



Università degli Studi di Firenze

Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali

Corso di Laurea in Chimica

Anno Accademico 2010/2011

**Applicazione e caratterizzazione chimico-fisica-
funzionale di ossido di zinco nanostrutturato su
superfici vetrose.**

**Application, characterization and chemical-physical
functionalization of nanostructured zinc oxide on
glass surfaces.**

Relatore:

Prof. Maurizio Romanelli

Correlatore:

Dott. Giovanni Baldi

Tesi di laurea di:

Giovanna Petrone

*Ai miei genitori,
che con grande sostegno mi hanno permesso di
raggiungere questo importante obiettivo,
infinitamente grazie.*

INDICE

1. INTRODUZIONE.....	1
1.1 Proprietà dell'ossido di zinco	4
1.1.1 Struttura cristallina e legami chimici	4
1.2 Il nano zinco e sue applicazioni.....	9
2. I SUPPORTI VETROSI.....	13
2.1 Storia del vetro.....	13
2.2 Caratteristiche generali	15
2.2.1 Le materie prime	19
2.3 Proprietà dei vetri	25
2.3.1 Viscosità.....	25
2.3.2 Resistenza chimica	27
2.3.3 Coefficiente di dilatazione.....	29
2.3.4 Resistività elettrica ad alta temperatura	31
2.4 Tipologie di vetro	32
2.5 Produzione artistica e industriale	35
2.5.1 Il vetro artistico	35
2.5.2 Il vetro industriale	36
2.5.3 Il vetro piano.....	38
2.5.4 Principali tecniche di deposizione dei film sottili su vetro piano	41
2.5.5 Il grande futuro del vetro: le fibre ottiche	44
2.6 Trattamenti termici dei vetri	45
2.6.1 La ricottura	45
2.6.2 La tempra	47

3. TECNICHE DI APPLICAZIONE DEI FILM SOTTILI	50
3.1 Caratterizzazione	50
3.1.1 Diffrazione a raggi X (XRD).....	50
3.1.2 Microscopia a scansione differenziale (FEG-STEM)	51
3.1.3 Microscopia a forza atomica (AFM)	55
3.1.3.1 Modalità contact	57
3.1.3.2 Modalità no-contact	58
3.1.3.3 Modalità tapping o semi-contact.....	59
3.2 Valutazione dell'efficacia	61
3.2.1 Misura dell'angolo di contatto	61
3.2.2 Fotodegradazione del blu di metilene	64
3.2.3 Prove antibatteriche	66
4. PREPARAZIONE DEI CAMPIONI	69
4.1 La sospensione nanoparticellare di ZnO	69
4.2 Applicazione del film nanostrutturato	73
4.2.1 Ciclo di cottura	74
5. RISULTATI	76
5.1 Misura dell'angolo di contatto	77
5.2 Spettri di diffrazione a raggi X	80
5.3 Degradazione del blu di metilene	85
5.4 Risultati di microscopia a forza atomica (AFM) e microscopia a scansione elettronica (FEG-STEM)	86
5.4.1 Risultati dei campioni calcinati a 550°C	86
5.4.2 Risultati AFM sui campioni calcinati a 500°C	87
5.4.3 Risultati FEG-STEM sui campioni calcinati a 500°C	100
5.5 Prove antibatteriche	120

6. CONCLUSIONI..... 121

BIBLIOGRAFIA 124

Ringraziamenti 127

1. INTRODUZIONE

Negli ultimi anni, un argomento che ha suscitato grande interesse sia nel campo della ricerca sperimentale che teorica è quello dei materiali nanostrutturati. Le nanoscienze e le nanotecnologie costituiscono un nuovo approccio scientifico e tecnologico finalizzato a controllare la struttura e il comportamento della materia a livello atomico e molecolare. Dal punto di vista concettuale, il termine “nanoscienza” rimanda alla scala nanometrica degli atomi e delle molecole e alle proprietà innovative che i materiali possono manifestare quando si trovano in questa condizione dimensionale. I nanomateriali sono caratterizzati dall’aver almeno una dimensione inferiore a 100 nm e un elevato rapporto tra area superficiale e volume, con conseguente prevalenza delle caratteristiche degli atomi di superficie su quelle degli atomi di bulk. Le particolari proprietà di tali materiali risiedono proprio nelle caratteristiche delle nanostrutture: al di sotto dei 100 nm, infatti, la percentuale di atomi di superficie di un corpo diventa sempre più significativa fino a predominare su quella degli atomi interni quando la dimensione è assai prossima al nanometro. Poiché in un solido le proprietà macroscopiche sono strettamente correlate a quelle microscopiche, anche a livello di macroscale è possibile sfruttare le particolari caratteristiche proprie degli atomi di superficie (in termini di contenuto di energia, polarizzabilità elettrica, proprietà termiche, proprietà meccaniche, ecc.); è possibile ottenere, per esempio, materiali

ceramici di elevata durezza, metalli con particolari proprietà elettriche, polimeri con maggiore resistenza meccanica, al calore e agli attacchi chimici, migliori proprietà di barriera allo scambio gassoso, migliore trasparenza, conduttività elettrica, resistenza ad agenti atmosferici e all'invecchiamento. I materiali nanostrutturati, basati su tecnologie dematerializzate finalizzate al risparmio di risorse, sono caratterizzati da un'elevata lavorabilità e durabilità, possono reagire agli stimoli esterni migliorando la risposta ai fattori ambientali e la resistenza agli agenti aggressivi, fino a favorire l'ossidazione di sostanze inquinanti (come nel caso dello sfruttamento delle elevate proprietà fotocatalitiche del biossido di titanio nanostrutturato). Le maggiori incognite legate all'utilizzo di tali materiali, riguardano la stabilità nel tempo delle reazioni chimiche prodotte sulla superficie, l'eventuale rilascio di sostanze tossiche nel lungo periodo, i livelli di sostenibilità nei processi produttivi su scala industriale e le modalità di dismissione. Sono stati infatti poste delle questioni sugli effetti sconosciuti che le nanoparticelle possono provocare sulla salute umana e sull'ambiente, al punto che in molti hanno chiesto che la ricerca nanotecnologica sia accompagnata da studi sull'ecotossicologia che sono attualmente in atto. Poiché le nanotecnologie permettono, oltre che a migliorare le caratteristiche intrinseche di un materiale, di sintetizzare nuove classi di materiali, con proprietà in precedenza non ipotizzabili, uno dei settori di maggiore interesse per le applicazioni dei nanomateriali è quello dei rivestimenti superficiali (chiamati "coating"). L'attenzione per le proprietà di superficie dei materiali è in continua crescita per diverse finalità, tra cui il miglioramento delle caratteristiche estetiche, di resistenza all'abrasione e alla corrosione o per il conferimento di proprietà idrofobe/idrofile e ottiche (antiriflesso, antiscratch,

