

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

**Adsorbimento di Blu di metilene su
materiali a base Grafene**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Sara Khaliha

RELATORE

Prof.ssa Maria Cristina Cassani

CORRELATORE

Dr. Alessandro Kovtun

Dr. Andrea Candini

Dr. Andrea Liscio

Abstract

Nel presente lavoro di tesi è stato studiato il processo di adsorbimento di molecole su materiali a base Grafene, la cui elevata area superficiale può essere misurata esclusivamente tramite la quantificazione di tali processi fisici. L'obiettivo principale di questo studio è stato quello di ottenere un protocollo sperimentale utile alla determinazione delle aree superficiali di materiali a base grafenica in soluzione. La molecola usata come standard per l'adsorbimento in liquido è stata il Blu di metilene (MB), già ampiamente utilizzata in letteratura. Nello stato dell'arte attuale gran parte dei materiali sono stati analizzati unicamente tramite l'adsorbimento di gas in fase solida (N_2 o Ar), ma per materiali composti a strati le diverse condizioni di aggregazione della polvere in secco e in soluzione portano ad una diversa stima dell'effettiva area superficiale. Con il presente lavoro è stato dimostrato che per substrati con aree superficiali comprese fra 6 e 1600 m^2/g il MB è un eccellente molecola standard per calcolare l'area superficiale in soluzione, trascurando la presenza di microporosità.

In this experimental work I studied the adsorption of molecules on Graphene based materials, where the high surface area can be measured in dry condition with physical process. The aim of this study was to propose a protocol useful to determinate the specific surface area in solution of graphene based materials. Methylene Blue has been chosen as standard molecule for the liquid adsorption, since it has been already used and studied in literature. Currently, most of materials has been analysed only in dry condition by gas adsorption (N_2 o Ar), but for layered materials the aggregation state of the powder in dry or liquid condition couldn lead to a different value of surface area. In this work it has been demonstrated that for substrates with a specific surface area between 6 and 1600 m^2/g , MB is an excellent standard to calculate it, neglecting the presence of porosity.

Indice

CAPITOLO 1	7
1.1 Scopo	7
1.2 Introduzione	8
1.2.1 Teoria dell'adsorbimento.....	9
1.2.1.1 Isoterme di adsorbimento.....	9
1.2.1.2 Adsorbimento monostrato, modello Langmuir.....	11
1.2.1.3 Adsorbimento multilayer, modello BET	13
1.2.1.4 Confronto modelli BET e Langmuir	15
1.2.1.5 Calcolo dell'area superficiale SSA	16
1.2.2 Adsorbimento gas	17
1.2.3 Confronto adsorbimento gas-liquido	19
1.3 Grafene e i suoi derivati.....	20
1.3.1 Sintesi Grafene	21
1.3.2 Graphene Nanoplatelets	21
1.3.3 Grafene ossido, sintesi e proprietà	23
1.3.4 Caratterizzazione	25
1.4 Blu di metilene	29
1.4.1 Proprietà e caratteristiche	29
1.4.2 Adsorbimento di MB in liquido	31
1.5 Riferimenti e note.....	31
CAPITOLO 2	33
Risultati e Discussione.....	33
2.1 Analisi area superficiale in gas condotta su GO	33
2.2 Adsorbimento in liquido di MB su GO	36
2.3 Confronto adsorbimento gas e liquido su GO	42

2.4	Adsorbimento di altre molecole su GO	42
2.5	Cinetica GO	44
2.6	Degradazione MB	45
	Riferimenti e note	46
CAPITOLO 3		48
Risultati e discussioni		48
3.1	Analisi area superficiale in gas condotta su GnP	48
3.2	Adsorbimento in liquido di MB su GnP	49
3.3	Confronto adsorbimento in gas e il liquido di GnP	52
3.4	Cinetica GnP.....	53
	Riferimenti e note	54
CAPITOLO 4		55
Parte sperimentale.....		55
4.1	Materiali	55
4.2	Strumenti	55
4.3	Taratura Blu di metilene.....	57
4.4	Reazione e workup	61
4.4.1	Protocollo per polveri ad alta area superficiale	61
4.4.2	Protocollo di polveri a bassa area superficiale	63
4.4.3	Protocollo ad area superficiale intermedia	64
4.5	Cinetica adsorbimento in liquido	65
4.5.1	Cinetica adsorbimento di MB su GO	65
4.5.2	Cinetica adsorbimento di MB su Elicarb	66
4.5.3	Cinetica adsorbimento di MB su XG C750.....	67
4.6	Protocollo adsorbimento da N ₂	67
4.7	Protocollo Uv-Visibile	68
4.8	Calcolo degli errori.....	68

4.9	Riferimenti e note.....	69
CAPITOLO 5	70
5.1	Conclusioni	70
5.2	Appendice.....	73
Indice delle figure	76

Indice acronimi

GO	Grafene ossido
MB	Blu di metilene
GnP	Grafene nanoplatelets
BET	Brunauer Emmett Teller
Q_e	quantità di molecole adsorbite sulla superficie all'equilibrio
Q_m	quantità di molecole necessarie a formare un monolayer
K_L	costante di equilibrio di Langmuir
C_e	concentrazione di adsorbato all'equilibrio
C_s	costante legata alla saturazione di adsorbato
R	removal, frazione di adsorbato rimosso dalla soluzione
A	adsorbed, frazione di materiale adsorbito
AS	area superficiale adsorbente
t	spessore statistico medio del gas adsorbito
STSA	area superficiale ottenuta dallo spessore statistico del campione
SSA	area superficiale specifica
IPA	2-propanolo
H₂O miliQ	acqua purificata e deionizzata ad alto livello di purificazione
XPS	spettroscopia fotoelettronica a raggi X
AFM	microscopia a forza atomica
GMBs	derivati del grafene
SC	superficie coperta da 1 mg di MB
RhB	Rodamina B
OFL	Ofloxacina

CAPITOLO 1

1.1 Scopo

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è stato quello di sviluppare un protocollo per la determinazione dell'area superficiale di materiali a base Grafene sfruttando l'adsorbimento di molecole coloranti in liquido. Tale approccio, già noto in letteratura, è analogo alla tecnica standard comunemente utilizzata come l'adsorbimento controllato di gas inerte. L'utilizzo di questa tecnica è limitato dalla necessità di strumenti da vuoto che possono modificare la struttura di materiali come aerogel e materiali ultra-leggeri.

Oltre alla riduzione dello stress meccanico, a cui sono sottoposti i campioni durante la misura in gas, le tecniche di adsorbimento in liquido potrebbero essere indicate per la misura dell'area superficiale di materiali funzionali nel loro ambiente di utilizzo, quali spugne e membrane per il filtraggio di liquidi.

Il protocollo di misura e di analisi è stato sviluppato misurando l'area superficiale del grafene ossido (GO) commerciale o direttamente prodotto presso i laboratori dell'Istituto per la Sintesi Organica e la Fotoreattività (CNR-ISOF). In particolare, sono stati confrontati i risultati ottenuti da campioni in solido (polveri) mediante adsorbimento in gas con quelli ottenuti da GO in soluzione acquosa mediante adsorbimento di coloranti.

1.2 Introduzione

L'adsorbimento in liquido viene descritto e studiato con modelli teorici ben noti¹, utilizzando le isoterme di adsorbimento, definite come la variazione della capacità adsorbente rispetto alla concentrazione di soluto (o pressione parziale nel caso di gas) nel fluido. Nei fenomeni di adsorbimento è importante quantificare il numero di molecole adsorbite su un singolo strato, poiché da questo dato è possibile risalire all'area superficiale dell'adsorbente, comunemente indicata come SSA.

In questo lavoro di tesi è stato scelto come adsorbente un materiale di notevole interesse scientifico ed economico: il Grafene e alcuni suoi derivati. Questo materiale ha una composizione chimica ben definita, formata solo da atomi di carbonio sp^2 aromatici, che donano al materiale particolari proprietà che lo rendono adatto a molti utilizzi.

In questa tesi si è scelto di lavorare con un derivato ossidato del grafene, il grafene ossido (GO), e con polveri grafeniche formate da un numero di strati di grafene superiore a 10 comunemente note come *Graphene Nanoplatelets* (GnPs).

Per quanto riguarda la molecola di adsorbato è stato scelto di utilizzare un colorante standard quale il Blu di metilene (MB), che permette un affidabile confronto con i valori delle aree superficiali del GO presenti in letteratura.

1.2.1 Teoria dell'adsorbimento

L'adsorbimento è un fenomeno chimico-fisico che consiste nell'accumulo di una o più sostanze fluide (liquide o gassose, chiamate *adsorbato*) sulla superficie di un substrato (solido o liquido, chiamato *adsorbente*).

A seconda del tipo di interazioni che si manifestano tra adsorbato e il substrato, l'adsorbimento può essere definito di tipo fisico o di tipo chimico. Il primo caso, detto anche *fisisorbimento*, vede l'azione di forze attrattive deboli e a lungo raggio, chiamate forze di Van Der Waals. Nell'adsorbimento di tipo chimico, chiamato *chemisorbimento*, si creano legami forti e a corto raggio (di tipo covalente, ionico, ecc.) tra gli atomi. L'adsorbimento di tipo fisico vede l'azione di forze deboli, forze attrattive di Van Der Waals, e ha dei valori di entalpia di formazione dei legami adsorbente-adsorbato di circa 20 kJ/mol. L'adsorbimento di tipo chimico, formando legami forti (spesso covalenti) tra gli atomi, presenta valori dieci volte superiori, intorno a 200 kJ/mol².

Il fisisorbimento è un processo a bassa specificità e, a temperatura sufficientemente bassa, ha luogo su qualsiasi superficie e per qualsiasi adsorbato. Non formandosi nessun legame chimico fra adsorbente e adsorbato il fenomeno è reversibile e le molecole, che possono formare più strati, non vengono modificate chimicamente².

Diversamente, il chemisorbimento dipende dall'affinità chimica tra l'adsorbente e l'adsorbato, il legame è più forte e le molecole formano un singolo strato (monolayer), a volte modificando la loro struttura chimica.

1.2.1.1 Isotherme di adsorbimento

Le isoterme di adsorbimento sono delle curve che quantificano il fenomeno di ritenzione o rilascio di un adsorbato su un adsorbente. Queste curve riportano in ascissa la concentrazione in liquido (o la pressione per i gas) della molecola di adsorbato (C_e) in equilibrio con l'adsorbente e in ordinata la quantità di molecole adsorbite sulla superficie di adsorbente (Q_e). Il Q_e è solitamente normalizzato alla quantità di adsorbato e viene espresso in (mmol/g) o (mg/g). Nella Figura 1.1 sono riportati alcuni esempi di isoterme di adsorbimento.

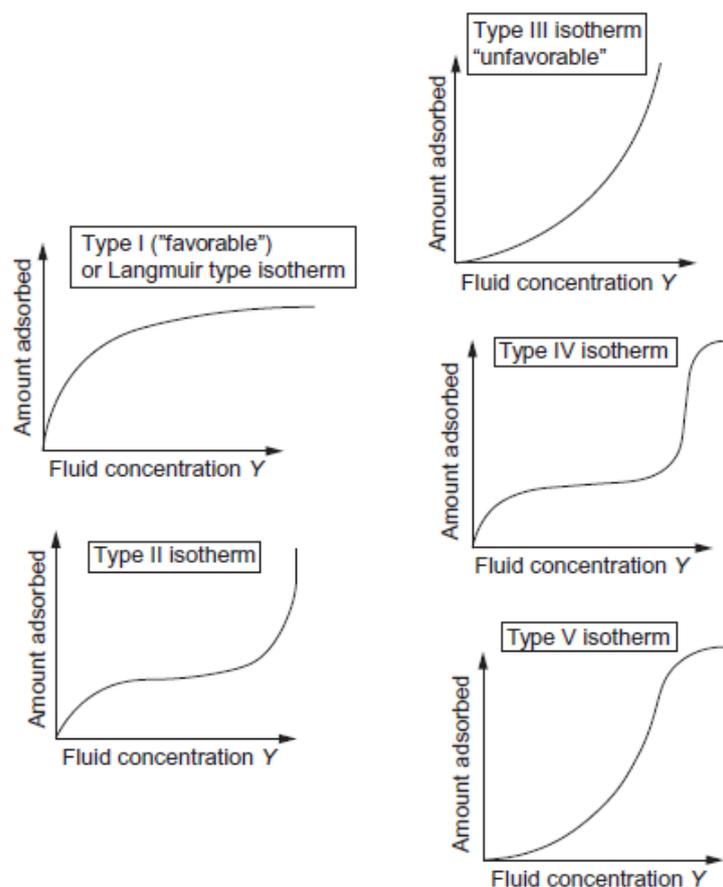


Figura 1.1, cinque tipi di isoterme di adsorbimento

Data la complessità dell'interfaccia adsorbato/adsorbente e la varietà dei meccanismi che possono contribuire all'adsorbimento, sono stati proposti diversi approcci analitici per descrivere matematicamente le isoterme misurate sperimentalmente. Inizialmente studiati per descrivere l'adsorbimento di gas su superfici, i vari modelli sono stati adattati per descrivere l'adsorbimento di molecole in liquido. Nel corso dell'ultimo secolo sono stati formulati vari modelli di isoterme: Langmuir³, Freundlich⁴, Brunauer Emmett Teller⁵, Dubinin-Radushkevich⁶.

Il modello di Freundlich si riferisce ad un adsorbimento multilayer e non uniforme e viene largamente utilizzato nei sistemi eterogenei. Dubinin-Radushkevich è un modello che esprime il modello di adsorbimento con una distribuzione gaussiana dell'energia, su una superficie eterogenea⁷.

In questa tesi ci siamo concentrati su due modelli: Langmuir e BET.

1.2.1.2 Adsorbimento monostrato, modello Langmuir

L'approccio usato da Langmuir è stato inizialmente definito per descrivere il processo di chemisorbimento ma trova applicazione anche per descrivere processi di fisisorbimento nei materiali micro- e nano- porosi. Utilizzando la derivazione statistica di Fowler⁸, la trattazione matematica è ricavata sulla base delle seguenti ipotesi fondamentali:

- l'adsorbimento è localizzato e reversibile;
- la superficie di adsorbimento è omogenea e dunque i siti di adsorbimento sono energeticamente equivalenti.

Queste assunzioni implicano che ciascun sito può adsorbire al massimo una molecola di soluto e che la probabilità di adsorbimento è la stessa per ciascun sito. I modelli si basano anche sulla teoria cinetica secondo cui la velocità di adsorbimento e di desorbimento sia la medesima⁹. La collisione di una molecola con un solido viene considerata anelastica, cosicché la molecola rimane in contatto con il solido per un tempo finito prima di ritornare nella soluzione. Questo tempo viene considerato responsabile del fenomeno dell'adsorbimento.

La derivazione dell'equazione ha origine nel considerare il processo di equilibrio tra la specie in liquido A e la specie B, descritta nell'Equazione 1.1:



dove $A_{(l)}$ indica le molecole in soluzione e B i siti vacanti del substrato.

Definiamo la costante di equilibrio termodinamico della reazione nell'Equazione (1.2), considerando le concentrazioni dei reagenti e prodotti:

$$K = \frac{[AB]}{[A][B]} \quad (1.2)$$

Dove $[AB]$ rappresenta il grado di copertura della superficie del substrato nonché la quantità di molecole adsorbite sulla superficie Q_e ; $[B]$ è proporzionale ai siti vacanti (superficie del substrato ancora disponibile: $Q_m - Q_e$, dove Q_m è la quantità di molecole necessarie a formare un monolayer sulla superficie) e $[A]$

è proporzionale alla concentrazione in liquido di equilibrio C_e . Possiamo quindi definire la costante di equilibrio di Langmuir come indicato nell'Equazione (1.3):

$$K_L = \frac{Q_e}{C_e \cdot (Q_m - Q_e)} \quad (1.3)$$

Riarrangiando nuovamente l'Equazione (1.3) si ottiene l'Equazione di Langmuir (1.4), rappresentata graficamente nella Figura 1.2:

$$Q_e = Q_m \cdot \frac{C_e \cdot K_L}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (1.4)$$

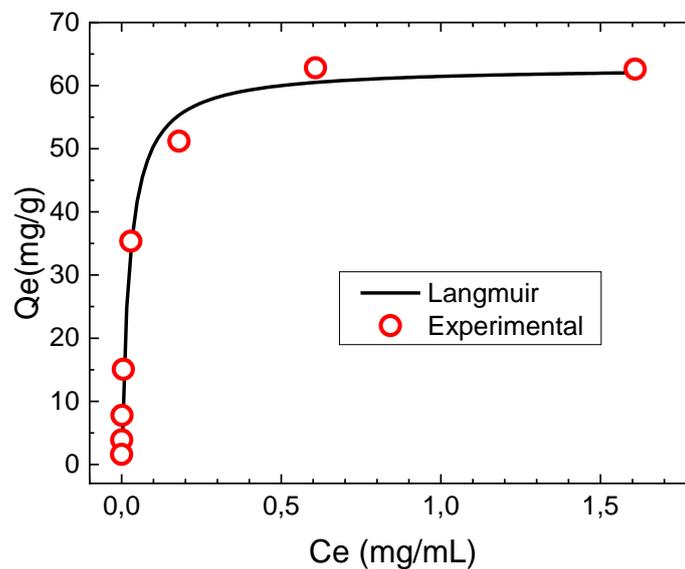


Figura 1.2, isoterma di adsorbimento in fase liquida di Rhodamina B su Polisulfone ricoperto di GO.

Per eseguire il fit dei dati sperimentali è utile linearizzare l'Equazione (1.4) che permette di descrivere i dati della serie C_e/Q_e vs C_e come una retta (Equazione 1.5), rappresentata graficamente nella Figura 1.3:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m \cdot K_L} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (1.5)$$

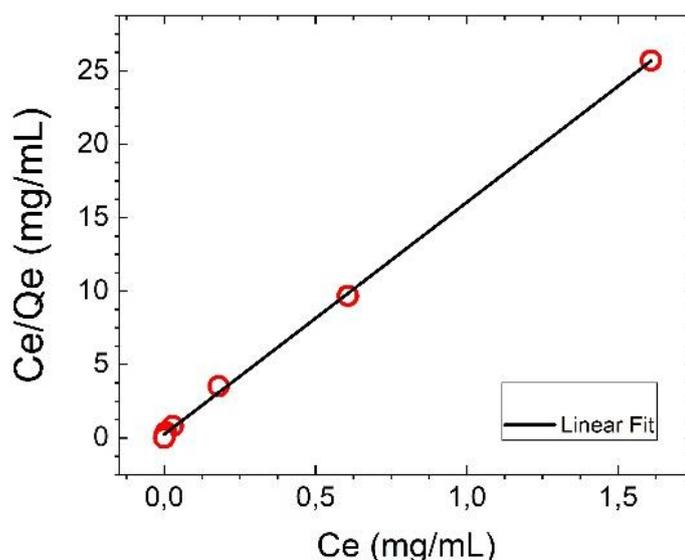


Figura 1.3, linearizzazione isoterma di adsorbimento in fase liquida di Rhodamina B su Polisulfone ricoperto di GO¹⁰.

Il modello Langmuir si riferisce ad un singolo layer di adsorbato legato ad una superficie adsorbente, nel nostro caso derivati del Grafene. L'adsorbimento di Langmuir sostiene che una volta occupato un sito di adsorbimento sulla superficie non sia possibile che questo venga coinvolto in un altro processo di adsorbimento. Il fenomeno avviene inoltre su dei siti specifici e le forze intermolecolari diminuiscono velocemente con la distanza¹¹.

1.2.1.3 Adsorbimento multilayer, modello BET

Il modello BET ipotizza la formazione di multistrati dovuti all'interazione delle molecole di adsorbato fra loro e risulta una generalizzazione del modello Langmuir. Questo modello ipotizza la formazione di un monolayer che, con valori di pressione sufficientemente elevati, entra a far parte di una struttura multilayer e non esiste un numero massimo di layer che si possono formare. L'isoterma di adsorbimento che segue il modello BET è rappresentata nella Figura 1.4.

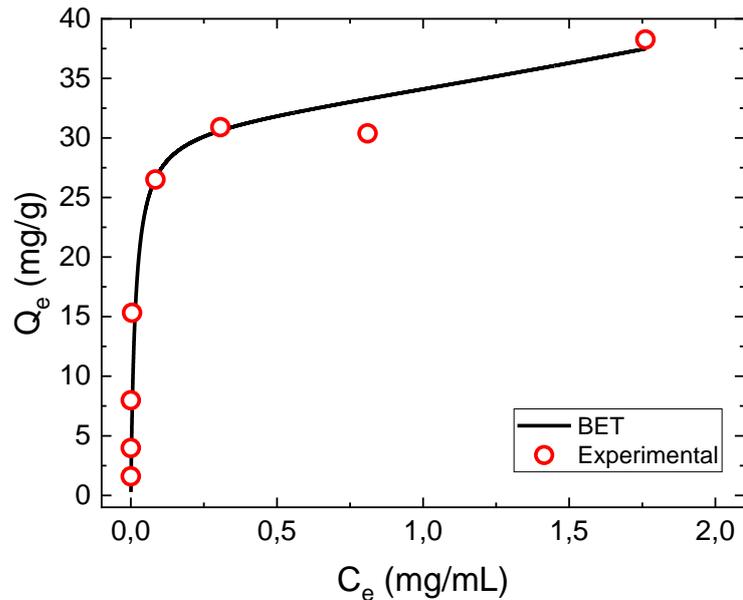


Figura 1.4, isoterma di adsorbimento in fase liquida di Ofloxacin su Polisulfone ricoperto di GO.

Il modello BET condivide le stesse assunzioni del modello Langmuir ed è ancora vero che la velocità di adsorbimento sulla superficie libera è uguale alla velocità di desorbimento del primo layer. L'adsorbimento viene descritto dall'Equazione (1.6):

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot C_{BET} \cdot x}{(1-x) \cdot (1 + C_{BET} \cdot x - x)}, \quad x = \frac{C_e}{C_s} \quad (1.6)$$

Dove C_s è una costante legata alla saturazione di adsorbato sulla superficie, genericamente inferiore al valore atteso per la solubilità del soluto in fase liquida. Questo valore viene ottimizzato durante l'analisi dati¹¹. C_{BET} è legato alle costanti di equilibrio.

