Ambra* e *Vittorio*, due persone stupende che mi hanno accolto nella loro famiglia come una figlia, dimostrandomi sempre tanto affetto e grande umanità.

Ringrazio in particolar modo una grande amica, *Daniela*, che in tutto questo tempo non ha mai smesso di starmi accanto in ogni situazione e con la quale ho condiviso e spero di condividere ancora tanti momenti di vita e crescita insieme. Ti voglio un gran bene!

Ringrazio *Sara*, *Annalisa*, *Anna*, *Francesca* e tutte quelle persone che sono al mio fianco da tanto tempo, che hanno contribuito a rendere preziosi tanti momenti e continuano a farlo sempre, fisicamente e moralmente. Grazie di cuore a tutte voi!

Infine, ma non meno importanti, ringrazio tutti i miei compagni di facoltà *Michela*, *Virginia*, *Maria*, *Andrea*, *Marco*, *Simone*, *Alessandro*, *Enrico* e tanti altri presenti in tutti e cinque gli anni universitari e con cui ho condiviso tantissimi giorni di studio e ansia per gli esami ma anche tante serate che hanno contribuito a rendere questi anni indimenticabili.

Grazie a TUTTI!

Martina Serafini