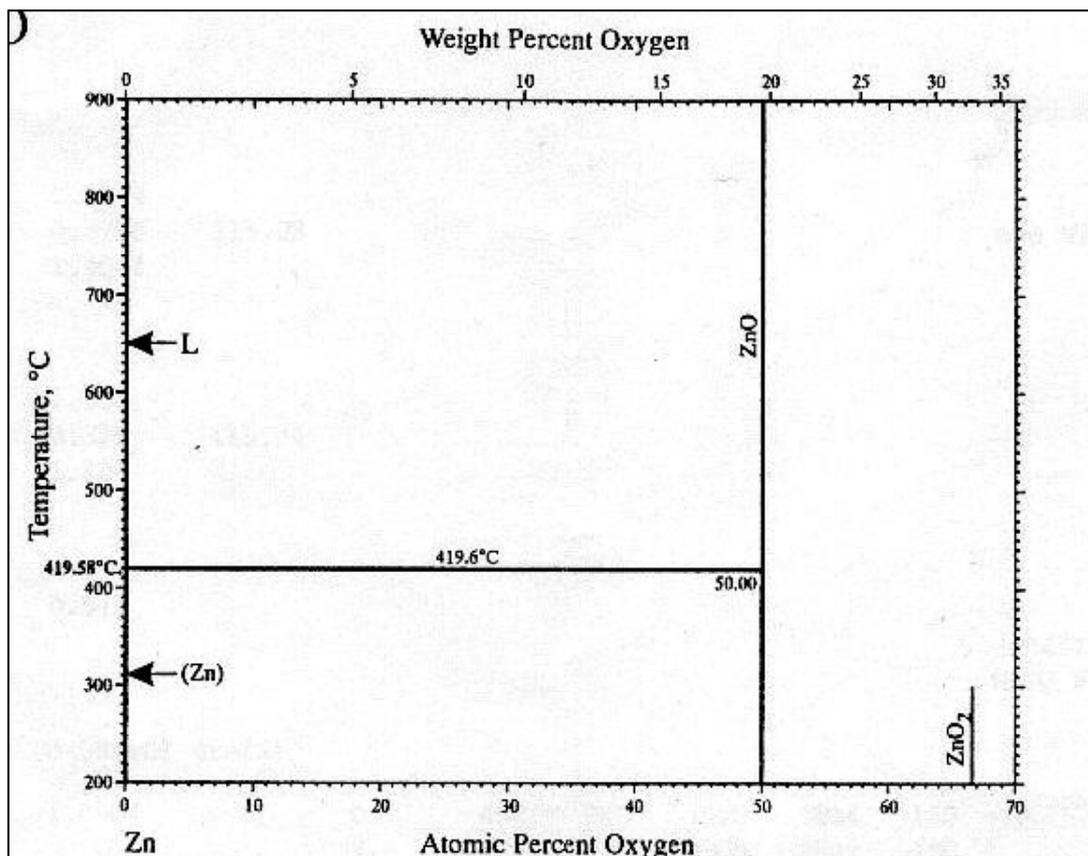
ecc.). In tutti questi casi, sono le proprietà della superficie dei materiali che garantiscono il raggiungimento dei requisiti richiesti e non l'intero volume di materiale utilizzato. L'ottenimento di qualità innovative, si ottiene nella maggior parte dei casi, ricoprendo il materiale con uno strato (coating) di un prodotto diverso che possiede le proprietà richieste. La ricerca ha dimostrato che la nanostrutturazione di tali coating e l'utilizzo di nanoparticelle in aggiunta ai materiali tradizionalmente impiegati per la produzione dei rivestimenti, offre la possibilità di incrementare le caratteristiche funzionali del coating stesso. I coating nanostrutturati hanno trovato un interesse crescente soprattutto nel campo dell'edilizia: il grande fermento in questo settore di ricerca ha stimolato la messa a punto di tecniche di sintesi innovative, i cui principali vantaggi sono la relativa semplicità e, soprattutto, l'economicità. Negli anni 2000 nel settore edilizio cominciano a essere utilizzate diverse tipologie di nanocompositi, con matrice organica (polimerica) o inorganica (cementizia o vetrosa) alla quale mediante processi chimici vengono legate nanopolveri o nanoparticelle anch'esse a base inorganica (ossidi metallici o ceramica) o organica (carbonio). Soprattutto è stato notato che è possibile rivestire mediante coating nanostrutturati la maggior parte dei materiali comunemente impiegati nelle costruzioni, selezionando la tipologia di rivestimento in base alle prestazioni specifiche richieste: coating nanostrutturati vengono utilizzati, per esempio, in applicazioni in cui si richiedono elevatissime proprietà idrofobiche o idrofiliche (superfici autopulenti, superfici con elevate caratteristiche di scorrevolezza dei fluidi, ecc.) e nei casi in cui si richiedano superfici in grado di degradare alcuni composti organici o di ridurre la carica batterica presente.

1.1 Proprietà chimico fisiche dell'ossido di Zinco

1.1.1 Struttura cristallina e legami chimici

L'ossido di zinco in forma massiva si presenta come un solido bianco in condizioni ordinarie, ma tende ad assumere una colorazione giallo-verdastra in seguito a riscaldamento; essendo lo Zn^{2+} un d^{10} , il colore non può derivare dalle transizioni $d-d$, ma è provocato dalla presenza di difetti in superficie. Alle alte temperature, l'ossido di zinco tende a perdere ossigeno formando una fase non stechiometrica. Esso fonde a $1975^{\circ}C$ e sublima indecomposto, a pressione ambiente, a temperature di poco superiori ai $1700^{\circ}C$. In soluzioni alcaline è presente sottoforma di zincati, mentre sciolto in soluzioni acquose di acido cloridrico è presente come $ZnCl_4^{2-}$. L'ossido di zinco è un semiconduttore di classe II-VI con energia di *band gap* pari a 3.38 eV ed energia di legame eccitonica intorno ai 60 meV [1]. Per quanto riguarda la struttura elettronica a bande, la banda di conduzione deriva dalla combinazione di orbitali 4s dello Zn^{2+} mentre la banda di valenza deriva da una combinazione degli orbitali 3d di Zn^{2+} con le funzioni d'onda 2p di O^{2-} . A causa della geometria esagonale del campo cristallino e dell'accoppiamento spin-orbita, la banda di valenza risulta separata in tre sottolivelli energetici a energie diverse. Le energie di legame eccitoniche per tutte le tre combinazioni fra la banda di conduzione e le tre bande di valenza sono molto simili. A temperatura ambiente, lo spettro di fotoluminescenza dell'ossido di zinco mostra una banda di emissione poco strutturata, allargata di circa 100 meV e centrata intorno ai 3.37 eV; ciò è dovuto a vari eventi come ad esempio interazioni fra eccitoni e l'interazione fra eccitone e difetti presenti in superficie. I difetti possono essere di due tipi: *intrinseci ed*

estrinseci. I primi derivano dal discostamento del materiale dalla struttura cristallina perfetta, sono numerosi e si suddividono a loro volta in difetti intrinseci dovuti a vacanze e a difetti interstiziali. I secondi derivano da interventi esterni sull'ossido, mediante introduzione di specie estranee o droganti. In questo senso, la conoscenza della natura e delle proprietà correlate ai difetti è di fondamentale importanza per manipolare il materiale al fine di ottenere le caratteristiche desiderate. Per quanto riguarda l'emissione stimolata di radiazione, i primi risultati sono stati ottenuti con film sottili di ossido di zinco. In questo ambito infatti trova largo sviluppo lo studio e la progettazione di sistemi nanostrutturati, quali ad esempio film di spessore nanometrico e solidi caratterizzati da cristalliti con dimensioni nanometriche in cui l'efficienza dell'emissione stimolata risulta molto maggiore.



Zn-O					
Phase	Composition, at.% O	Pearson symbol	Space group	Struktur- bericht designation	Prototype
(Zn)	0	<i>hP2</i>	<i>P6₃/mmc</i>	<i>A3</i>	Mg
ZnO	50	<i>hP4</i>	<i>P6₃mc</i>	<i>B4</i>	ZnS (wurtzite)
ZnO ₂	66.7	<i>cP12</i>	<i>Pa $\bar{3}$</i>	<i>C2</i>	FeS ₂ (pyrite)

H. Wriedt, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 8(2), 166-176 (1987)

Figura 1.1: Diagramma di fase dell'ossido di zinco.