L'isoterma BET è linearizzabile analogamente a quella Langmuir nell'Equazione (1.7) ed è descritta dalla curva della Figura 1.5:

$$\frac{1}{Q_e \cdot (1/x - 1)} = \frac{1}{Q_m \cdot C_{BET}} + \frac{C_{BET} - 1}{Q_m \cdot C_{BET}} \cdot x \quad (1.7)$$

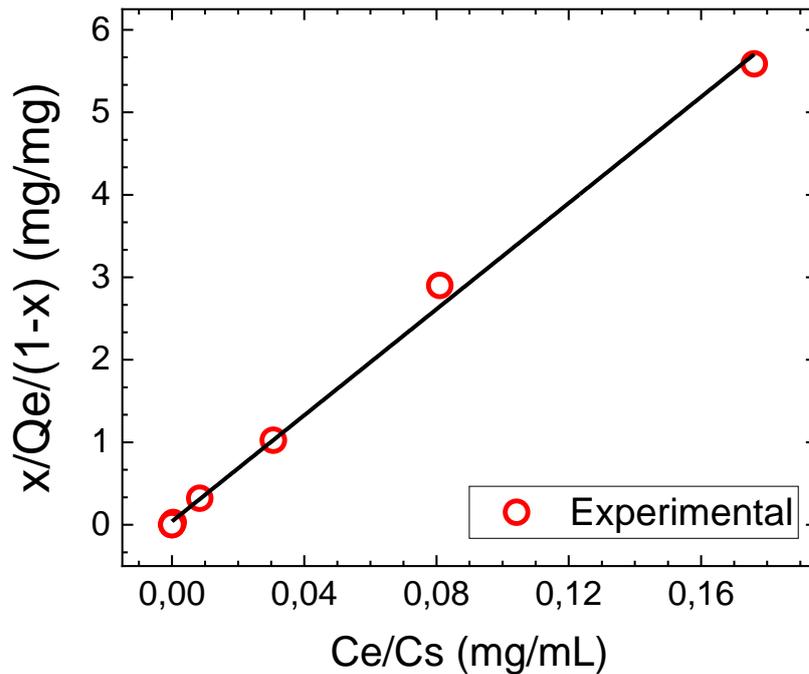


Figura 1.5, linearizzazione isoterma di adsorbimento in fase liquida di Ofloxacina su Polisulfone ricoperto di GO¹⁰.

La teoria BET trova applicazione in svariati sistemi, nonostante le due semplificazioni fisiche insite nella teoria. La prima deriva dal fatto che la superficie dei vari adsorbenti sono eterogenee mentre il modello assume siti energeticamente equivalenti. La seconda semplificazione è considerare le forze “verticali” fra adsorbato e adsorbente, evitando le interazioni “orizzontali” che possono esserci⁹.

1.2.1.4 Confronto modelli BET e Langmuir

Le forme delle due curve si presentano differenti: il modello Langmuir tende ad un asintoto che coincide con il valore Q_m , che indica la saturazione dei siti e la presenza di un singolo strato. Il modello BET è invece descritto da una curva che mostra il raggiungimento di un plateau, per poi proseguire con un andamento crescente, a indicare la presenza di multistrati, fino a divergere intorno alla concentrazione C_s . Genericamente l'analisi dati BET viene eseguita nella parte a bassa concentrazione circa ad un terzo rispetto al valore massimo di C_s .

La quantità Q_e si calcola sperimentalmente conoscendo la concentrazione iniziale C_0 , C_e e il rapporto M/V , dove M è la massa di

adsorbente (mg) e V il volume della soluzione (ml). Le variabili sono legate dall'Equazione (1.8):

$$Q_e = \frac{V}{M} \cdot (C_0 - C_e) \quad (1.8)$$

La frazione di adsorbato rimosso dalla soluzione R , può essere calcolato note C_e e C_0 , come espresso nell'Equazione (1.9):

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \quad (1.9)$$

Un altro parametro utile è la frazione di materiale adsorbito A , calcolato come nell'Equazione (1.10):

$$A = C_e / C_0 \quad (1.10)$$

che è complementare alla frazione di materiale rimosso: $R=1-A$.

Questa rappresentazione è utilizzata soprattutto quando si vuole valutare l'efficienza di rimozione di inquinanti. La quantità di removal in funzione della concentrazione di Blu di metilene risulterà essere massima a basse concentrazioni e minima per punti ad alte concentrazioni, in cui l'adsorbente risulta essere saturo.

1.2.1.5 Calcolo dell'area superficiale SSA

Dalla linearizzazione delle isoterme di adsorbimento è possibile ricavare la quantità di molecole necessaria per ottenere un monolayer, Q_m (mg/g). Per fare questo è necessario utilizzare l'Equazione (1.5). Dal coefficiente lineare della retta (Figura 1.3) è possibile ricavare $Q_m=1/slope$. Infine, per ottenere la SSA (Equazione 1.11) è necessario considerare l'area occupata dalla molecola di adsorbato A_{mol} , il peso molecolare dell'adsorbato M_w e il numero di Avogadro N_a :

$$SSA = Q_m \cdot M_w^{-1} \cdot N_a \cdot A_{mol} \quad (1.11)$$

1.2.2 Adsorbimento gas

Esistono diverse tecniche per misurare l'area superficiale di un solido. L'adsorbimento in gas permette di determinare l'area superficiale tramite la relazione presente fra la pressione e il volume del gas adsorbiti utilizzati nell'esperimento. Questa tecnica è in grado di misurare l'area superficiale di un campione solido, compresi anche micropori, pori con diametro inferiore a 2 nm. L'area viene misurata valutando la quantità di gas, generalmente N₂, che andrà ad adsorbirsi sul campione¹².

Viene calcolato il volume di gas adsorbito per grammo di campione come indicato nell'Equazione (1.12):

$$Va = \frac{\text{Volume di N}_2 \text{ per cm}^3}{\text{grammi di campione}} \quad (1.12)$$

Dalla linearizzazione dell'equazione BET in fase gas (Equazione 1.13) analogamente all'equazione linearizzata per le molecole in soluzione, si determina l'area superficiale del solido:

$$\frac{P}{Va \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{(V_m \cdot C)} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (1.13)$$

La variabile x in questo caso è il rapporto P/P_0 , dove P è la pressione di equilibrio del gas, mentre P_0 è la pressione di saturazione del gas, V_m (cm³/g) è il volume di azoto per unità di massa dell'adsorbente che forma un monolayer, C è la costante legata all'equilibrio termodinamico, il cui valore dipende dal calore di adsorbimento del primo layer.

Dal fit dell'Equazione (1.13) è possibile ricavare il coefficiente lineare e l'intercetta (la costante BET). La costante BET è definita positiva e la misura di un valore di intercetta negativo indica una deviazione dalla teoria BET. In generale la deviazione può essere dovuta alla presenza di micropori.

Per passare da volumi di gas adsorbito all'area superficiale è utile l'Equazione (1.14) che determinata l'area superficiale dell'adsorbente AS:

$$AS (m^2/g) = V_m (cm^3/g) \cdot 4,35 \quad (1.14)$$

dove 4,35 è il fattore di conversione corrispondente al gas in condizioni standard (273 K, 1 atm). È possibile tenere in considerazioni le eventuali porosità nell'analisi dati dell'isoterma. Le porosità rappresentano una deviazione dall'assunto della teoria BET e Langmuir per cui le superfici sono omogenee e piatte se paragonate alla dimensione della molecola adsorbita.

La normativa ASTM prende in esame un approccio empirico, noto come *area superficiale ottenuta dallo spessore statistico del campione (statistical thickness of carbon black, STSA)*. Tramite questo approccio è possibile trasformare l'isoterma in una curva in cui la quantità di gas adsorbito è funzione dello spessore statistico medio del gas adsorbito, chiamato *t-plot* e comunemente indicato come *t* (nm). Questa parametrizzazione si basa su un'equazione empirica che lega lo spessore medio di molecole alla pressione del gas *P*.

Nel caso del N₂ e per materiali a base carbonio, lo standard è un particolare tipo di carbon black, in cui sono assenti le porosità e lo spessore *t* è calcolato dall'Equazione (1.15):

$$t = 0,088 x^2 + 0,645 x + 0,298 \quad (1.15)$$

dove $x=P/P_0$.

Il coefficiente lineare del grafico del t-plot *t* vs *V_a* viene indicato come *C_{t-plot}* e , moltiplicato per una costante, permette di ricavare STSA come indicato dall'Equazione (1.16):

$$STSA = C_{t-plot} \cdot 15,47 \quad (1.16)$$

dove 15,47 è una costante per la conversione dell'azoto gas a volume di liquido (m²/g).

L'area ottenuta è inferiore a quella calcolata col modello BET in quanto non comprende l'area dei micropori. Per questo motivo viene chiamata anche come "area esterna", complementare all'area interna dei micropori.

1.2.3 Confronto adsorbimento gas-liquido

L'area superficiale di una polvere o una spugna si può quindi misurare con la stessa tecnica, l'adsorbimento, ma in fasi differenti, cioè sfruttando molecole in fase liquida e gas. Il valore di SSA ottenuto dalle due tecniche è in linea di principio paragonabile ma, in alcuni casi, un medesimo materiale può portare a risultati differenti. In soluzione liquida, come si osserva nella Figura 1.6, è possibile che l'area superficiale esposta risulti minore rispetto valore ottenuto dall'adsorbimento gassoso di molecole di piccole dimensioni, come ad esempio il N_2 . Questa molecola, molto più piccola del MB, è in grado di occupare anche le porosità del materiale irraggiungibili alle molecole di dimensioni maggiori.

La dimensione dello standard che utilizziamo per misurare influisce quindi sulla misura: l'area del N_2 è $0,162 \text{ nm}^2$ quando viene adsorbito da fase gassosa, mentre il MB ha un'area di quasi 10 volte superiore: 1.30 nm^2 nell'adsorbimento in fase liquida¹³.

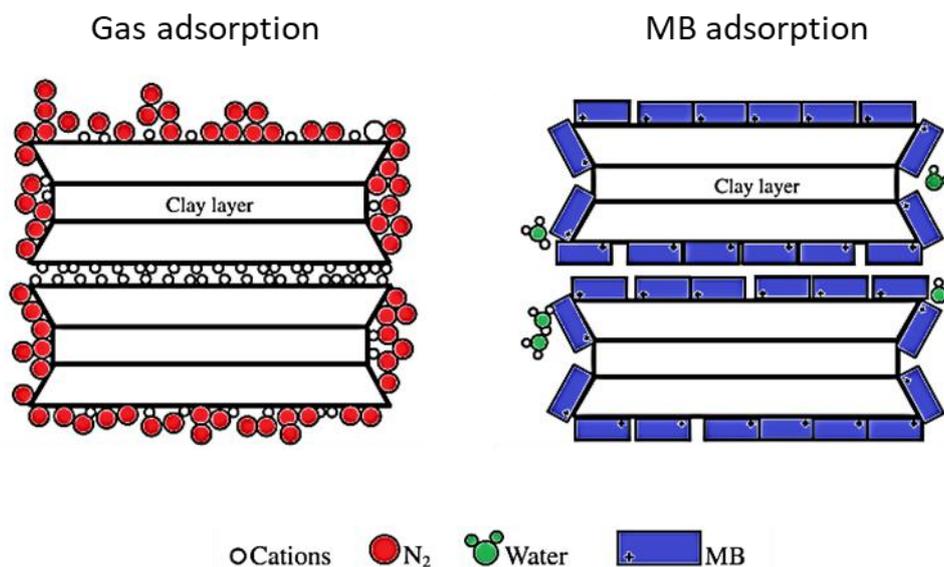


Figura 1.6, adsorbimento in gas e in liquido¹³.

D'altro canto, è possibile che in fase solida alcune parti dell'adsorbente, come l'interstrato, non risulti accessibile alle molecole di N_2 . È il caso delle montmorilloniti, materiali che non presentano porosità ma che mostrano zone "vietate" all'adsorbimento di N_2 e per le quali il valore dell'area superficiale risulterà minore rispetto a quanto misurato in liquido. Nel caso del sistema

liquido, invece, è il solvente a rendere accessibili queste zone, andando a separare gli strati nel materiale.

Nell'adsorbimento in liquido invece il MB, per adsorbimento chimico, forma attrazioni coulombiane con l'adsorbente. Si osserva la formazione di un unico layer, ben descritto dal modello di Langmuir. In soluzione, inoltre, le molecole di MB possono penetrare tra gli strati della polvere che in fase solida sono inaccessibili.

1.3 Grafene e i suoi derivati

Il Grafene è uno dei materiali più promettenti scoperti negli ultimi anni che trova largo utilizzo grazie alle sue straordinarie proprietà fra cui buona conducibilità termica, elevato valore del modulo di Young e resistenza alla frattura, elevata flessibilità e ottime proprietà elettriche. Possedendo proprietà così interessanti trova applicazioni come sensore, cella solare ed elettrodo. Inoltre, risultati sperimentali evidenziano che, grazie all'elevato rapporto superficie-volume, il Grafene può essere utilizzato come adsorbente per rimuovere da soluzioni acquose metalli pesanti, coloranti (dyes) e fluoruri¹⁴.

Il Grafene è un materiale spesso un atomo che presenta la stessa struttura di un singolo piano basale della grafite: come rappresentato nella Figura 1.7, ogni atomo di carbonio è ibridato sp^2 ed è legato covalentemente ad altri 3 carboni, formando così un reticolo di atomi disposti a nido d'ape.

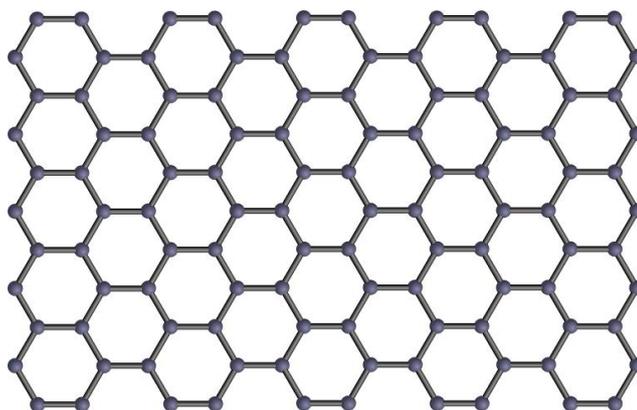


Figura 1.7, Grafene: struttura ad alveare degli atomi di carbonio.

Gli atomi di carbonio disposti ad esagono formano quindi un anello aromatico con legami σ e π , responsabili delle proprietà elettriche¹⁵. Esso rappresenta la struttura di base di alcuni materiali derivanti dal carbonio come la grafite, i nanotubi di carbonio o i fullereni.

1.3.1 Sintesi Grafene

Il metodo più semplice è lo scotch-type, che consiste nell'operare un'esfoliazione meccanica della grafite utilizzando uno scotch adesivo, superando le forze di Van der Waals coinvolte fra i vari layer. Al giorno d'oggi il grafene ottenuto con questa sintesi risulta essere quello con le migliori proprietà elettriche e con i minor difetti, ma la sintesi è difficilmente applicabile su larga scala¹⁶.

Uno dei metodi più utilizzati su larga scala per ottenere Grafene è l'esfoliazione dell'ossido di grafite, trasformandola così in Grafene ossido (GO), che viene poi sottoposto ad una riduzione per ottenere Grafene¹⁷.

È possibile sintetizzare Grafene anche tramite il *Chemical Vapour Deposition process* (CVD), in cui il Grafene si forma grazie alla pirolisi di idrocarburi per precipitazione su metalli come il rame. Questa sintesi richiede però condizioni di lavoro estreme, con temperature elevate¹⁸.

1.3.2 Graphene Nanoplatelets

Secondo la definizione originale, il Grafene è un materiale con un singolo layer formato da atomi di carbonio. Ciononostante, viene spesso usato l'espressione "alcuni layer di Grafene". Se il numero di layer è 10 o superiore, il materiale in questione viene definito *Graphene nanoplatelet* (GnPs), anche noto come xGnP, cioè GnP esfoliati. Rispettivamente in Figura 1.8 e Figura 1.9 è possibile osservare la disposizione dei diversi layer e come questi appaiono visti con un microscopio elettronico a scansione (SEM).

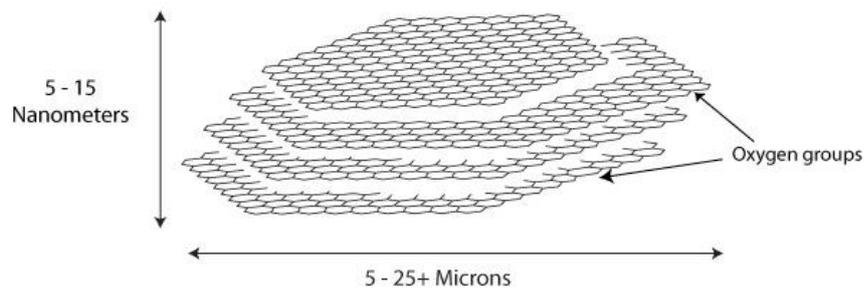


Figura 1.8, rappresentazione di una tipica struttura di xGnP

Questi materiali sono ottenuti industrialmente dalla grafite per parziale ossidazione seguita da un'esfoliazione meccanica e una riduzione termica ad alta temperatura¹⁹.

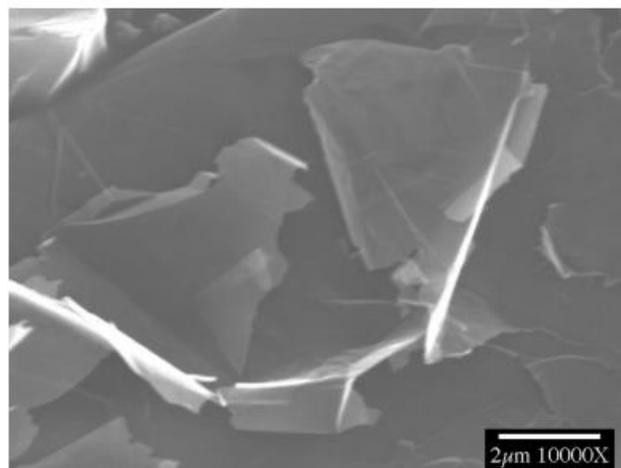


Figura 1.9, SEM di Graphene nanoplatelets¹⁹

È possibile ottenerne di varie dimensioni, con uno spessore che va da 1 a 20 nm. La piccola dimensione delle xGnP le rende particolarmente versatili nella creazione di compositi, ai quali riescono a trasferire le eccellenti proprietà elettriche e termiche. Inoltre, essendo compatibili con la maggior parte dei polimeri, riescono anche a migliorare le caratteristiche meccaniche della matrice in cui vengono inserite²⁰.

Le xGnP possono essere vendute disperse in vari solventi, come H₂O, IPA o solventi organici, o in forma di polveri (chiamate "di bulk"), e vengono classificate in base alle loro proprietà.

I due derivati del Grafene utilizzati nel mio lavoro di tesi sono stati l'Elicarb e l'xGnP C750, scelti per la loro struttura chimica e area superficiale diversa da quella del GO. Sono dei materiali altamente ridotti, con contenuto di ossigeno rispettivamente del 4,3% e 6,3%²¹.

1.3.3 Grafene ossido, sintesi e proprietà

Il GO è un Grafene funzionalizzato e presenta una carica negativa sulla superficie, in grado di interagire con ioni metallici, dyes e composti organici. Il GO è ottenuto dall'ossidazione e successiva esfoliazione della grafite. La struttura proposta nella Figura 1.10 presenta delle regioni di C sp² aromatici e aree difettive composte da gruppi epossidici, idrossilici e carbossilici²².

La presenza dei gruppi epossidici gioca un ruolo cruciale poiché è responsabile di una maggior espansione dei pani grafitici, portando dunque ad un maggior numero di GO single layer nella soluzione finale.

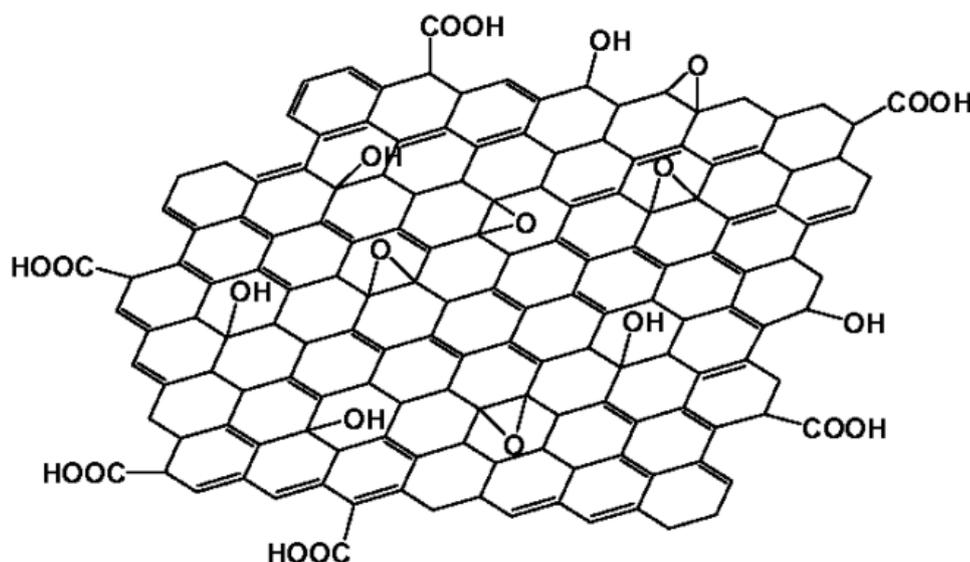


Figura 1.10, struttura chimica del GO.

Il GO viene sintetizzato utilizzando vari metodi, quello da me utilizzato è stato sintetizzato con il metodo Hummer modificato²³, schematizzato nella Figura 1.11.

La polvere di grafite (con diametro massimo 0.50 mm) viene intercalata e funzionalizzata con ossidanti come NaNO₃, H₂SO₄ e KMnO₄.

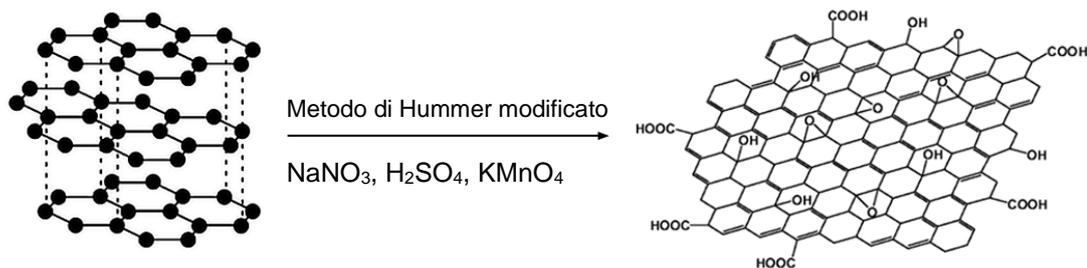


Figura 1.11, sintesi del GO con il Metodo Hummer.

I piani grafiteici sono così separati tra loro a seguito dell'ossidazione. Dopo la reazione, il GO viene lavato e centrifugato varie volte per rimuovere i sali residui e gli aggregati. Il tutto dura circa una settimana e porta ad una soluzione di GO dispersa in acqua in single layer che mostra una lunga stabilità nel tempo²⁴.

Uno dei vantaggi del GO è la sua elevata processabilità dovuta alla complessa chimica dei gruppi funzionali. Esso può essere facilmente disperso in acqua tramite sonicazione, formando sospensioni stabili per anni. Analogamente, il GO forma sospensioni stabili in molti solventi organici.