Wurtzite: l'ossido di zinco cristallino è presente in tre forme, zinco-blenda, *wurtzite* e salgemma (figura 1.2). Le prime due forme sono caratterizzate da una geometria di coordinazione tetraedrica in cui ciascun ossigeno è circondato da 4 atomi di zinco disposti ai vertici di un tetraedro e viceversa. L'ossido di zinco *wurtzite* appartiene al gruppo puntuale C6v e cristallizza nel sistema esagonale, mentre per le forme zinco-blenda e salgemma il sistema è cubico. La forma più stabile in condizioni standard di pressione e temperatura è la *wurtzite*, che appartiene al gruppo spaziale P63mc. La struttura è costituita da una serie di piani biatomici (0001) formati da atomi di zinco e atomi di ossigeno alternati e non possiede un centro di inversione. La *wurtzite* quindi, possiede polarità cristallografica per cui il piano (0001) è diverso dal piano (000-1), e questa caratteristica rende polari alcune direzioni cristallografiche, a seconda che siano presenti i cationi Zn²⁺ o gli anioni O²⁻. Il rapporto *c/a* dei vettori di traslazione elementari è pari a 1.60 e devia leggermente dal valore ideale *c/a* = 1.633. Sulla base di questi dati le distanze di legame Zn-O risultano essere pari a 1.987 Å e 1.974 Å rispettivamente lungo l'asse *c* e nel piano equatoriale (figura 1.3). Molte caratteristiche come ad esempio l'epitassia, la generazione di

difetti, la piezoelettricità e la possibilità di ottenere una grande varietà di nanostrutture, dipendono dalla polarità cristallografica dell'ossido di zinco.

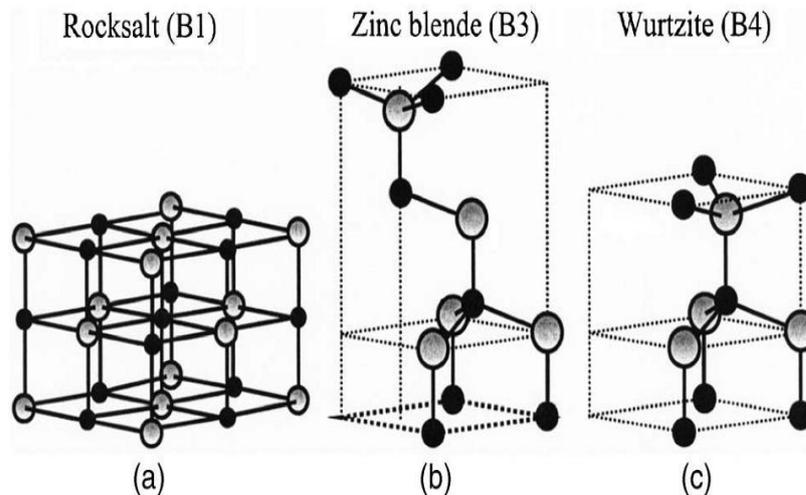


Figura 1.2: Rappresentazione a sfere e barre delle strutture di ZnO cristallino: (a) cubico tipo salgemma (B1), (b) cubico tipo zinco blenda (B3) e (c) esagonale tipo wurtzite (B4). Le sfere grigie e nere rappresentano rispettivamente gli atomi di Zn e O.

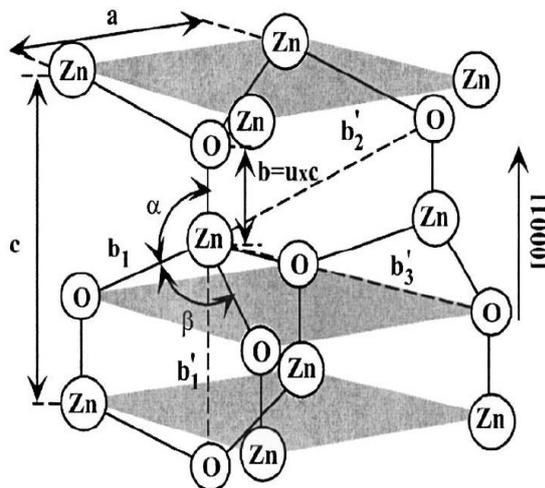


Figura 1.3: Rappresentazione schematica della struttura zinco wurtzite avente le costanti reticolari a nel piano equatoriale e c lungo l'asse principale; il parametro u è espresso come lunghezza di legame o come rapporto tra la distanza dell'atomo più vicino, b , e il parametro c (0.375 in un cristallo ideale); α e β rappresentano gli angoli di legame.

In tabella 1.a sono riportati i parametri di cella e le principali proprietà chimico-fisiche di ZnO tipo wurtzite. Occorre innanzi tutto precisare che alcuni di questi valori sono ancora dibattuti, come per esempio la massa effettiva e la mobilità delle buche, a causa delle difficoltà riscontrate durante lo studio dell'ossido di zinco. L'intervallo piuttosto grande di valori per la conducibilità termica, dipende invece dall'influenza dei difetti. Questi ultimi possono essere quasi completamente rimossi per *annealing* a 800 °C [1].

Property	Value
Lattice parameters at 300 K	
a_0	0.32495 nm
c_0	0.52069 nm
a_0/c_0	1.602 (ideal hexagonal structure shows 1.633)
u	0.345
Density	5.606 g/cm ³
Stable phase at 300 K	Wurtzite
Melting point	1975 °C
Thermal conductivity	0.6, 1–1.2
Linear expansion coefficient(/°C)	a_0 : 6.5×10^{-6} c_0 : 3.0×10^{-6}
Static dielectric constant	8.656
Refractive index	2.008, 2.029
Energy gap	3.4 eV, direct
Intrinsic carrier concentration	$<10^6 \text{ cm}^{-3}$ (max n-type doping $>10^{20} \text{ cm}^{-3}$ electrons; max p-type doping $<10^{17} \text{ cm}^{-3}$ holes)
Exciton binding energy	60 meV
Electron effective mass	0.24
Electron Hall mobility at 300 K for low n-type conductivity	200 cm ² /V s
Hole effective mass	0.59
Hole Hall mobility at 300 K for low p-type conductivity	5–50 cm ² /V s

Tabella 1.a: Proprietà di ZnO tipo wurtzite

1.2 Il nano zinco e sue applicazioni

Soluzioni nanometriche di ossido di zinco vengono applicate oggi a rivestimenti innovativi, tecnologicamente all'avanguardia, sia con lo scopo di ottenere la protezione di materiali e superfici sia esterne che interne, dall'inquinamento atmosferico e dalla corrosione di agenti chimici, sia per la realizzazione di materiali con caratteristiche di smorzamento acustico, anticondensa, autopulizia e antibattericità. Esso, in soluzione presenta una vasta gamma di nanostrutture, dai nanofili ai nanorods, ai nanotubi, ottenute mediante la sintesi dell'ossido di zinco puro con metodi diversi, quali tecnica di sputtering, deposizione di vapore, deposizione laser pulsata (PLD) e ossidazione [13]. Molte di queste tecniche però risultano complicate, in quanto necessitano, per la sintesi, di una temperatura elevata e di tempi di reazione considerevoli. È stato riscontrato che attualmente, il metodo più utilizzato e che ha riscosso il maggiore successo per la sintesi di nanostrutture di ZnO, è stato quello ossidativo, in quanto è risultato il più semplice e il più economico: infatti, l'utilizzo di processi ossidativi è favorevole proprio perché comporta un minor tempo di applicazione, un'ottima resa e una buona durata nel tempo. Inoltre la facilità di applicazione, generalmente effettuata con le tecniche a spruzzo, dip coating e serigrafiche, rendono il lavoro più veloce e più facile da realizzare. Le applicazioni attuali dell'ossido di zinco nanostrutturato, riguardano diversi campi applicativi; in particolar modo, grande attenzione è stata prestata ai settori come quello elettronico, industriale, medico, alimentare e dei rivestimenti anticorrosivi [9, 10, 15, 18, 19,20, 24].

Applicazioni elettroniche-elettriche: grazie al suo largo *band gap* tra la banda di valenza e quella di conduzione (cioè il minimo di energia richiesto perché il materiale in esame si comporti da conduttore), l'ossido di zinco nano viene utilizzato per la classificazione di materiali in merito alle caratteristiche elettroniche. Esso viene applicato a sensori chimici, celle solari e dispositivi di luminescenza. È stato osservato che esso si comporta come un buon semiconduttore di tipo n grazie alla presenza nella sua struttura cristallina di difetti interstiziali. Al contrario, esso presenta problemi come semiconduttore di tipo p e questo comporta maggiori difficoltà del suo utilizzo nelle applicazioni elettroniche e fotoniche. Studi effettuati, hanno dimostrato però che il suo drogaggio con elementi come il gallio o l'azoto, hanno permesso di formare sottili film di tipo p con una bassa resistività ($0,5 \Omega \cdot \text{cm}$). Questo fenomeno, è stato considerato un grande successo per il suo sviluppo futuro sia nel campo dell'elettronica che dell'optoelettronica, utilizzandolo per la costruzione di giunzioni pn, diodi laser, LED e transistor ad effetto di campo (FET) per circuiti. Inoltre, film nanometrici di ossido di zinco in questo tipo di sensori, sono di fondamentale importanza, in quanto permettono di rilevare le fluttuazioni di corrente elettrica attraverso i fili come conseguenza dell'adsorbimento di molecole di gas, oppure possono assumere un comportamento parziale nei confronti degli stessi, ad esempio H_2 , ed aiutare la dissociazione superficiale delle molecole, aumentandone così la sensibilità [12].

Applicazioni industriali: attualmente, l'ossido di zinco nano è considerato molto vantaggioso per la scienza dei materiali, grazie alla combinazione di più proprietà di cui esso è in possesso. Tra queste spiccano la sua elevata capacità

di assorbire la luce ultravioletta, le sue proprietà antibatteriche ed infine la sua grande stabilità nei confronti delle proprietà termiche e ottiche. L'ossido di zinco nano sta riscontrando molto successo nel campo della ceramica, nella produzione di lubrificanti e adesivi e nell'industria della gomma. In quest'ultima, esso viene utilizzato poiché permette di aiutare a migliorare la conducibilità termica delle gomme, in modo da poter dissipare velocemente il calore quando esse sono in movimento, aumentandone così il tempo di vita medio.

Applicazioni mediche: l'ossido di zinco nano mostra proprietà antibatteriche e discrete proprietà deodoranti. Queste permettono il suo utilizzo negli imballaggi e nelle creme solari protettive grazie alla sua capacità di neutralizzare gli acidi e di assorbire la luce ultravioletta. Inoltre, l'ossido di zinco nano viene utilizzato anche nella realizzazione di filtri delle sigarette in quanto aiuta a rimuovere le sostanze nocive come H_2S e HCN , senza alterarne il sapore. Infine, è stato riscontrato che esso viene utilizzato nel campo biomedico anche come materiale biomimetico, la cui azione è quella di modificare e di immobilizzare molecole biologiche [11].

Applicazioni alimentari: l'ossido di zinco nano viene utilizzato nel campo alimentare come fonte di zinco per l'organismo, in quanto risulta essere un nutriente necessario per lo svolgimento delle varie attività fisiologiche come la crescita ed il corretto funzionamento degli organi sessuali.

Applicazioni ai rivestimenti anticorrosivi: l'ossido di zinco nano, è oggi considerato un eccellente inibitore per la formazione di funghi e muffe. Nel

settore dei rivestimenti di superfici, esso è presente nella composizione chimica delle vernici poiché permette di prevenire la corrosione mantenendo le proprietà di flessibilità e quelle adesive dei rivestimenti per anni. Inoltre, grazie alla sua capacità di assorbire la luce ultravioletta, permette di migliorare anche la resistenza della vernice, poiché la rende impermeabile e antibatterica nei confronti di molti composti presenti nell'atmosfera, come ad esempio i composti solforati.

2. I SUPPORTI VETROSI

2.1 Storia del vetro



Figura 2.1: fabbricazione del vetro al tempo dei Fenici

Il vetro ha origini molto antiche e ancora oggi è difficile stabilire con certezza quale popolo possa vantare la scoperta, che probabilmente avvenne per invenzione fortuita. Secondo un'antica leggenda fenicia, tramandata da Plinio, alcuni mercanti, tornando dall'Egitto con un grosso carico di carbonato di soda (detto anche "natrum" cioè salnitro), si fermarono una sera sulle rive del fiume Belo per riposare. Non avendo pietre a disposizione su cui collocare gli utensili per la preparazione delle vivande, presero alcuni blocchi di salnitro e vi accesero sotto il fuoco che continuò a bruciare per tutta la notte. Al mattino i mercanti videro con stupore che al posto della sabbia del fiume e del carbonato di soda vi era una nuova materia lucente e trasparente. La leggenda contiene delle verità sulla composizione del vetro e sulla diffusione di questo materiale ad opera dei Fenici [21]. Il vetro nasce dalla combinazione della silice,

minerale contenuto nelle sabbie dolci, combinata con la calce (carbonato di calcio); la fusione è favorita da una sostanza alcalina, la soda: quest'ultima era ricavata nell'antichità dalle ceneri delle alghe o di piante costiere. La sabbia del fiume Belo, in Fenicia, era molto adatta e ricercata per la fabbricazione del vetro. Inoltre quasi sicuramente, furono i mercanti e navigatori Fenici a diffondere gli oggetti e le tecniche del vetro nel bacino del Mediterraneo. La più antica manifattura, che sorse nell'Asia occidentale, forse nelle regioni mitanniche o urriane della Mesopotamia, risale all'età del Bronzo, intorno alla metà del terzo millennio a.C.; probabilmente fu la naturale conseguenza dell'impiego di smalti vitrei per la decorazione di vasellame, tegole, oggetti vari e di altre tecniche di lavorazione della ceramica. I più antichi reperti archeologici sono costituiti da perline, sigilli, intarsi e placche. Le più antiche tecniche di lavorazione, infatti, permettevano soltanto la produzione di oggetti di piccole dimensioni, per lo più destinati ad usi rituali o a scopo ornamentale. I primi recipienti di vetro, provenienti da quest'area, risalgono invece ai secoli XVI e XV a.C., e si tratta prevalentemente di vasi a beccuccio. I reperti rinvenuti in Egitto, risalgono all'epoca faraonica e portano il cartiglio del faraone Thutmose III della XVIII dinastia. In quel periodo gli egiziani condussero alcune vittoriose spedizioni in Mesopotamia, in Siria e in Palestina e probabilmente appresero la composizione e i metodi di fusione proprio da alcuni prigionieri, esperti vetrai. In questo periodo le manifatture Egizie produssero una gran varietà di oggetti come perline, scarabei, amuleti, pomoli per mobili e intarsi, come testimoniato dai ritrovamenti nella tomba di Tutankhamon. Nell'area mediterranea orientale, l'industria

dell'Età del Bronzo fiorì nei periodi di splendore delle maggiori civiltà, tra l'inizio del XV e il XIII secolo a.C. Però mentre la conoscenza delle tecniche vetrarie si diffuse rapidamente, il vetro rimase un materiale raro e costoso, assimilato ai materiali preziosi e semi preziosi, come le pietre dure o le gemme, a causa della difficoltà di produzione. Probabilmente le fabbriche avevano sede nei maggiori centri urbani e svolgevano la loro attività sotto il patrocinio del re o della classe aristocratica. Si trattava di piccoli laboratori di dimensioni e produzione limitate. I vetrai costituivano una classe di operai d'élite dediti a un'arte "esoterica": i metodi della loro attività erano considerati frutto dell'abilità ma anche della magia e del potere occulto. Intorno al 1200 a.C. molti dei principali centri della tarda Età del Bronzo furono distrutti dalle guerre e dalle carestie. La cultura minoica e micenea (della Grecia meridionale, di Creta e di Cipro) e il potente Regno Ittita dell'Anatolia scomparvero completamente. In seguito alla caduta di questi Stati, l'area mediterranea orientale e l'Asia occidentale vissero un'epoca di barbarie e di declino culturale che provocò una grave crisi commerciale e industriale, specialmente nella produzione degli articoli di lusso [22].