Il GO è un materiale ideale per rivestire superfici in modo estremamente efficiente, sia tramite tecniche industriali, come dip coating o spray coating, che tramite processi di laboratorio, come lo spincoating²⁵.

A causa della non continuità spaziale delle regioni contenenti carboni aromatici il GO è un isolante elettrico, a differenza del grafene. La conducibilità elettrica può essere parzialmente ripristinata mediante processi di riduzione (termici e/o chimici)²⁶ che aumentano la componente aromatica diminuendo la quantità di gruppi funzionali e difetti. La riduzione porta ad una diminuzione della disperdibilità del Grafene ossido ridotto (RGO) che in acqua e altri solventi tende a formare agglomerati. Per questo motivo, la riduzione viene tipicamente eseguita dopo la deposizione su substrati²⁷. Nella Figura 1.12 sono riassunte le strutture del Grafene e dei due derivati descritti fin ora.

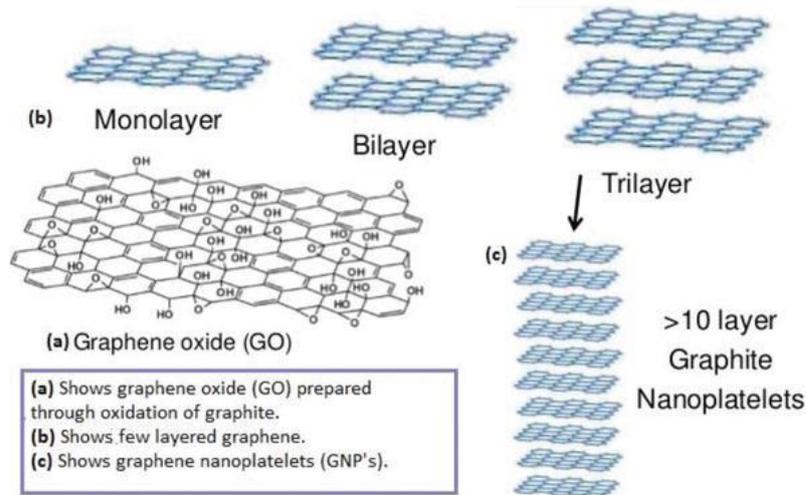


Figura 1.12, differenza fra Grafene, GO e GnP²⁸.

1.3.4 Caratterizzazione

Una delle tecniche di caratterizzazione del GO è la spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS), che permette di determinare la percentuale di elementi che compongono il materiale ottenuto. L'XPS può dunque essere utilizzato in primis per determinare la presenza di impurezze, come atomi di N o S residui e in seguito per determinare il rapporto stechiometrico tra Carbonio e Ossigeno dalle aree del C 1s e O 1s. Inoltre, dallo spettro C 1s del GO, in Figura 1.13, è possibile ricavare l'abbondanza di diversi gruppi funzionali del Carbonio e a partire da questi è possibile calcolare il C/O ($2,4 \pm 0,2$). Dall'analisi XPS è possibile monitorare il processo di riduzione del GO a RGO²⁹.

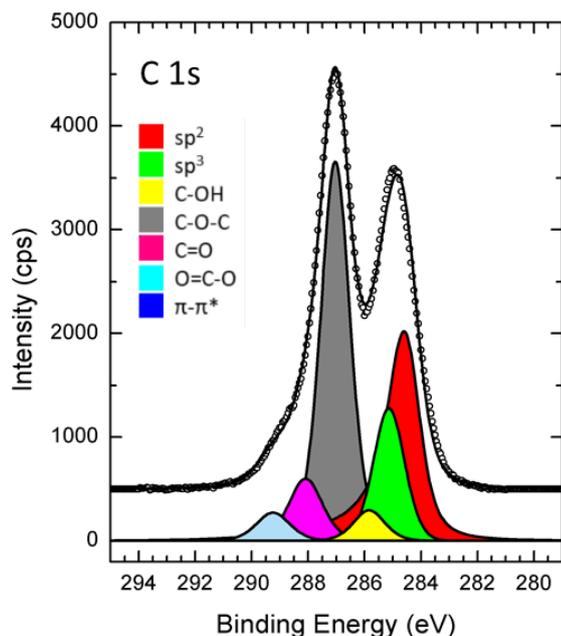


Figura 1.13, spettro XPS del GO.

Lo spessore del singolo foglio di GO, misurato con il microscopio a forza atomica (AFM) in Figura 1.14, è di circa 1 nm. La variazione di composizione del GO sottoposto a riduzione comporta la rimozione dei gruppi funzionali con una diminuzione dell'idrofilicità del foglio e dell'acqua trattenuta. Come conseguenza, lo spessore diminuisce all'aumentare del grado di riduzione sino a un valore di circa 0,4 nm nel caso di riduzioni termiche ottenute a 900°C di annealing in alto vuoto³⁰.

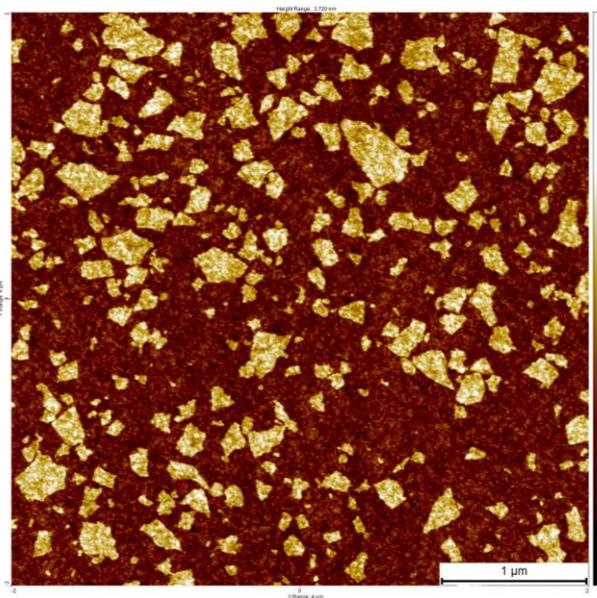


Figura 1.14, AFM di foglietti di GO depositati su SiO₂/Si²⁵.

Oggi giorno è possibile acquistare commercialmente il GO in polvere da alcuni produttori, fra cui ricordiamo Abalonyx³¹ e Graphenea³². Questi due, assieme ad alcuni batch sintetizzati direttamente al CNR-ISOF (GO Lab), sono stati i tre reagenti su cui sono stati eseguiti gli esperimenti nella prima parte della mia tesi.

Un modo per classificare e visualizzare i derivati del grafene (GMBs) è quello proposto da Wick³³ e riassunto nella Figura 1.15, in cui sono riportate le 3 proprietà principali dei GMBs.

Le variabili sono:

- il numero di layer di grafene;
- la dimensione media laterale;
- il rapporto C/O.

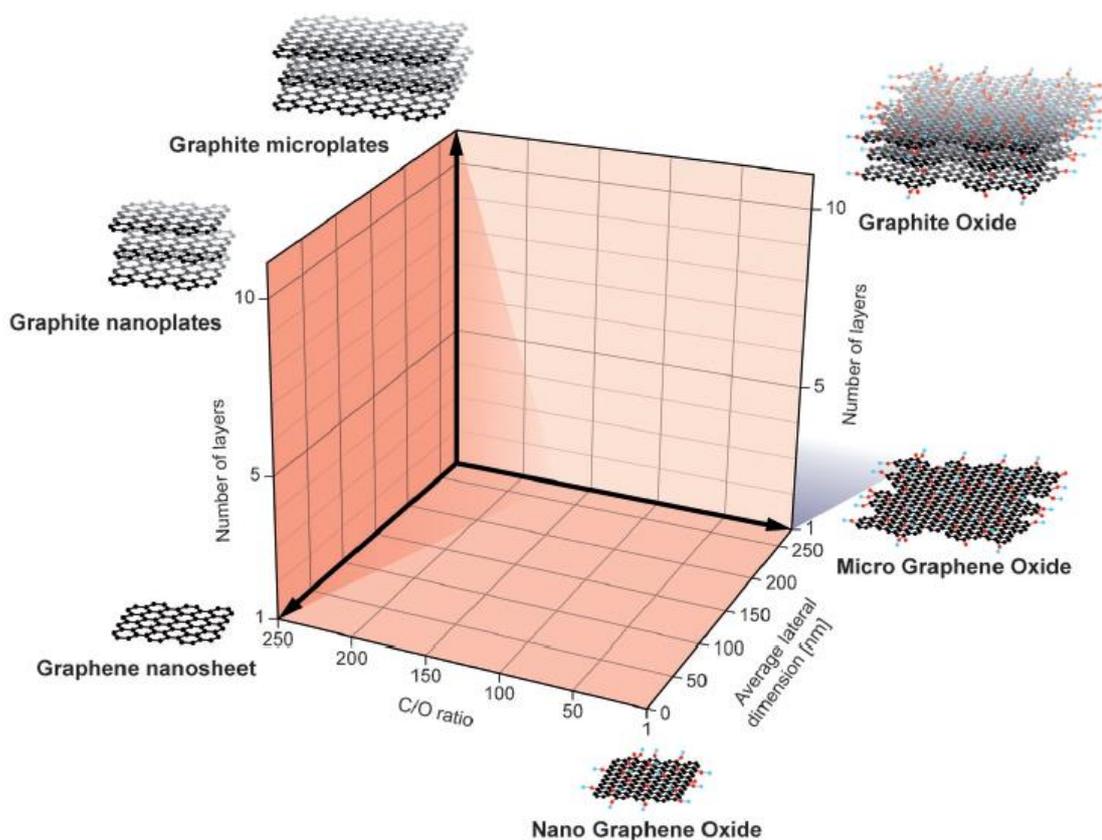


Figura 1.15, griglia di categorizzazione per la classificazione di vari tipi di GMBs.

Come si può osservare, alcuni materiali a base grafene non sono costituiti da un solo layer di Grafene, come il GO, ma esistono anche materiali costituiti da vari layer (da 2 a 10) che possono creare strutture più complesse. In particolare, il numero di layer determina lo spessore e l'area superficiale del materiale.

La dimensione media laterale può variare di vari ordini, dai pochi nanometri alle centinaia di micron e gioca un ruolo fondamentale nelle proprietà meccaniche dei fogli²⁵.

Il rapporto C/O è un parametro importante che descrive la struttura chimica del GO. Ad esempio, maggiore è il contenuto di ossigeno e migliore è la stabilità delle sospensioni acquose.

Queste tre proprietà sono facilmente misurabili tramite le tecniche di analisi sotto indicate nella Tabella 1.1:

Tabella 1.1, proprietà GMB e metodi analitici adatti per classificare i GMB.

Numero di layer (spessore)	TEM*
	AFM
	Spettroscopia Raman
	Misure di Assorbimento
Dimensione laterale	TEM
	SEM
	AFM
Rapporto C/O	XPS
	Analisi elementare (ICP-MS)

*TEM= Telescopio elettronico a trasmissione,

Nel presente lavoro di tesi la proprietà studiata è stata il numero dei layer, ma questa proprietà è stata misurata con un metodo diverso da quelli sopra citati, cioè tramite adsorbimento. Nota l'area superficiale di un materiale composto da layer grafiteici e noto lo spessore di questi, è possibile ricavare il numero di layer N dall'Equazione (1.17):

$$N = \frac{t}{t_{ML}} = \frac{2}{\rho \cdot SSA \cdot t_{ML}} \quad (1.17)$$

Dove t_{ML} indica lo spessore del monolayer (che per la grafite è 0,335 nm) e ρ è la densità della grafite, pari a 2,1 g/cm³.

1.4 Blu di metilene

1.4.1 Proprietà e caratteristiche

Il MB è una molecola organica formata da 3 anelli aromatici terminanti con due ammine (Figura 1.16) ed è utilizzato come indicatore redox, presentandosi blu in forma ossidata e incolore se ridotto. Il pH naturale della soluzione risulta essere acido, in accordo con il GO che presenta gruppi acidi sulla superficie, evitando quindi un effetto "titolazione". In soluzione acquosa si presenta come un catione C₁₆H₁₈N₃S⁺, attraendo cariche negative sulla superficie.

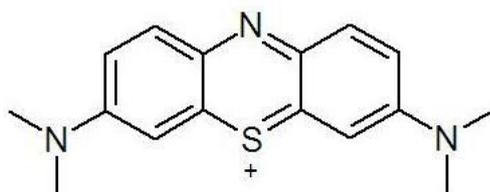


Figura 1.16, Blu di metilene in forma cationica.

Questo colorante si presenta come una polvere poco volatile, facilmente maneggevole e solubile in acqua; è già utilizzato come molecola modello per l'adsorbimento in fase liquida. Infatti, l'adsorbimento può essere monitorato tramite una semplice analisi UV-vis, dove il picco di assorbimento in H₂O è osservabile a 664 nm con una spalla a 610 nm. A seconda della concentrazione, il MB può formare dimeri e aggregati, che mostra un assorbimento a lunghezze d'onda diverse dal monomero³⁴, schematizzate nella Figura 1.17.

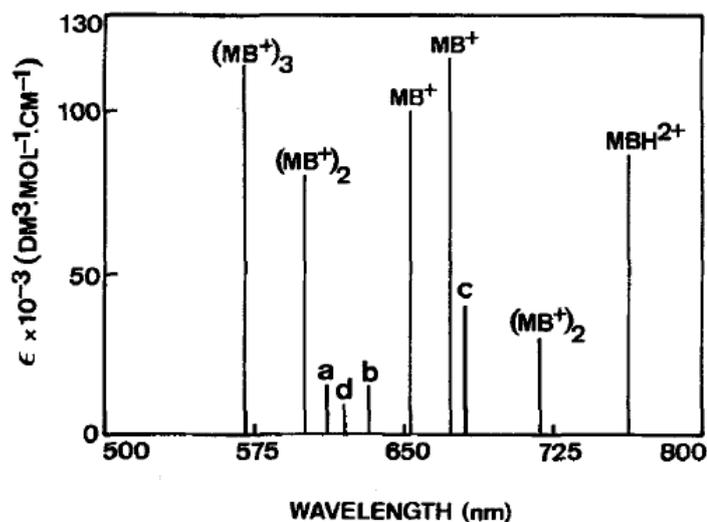


Figura 1.17, lunghezze d'onda di assorbimento degli aggregati di MB in acqua.

In 2-propanolo (IPA), il solvente utilizzato nella determinazione di area superficiale di alcune polveri a base grafenica, il massimo è osservabile a 655 nm, ma lo spettro mantiene una forma simile a quanto osservato in acqua, come si vede nella Figura 1.18. Il massimo in IPA è stato determinato da evidenze sperimentali poiché non sono state trovati accenni teorici in letteratura allo spettro di adsorbimento del MB in IPA.

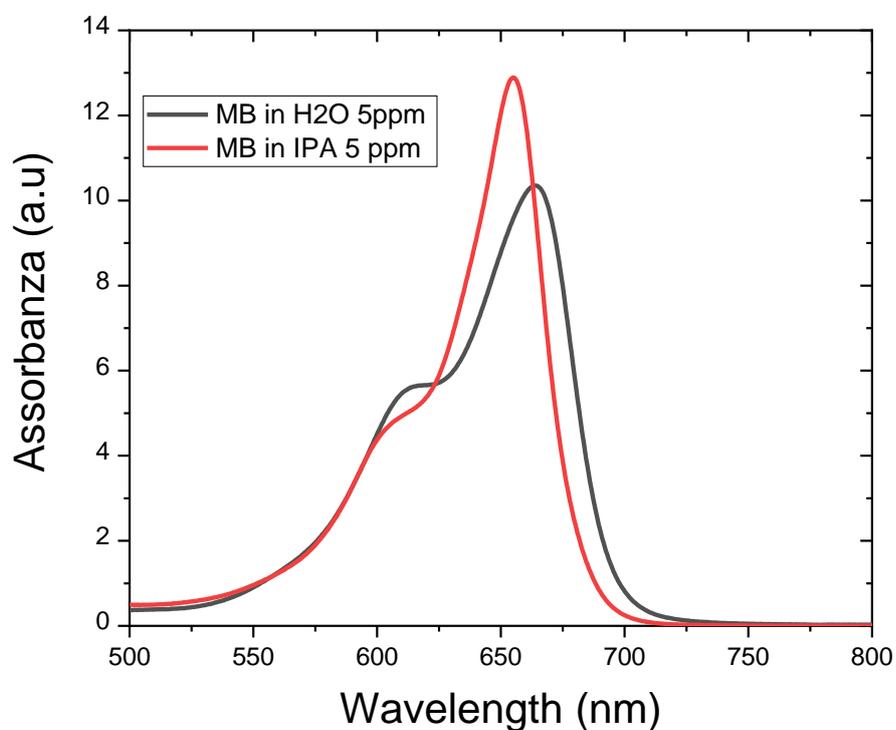


Figura 1.18, spettro UV-Vis MB in H₂O e in IPA.

1.4.2 Adsorbimento di MB in liquido

Il MB viene largamente utilizzato come molecola adsorbente standard in soluzione acquosa. L'area occupata da una molecola di MB varia a seconda dell'orientazione con cui questa viene adsorbita. Se la molecola si posiziona parallelamente al piano, l'area occupata è 1,30 nm², se si adsorbe inclinata rispetto alla superficie, l'area coperta è 0,66 nm² per molecola, mentre se si dispone perpendicolarmente al piano, l'area occupata è 0,247 nm² per molecola.

L'assunzione più comune è che l'adsorbimento avvenga in modo parallelo al piano e che dunque l'area occupata sia di 1,30 nm², anche se questo può causare grandi errori di stima dell'area superficiale¹³.

1.5 Riferimenti e note

¹ 'Principles of Adsorption and Adsorption Processes'; D.M. Ruthven, *New York, John Wiley & Sons (1984)*, first edition.

² 'Physical Chemistry'; P. Atkins, *OUP Oxford*, ninth edition.

³ 'The Adsorption of Gases on Plane Surface of Glass, Mica and Platinum'; I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc. (1918)*, 40: 1361-1403.

⁴ 'Über die Adsorption in Lösungen'; F. Herbert, *Z. Phys. Chem.- Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre (1907)*, 57: 385-470.

⁵ 'Adsorption of Gases in Multimolecular Layer'; S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc. (1938)*, 60: 309-319.

⁶ 'The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically non-uniform surface'; M.M. Dubinin, *Chem. Rev. (1960)*, 60: 235-266.

⁷ 'Insights into the modeling of adsorption isotherm systems'; K.Y. Foo, B.H. Hameed, *Chem. Eng. J. (2010)*, 156: 2-10.

⁸ 'A Statistical Derivation of Langmuir's Adsorption Isotherm', R. H. Fowler, *Math. Proc. Camb. Philos. Soc. (1935)*, 31: 260-264.

⁹ 'Adsorption analysis: Equilibria and kinetics'; D. Do Duong, (Series on Chemical Engineering), Vol 2; *World Scientific Publishing Company (1998)*, first edition.

¹⁰ "Graphene oxide-polysulfone filters for tap water purification, obtained by fast microwave oven treatment", A. Kovtun et al., *Nanoscale (2019)*, under review.

¹¹ 'What is the correct form of BET isotherm for modelling liquid phase adsorption?'; A. Ebadi, *Adsorption (2009)*, 15: 65-73.

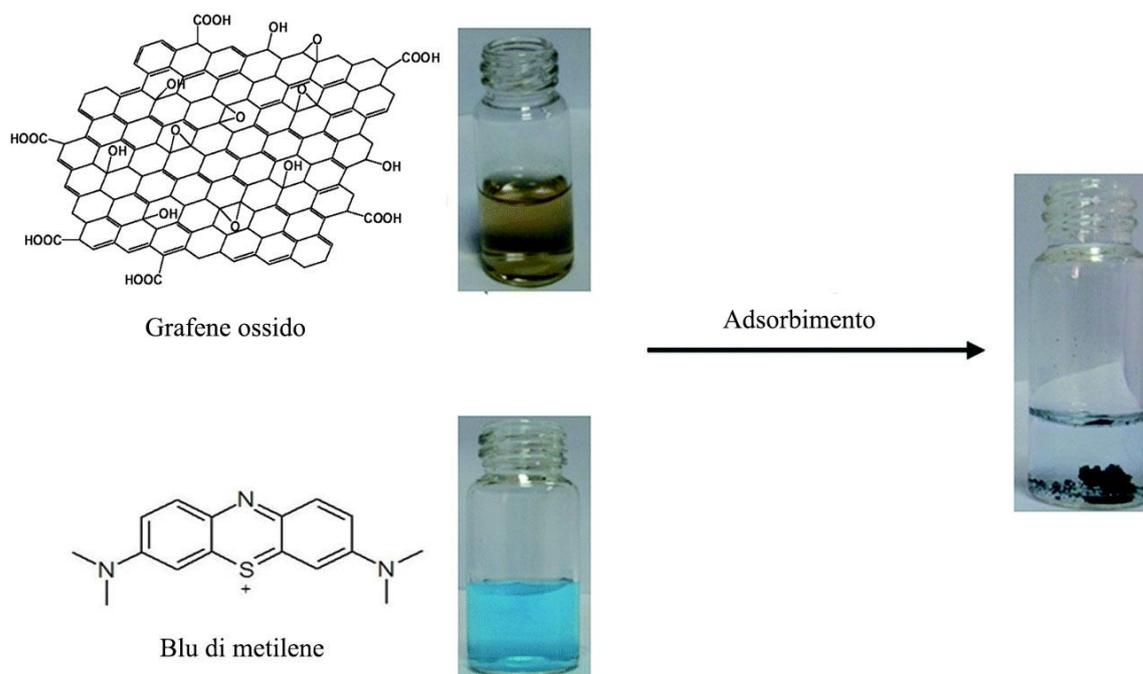
¹² 'Standard Test Method for Carbon Black—Total and External Surface Area by Nitrogen Adsorption', D6556 – 10.

¹³ 'Specific surface: determination and relevance'; J.C. Santamarina et al.; *Can. Geotech. J. (2002)*, 39: 233-241.