2.2 Caratteristiche generali del vetro

Il vetro è un materiale ceramico, in quanto prodotto da materiali inorganici ad elevate temperature. Il termine vetro viene usato convenzionalmente per descrivere uno stato della materia, noto altrimenti come "stato vetroso", che rappresenta lo stato dato da un liquido sottoposto a raffreddamento rapido. Durante il raffreddamento, questo materiale,

incrementa a tal punto la propria viscosità e pur rimanendo formalmente un liquido, acquista apparentemente le proprietà fisiche di un solido. Il vetro è una sostanza allo stato solido amorfo, cioè un materiale rigido costituito di unità strutturali non organizzate secondo l'ordine geometrico tipico dello stato cristallino. A differenza dei solidi cristallini, per un vetro non si parla di temperatura di fusione o di solidificazione ma di un intervallo di temperature, chiamato intervallo di trasformazione, in cui avviene la solidificazione. La temperatura alla quale la massa fusa solidifica, detta *temperatura di transizione vetrosa*, dipende dalla composizione chimica del fuso vetroso e dalla velocità di raffreddamento. Solo alcuni materiali hanno la possibilità di solidificare sottoforma di vetro, in particolare è necessario che abbiano una velocità di cristallizzazione molto lenta. Alcuni di questi materiali sono: l'ossido di silicio (SiO_2), il diossido di germanio (GeO_2), l'anidride borica (B_2O_3), l'anidride fosforica (P_2O_5) e l'anidride arsenica (As_2O_5). Nel linguaggio comune il termine vetro indica un solido costituito prevalentemente da ossido di silicio (*vetri silice*), impiegati come materiale da costruzione (soprattutto negli infissi), nella realizzazione di contenitori (ad esempio vasi e bicchieri) o nella manifattura di elementi decorativi (ad esempio oggettistica e lampadari). La maggior parte degli utilizzi del vetro derivano dalla sua trasparenza e dalla sua versatilità: infatti, grazie all'aggiunta di determinate sostanze è possibile creare vetri con differenti colorazioni e proprietà chimico-fisiche. Il passaggio di fase solido/liquido in un solido cristallino avviene istantaneamente ad una temperatura ben precisa, detta temperatura di fusione (T_f), mentre in un vetro avviene in modo graduale e continuo per

una progressiva variazione di viscosità in un intervallo di temperature nel quale si individua la temperatura di transizione vetrosa (T_g). Per questo motivo la sua “storia tecnica” (che indica la durata e l’intensità della fusione, la durata e la curva termica del raffreddamento) ha una notevole influenza sulle qualità fisiche e chimiche del prodotto risultante. Il vetro è un materiale inerte dal punto di vista chimico e biologico; secondo la sua composizione e la sua storia termica, il vetro può essere trasparente, translucido o opaco, incolore o colorato. A temperatura ambiente è durissimo (durezza 5-6 nella scala Mohs) e fragile, non è poroso, possiede una spiccata lucentezza, rifrange in modo notevole i raggi luminosi, dilata solo leggermente se sottoposto a rampe di calore, di cui è un cattivo conduttore; non si scioglie nell’acqua e negli acidi, anche se concentrati, eccetto l’acido fluoridrico, pur cedendo loro, in minima misura, e maggiormente a caldo, ioni modificatori dalla propria superficie. Si scioglie invece nelle soluzioni basiche. Non brucia, non si lascia calcinare; sotto l’azione di forte calore passa attraverso vari stati di viscosità: all’incandescenza bianca è fluido, alla rossa è molle e pastoso. E’ in quest’ultimo stato di viscosità che il vetro può essere modellato. Una delle caratteristiche più evidenti del vetro ordinario è la trasparenza alla luce visibile: questa proprietà è dovuta sia all’assenza di stati di transizione elettronici nell’intervallo energetico della luce visibile, sia al fatto che il vetro non ha disomogeneità di grandezza confrontabile o superiore alla lunghezza d’onda della luce che provocherebbero scattering, come avviene di solito con i bordi di grano dei materiali policristallini. Il vetro comune non è invece trasparente alle lunghezze d’onda minori di 400 nm

(ovvero il campo ultravioletto), a causa della presenza della soda nella sua composizione. Nel caso invece di vetri composti da silice pura, poiché essa non permette invece l'assorbimento dei raggi ultravioletti, il loro utilizzo è richiesto in tutti i settori dove è necessaria questa caratteristica. Inoltre il vetro può essere prodotto in forma altamente pura da permettere il passaggio della luce nella regione dell'infrarosso per centinaia di chilometri, come avviene per esempio nella produzione delle fibre ottiche. Il principale componente del vetro è la sabbia silicea (SiO_2): il suo punto di fusione si situa intorno ai 1700°C e la sua consistenza a questa temperatura è quella di un liquido viscoso. La struttura cristallina del silicio ha la forma di un tetraedro, al cui centro vi è un atomo di silicio, collegato simmetricamente ai quattro vertici ad atomi di ossigeno: la formula chimica è quindi SiO_4^{4-} ed ha una carica negativa. Raffreddando velocemente, la silice fusa forma una struttura casuale di tetraedri (figura 2.2), uniti tra di loro agli angoli, che dà luogo ad un materiale amorfo, conosciuto come silice vetrosa ("vetro siliceo") [3, 4, 17, 23].

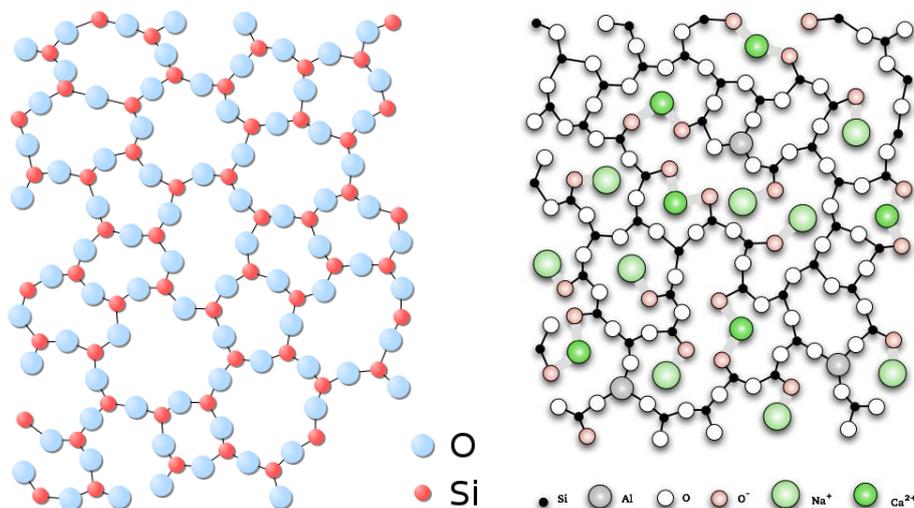


Figura 2.2: Struttura di un vetro siliceo sulla sinistra e di un vetro sodio calcico sulla destra.