-
- ¹⁴ 'Adsorption of methylene blue from aqueous solution by Graphene'; T. Liu et al., *Colloids Surf.* (2012), 90:197-203.
- ¹⁵ 'Carbon sheet solutions'; N.A. Kotov., *Nature* (2006), 442: 254-255.
- ¹⁶ 'Thin Film Structures of Diamond-Like Carbon Prepared By Pulsed Plasma Techniques'; C. Corbella Roca. *Thesis in Universitat de Barcelona. Departament de Física Aplicada i Òptica* (2006).
- ¹⁷ 'Production and processing of Graphene and 2d crystals'; F. Bonaccorso et al, *Mater. Today* (2012),15: 564-589.
- ¹⁸ 'A review of chemical vapour deposition of Graphene on copper'; C. Mattevi et al.: *J. Mater. Chem.* (2011), 21: 3324–3334.
- ¹⁹ 'A review of exfoliated graphite'; D.D.L. Chung, *J. Mater. Sci.* (2015), 51: 554–568.
- ²⁰ 'xGnP Graphene nanoplatelets', *XG sciences, the material difference, technical data sheet* (2013).
- ²¹ 'Benchmarking of Graphene-based Materials: Real Commercial Products vs. Ideal Graphene', A. Kovtun et al., *2D Mater.* (2019), 6.
<https://doi.org/10.1088/2053-1583/aafc6e>
- ²² 'Determination of the local chemical structure of Graphene oxide and reduced Graphene oxide'; K. Erickson, *Adv. Mater.* (2010), 22: 4467-4472.
- ²³ 'Preparation of Graphitic Oxide'; W.S. Hummers, R.E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.* (1958), 80: 1339-1339.
- ²⁴ 'High-Contrast Visualization of Graphene Oxide on Dye-Sensitized Glass, Quartz, and Silicon by Fluorescence Quenching'; E. Treossi et al., *J. Am. Chem. Soc.* (2009), 131: 15576-15577.
- ²⁵ '2D Graphene-based materials. Interplay between composition and electrical properties.' A.Kovtun, *PhD thesis*, Unimore, 2017.
- ²⁶ 'Evolution of Electrical, Chemical, and Structural Properties of Transparent and Conducting Chemically Derived Graphene Thin Films'; C. Mattevi, *Adv. Funct. Mater.* (2009), 19: 2577-2583.
- ²⁷ 'The chemistry of Graphene oxide'; Dreyer, D.R., *Chem. Soc. Rev.* (2010), 39: 228-240.
- ²⁸ 'Bismuth Ferrites/Graphene Nanoplatelets Nanohybrids for Efficient Organic Dye Removal'; S. Rizwan (2018), (10.5772/intechopen.75807).
- ²⁹ "Accurate chemical analysis of oxygenated Graphene-based materials using X-ray photoelectron spectroscopy", A. Kovtun et al., *Carbon*, (2019), 143: 268-275.
- ³⁰ 'Charge transport in Graphene–polythiophene blends as studied by Kelvin Probe Force Microscopy and transistor characterization'; A. Liscio et al., *J. Mater. Chem.* (2011), 21: 2924-2931.
- ³¹ <http://www.abalonyx.no/> <http://www.abalonyx.no/>
- ³² <https://www.Graphenea.com/> <https://www.Graphenea.com/>
- ³³ 'Classification Framework for Graphene-Based Materials', P. Wick, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2014), 53: 7714 – 7718
- ³⁴ 'Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite B and barasym in aqueous suspension'; J. Cenens et al., *Clays Clay Miner.* (1988),36: 214-224.

CAPITOLO 2

Risultati e Discussione



2.1 Analisi area superficiale in gas condotta su GO

Le analisi sul GO Abalonyx sono state eseguite dopo 5 diverse temperature di degas, dopo le quali viene misurata la differenza in peso del campione. Questa misura fornisce risultati analoghi a quelli che si otterrebbero da una calorimetria differenziale a scansione (DSC).

La differenza di peso a seguito del trattamento (Figura 2.1) è dovuta alla perdita di umidità e di sostanze volatili, che vengono rimossi durante i degas eseguiti prima della misura.

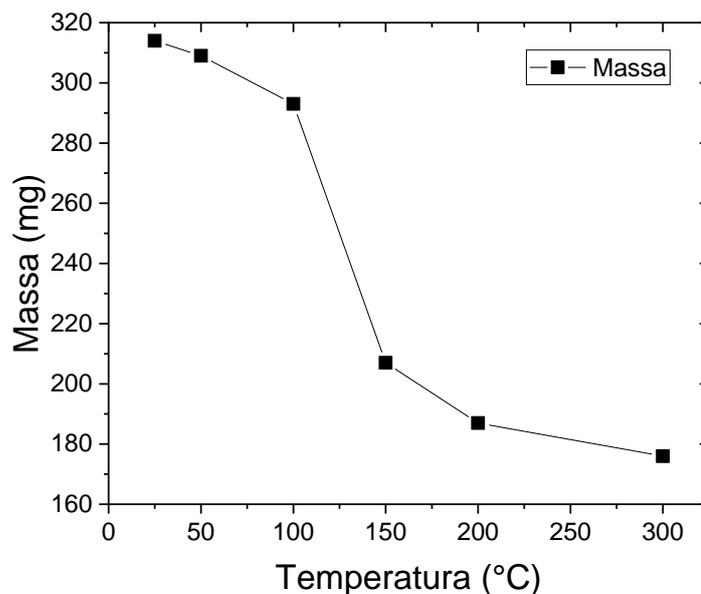


Figura 2.1, andamento della massa vs temperatura per GO Abalonyx.

A 50°C e a 100°C abbiamo desorbimento di acqua. A temperature superiori il GO si riduce a Grafene ossido ridotto, perdendo una frazione di ossigeno presente e ripristinando la struttura sp^2 aromatica. Questo è stato dimostrato dall'analisi XPS a 300° C, già eseguita e riportata in letteratura, su un campione nelle medesime condizioni²⁹ che ha un rapporto C/O pari a $5,7 \pm 0,1$.

In seguito, è stato misurato l'andamento dell'SA (Figura 2.2) e infine la SSA del GO (Figura 2.3).

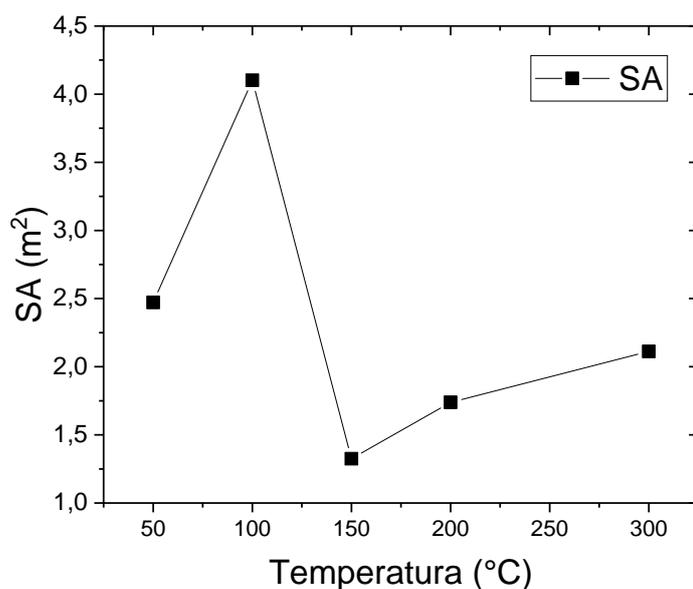


Figura 2.2, andamento dell'area superficiale in funzione della temperatura.

L'SA è inferiore a 10 m²/g, limite inferiore dichiarato dello strumento. Questo è uno dei primi limiti dell'analisi BET.

Sullo strumento è stato però dimostrato che è possibile avere un'accuratezza accettabile fino a 0,5 m². Questo limite è stato calcolato su un campione standard di taratura Al16, un'allumina la cui SSA attesa è 0,22±0,03 m²/g, con un SA di 0,66±0,09 m². L'area misurata con la BET è stata di 0,16 m²/g (SA=0,50 m²), con una differenza fra l'area attesa e misurata di circa il 30%.

Essendo l'errore già elevato non è possibile scendere al di sotto di questo valore minimo, poiché l'errore diventerebbe eccessivamente grande per poter considerare la misura significativa.

Il limite inferiore è stato confermato anche con un'analisi su una grafite commerciale (Sigma Aldrich), la cui SA calcolata ha un valore centrale di 3,4±0,4 m². Questo dimostra che è possibile ottenere, anche con pochi grammi m² una misura riproducibile³⁵.

Il secondo limite dell'analisi BET è dato dalla quantità analizzabile che deriva dalla capacità dell'ampolla, che ha un volume di 10 ml. La quantità massima analizzata è limitata dalla densità apparente ($\rho_{app}=m/V_{app}$). Esiste quindi un valore di ρ_{app} minima che i materiali devono avere.

Ad esempio, immaginando di avere un materiale con alta SSA (10 m²/g), e sapendo che SA minima è di 0,5 m², la massa minima da analizzare ($m=SA/SSA$) è 0,05 g. Con un volume del portacampione di 10 ml, la ρ_{app} critica deve essere di almeno 50 mg/ml.

La SSA da noi misurata (Figura 2.3) fluttua intorno a 10 m²/g e il valore a 100 °C (14 m²/g) è in accordo con quanto riportato dalla letteratura³⁶. Anche le condizioni e i tempi di degas (10h a 100°C) sono simili, ma da noi l'analisi è stata eseguita sul GO Abalonyx mentre nel loro caso sul GO Graphenea.

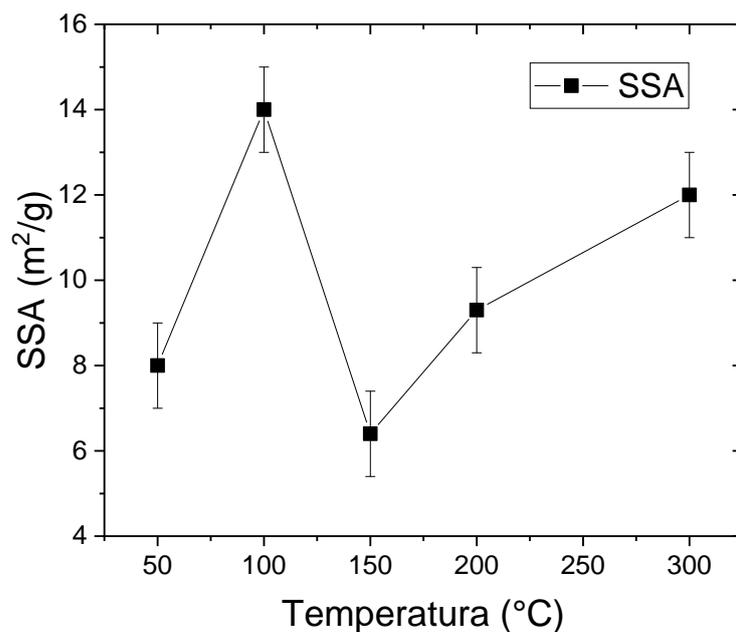


Figura 2.3, SSA in funzione della temperatura.

La SSA sperimentale risulta in disaccordo con altri valori riportati in letteratura, per i quali risulta essere compresa fra 600 a 900 m²/g³⁷. La grande differenza riscontrata tra i nostri dati e quelli del lavoro considerato potrebbe essere dovuta alla differenza di struttura, in particolare ad un impilamento più compatto dei singoli layer di GO che rende non disponibile gran parte dell'area compresa fra i fogli, permettendo l'adsorbimento solo sulla superficie esterna di un grano di polve di GO.

2.2 Adsorbimento in liquido di MB su GO

I risultati ottenuti dall'analisi UV-vis sui 3 GO sono stati analizzati con Origin e sono riportati graficamente in Figura 2.5, Figura 2.6, Figura 2.7. Per tutti e tre i campioni di adsorbente è stato possibile dimostrare che il modello teorico che meglio descrive l'adsorbimento di MB è il modello Langmuir, con la formazione di un monolayer in corrispondenza di Q_m . I dati raccolti sono stati prima linearizzati secondo l'Equazione (1.5) ed è stato fatto un grafico Q_e/C_e vs C_e da cui è stato estrapolato il valore di Q_m , quantità di molecole necessaria per ottenere un monolayer. I Q_m trovati per i tre GO sono dello stesso ordine di grandezza. In Figura 2.4 è riportata a sinistra una soluzione di MB 0,2 mg/ml. A destra si

osserva la diminuzione di concentrazione, dopo 24h, che deriva dall'aggiunta di GO alla soluzione 0,2 mg/ml. I rapporti MB : GO sono (b) 4:1, (c) 2,5:1, (d) 1:1.

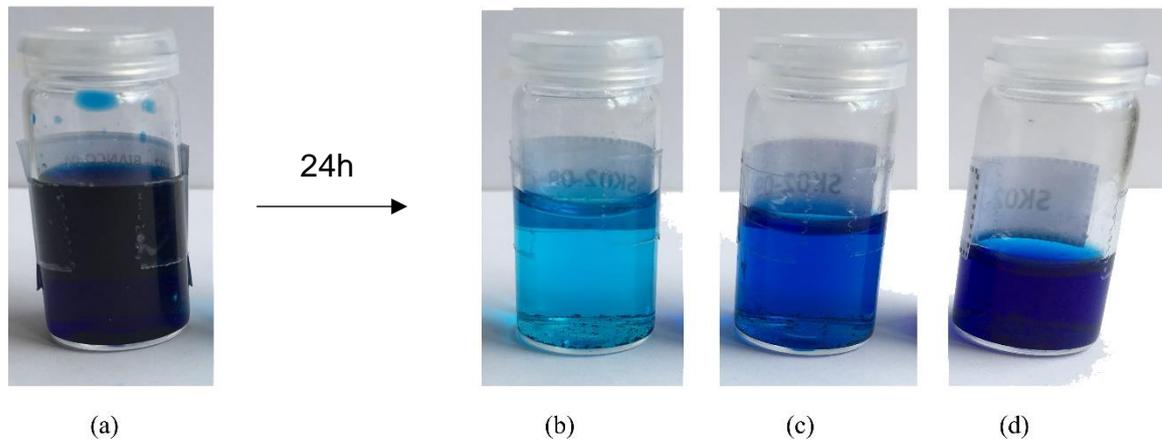
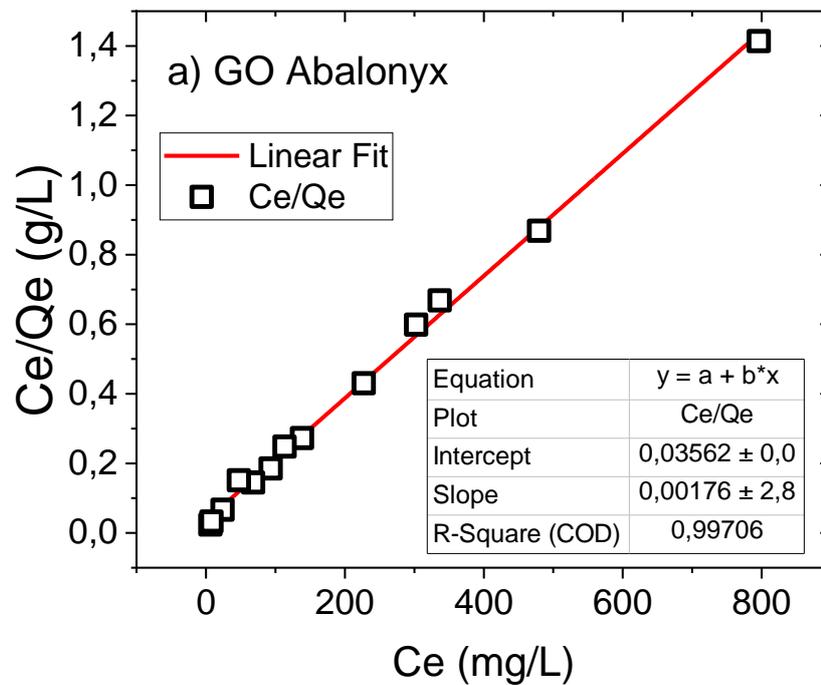


Figura 2.4, (a) soluzione MB 0,2 mg/ml, soluzioni MB e GO dopo 24h

Si osserva che gli errori maggiori si misurano in corrispondenza di punti in cui il valore di removal è basso, in quanto la differenza fra la concentrazione iniziale C_0 e la concentrazione all'equilibrio C_e è piccola (per ulteriori dettagli si veda il par. 4.8).



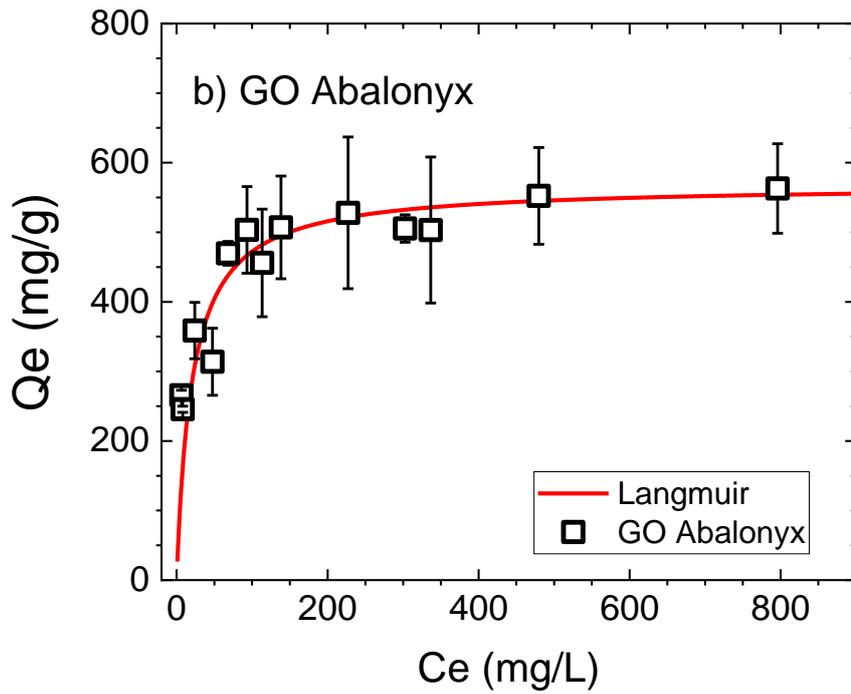
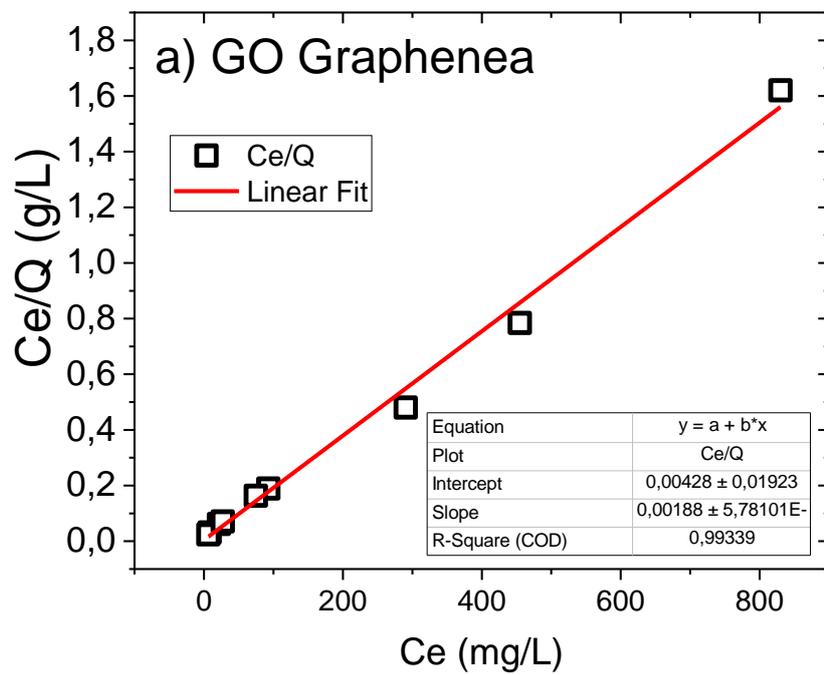


Figura 2.5, a) linearizzazione e b) isoterma di adsorbimento del GO Abalonyx



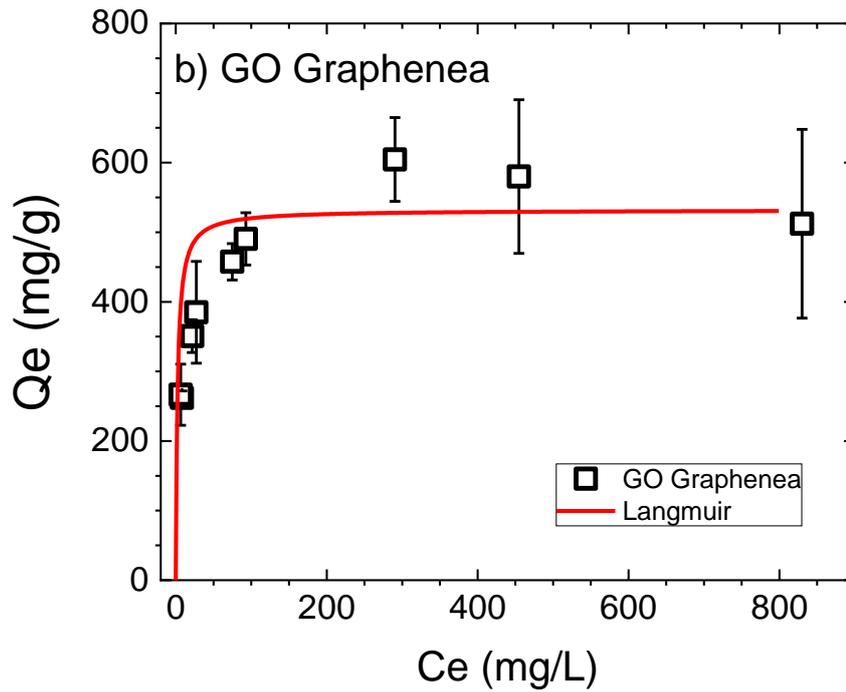
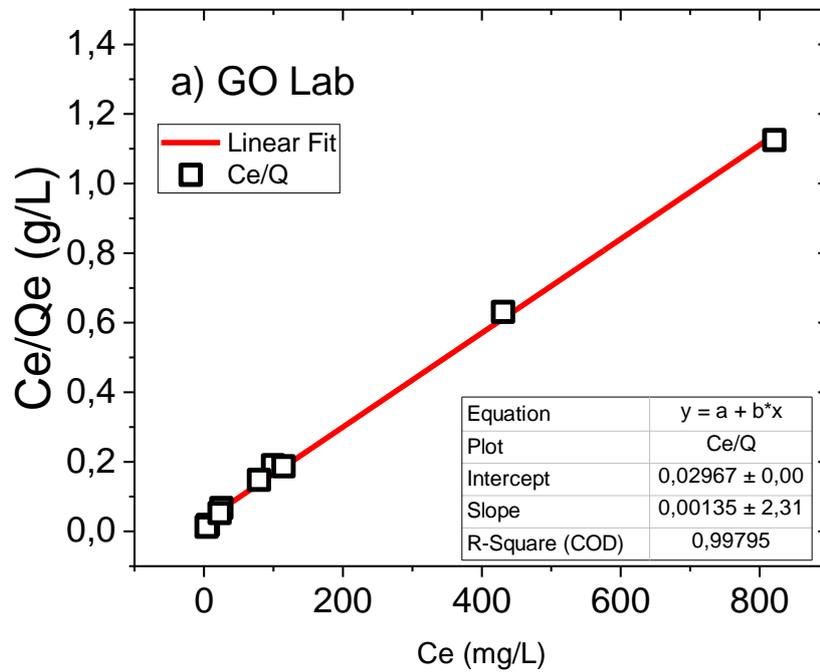


Figura 2.6, a) linearizzazione e b) isoterma di adsorbimento del GO Graphenea.