2.2.1 Le materie prime

Per essere lavorato il vetro deve essere portato alla sua temperatura di fusione, che nel caso del vetro siliceo è molto elevata (circa 1700°C); per poter abbattere i costi industriali, tale temperatura deve essere fortemente ridotta e per fare ciò vengono comunemente aggiunti alla formulazione base del vetro altri componenti. *Le materie prime* utilizzate, pertanto, assolvono principalmente quattro funzioni e vengono perciò divise nelle classi sotto riportate:

1. *Vetrificanti*: sostanze che si trasformano, per semplice azione del calore, dalla forma cristallina alla forma vetrosa e quindi amorfa (silice, SiO_2 ; anidride borica, B_2O_3 ; anidride fosforica, P_2O_5);
2. *Fondenti*: consentono la fusione del vetro a temperature realizzabili nei forni industriali, abbassando il punto di fusione da 1700°C a 1550°C circa (carbonato di sodio o soda Solvay, Na_2CO_3 ; carbonato di potassio K_2CO_3);
3. *Stabilizzanti*: rendono il vetro inalterabile e resistente agli agenti atmosferici e chimici (carbonato di calcio, CaCO_3 ; dolomite, $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$, ossido di magnesio, MgO e ossido di zinco, ZnO);
4. *Affinanti*: facilitano l'“affinaggio” del vetro, aiutando la massa di vetro fuso non omogenea e carica di bolle gassose prodotte dalla fusione, a trasformarsi in un fluido chiaro, trasparente e omogeneo (solfato di sodio Na_2SO_4 , nitrati alcalini e nitrati d'ammonio, NH_4NO_3).
5. *Coloranti*: modificano l'aspetto cromatico del vetro prodotto (ossido di ferro, FeO , ossido di rame, Cu_2O , ossido di cromo, CrO , ossido di cobalto, CoO);

6. *Decoloranti*: neutralizzano il colore impartito da altre sostanze (biossido di manganese);

7. *Opacizzanti*: per la produzione del *vetro opalino* (fosfati di sodio, Na_3PO_4 , cloruri di sodio, NaCl , fosfati di calcio, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3$, cloruri di calcio, CaCl_2 , ossido di stagno SnO_2 e talco).

Esiste un'ulteriore classificazione che può essere utilizzata per suddividere gli ossidi che compongono un vetro in base all'azione che esercitano sul reticolo cristallino:

1. *Ossidi formatori di reticolo*: ossido di silicio, ossido di boro e ossido di fosforo.
2. *Ossidi modificatori di reticolo*: ossidi di metalli monovalenti e bivalenti (tra cui: sodio, potassio, calcio e magnesio).
3. *Ossidi intermediari*: ossido di alluminio e ossido di piombo.

Il vetrificante: la silice

La silice costituisce il formatore più comune nella produzione del vetro e quindi rappresenta la materia prima principale. Tuttavia la silice naturale (che in natura si trova come maggiore costituente di rocce e sabbia) non ha le caratteristiche necessarie alla produzione del vetro sia perché forma dei minerali complessi con altri ossidi (come ad esempio nelle argille e nei feldspati con l'allumina, Al_2O_3), sia perché contiene degli elementi come il ferro che, anche in piccola quantità, danno al vetro una colorazione indesiderata. Solo la silice che contiene meno dello 0,1% di ossido di ferro (Fe_2O_3) può essere usata per la produzione di lastre; ma, per produrre

vetro da tavola e artistico, tale percentuale scende allo 0,01% e solo pochi giacimenti di quarzo garantiscono questi limiti. Per il vetro usato nell'ottica, la quantità accettabile è ancora più bassa, meno dello 0,001%. Ancora minore deve essere il contenuto di altri minerali, come gli ossidi di cromo, cobalto, rame, ecc.. che hanno un potere colorante maggiore di quello del ferro. Nessuna sabbia naturale è in grado di rispondere ai requisiti del vetro per l'ottica; per questo, anche le sabbie dei migliori giacimenti devono essere ulteriormente purificate con speciali trattamenti.

I fondenti: il Carbonato di Sodio e il Carbonato di Potassio

Per abbassare la temperatura di fusione del quarzo (circa 1700 °C) si aggiunge alla composizione del vetro un fondente, generalmente l'ossido di sodio. Nella produzione attuale esso viene aggiunto sottoforma di carbonato (soda) o nitrato. Qualunque sia la sua origine, naturale o artificiale, la soda, a circa 800°C, si decompone in anidride carbonica (gas) ed ossido di sodio. Quest'ultimo ha la capacità di reagire, allo stato solido, con la silice trasformando il quarzo in silicati di sodio che fondono a più bassa temperatura. Allo stesso modo si comporta la potassa o carbonato di potassio (K_2CO_3), anch'essa prodotta oggi industrialmente. Oltre a rendere più fusibile la silice, sia la soda che la potassa hanno la proprietà di allungare l'intervallo di temperature entro il quale il vetro solidifica (detto *intervallo di lavorazione*), e rende, come si dice in gergo, il vetro più lungo.

Gli stabilizzanti: ossido di Calcio, Magnesio, Bario, Piombo e Zinco

Il vetro silico-sodico o silico-potassico non è stabile: è sufficiente l'umidità atmosferica per rovinarne la superficie, formando strati biancastri e corrosivi. Poiché in acqua questi vetri sono perfettamente solubili, per avere un vetro stabile si sostituisce parte della soda con altri composti che rinforzano il reticolo vetroso, migliorandone le proprietà chimiche. Questo effetto lo esercitano gli ossidi bivalenti di calcio (CaO), magnesio (MgO), bario (BaO), piombo (PbO) e zinco (ZnO), che per questo sono detti stabilizzanti. Un ulteriore miglioramento si ha introducendo nel vetro altri ossidi come l'allumina (Al_2O_3) e l'anidride borica (B_2O_3). Il carbonato di calcio si trova in natura sottoforma di marmo o calcare. Si decompone a circa $1000^\circ C$ in anidride carbonica e ossido che entra a far parte del vetro. La dolomite, carbonato misto di calcio e magnesio, è usata per sostituire in parte o completamente il carbonato di calcio. L'allumina è aggiunta, generalmente, sottoforma di feldspati alcalini (composti di silice, allumina e ossidi di sodio o potassio), minerali abbondanti nella crosta terrestre e facilmente fusibili e serve a migliorare la resistenza chimica del vetro e a controllare la viscosità del fuso. Il piombo viene aggiunto sottoforma di ossido prodotto industrialmente (minio, Pb_3O_4 oppure litargirio, PbO). Alte percentuali di piombo abbassano la temperatura di fusione, diminuiscono la durezza del vetro e ne aumentano la brillantezza. Il vetro è un materiale totalmente reversibile, infatti esso può essere rifuso e modellato un numero infinito di volte senza perdere o modificare le sue proprietà. Per questo il rottame di vetro è divenuto, per certe produzioni, una delle più importanti materie prime. Nei forni fusori per la produzione di bottiglie

colorate, oltre il 60% (in certi casi quasi il 100%) della miscela vetrificabile è costituita da rottame riciclato cioè da vetro recuperato attraverso la raccolta pubblica (rottame da riciclo o esterno). Tutte le miscele vetrificabili devono contenere un po' di rottame, poiché esso accelera la fusione della miscela vetrificabile e consente di risparmiare energia e materie prime. Ogni vetreria conserva e riutilizza nella miscela i propri scarti di lavorazione (rottame interno).

Affinanti: ossido di Arsenico e di Antimonio

Il vetro, una volta fuso, si presenta come un fluido viscoso nel quale si trovano disperse numerose bolle gassose derivanti dalla decomposizione dei carbonati o per altra origine. Per ovviare ai difetti generati all'interno del vetro per la presenza di tali bolle, si aggiungono dei composti detti affinanti, come gli ossidi di arsenico (As_2O_5) e di antimonio (Sb_2O_3) associati a nitrati. L'affinante più comunemente usato è il biossido di manganese (MnO_2), ma recentemente, in moderni forni continui, l'affinante principale è costituito dai solfati associati a piccole quantità di composti riducenti (carbone, loppa d'altoforno, ecc.). Questi composti si decompongono ad alta temperatura (oltre $1200^\circ C$) liberando bolle di ossigeno che, risalendo nel fuso, assorbono le bollicine che incontrano fino a raggiungere la superficie. Attraversando le stratificazioni di vetro a diversa densità, le bolle svolgono anche un'azione di omogeneizzazione del fuso.

Decoloranti: il biossido di manganese, il selenio e il cobalto

Il vetro ottenuto usando materie prime di sintesi o scegliendone di naturali tra le più pure non è perfettamente trasparente: alcuni elementi, come il ferro e il cromo, sono sempre presenti e anche se in ridottissime quantità, sono comunque sufficienti a colorare il vetro. Per eliminare questa leggera colorazione vengono aggiunti i *decoloranti*: si tratta di alcuni elementi che in piccola quantità correggono la tonalità di colore secondo un principio fisico (sovrapposizione di un colore complementare che annulla quello, ad esempio, del ferro) o chimico (ossidazione o riduzione dell'elemento colorante; il ferro, per esempio, a parità di concentrazione nel vetro, colora molto più intensamente se si trova allo stato ridotto che non allo stato ossidato). Il decolorante più noto, che agisce in entrambi i modi, è il biossido di manganese che, per questa sua proprietà, in passato veniva indicato come il *sapone dei vetrai*. Tuttavia il manganese, fissato nel vetro, ha ancora la capacità di catturare l'energia della luce solare e quindi di ossidarsi, dando al vetro una colorazione giallo-viola. Per questa sua instabilità oggi il manganese è sostituito da una miscela di elementi come il selenio, il cobalto e terre rare che, dosate singolarmente, danno un risultato più completo e stabile.

Coloranti: ionici e colloidali

Per la produzione di vetri colorati si ricorre all'impiego nella miscela vetrificabile di opportune sostanze. L'intensità della colorazione dipende dalla quantità di colorante introdotto nella composizione del vetro, dalla presenza o meno di sostanze ossidanti o riducenti nell'atmosfera del

forno, dalla conduzione termica della fusione e dal tipo di colorazione (ionica o colloidale). Nella seguente tabella sono elencati alcuni dei principali elementi e composti coloranti con i relativi effetti distinti secondo le condizioni operative ossidanti o riducenti [22, 23].

ELEMENTO/COMPOSTO	COLORAZIONE PRODOTTA	
Coloranti ionici	Condizioni ossidanti	Condizioni riducenti
Cobalto ossido	blu	blu
Rame ossido	acquamarina	verde
Manganese	viola	—
Cobalto-Manganese	ametista, nero	ametista, nero
Ferro	giallo	verde-blu
Zolfo-Ferro	—	giallo-ambra
Coloranti colloidali	Condizioni ossidanti	Condizioni riducenti
Zolfo-Cadmio	—	giallo
Zolfo-Cadmio-Selenio	—	rosso
Rame	—	rosso rubino
Oro	—	rosso rubino
Argento	—	giallo

Tabella 2.a: elenco coloranti.

2.3 Proprietà dei vetri

2.3.1 Viscosità

È probabilmente la più importante proprietà di un vetro. La stessa formazione dello stato vetroso dipende dal fatto di possedere una certa viscosità ad una determinata temperatura, così come la capacità di dare forma ad una massa vetrosa e di poterla lavorare convenientemente dipendono esclusivamente dalla viscosità e dalla temperatura in quel dato momento. La viscosità dinamica, η , è una grandezza che descrive la resistenza opposta da un liquido allo scorrimento sotto l'azione di una forza e varia in un intervallo molto ampio in funzione della temperatura. La

sua unità di misura è il *poise* (dPa x s) e la legge che lega la viscosità alla temperatura è:

$$\log \eta = A + \frac{B}{T - T_0}$$

dove A, B e T_0 sono delle costanti e T è la temperatura. Dal punto di vista pratico, la viscosità è importante in tutte le fasi della produzione del vetro. Durante la fase di fusione è essenziale omogeneizzare il fuso e permettere l'eliminazione delle bolle (affinaggio) formatesi per decomposizione della miscela. L'efficienza di entrambi i processi (omogeneizzazione ed affinaggio) aumenta al diminuire della viscosità ed è pertanto consuetudine fondere il vetro in un range di viscosità attorno ai 100 poises (punto di fusione, $\log \eta = 2$). Per la grande maggioranza dei vetri commerciali di tipo sodico-calcico, a questa viscosità corrisponde una temperatura di 1400-1500°C, ma per i vetri con elevati tenori in silice, quali i borosilicati, può essere necessario fondere a temperature prossime a 1700°C. Nella produzione di articoli in vetro, in particolare per la produzione in automatico, si deve convertire il vetro fuso in articolo finito nel più breve tempo possibile. Per un vetro sodico-calcico ciò significa introdurre il vetro nella macchina formatrice a temperature attorno ai 1200°C e rilasciare l'articolo finito attorno ai 700°C, temperatura alla quale il vetro non si deformi sotto il proprio peso. Nell'intervallo di lavorazione, il valore iniziale della viscosità dipende dalle dimensioni dell'oggetto e dal tipo di lavorazione: si va da $\log \eta = 3$ per oggetti prodotti automaticamente a $\log \eta = 4$ per quelli formati manualmente. Alla temperatura inferiore dell'intervallo di lavorazione, alla quale, come detto, il vetro non rammollisce sotto il proprio peso, la viscosità è pari $\log \eta = 7.6$. L'oggetto

di vetro deve infine essere raffreddato molto lentamente, da una temperatura alla quale l'oggetto, pur non deformandosi, possiede una viscosità tale da consentire il rilascio delle tensioni ($\log \eta = 13.4$, detto punto di ricottura) sino ad una temperatura al di sotto della quale il vetro può essere considerato completamente elastico ($\log \eta = 14.5$, detto punto di tensione). Nella figura sottostante, sono riportate le curve di viscosità in funzione della temperatura per varie tipologie di vetri [2, 4, 17, 23].

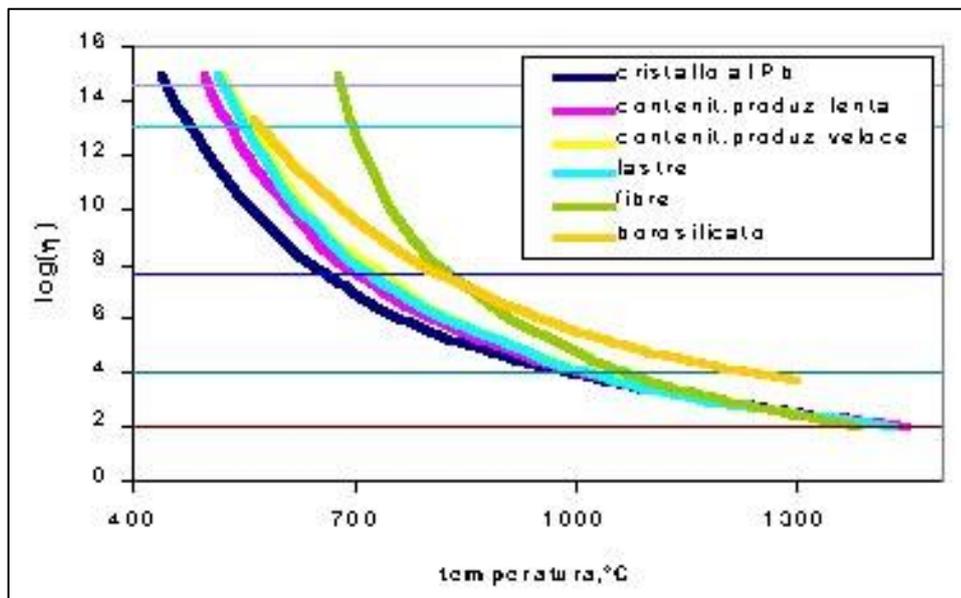


Figura 2.3: Curve della viscosità in funzione della temperatura.