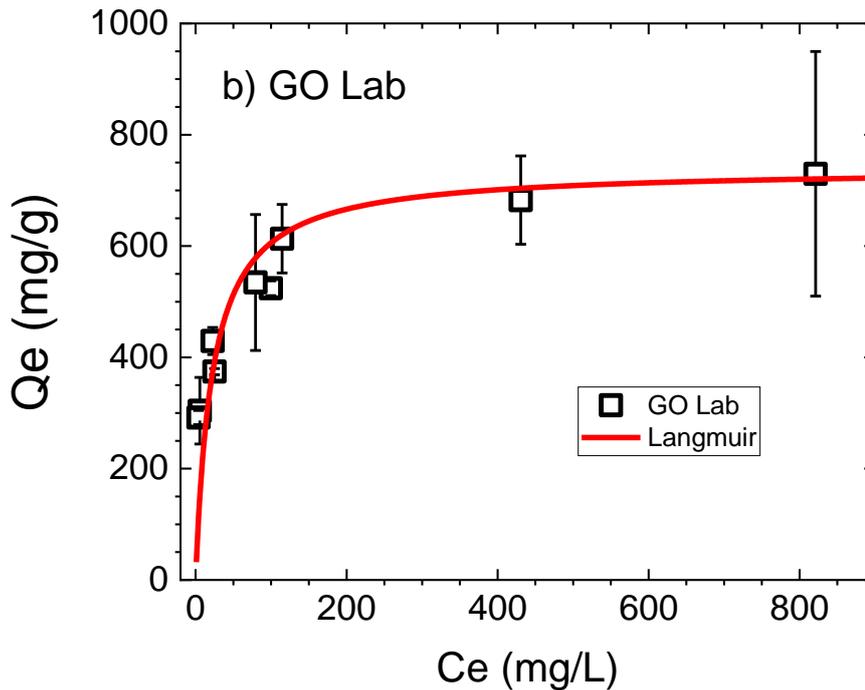


Figura 2.7, a) linearizzazione e b) isoterma di adsorbimento del GO Lab.

Da questi dati è possibile stimare, grazie all'Equazione (2.1), la superficie coperta da ogni mg di MB, indicata come SC, *surface covered* (m²/mg), da cui poi si calcola la SSA:

$$SC = A_{MB} \cdot 6,022 \cdot \frac{10^{23}}{PM} = 2,09 \quad (2.1)$$

SSA rappresenta la *specific surface area* (m²/g), e viene calcolata tramite l'Equazione (2.2), nota la quantità di molecole di MB adsorbite alla superficie:

$$SSA = SC \cdot Q_m \quad (2.2)$$

Per A_{MB} si considera 1,30 nm² ¹³, Q_m il valore estrapolato dalla linearizzazione dell'isoterma e PM =373,87 g/mol, cioè il peso molecolare del MB triidrato. I dati di tutte le polveri sono raccolti nella Tabella 2.1:

Tabella 2.1, Risultati sperimentali adsorbimento in liquido MB su GO.

	GO Abalonyx	GO Graphena	GO Lab
Qm (mg/g)	568 ± 9	531 ± 16	740 ± 12
SSA	1191 ± 19	1117 ± 33	1611 ± 27

I nostri valori di SSA si trovano compresi nell'intervallo identificato in letteratura, che si trovano in un intervallo abbastanza ampio: 1850 e 948 m²/g³⁸. Nel lavoro di Patel³⁸, nonostante mantenga invariate le condizioni di analisi rispetto al paper precedente di McAllister³⁷, indica invece un SSA di 948 m²/g.

Il valore di SSA risulta essere simile per i due GO commerciali, Abalonyx e Graphena, mentre si osserva un netto discostamento nel caso del GO Lab. Questo risulta essere più vicino al valore di letteratura proposto da McAllister di 1850 m²/g³⁷, mentre i GO commerciali (Abalonyx e Graphena) sono più in linea con il valore minimo trovato in letteratura. Il motivo fisico di questa differenza è probabilmente legato al fatto che l'area superficiale è proporzionale alla frazione di monolayer in sospensione.

Inoltre, le nostre analisi sono eseguite su isoterme di adsorbimento, mentre i valori riportati in letteratura sono ottenuti da un singolo punto. In letteratura, infatti, il valore di Q_m, e quindi l'SSA, viene calcolato su un unico valore di Q_{ads} e di C_e, associando queste misure ad un errore molto maggiore rispetto al nostro caso.

Entrambi i lavori utilizzano una concentrazione iniziale di 2 mg/ml di MB in 750 µL, con un rapporto 1,5 : 1 di MB : GO. Le SSA dei due diversi GO risultano essere radicalmente diversi, probabilmente dovuti alle diverse strategie di sintesi.

Nel lavoro di Patel, conoscendo il valore di SC=2,54 m²/mg, è possibile calcolare in quale punto di un'ipotetica isoterma di adsorbimento è stata misurata l'area superficiale³⁹.

Confrontando i dati ricavati dal paper con quelli delle nostre isoterme, è possibile notare che, oltre ad ottenere un valore di Q_m minore dei nostri, il punto da loro scelto ha una C_e ben maggiore rispetto a quelle massime da noi calcolate, intorno a circa 0,8 mg/ml.

Inoltre, il basso valore di removal da loro usato ($R=0,25$) porta con sé uno svantaggio: un basso removal ha come conseguenza un elevato errore nel calcolo della quantità adsorbita all'equilibrio, Q_e (per ulteriori dettagli si veda il par. 4.8).

Sappiamo poi che anche un piccolo errore di riproducibilità condiziona fortemente il valore di Q_m , portando quindi ad un altro errore, che può essere diminuito eseguendo un'intera isoterma e non un singolo punto in cui si suppone di essere a saturazione, su cui non è possibile né mediare i valori né avere la certezza di aver raggiunto il valore di Q_m .

2.3 Confronto adsorbimento gas e liquido su GO

Confrontando SSA calcolata in liquido con i valori ottenuti tramite adsorbimento in gas è possibile osservare un'incongruenza nell'SSA misurata. Questa può essere spiegata poiché un sistema in solido ha meno superficie disponibile all'adsorbimento rispetto ad un sistema disperso in un solvente, che agisce mantenendo i vari fogli separati e ne limita l'aggregazione. Nelle misure in liquido possiamo considerare i foglietti come singoli layer uniformemente dispersi, grazie al processo di sonicazione. Questo non è osservato per le misure in solido, che sono fortemente influenzate dall'agglomerazione della polvere.

Esiste un lavoro analogo al nostro in letteratura che riporta le SSA da gas ($28 \text{ m}^2/\text{g}$) e da liquido (351 mg/g), con un disaccordo simili a quanto calcolato da noi⁴⁰.

2.4 Adsorbimento di altre molecole su GO

Sono già stati studiati sistemi adsorbente-adsorbato con molecole organiche diverse dal MB. Mantenendo costante l'adsorbente (GO), ma variando la molecola adsorbita, il modello teorico che meglio descrive l'adsorbimento può variare.

Se nel caso del MB si è osservato un andamento che segue il modello Langmuir, nel caso di Rodamina (RhB) e Ofloxacina (OFL) (Figura 2.8), due molecole organiche considerate inquinanti, il modello che meglio descrive la curva di adsorbimento è BET (Figura 2.9) e quindi la formazione di multilayer⁴¹.

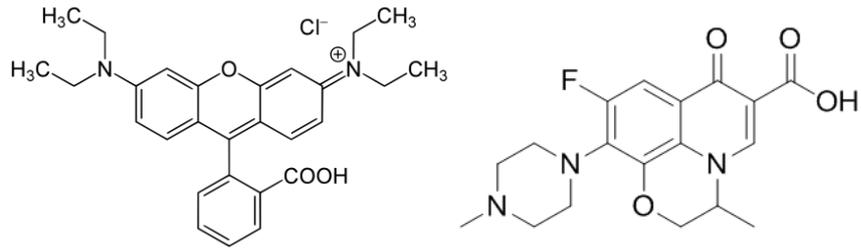


Figura 2.8, struttura chimica di Rodamina e Ofloxacina.

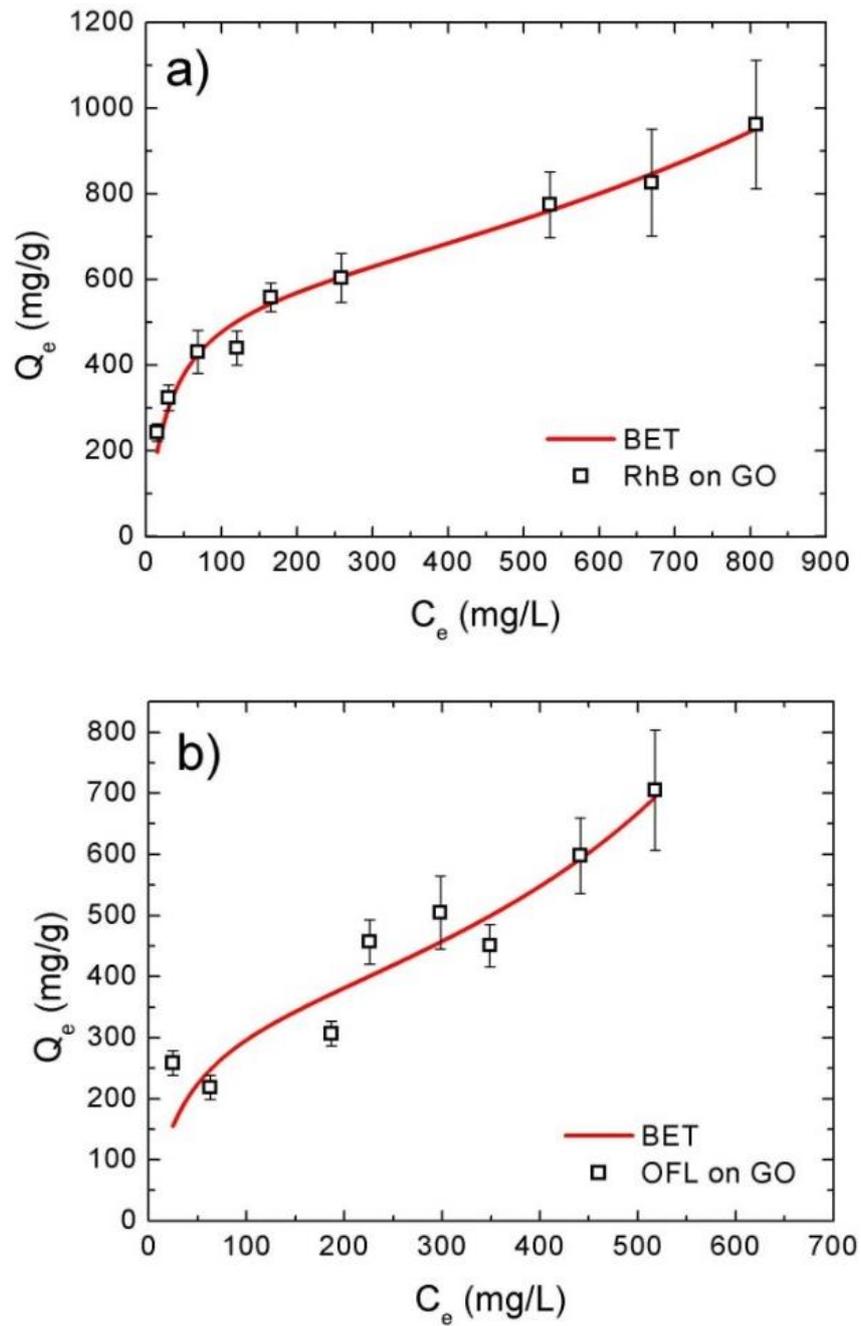


Figura 2.9, isoterme di adsorbimento RhB (a) e OFL(b) su GO.

Nel caso della RhB, l'SSA del GO calcolata non si allontana troppo da quella calcolata con il MB. Anche il valore di Q_m risulta essere paragonabile per le due molecole nonostante la differenza di area molecolare. Lo stesso non si può dire dell'OFL che, avendo la stessa area molecolare del MB, non ha lo stesso Q_m del MB (Tabella 2.2).

Mentre MB e Rh si attaccano su tutta la superficie, è possibile che l'OFL si vada ad adsorbire su siti più specifici. In particolare, è possibile ipotizzare che l'OFL sia più affine con la struttura aromatica del grafene che rappresenta circa il 50% della superficie del GO.

Tabella 2.2, risultati sperimentali Adsorbimento in liquido Rodamina B e Ofloxacina.

Adsorbate	RhB	OFL
Q_m (mg/g)	588 ± 50	356 ± 40
A. mol. (nm²)	1,81	1,30
SSA (m²/g)	1338 ± 114	772 ± 87
Model	BET	BET

2.5 Cinetica GO

Nel caso del GO è stato dimostrato che le cinetiche sono veloci e che si raggiunge l'equilibrio ben prima delle 24h. La cinetica da noi misurata è in accordo con i valori riportati in letteratura⁴⁰, come è possibile osservare dai grafici della Figura 2.10, cinetica MB su GO in H₂O, (a) sperimentale, (b) da letteratura⁴⁰.

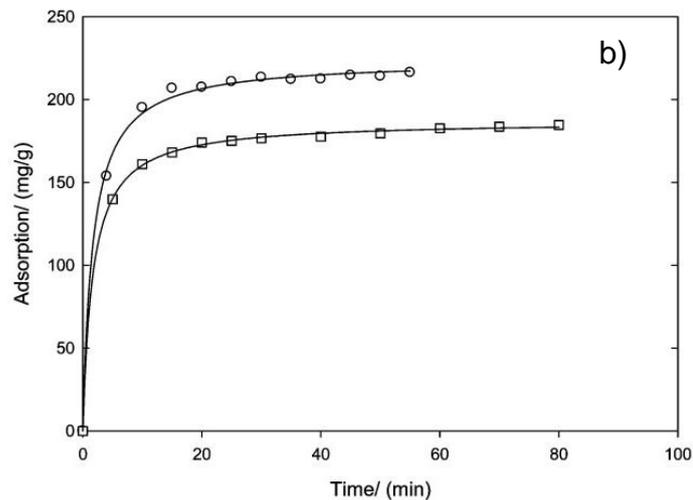
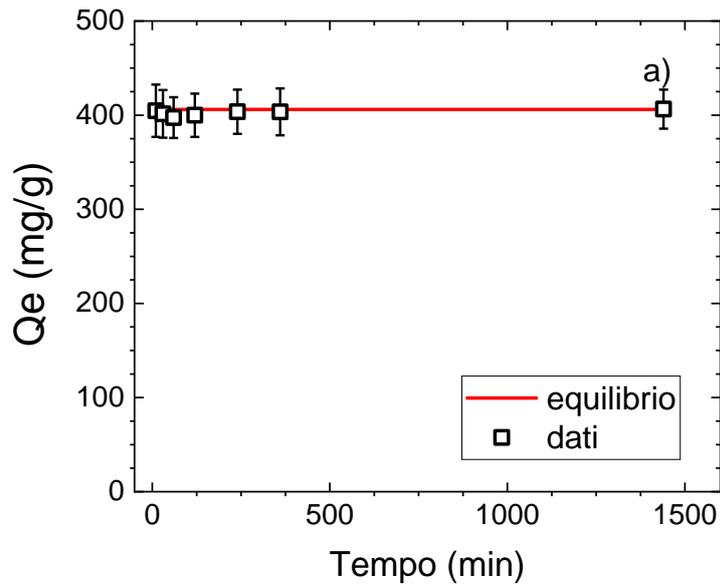


Figura 2.10, cinetica MB su GO in H_2O , (a) sperimentale, (b) da letteratura⁴⁰.

Il tempo caratteristico è nell'ordine delle decine di minuti. Non è stato fatto il fit della cinetica poiché il tempo caratteristico è dello stesso ordine di grandezza degli intervalli di campionamento.

Si suppone che il medesimo comportamento osservato nel GO Abalonyx sia osservabile per i tre tipi studiati, dunque lo studio non è stato ripetuto.

2.6 Degradazione MB

Tramite analisi UV-vis è stata studiata la degradazione del MB, particolarmente evidente per soluzioni diluite esposte a luce ambientale: per questo è importante

che le soluzioni vengano conservate al buio. La soluzione concentrata 2,5 mg/ml risulta essere stabile nel tempo, mentre per concentrazioni nell'ordine dei ppm, si osserva una significativa degradazione, dovuta alla luce³⁴ (Tabella 2.3). Il MB risulta però estremamente stabile se conservato nelle giuste condizioni, e questo è un altro dei motivi per cui è largamente utilizzato come adsorbente³⁴.

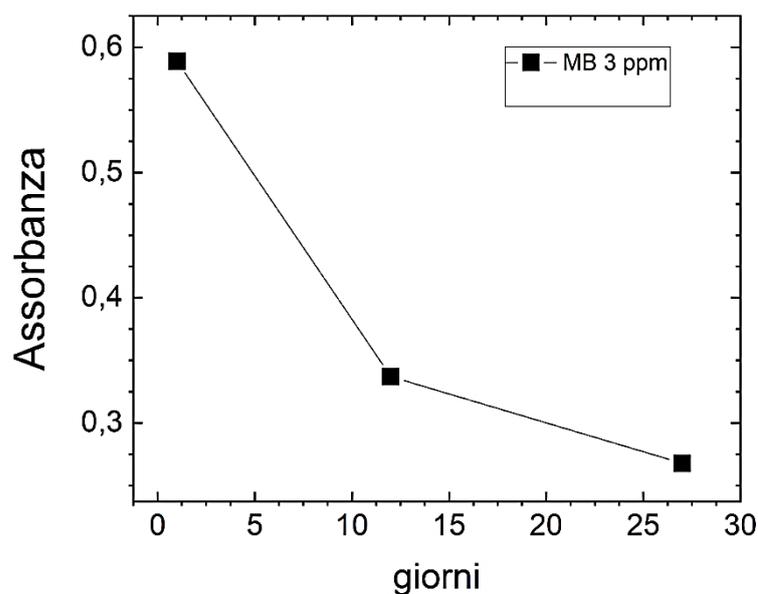


Figura 2.11, degradazione soluzione 3 ppm di MB nel tempo, conservato al buio.

Tabella 2.3, Assorbanza soluzione 3 ppm MB in funzione del tempo.

Giorni	Assorbanza a 664 nm
1	0,589
12	0,337
27	0,268

Riferimenti e note

³⁵ 'Physisorption of perylene dyes on graphite'; L. Ferraro, *Tesi di laurea magistrale*, UNIBO, **2017**.

³⁶ 'Graphene oxide-branched polyethylenimine foams for efficient removal of toxic cations from water'; D. Pakulski et al., *J. Mater. Chem. A* (**2018**), 6: 9384-9390.

³⁷ 'Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite'; M. McAllister et al., *Chem. Mater.* (**2007**), 19: 4396-4404.

³⁸ 'Microwave Enabled One-Pot, One-Step Fabrication and Nitrogen Doping of Holey Graphene Oxide for Catalytic Applications'; M. Patel, *Small* (2015), 11: 3358–3368.

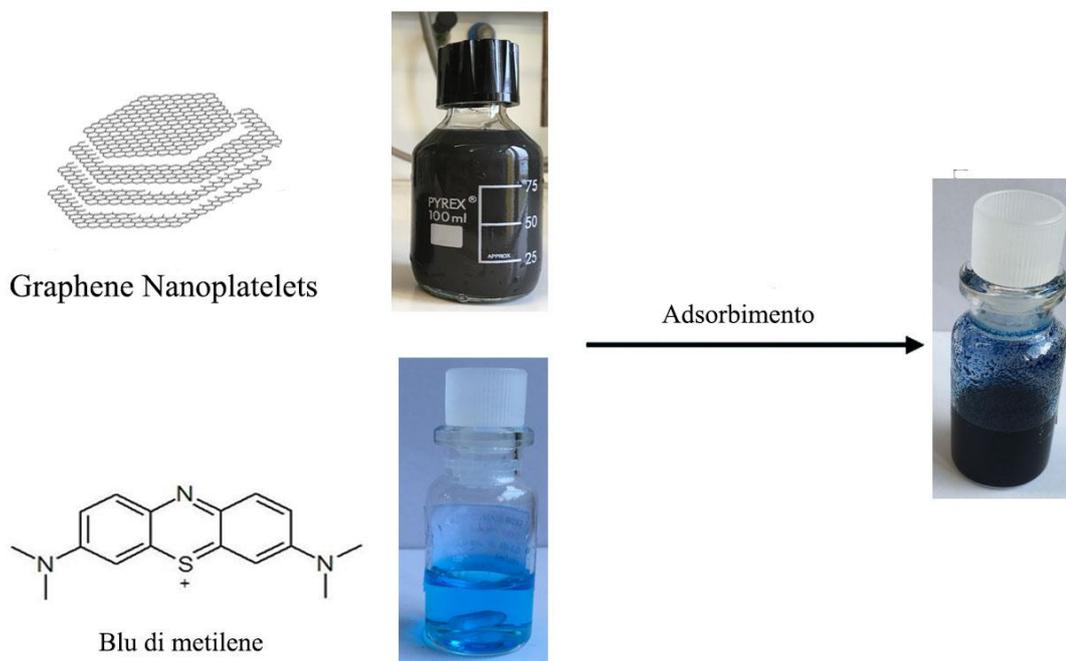
³⁹ Dal lavoro di Patel, si ricava prima il Q_m ($Q_m=948/2,54=373\text{mg/g}=0,373\text{ mg/mg}$). In seguito, si può ricavare la concentrazione all'equilibrio di MB sapendo che i mg totali di MB iniziali e adsorbiti, per ogni mg di GO, sono rispettivamente 1,5 e 0,373 mg ($\text{mg MB in sol all'equilibrio} = 1,5-0,373= 1,127\text{ mg}$). Segue il calcolo del C_e ($C_e= 1,127/0,750=1,50\text{ mg/ml}$). Il removal calcolato dai dati sperimentali del lavoro di Patel risulta essere quindi di 0,25.

⁴⁰ 'Dye Adsorption on Layered Graphite Oxide'; P. Bradder, *J. Chem. Eng.* (2011), 56: 138–141.

⁴¹ 'Graphene oxide doped polysulfone membrane adsorbers for the removal of organic contaminants from water'; M. Zambianchi et al, *Chem. Eng. J.* (2017), 326: 130-140.

CAPITOLO 3

Risultati e discussioni



3.1 Analisi area superficiale in gas condotta su GnP

In questa seconda parte del lavoro di tesi riportiamo i risultati di adsorbimento in gas e in liquido ottenuti sulle GnP.

Dall'adsorbimento in gas è stata misurata l'SSA delle due polveri e inoltre è stata calcolata la porosità, entrambe seguendo le indicazioni della normativa ASTM D6556 – 10. I grafici associati alle misure sono riportati in appendice mentre i risultati dei dati sperimentali sono raccolti nella Tabella 3.1.

Per le GnP non sono stati eseguiti degas a varie temperature come per il GO, ma un unico a 300°C poiché il materiale è già ridotto e non si rischia di cambiarne la struttura.

Tabella 3.1, risultati dati sperimentali adsorbimento in gas di N₂ su GnP.

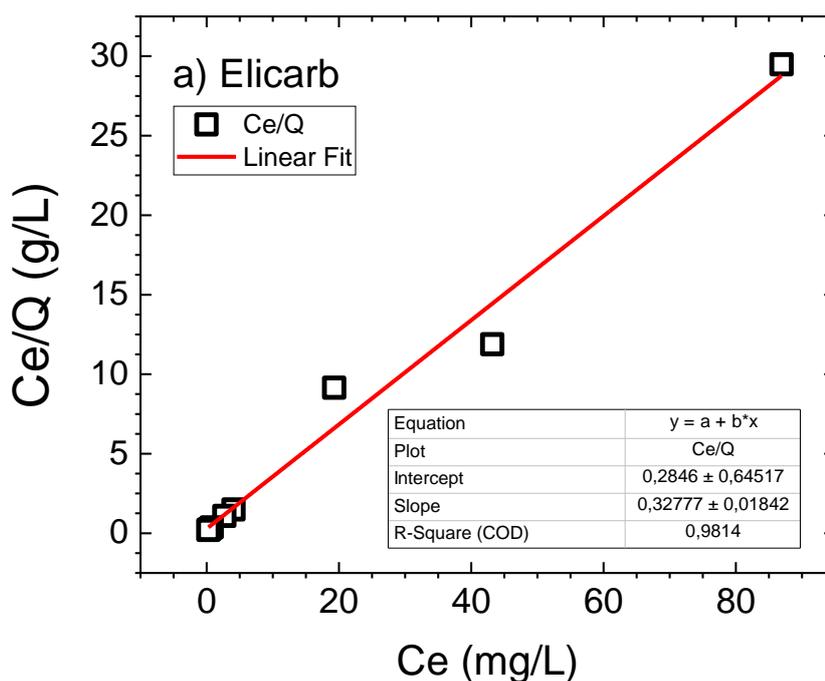
	SSA N ₂	STSA	SSA t-plot micropori
Elicarb	8,5±0,8 m ² /g	8,1±0,7 m ² /g	0,36±0,05 m ² /g
XG C750	762±50 m ² /g	485±25 m ² /g	277±30 m ² /g

I valori misurati sono in accordo con quelli pubblicati in letteratura²¹, ma nel caso dell'Elicarb si osserva una differenza rispetto al valore riportato dal produttore di 40 m²/g. L'SSA del produttore dell'XG C750 risulta essere in accordo con quella sperimentale.

Notiamo quindi che l'area superficiale esterna dell'Elicarb corrisponde all'area superficiale totale, mentre per l'XG C750 l'area superficiale esterna è il 64% rispetto all'SSA totale e dunque il contributo dei micropori (diametro < 2 nm) è molto significativo.

3.2 Adsorbimento in liquido di MB su GnP

L'analisi delle isoterme in fase liquido delle GnP conferma che anche per questi adsorbenti il MB si adsorbente seguendo il modello Langmuir (Figura 3.1 per Elicarb e Figura 3.2 per XG C750).



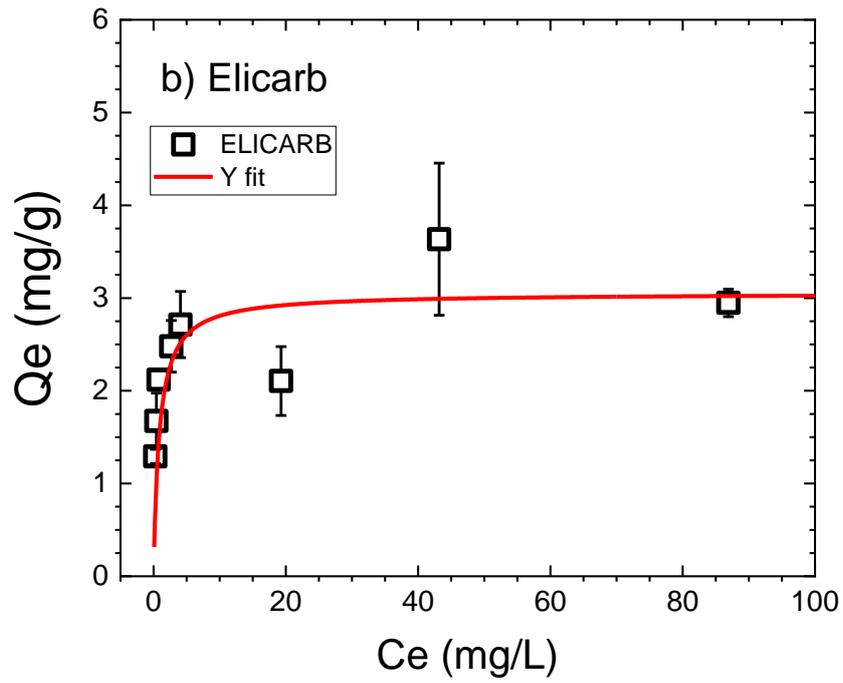
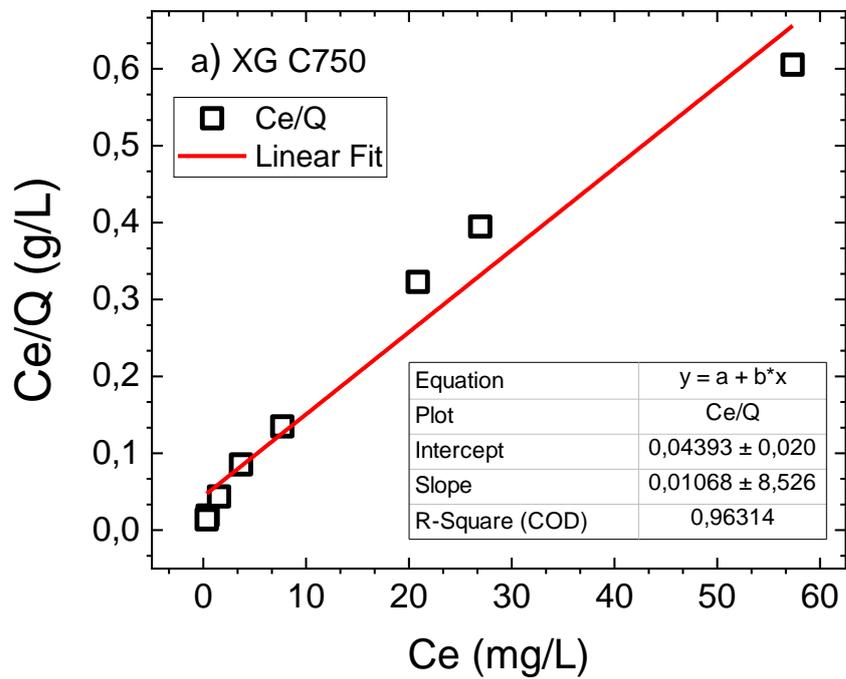


Figura 3.1, linearizzazione e isoterma Elicarb.



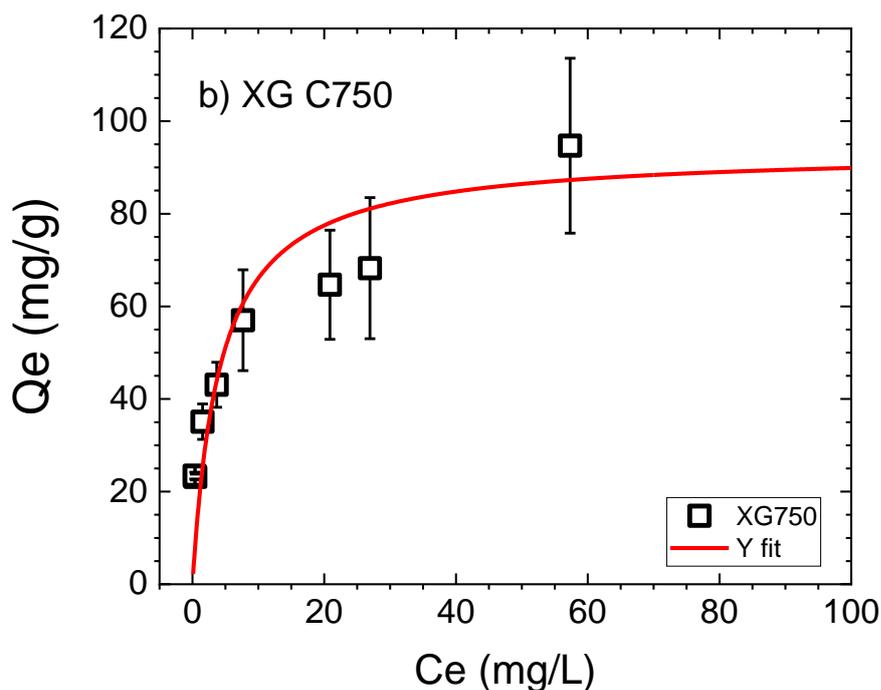


Figura 3.2, linearizzazione e isoterme XG C750.

Avendo lavorato con valori di C_e 10 volte minori rispetto a quelli del GO, gli errori sulla riproducibilità risultano maggiori. Infatti, nei singoli esperimenti, ripetuti nelle medesime condizioni e con la medesima GnP, si misurano valori di adsorbimento significativamente diversi. Questa scarsa riproducibilità è dovuta alle basse concentrazioni di lavoro, nelle quali anche l'errore sul volume dovuto alla micropipetta risulta avere un impatto maggiore sul sistema globale.

Inoltre, dallo spettro UV-vis dei campioni si registra la presenza della linea di base a circa 0,02, dovuto al contributo del GnP ancora presente nella soluzione, a differenza del GO dove questo non viene osservato.

Non è possibile determinare con certezza se questo contributo sia costante nel corso della misura o se in corrispondenza del massimo di assorbimento questo aumenti o diminuisca.

L'offset risulta essere maggiormente evidente nel caso di soluzioni a bassa concentrazione di MB poiché più difficile che adsorbente e adsorbato creino fra loro degli aggregati, più semplici da precipitare nelle condizioni di centrifuga. Nel caso in cui dunque il MB sia in concentrazione minore, questo effetto "gravimetrico" risulta attenuato, lasciando una parte di GnP ancora in soluzione, anche se non osservabile ad occhio nudo poiché presente in tracce.

Per semplicità, tenendo a mente questa approssimazione, il contributo è stato considerato costante ed è stato sottratto dai valori di Assorbanza in corrispondenza del massimo.

L'SSA è stata calcolata utilizzando l'Equazione 2.1 e 2.2 e i valori calcolati sono riassunti nella Tabella 3.2.

Tabella 3.2, risultati sperimentali adsorbimento in liquido di MB su GnP.

	Elicarb	XG C750
Qm (mg/g)	3,1± 0,2	93 ± 8
SSA (m²/g)	6,0 ± 0,3	196 ± 17

Non sono stati trovati valori di SSA misurate in liquido in letteratura con cui confrontare i valori da noi ottenuti.

3.3 Confronto adsorbimento in gas e il liquido di GnP

Nell'Elicarb, la percentuale di micropori è trascurabile quindi l'SSA calcolata secondo il modello BET e quella esterna da STSA sono uguali entro l'errore.

L'SSA con MB è leggermente inferiore a quella calcolata in gas, rispettivamente 6 e 8,5 m²/g. Valori così bassi di SSA sono ancora misurabili da entrambi gli approcci, ma per spugne, come il Grafene cresciuto da Chemical Vapor Deposition (CVD) questo non è più possibile.

In un precedente lavoro del nostro gruppo⁴² abbiamo riportato la SSA di 2.3 m²/g ottenuta su una spugna di Grafene CVD utilizzando un dye a base di Perilene diimide (PDI). La validità della procedura applicata in questo lavoro è supportata dai dati sperimentali ottenuti per la polvere a SSA nota Elicarb.

Nel caso del XG C750 la microporosità ha un peso significativo nel valore di SSA totale. Infatti, circa 1/3 dell'SSA è legata a micropori.

I valori di SSA da gas sono significativamente maggiori rispetto a quelli da liquido poiché la dimensione dello standard usato per effettuare la misura è diversa. L'azoto avendo dimensioni minori è adsorbito sia sulla superficie esterna che nei micropori, mentre il MB vista la sua maggiore area molecolare, non può accedere ai micropori.

3.4 Cinetica GnP

I risultati della cinetica eseguita sull'Elicarb indicano il raggiungimento dell'equilibrio in un tempo maggiore rispetto a quanto osservato per il GO (Figura 3.3).

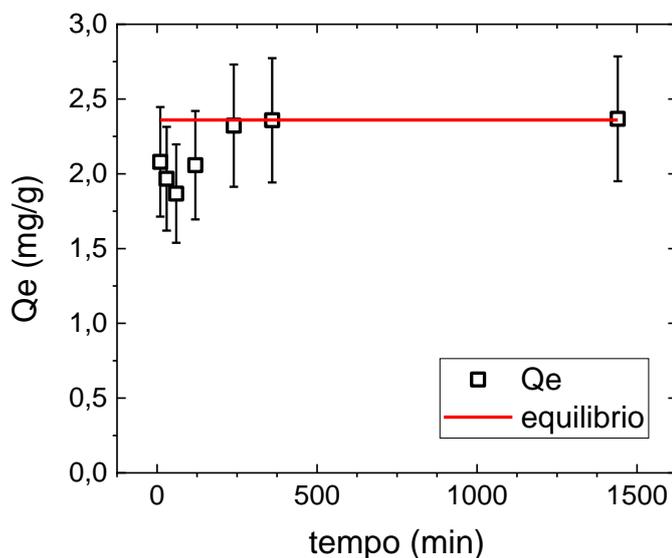


Figura 3.3, cinetica MB su Elicarb in IPA.

Il tempo caratteristico misurato è intorno ai 200 minuti. Il motivo di questa minor velocità è probabilmente l'ingombro sterico dell'Elicarb, che in soluzione non si presenta come un unico foglio ma come una struttura 3D complessa.

Dall'analisi cinetica dell'XG C750 (Figura 3.4) è stato dimostrato che il tempo caratteristico è di 24h e, anche in questo caso, la bassa velocità del sistema è attribuibile all'ingombro sterico della polvere in soluzione. Inoltre, l'adsorbente ha una struttura fortemente porosa che copre il circa il 50% della superficie totale, e quindi è necessario un tempo superiore affinché si abbia adsorbimento.

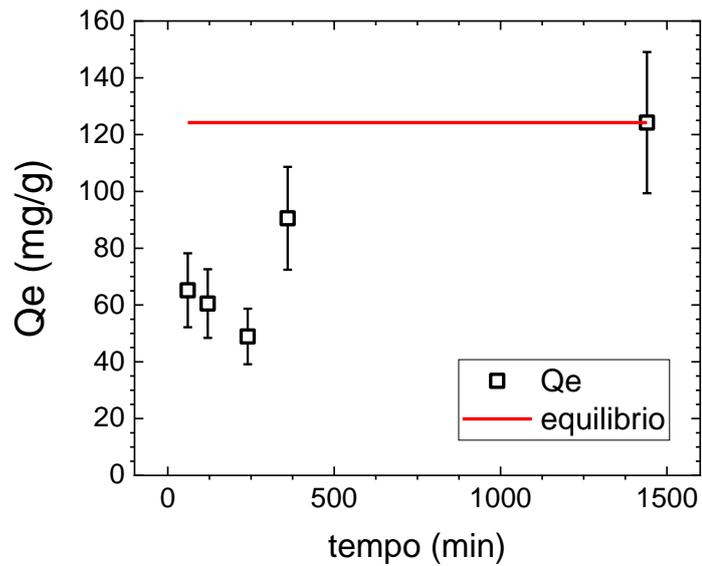


Figura 3.4, cinetica XG C750.

Ulteriori studi sono necessari per comprendere in modo più chiaro questa cinetica.

Riferimenti e note

⁴² 'A robust, modular approach to produce Graphene–MO_x multilayer foams as electrodes for Li-ion batteries'; Z.Y. Xia et al., *Nanoscale* (2019), 11: 5265-5273

CAPITOLO 4

Parte sperimentale

4.1 Materiali

Il MB utilizzato nel mio progetto di tesi è in forma triidrata ($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$), con un peso molecolare di 373.90 g/mol. È stato acquistato da Alfa Aesar e il codice CAS è 7220-79-3. Il MB si presenta come una polvere verde scuro e, una volta aperta, è stato conservato a temperatura ambiente e lontano da sorgenti luminose. Le frasi di rischio del materiale sono le H302, H318, H319.

Sono stati utilizzati 3 tipi di GO: uno sintetizzato nei laboratori del CNR-ISOE e due polveri di GO commerciali, acquistate rispettivamente da Abalonyx e Graphenea. Le soluzioni di GO utilizzate sono state preparate in due concentrazioni, 1 mg/ml e 3 mg/ml per ogni GO. Per rendere le dispersioni omogenee, le soluzioni sono state sonicate per 2h. Anche se stabili nel tempo, le soluzioni di GO Abalonyx e di GO Lab hanno mostrato, dopo un certo periodo, un leggero precipitato sul fondo.

La polvere di xGnP C750 è stata acquistata da XG Sciences⁴³ mentre il produttore di Elicarb è Thomas Swan⁴⁴. Entrambe si presentano come polveri fini e nere e le frasi di rischio sono H319, H335, H315.

Come solvente è stato utilizzato IPA e H₂O milliQ, acqua purificata e deionizzata.

I reagenti non sono stati ulteriormente purificati.

4.2 Strumenti

Per poter quantificare le concentrazioni delle soluzioni iniziali e all'equilibrio è stato utilizzato uno spettrofotometro UV-Vis (Agilent Technologies, Cary 100 UV-Vis spectrophotometer), che misura l'assorbimento della soluzione. Lo strumento usa una lampada a filamento di tungsteno per il visibile e una lampada al deuterio per la radiazione ultravioletta, mostrando una risoluzione spettrale ≤ 0.189 nm.

Le isoterme di adsorbimento e desorbimento di N_2 sono state misurate usando l'analizzatore ASAP 2020 (Micromeritics, USA) in Figura 4.1, inserendo le polveri nel portacampione in Figura 4.2.



Figura 4.1, strumento BET (ASAP 2020) per adsorbimento in fase gas.

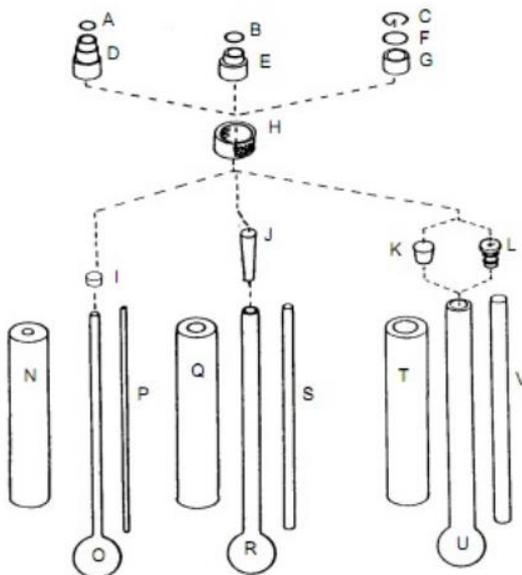


Figura 4.2, portacampione adsorbimento in gas⁴⁵.

Il MB è stato pesato utilizzando una bilancia Mettler H20 di precisione al mg.

4.3 Taratura Blu di metilene

La retta di taratura del MB in H₂O milliQ e isopropanolo è fondamentale per poter determinare le concentrazioni e le quantità adsorbite.

A partire dalla polvere di MB triidrato, viene preparata una soluzione madre 2 g/l in H₂O milliQ che viene lasciata agitare al buio fino a completa solubilizzazione. La soluzione si presenta blu scura.

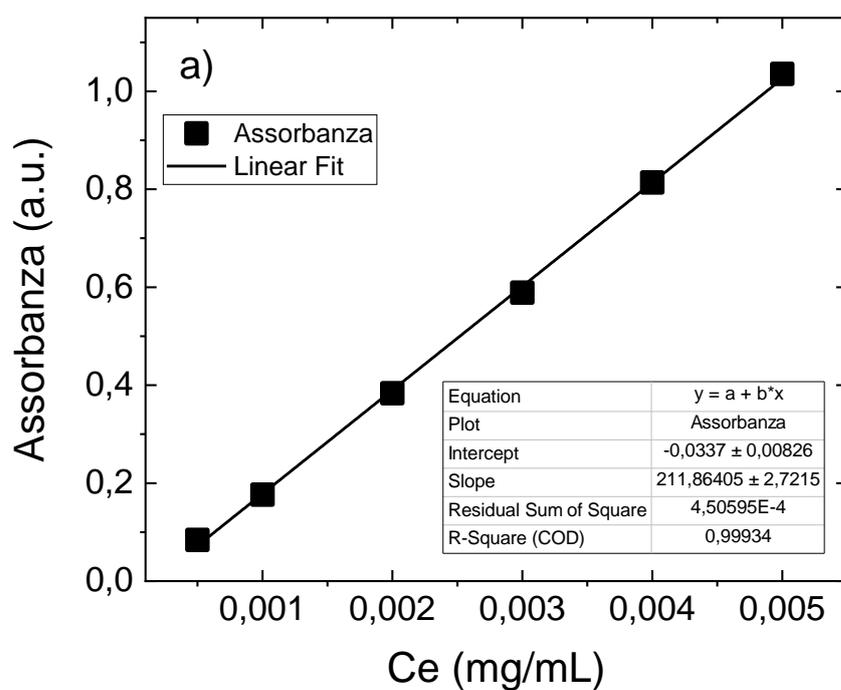
Da questa viene preparata una seconda madre da 0,2 g/l in H₂O milliQ, da cui vengono eseguite le opportune diluizioni al fine di ottenere le soluzioni necessarie per la curva di taratura. Il range di concentrazioni è stato scelto così da rimanere nella zona di linearità descritta dalla legge di Lambert-Beer.

Analizzando le soluzioni con lo spettrofotometro è stato possibile ricavare i valori di assorbanza a 664 nm, riportati nella Tabella 4.1, ed acquisire la retta di taratura, in Figura 4.3 insieme allo spettro di adsorbimento del MB in H₂O.

Tabella 4.1, taratura MB in H₂O.

Conc (mM)	Conc (mg/ml)	Assorbanza a 664 nm
187	0,0005	0,084
374	0,001	0,176
748	0,002	0,383
1122	0,003	0,589
1496	0,004	0,814
1869	0,005	1,035

Retta di taratura	R ²
y = 212x - 0,034	0,9993



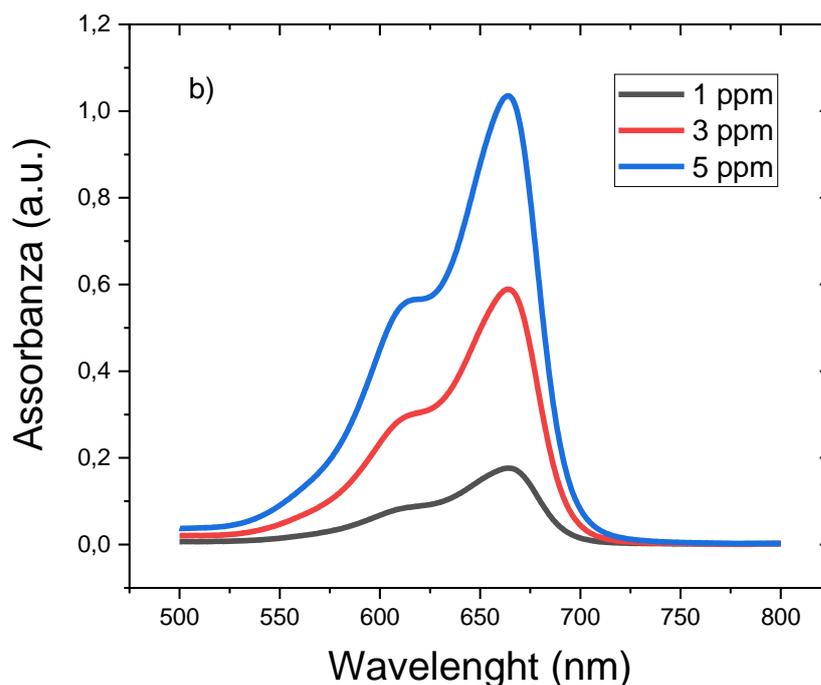


Figura 4.3, (a) retta di taratura, (b) spettro UV-visibile MB in H₂O.

Dalla retta di taratura è stato calcolato l'assorbività molare del MB, che risulta essere in accordo con il valore di letteratura, come riportato nella Tabella 4.2.

Tabella 4.2, confronto assorbività molare di letteratura e sperimentale.

ϵ letteratura⁴⁶	236,66 mL/(mg·cm)
ϵ sperimentale	212 ± 3 mL/(mg·cm)

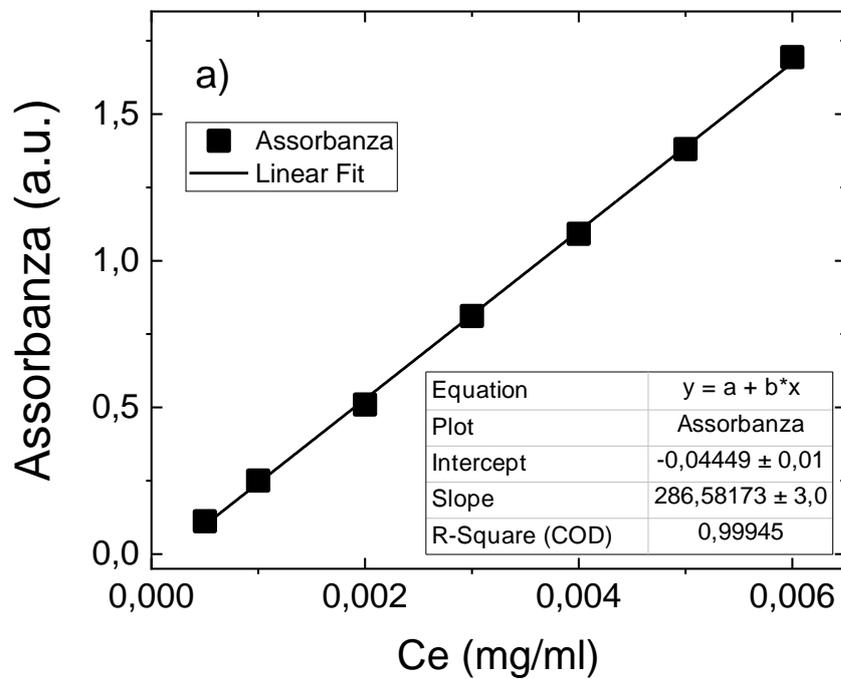
Dalla retta di taratura, eseguita in un intervallo fra 0,1 e 1 circa, è poi possibile ricavare le concentrazioni residue in soluzione, C_e . Le concentrazioni effettive utilizzate negli esperimenti sono fino a 100 volte più alte delle concentrazioni massime misurabili tramite l'assorbimento UV-Vis, quindi è stato necessario diluire le soluzioni più concentrate per poter effettuare la misura.

I valori di C_e sono stati determinati tramite l'assorbimento UV-Vis del campione A_{eq} dopo un tempo di contatto di 24h con l'adsorbente, confrontando l'assorbimento A_0 ottenuto con quello della soluzione al tempo zero, il bianco relativo.

Si parla di concentrazione di equilibrio poiché osserviamo che dopo questo tempo di contatto adsorbente ed adsorbato sono in equilibrio. Questo è stato successivamente confermato dalla cinetica eseguita sui medesimi campioni.

$$C_e = C_0 \cdot A_{eq}/A_0 \quad (4.1)$$

La retta di taratura e lo spettro di adsorbimento in IPA sono riportati nella Figura 4.4. I punti sperimentali su cui è stata eseguita la retta di taratura sono riportati nella Tabella 4.3, taratura MB in IPA.



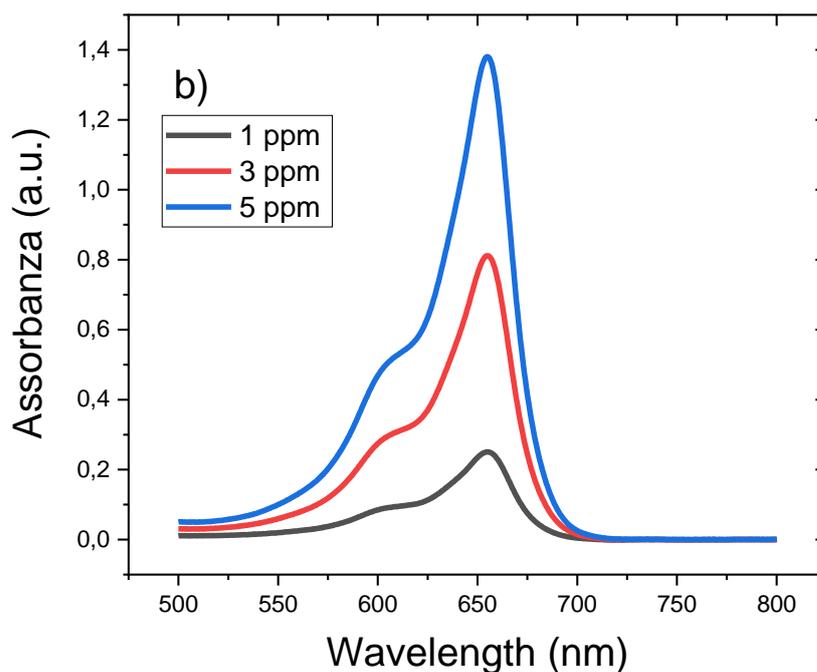


Figura 4.4, a) retta di taratura, b) spettro UV-visibile MB in IPA.

Tabella 4.3, taratura MB in IPA.

Conc (Mm)	Conc (mg/ml)	Assorbanza a 655 nm
187	0,0005	0,112
374	0,001	0,250
748	0,002	0,510
1122	0,003	0,811
1495	0,004	1,092
1869	0,005	1,380
2243	0,006	1,694
Retta di taratura		R²
y = 0,2866x - 0,0445		0,9994

4.4 Reazione e workup

4.4.1 Protocollo per polveri ad alta area superficiale

Visto l'alto numero di punti sperimentali e di passaggi manuali necessari per ottenere un singolo punto dell'isoterma si è deciso di ottimizzare le variabili e le operazioni in modo da minimizzare gli errori sistematici nell'esperimento, in particolar modo le pesate. Il GO viene conservato in polvere, mentre gli

esperimenti sono in fase liquida. È necessario quindi creare una sospensione stabile ed omogenea di GO e farlo per ogni punto dell'isoterma significherebbe preparare 10 sospensioni di diversa concentrazione di GO, con il rischio di 10 pesate diverse da pochi mg. L'idea è stata scartata per via dell'alto errore che si assocerebbe alle pesate (pochi mg con un errore di 0.1 mg porterebbe ad un errore relativo del 5-10 % solo dalla pesata). Quindi si è deciso di preparare due sospensioni stabili, trattate con un bagno di ultrasuoni per 2h, a concentrazioni note: 3 mg/ml e 1 mg/ml.

Analogamente si è deciso di lavorare con 3 concentrazioni di MB: 1mg/ml, 0,5 mg/ml e 0,2 mg/ml, tutte preparate a partire da una soluzione madre 2,5 mg/ml di MB, pesando 250 mg e sciogliendoli in 100 ml di H₂O milliQ. La soluzione, di colore blu scuro, viene conservata al buio.

Ogni punto dell'isoterma è definito dal rapporto tra GO e MB. Variando questo rapporto, a volume totale costante (5 ml), si ottengono diverse concentrazioni di equilibrio e quantità adsorbite. I rapporti GO : MB sono ottenuti prelevando aliquote note dalle sospensioni e soluzioni preparate in precedenza.

Ai vial vengo aggiunti H₂O, milliQ e GO in quantità precedentemente definite. La quantità di adsorbente è stata variata come indicato nella Tabella 4.4, protocollo adsorbente ad alta area superficiale:

Tabella 4.4, protocollo adsorbente ad alta area superficiale.

Concentrazione MB (mg/ml)	Quantità ads (mg)	Quantità MB (ml)	Volume H₂O (ml)	Volume GO 3mg/ml (ml)	Volume GO 1mg/ml (ml)
1	15	5 mg*	-	5	-
1	10	5 mg*	1	3	1
1	5	2	-	1	2
1	2	2	1	-	2
0,5	10	1	-	3	1
0,5	5	1	1	1	2
0,5	3	1	2	-	2
0,2	4	0,4	0,6	-	4
0,2	2,5	0,4	2,1	-	2,5
0,2	1	0,4	3,6	-	1

*MB da pesata

I campioni vengono tenuti al buio e in agitazione per 24 h, fino al raggiungimento dell'equilibrio. Al termine del tempo di contatto le soluzioni vengono centrifugate a 10000 rpm per 10 minuti, così da separare il GO non reagito dalla soluzione di MB. Le soluzioni mostrano già un evidente precipitato prima della centrifugazione, perciò si riesce facilmente a rimuovere i residui di GO.

Queste, dopo essere state centrifugate, devono essere opportunamente diluite così da ricadere all'interno del range di concentrazioni coperto dalla retta di taratura e vengono analizzati con lo spettrofotometro, utilizzando una cuvetta da 1 cm.

L'assorbanza dei singoli campioni viene confrontata con quella delle soluzioni di partenza, i bianchi, al fine di determinare la concentrazione residua. Il tutto viene ripetuto, mantenendo le medesime condizioni di lavoro, per i tre GO a disposizione, due di tipo commerciale (Graphenea e Abalonyx) e uno sintetizzato in laboratorio (GO Lab).

4.4.2 Protocollo di polveri a bassa area superficiale

Nel caso dei due GnP scelti in questo lavoro, il protocollo è stato modificato così da adattarlo alla diversa area superficiale. Fra i due, l'Elicarb è l'adsorbato con la minor area superficiale da me utilizzato

Infatti, dopo un primo esperimento nelle medesime condizioni del GO, è stata osservata la completa saturazione dell'adsorbente, lasciando inoltre la maggior parte della soluzione di MB ad una concentrazione simile a quella iniziale.

Si è deciso quindi di cambiare protocollo come riportato nella Tabella 4.5, affidandoci ad aggiunte controllate e costanti di Elicarb, 10 mg, e variando la quantità di MB, aggiunto in soluzione IPA o in solido. Il volume finale contenuto nei vial viene mantenuto invariato a 5 ml.

Le soluzioni di Elicarb, come le precedenti di GO, sono state preparate in due concentrazioni note, 1 mg/ml e 3 mg/ml, ma questa volta la polvere è stata solubilizzata in IPA. Le soluzioni sono state poi sonicate per 10 minuti, prima di ogni esperimento.

La soluzione madre di MB è stata questa volta preparata in IPA con una concentrazione 0,5 mg/ml e da questa, per diluizioni successive, è stata

preparata una soluzione 0,05 mg/ml utilizzata per i punti a concentrazione minore.

Tabella 4.5, protocollo adsorbente a bassa area superficiale.

Conc MB (mg/ml)	Vol MB, sol 0,5 mg/ml (ml)	Vol MB, sol 0,05 mg/ml (ml)	Vol IPA (ml)
0,1	1	-	-
0,05	0,5	-	0,5
0,025	0,25	-	0,75
0,01	-	1	-
0,008	-	0,8	0,2
0,005	-	0,5	0,5
0,004	-	0,4	0,6
0,003	-	0,3	0,7

Ad ogni campione sono aggiunti 3 ml di Elicarb (3mg/ml) e 1 ml di Elicarb (1mg/ml).

I campioni vengono lasciati in agitazione al buio per 24h e, passato questo tempo, vengono centrifugati e diluiti come indicato nel protocollo ad alta area superficiale.

4.4.3 Protocollo ad area superficiale intermedia

Le GnP XG C750 presentano un'area superficiale intermedia ai due casi sopra esaminati. Anche in questo caso prima si è provato a mantenere il medesimo protocollo adottato per il GO, ma la soluzione mostra il raggiungimento di un plateau, e quindi la saturazione, non fornendo alcuna indicazione sui punti a C_e minori di 100 mg/L.

Il protocollo è quindi stato nuovamente rivisitato, variando sia la quantità di adsorbente che di adsorbato, come indicato nella Tabella 4.6. Rispetto al protocollo del GO il range di concentrazioni di lavoro è diminuito di 10 ordini di grandezza. Il volume rimane sempre di 5 ml.

Viene preparata una madre di MB 2,5 mg/ml in IPA e da questa, tramite diluizioni, viene preparata una soluzione 0,25 mg/ml.

Le soluzioni di XG C750 in IPA a concentrazioni note, 1mg/ml e 3 mg/ml, sono state sonicate per 10 minuti, prima di ogni esperimento.

Tabella 4.6, protocollo adsorbente ad area superficiale intermedia.

Concentrazione MB (mg/ml)	Quantità ads (mg)	Quantità MB (ml)	Vol IPA (ml)	Vol XG C750 3mg/ml (ml)	Vol XG C750 1mg/ml (ml)
0,1	5	2	-	1	2
0,1	2	2	1	-	2
0,05	10	1	-	3	1
0,05	5	1	1	1	2
0,05	2	1	2	-	2
0,02	4	0,4	0,6	-	4
0,02	2,5	0,4	2,1	-	2,5
0,02	1	0,4	3,6	-	1

I campioni vengono lasciati in agitazione al buio per 24h e, passato questo tempo, vengono centrifugati e diluiti come nei protocolli precedenti.

Le soluzioni vengono poi analizzate con UV-vis e, nei campioni a bassa concentrazione, si osserva la presenza di una baseline come riportato per l'Elicarb.

4.5 Cinetica adsorbimento in liquido

4.5.1 Cinetica adsorbimento di MB su GO

È stata misurata la cinetica della reazione di adsorbimento con il GO scegliendo come reagente il GO Abalonyx.

È stato scelto un punto dell'isoterma già analizzato nelle varie reazioni, così da conoscere circa il valore di removal atteso, che deve essere abbastanza elevato così che si possa osservare una progressiva differenza nel tempo.

Sono stati preparati sette vial con un rapporto di reazione MB : GO pari 1:2, seguendo il protocollo riassunto nella Tabella 4.7.

Viene preparata una soluzione di MB 0,25 mg/ml a partire dalla madre 2,5 mg/ml, prelevando 1 ml e diluendolo in 10 ml. La soluzione viene preparata poco prima dell'utilizzo per evitare degradazioni come osservato nelle soluzioni diluite precedentemente preparate.

Tabella 4.7, protocollo cinetica GO e MB.

Concentrazione MB (mg/ml)	Quantità ads (mg)	Quantità MB (ml)	Volume H ₂ O (ml)	Volume GO 3mg/ml (ml)	Volume GO 1mg/ml (ml)
0,5	5	1 ml	1	1	2

I tempi di prelievo sono stati scelti in base ai tempi operativi necessari per il work up dei vari esperimenti, tempo compreso fra i 10-15 minuti.

I tempi della cinetica sono: 10 min, 30 min, 1h, 2h, 4h, 6h e infine 24h così da confermare il valore precedentemente ottenuto con le isoterme di adsorbimento.

Per ogni tempo è stato preparato un diverso campione e le aggiunte sono state fatte in ordine decrescente di tempo, così da avere un minor errore sui campioni a tempo minore, preparati quindi per ultimi. L'ordine di aggiunta dei reagenti è stata H₂O, MB, GO. Il volume totale degli esperimenti è 5 ml.

I campioni vengono tenuti in agitazione al buio per il tempo indicato, dopo di che vengono centrifugati per 10 minuti a 1000 giri/min, al fine di separare il GO dalla soluzione di MB. La soluzione surnatante viene poi prelevata e mantenuta al buio fino all'analisi UV-vis.

4.5.2 Cinetica adsorbimento di MB su Elicarb

La concentrazione di MB scelta per l'analisi della cinetica è stata 0,025 mg/ml, come riportato nella Tabella 4.8. Questa soluzione è stata preparata per diluizioni successive a partire da una madre 0,5 mg/ml di MB in IPA, poco prima dell'analisi così da evitarne un'eventuale degradazione.

I tempi di contatto su cui eseguire la cinetica sono stati scelti in base ai tempi operativi necessari per centrifugare e separare in modo efficiente la soluzione di MB dall'elicarb. Questi intervalli sono 10 min, 30 min, 1h, 2h, 4h, 6h, 24h.

Per ogni tempo di analisi è stato preparato un vial diverso, così da non modificare le concentrazioni con i vari prelievi. Ad ogni vial è stata aggiunta la stessa quantità di elicarb scelta nello studio dell'adsorbimento, cioè 10 mg. Le soluzioni di elicarb, con concentrazione 3 mg/ml e 1 mg/ml, sono state sonicate 10 minuti subito prima dell'utilizzo.

Tabella 4.8, protocollo cinetica MB e Elicarb.

Conc MB (mg/ml)	Vol MB, sol 0,25 mg/ml (ml)	Vol IPA (ml)
0,025	0,5	0,5

L'ordine di aggiunta è stato IPA, elicarb, MB. Il volume, le condizioni di reazione e di work up rimangono le stesse usate per la cinetica con il GO.

4.5.3 Cinetica adsorbimento di MB su XG C750

I tempi di analisi scelti per l'XG C750 sono stati allungati a 1h, 2h,4h,6h,24h. Il rapporto di reazione MB/XG C750 è stato di 1:4, con la concentrazione di MB di 0,2 mg/ml, come indicato nella Tabella 4.9. La soluzione viene preparata sul momento per diluizioni successive a partire dalla madre 2,5 mg/ml. Le soluzioni di XG C750 sono state sonicate 10 minuti subito prima dell'utilizzo.

Tabella 4.9, protocollo cinetica MB e XG C750.

Conc MB (mg/ml)	Vol MB, sol 2,5 mg/ml (ml)	Vol XG C750 1mg/ml (ml)	Vol IPA (ml)
0,2	0,4	4	0,6

L'ordine di aggiunta è stato IPA, XG C750, MB. Il volume, le condizioni di reazione e di work up rimangono le stesse usate per la cinetica con il GO.

4.6 Protocollo adsorbimento da N₂

Prima della misura i campioni sono stati riscaldati a diverse temperature (50, 100, 150, 200 e 300 °C per il GO, e 300°C per le GnP) per 3 h in basso vuoto, finché la pressione non viene portata a 15 µTorr. Si misura in seguito la differenza in peso del campione a seguito del degas.

L'area superficiale viene misurata utilizzando 5 punti sperimentali tra 0.1 e 0.3 P₀, il modello BET descrive bene l'isoterma di adsorbimento, come previsto dalla normativa ASTM D6556 – 10⁴⁷.

4.7 Protocollo Uv-Visibile

I campioni sono stati analizzati in un intervallo che va da 700 a 200 nm. Dopo aver verificato che la zona dello spettro prossima all'UV non mostrava deviazioni rispetto ai valori attesi, il picco del MB è stato acquisito nella regione 700 a 500 nm. I campioni, accuratamente diluiti, sono stati posti in una cuvetta per UV da 1.0 cm. Dalle assorbanze misurate, sfruttando la retta di taratura è stata ricavata la concentrazione di sistemi in cui questa non sia nota, come le soluzioni di MB all'equilibrio con il GO.

4.8 Calcolo degli errori

Tutte le isoterme sono state eseguite in doppio, così da poter mediare i valori di C_e e C_0 ottenuti, e limitare eventuali errori.

Noto il valor medio della concentrazione C è poi stata calcolata la deviazione standard, che ho considerato come errore relativo, secondo l'Equazione (4.2):

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(C-\bar{C})^2}{n-1}} \quad (4.2)$$

Dove \bar{C} indica il C medio calcolato su tutti i valori ottenuti, n il numero di campioni analizzati, con $n=2$.

Per calcolare l'errore relativo su Q_e abbiamo utilizzato la propagazione degli errori sull'Equazione (1.8) andando a sommare l'errore relativo di V/M e l'errore relativo sulla variazione di concentrazione, ottenendo infine l'Equazione (4.3) e l'Equazione (4.4).

L'errore relativo sul rapporto V/M , da cui viene calcolato il Q_e , è considerato 0,01 come conseguenza dell'errore sulla pesata e della precisione della micropipetta.

$$Err. Rel Q_e = err. Rel \left(\frac{V}{M} \right) + \left(\frac{err.Ass C_e + err.Ass Bianco}{C_0 - C_e} \right) \quad (4.3)$$

$$Err. Ass Q_e = Err Rel Q_e \cdot Q_e \quad (4.4)$$

Per minimizzare l'errore sul Q_e è necessario che la differenza fra C_0 e C_e sia massima, il che significa avere alti removal. In caso di basso R è possibile trovarsi con errori assoluti sulla concentrazione dello stesso ordine di grandezza della differenza tra le concentrazioni, con un'incertezza sul valore di Q_e prossimo al 100%. Il set di valori scelto per questo valore di tesi è stato ottimizzato così da avere alti removal.

4.9 Riferimenti e note

⁴³ <https://xgsciences.com/wp-content/uploads/2018/10/xGnP-C-Grade-XG-Sciences-.pdf>

⁴⁴ https://thomas-swan.co.uk/chemical_products/elicarb/

⁴⁵ Manuale dello strumento

⁴⁶ 'Spectroscopic study on the interaction between methylene blue and chondroitin 4-sulfate and its analytical application'; L. Zhang, *Anal. Sci.* (2004), 20: 445-450.

⁴⁷ 'Standard Test Method for Carbon Black—Total and External Surface Area by Nitrogen Adsorption', D6556 – 10.

CAPITOLO 5

5.1 Conclusioni

In questo lavoro di tesi è stato proposto un protocollo sperimentale per la misura dell'area superficiale in fase liquida applicabile per alte, medie e basse aree superficiali. Abbiamo infatti dimostrato che per substrati con SSA comprese fra 6 e 1600 m²/g il MB è un eccellente molecola standard per calcolare l'area superficiale in soluzione, trascurando le microporosità. È stato studiato l'adsorbimento di diversi dyes in soluzione sul GO (Figura 5.1) e su polveri grafeniche (Figura 5.2). La capacità di adsorbimento del GO si è confermata superiore a quella delle GnP e in linea con quanto riportato in letteratura.

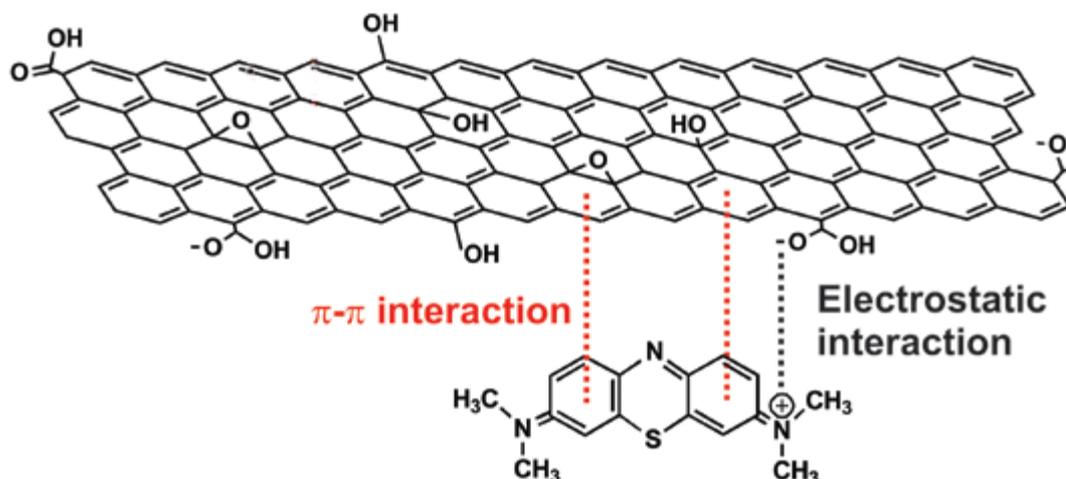


Figura 5.1, schema adsorbimento MB su GO.

Dal confronto dei valori di adsorbimento di molecole in liquido e di N₂ in fase gas si è trovato che l'interazione e il tipo di molecole adsorbite hanno un ruolo fondamentale nella stima dell'area superficiale: la diversa aggregazione del GO in fase solida porta ad avere un'area superficiale misurabile di una decina di m²/g. Infatti, le molecole di N₂ non sono in grado di accedere agli spazi tra i fogli ben impilati nella struttura cristallina della polvere di GO, mentre le molecole di MB sono in grado di ricoprire i singoli fogli di GO in sospensione.

Il comportamento del MB adsorbito su GO è analogo a quello di altre molecole in soluzione come Ofloxacin e Rhodamina B, con differenze sul modello che descrive l'isoterma (BET invece di Langmuir) e sulla stima finale della SSA, che risulta significativamente minore se calcolata con l'Ofloxacin e comparabile con la Rhodamina B. Questa fenomenologia è legata principalmente alle diverse interazioni molecola-substrato.

Nella seconda parte della tesi lo studio sulle GnP ha permesso di determinare il legame fra l'SSA in gas e in liquido, osservando così la differenza presente nel caso di porosità.

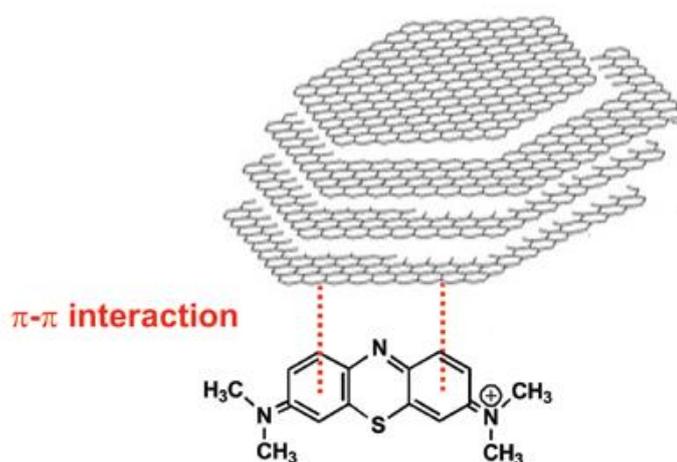


Figura 5.2, schema adsorbimento MB su GnP

L'analisi sulle cinetiche di adsorbimento ha evidenziato un tempo caratteristico breve nel caso del GO e dell'Elicarb, mentre per l'XG C750 è risultato essere più elevato. L'analisi delle cinetiche merita comunque un ulteriore approfondimento per comprendere meglio il comportamento della polvere e migliorarne la riproducibilità.

In conclusione, è emerso dal presente lavoro che il valore di SSA non può essere trattato come una proprietà intrinseca del substrato, ma come la combinazione delle interazioni tra substrato, molecole adsorbite e la fase in cui il processo si svolge.

Lo sviluppo futuro di questo lavoro è indirizzato allo studio di aree superficiali di materiali che non presentano adsorbimento misurabile da N₂, come le spugne o gli aereogel, ma che possono essere misurate tramite l'adsorbimento in liquido.

5.2 Appendice

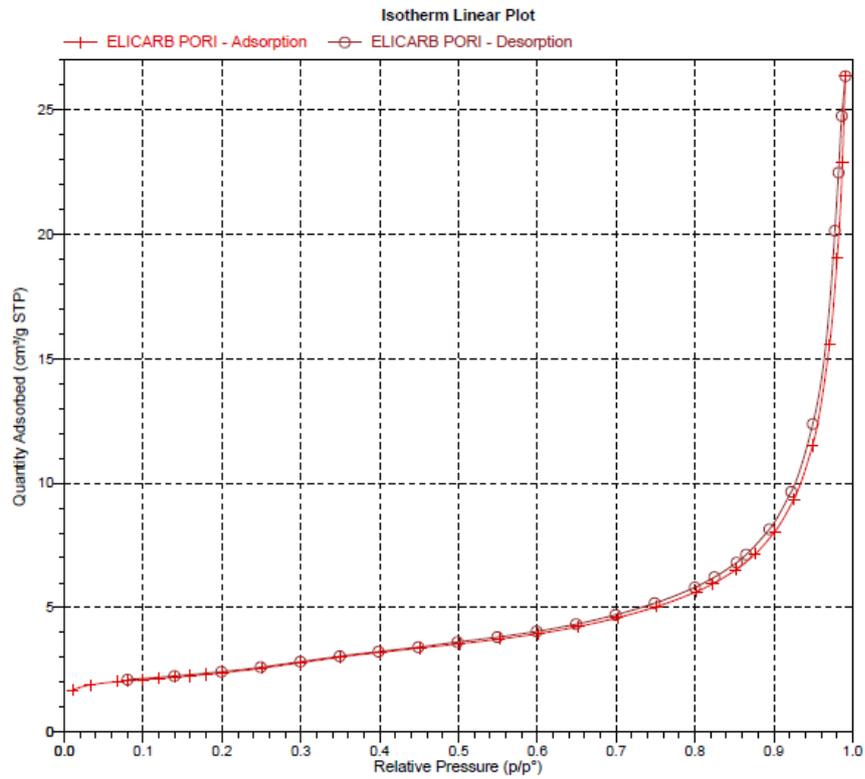


Figura 5.3, isoterma adsorbimento in gas modello BET Elicarb.

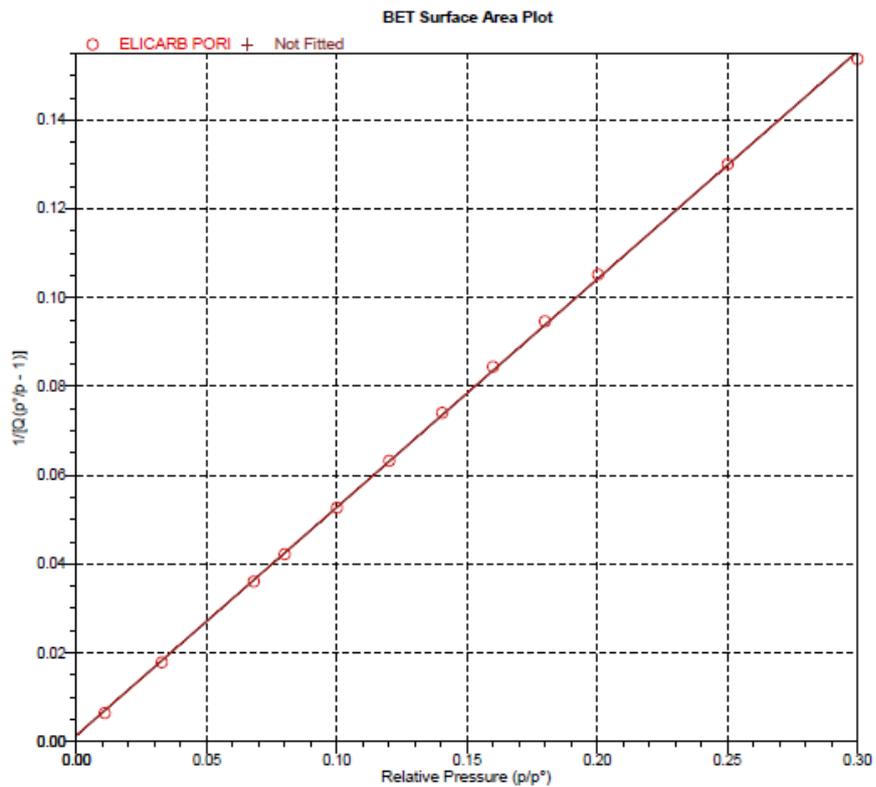


Figura 5.4, linearizzazione BET Elicarb.

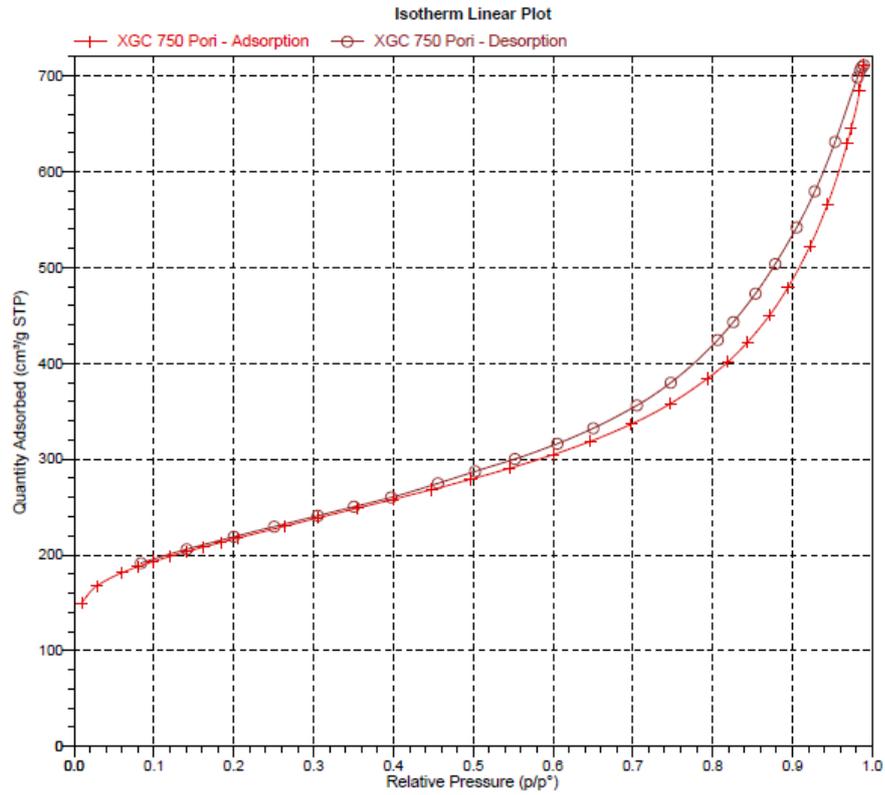


Figura 5.5, isoterma adsorbimento in gas modello BET XG C750.

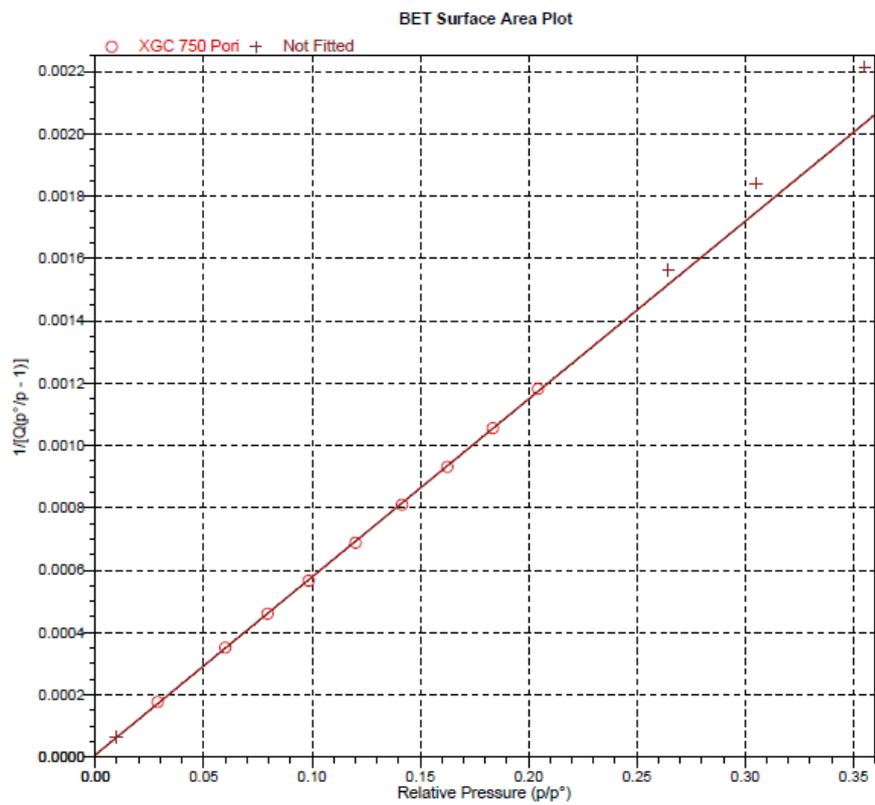


Figura 5.6, linearizzazione BET XG C750.

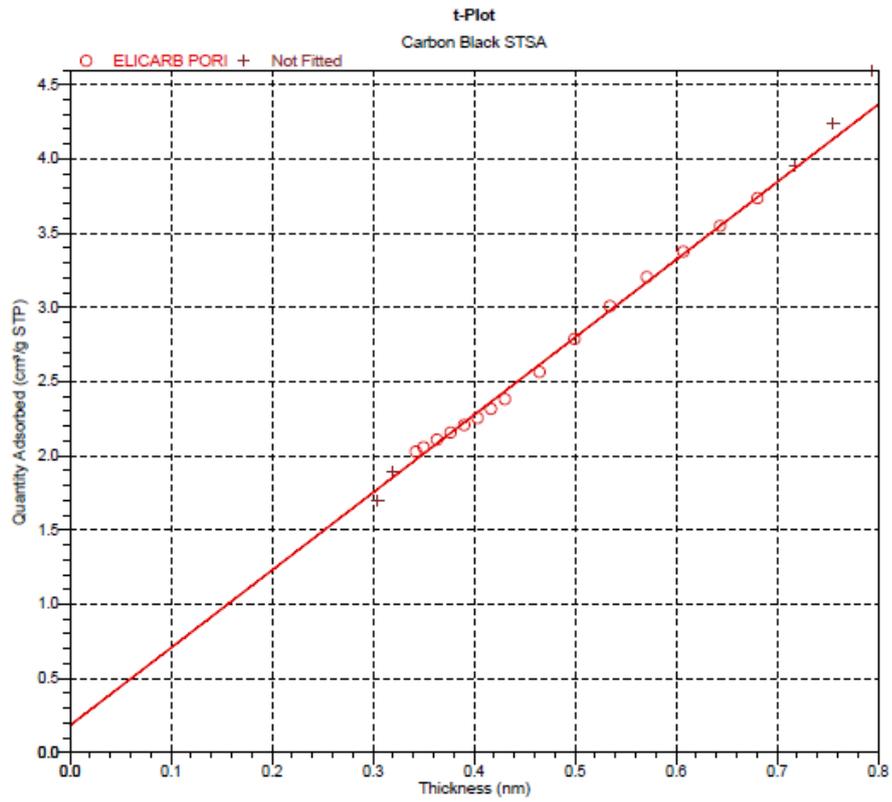


Figura 5.7, t-plot per calcolo porosità eseguito con BET per Elicarb.

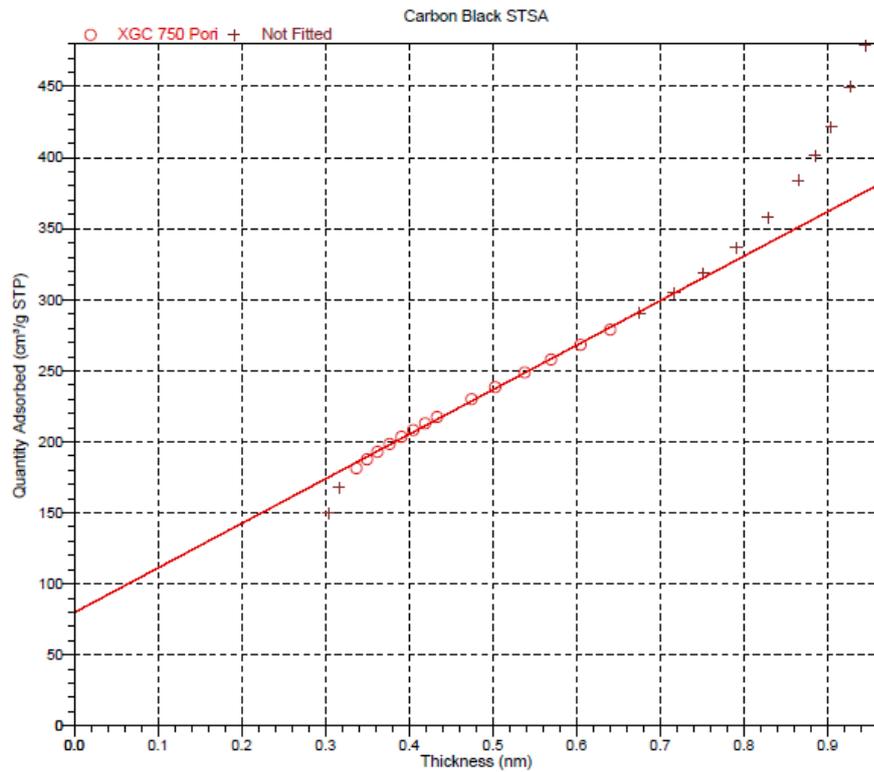


Figura 5.8, t-plot per calcolo porosità eseguito con BET per XG C750.

Indice delle figure

Figura 1.1, cinque tipi di isoterme di adsorbimento	10
Figura 1.2, isoterma di adsorbimento in fase liquida di Rhodamina B su Polisulfone ricoperto di GO.....	12
Figura 1.3, linearizzazione isoterma di adsorbimento in fase liquida di Rhodamina B su Polisulfone ricoperto di GO.	13
Figura 1.4, isoterma di adsorbimento in fase liquida di Ofloxacina su Polisulfone ricoperto di GO.	14
Figura 1.5, linearizzazione isoterma di adsorbimento in fase liquida di Ofloxacina su Polisulfone ricoperto di GO.	15
Figura 1.6, adsorbimento in gas e in liquido.....	19
Figura 1.7, Grafene: struttura ad alveare degli atomi di carbonio.....	20
Figura 1.8, rappresentazione di una tipica struttura di xGnP.....	22
Figura 1.9, SEM di Graphene nanoplatelet.....	22
Figura 1.10, struttura chimica del GO.	23
Figura 1.11, sintesi del GO con il Metodo Hummer.	24
Figura 1.12, differenza fra Grafene, GO e GnP.	25
Figura 1.13, spettro XPS del GO.	26
Figura 1.14, AFM di foglietti di GO depositati su SiO ₂ /Si.	26
Figura 1.15, griglia di categorizzazione per la classificazione di vari tipi di GMBs.	27
Figura 1.16, Blu di metilene in forma cationica.	29
Figura 1.17, lunghezze d'onda di assorbimento degli aggregati di MB in acqua.....	30
Figura 1.18, spettro UV-Vis MB in H ₂ O e in IPA.	30
Figura 2.1, andamento della massa vs temperatura per GO Abalonyx.	34
Figura 2.2, andamento dell'area superficiale in funzione della temperatura.	34
Figura 2.3, SSA in funzione della temperatura.	36
Figura 2.4, (a) soluzione MB 0,2 mg/ml, soluzioni MB e GO dopo 24h.....	37
Figura 2.5, a) linearizzazione e b) isoterma di adsorbimento del GO Abalonyx.....	38
Figura 2.6, a) linearizzazione e b) isoterma di adsorbimento del GO Graphenea.....	39
Figura 2.7, a) linearizzazione e b) isoterma di adsorbimento del GO Lab.....	40
Figura 2.8, struttura chimica di Rodamina e Ofloxacina.	43
Figura 2.9, isoterme di adsorbimento RhB (a) e OFL(b) su GO.	43
Figura 2.10, cinetica MB su GO in H ₂ O, (a) sperimentale, (b) da letteratura.	45
Figura 2.11, degradazione soluzione 3 ppm di MB nel tempo, conservato al buio.	46
Figura 3.1, linearizzazione e isoterma Elicarb.	50
Figura 3.2, linearizzazione e isoterme XG C750.	51
Figura 3.3, cinetica MB su Elicarb in IPA.	53
Figura 3.4, cinetica XG C750.	54
Figura 4.1, strumento BET (ASAP 2020) per adsorbimento in fase gas.	56

Figura 4.2, portacampione adsorbimento in gas	57
Figura 4.3, (a) retta di taratura, (b) spettro UV-visibile MB in H ₂ O.....	59
Figura 4.4, (a) retta di taratura, (b) spettro UV-visibile MB in IPA.....	61
Figura 5.1, schema adsorbimento MB su GO.....	70
Figura 5.2, schema adsorbimento MB su GnP	71
Figura 5.3, isoterma adsorbimento in gas modello BET Elicarb.	73
Figura 5.4, linearizzazione BET Elicarb	73
Figura 5.5, isoterma adsorbimento in gas modello BET XG C750.	74
Figura 5.6, linearizzazione BET XG C750.	74
Figura 5.7, t-plot per calcolo porosità eseguito con BET per Elicarb.....	75
Figura 5.8, t-plot per calcolo porosità eseguito con BET per XG C750.	75