2.3.2 Resistenza chimica

Per resistenza chimica si intende la capacità di un vetro a resistere alla corrosione indotta dal contatto con soluzioni acide o basiche. Il vetro, per sua natura, resiste benissimo al contatto con soluzioni acide, mentre soluzioni basiche, possono produrre una corrosione e/o dissoluzione del reticolo più o meno accentuata, in funzione del pH della soluzione e a seconda della composizione del vetro. La resistenza idrolitica rappresenta

invece la resistenza offerta dal vetro al contatto con acqua. In questo caso, a seconda del tempo, della temperatura e del rapporto tra la superficie esposta ed il volume della soluzione di contatto, si realizza un'estrazione di alcali (formazione di idrati di sodio, potassio e calcio) che incrementa progressivamente il pH della soluzione, rendendola progressivamente più basica e quindi aggressiva.

Per estensione, per resistenza idrolitica del vetro si intende anche la resistenza offerta da un vetro all'umidità ambientale e alle condizioni di evaporazione/ricondensazione tipiche di oggetti che siano esposti a condizioni climatiche più o meno estreme (improvvisi sbalzi di temperatura in ambienti umidi, lavaggio in lavastoviglie, ecc.). La resistenza idrolitica di un vetro, viene misurata secondo la procedura definita dalla norma DIN12111, attualmente unificata come DIN ISO 719. Tale prova si esegue su una frazione di vetro pesto a granulometria definita immerso in acqua distillata per un'ora alla temperatura di 98°C. In base ai risultati vengono definite 5 classi alle quali corrispondono le seguenti tipologie di vetro (tabella 2.b):

Classificazione	Valori limite (ml HCl 0.01N)	Tipologia di vetri
Classe 1	Sino a 0.1	Neutro farmaceutico
Classe 2	Da 0.1 a 0.2	Termometri
Classe 3	Da 0.2 a 0.85	Contenitori
Classe 4	Da 0.85 a 2	Artistico
Classe 5	Da 2.0 a 3.5	Mosaico

Tabella 2.b: classificazione delle tipologie di vetro.

Ne risulta che, l'appartenenza di un vetro ad una determinata classe, ne definisce l'uso consigliato. La resistenza chimica dipende dalla composizione chimica del vetro e dalla combinazione degli ossidi

introdotti. In linea generale la resistenza chimica aumenta a seguito dell'introduzione di allumina, ossido di calcio, ossido di zinco ed ossido di bario e diminuisce a seguito dell'introduzione di ossidi alcalini [2, 4, 17, 23].

2.3.3 Coefficiente di dilatazione

Tutti i materiali, eccetto rare eccezioni, se riscaldati si dilatano cioè aumentano le loro dimensioni. Questa tendenza è espressa dal coefficiente di dilatazione α , che indica l'allungamento in rapporto alla sua lunghezza originaria all'aumentare della temperatura e si misura in $^{\circ}\text{C}^{-1}$. Conoscere il coefficiente di dilatazione è importante quando si accoppiano fra di loro vetri differenti perché, finché sono allo stato fuso, si uniscono senza problemi, ma quando solidificano sviluppano delle tensioni che possono portare alla rottura dell'oggetto. Nel caso si accoppino due vetri con diverso coefficiente di dilatazione, quello con il coefficiente di dilatazione maggiore va in trazione e l'altro in compressione: la rottura parte dal vetro in trazione cioè quello con il coefficiente di dilatazione maggiore. Il coefficiente di dilatazione risulta di particolare importanza quando si considera l'uso finale a cui l'oggetto è destinato. Se si prevede che durante l'uso, l'articolo sarà soggetto a forti sbalzi termici, il suo coefficiente di dilatazione dovrà essere piuttosto basso, mentre dovrà essere definito con molta precisione se usato nelle saldature con metalli o in campo elettronico.

Tipici coefficienti di dilatazione	$\alpha \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Vetro di silice	5.5
Silice 96% (Vycor glass)	8
Borosilicati (per uso domestico o di laboratorio)	33
Borosilicati (per uso elettrico)	33-45
Sodo calcico (piano e contenitori)	85-90
Sodo-calcico (elettrico)	92
Vetri ottici al piombo	90-100
Vetro artistico	95-105

Tabella 2.c: coefficienti di dilatazione di varie tipologie di vetro.

In linea generale, l'introduzione di ioni alcalini, causa un forte aumento del coefficiente di dilatazione. Una forte influenza è esercitata anche dagli ioni alcalino terrosi, quali calcio e magnesio e in minor misura dall'ossido di piombo. L'aggiunta di anidride borica abbassa il coefficiente di dilatazione, ma con un'anomalia: il valore minimo di dilatazione in un vetro si realizza in corrispondenza di una ben definita concentrazione di alcali; ulteriori aggiunte di boro, provocano un'inversione delle proprietà con conseguente peggioramento del valore del coefficiente di dilatazione. Un tipico esempio è costituito dal vetro Pyrex ($\alpha = 33 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), per il quale, concentrazioni di B_2O_3 superiori al 13%, causano un progressivo incremento del coefficiente di dilatazione [2, 4, 17, 23]. Il coefficiente di dilatazione tra 20°C e la temperatura di trasformazione non è costante ma varia con la temperatura; un'equazione che approssima abbastanza bene i valori sperimentali è la seguente:

$$\alpha = a + b \times T^{0.5}$$

dove a , e b sono due costanti e T è la temperatura; in laboratorio generalmente il coefficiente di dilatazione medio viene misurato fra i 20 e i 300°C.

2.3.4 Resistività elettrica ad alta temperatura

Il vetro a temperatura ambiente è un isolante elettrico ma se viene riscaldato a temperature superiori agli 800°C, diventa conduttore. Non si tratta di una conduzione elettronica come per i metalli ma di tipo ionico: in particolare sono responsabili della conduzione gli ioni alcalini litio, sodio e potassio, per cui all'aumentare della concentrazione di tali ioni, la resistività elettrica si riduce. Anche la viscosità della struttura vetrosa dà il suo contributo e la legge che lega la resistività elettrica, indicata con ρ (Ohm x cm), alla temperatura è simile a quella della viscosità:

$$\log \rho = A + \frac{B}{T - T_0}$$

Questa proprietà viene sfruttata per fondere il vetro in forni interamente elettrici. Il vantaggio della fusione elettrica è quello di ridurre moltissimo le emissioni inquinanti in ambiente; per questo motivo il forno elettrico è definito per legge "a ridotto impatto ambientale". Nei forni elettrici viene utilizzata una corrente alternata e la conoscenza della resistività elettrica è fondamentale per realizzare un opportuno dimensionamento di questi forni: nel caso di elettrodi di molibdeno, per ottenere un vetro di elevata qualità, è necessario che la densità di corrente non sia superiore a 0,7 A/cm² [2, 4, 17, 23].

2.4 Tipologie di vetro

Tra i materiali artificiali, il vetro è uno dei più utilizzati e certamente il più versatile, con tante proprietà talmente uniche (facile da modellare, trasparente, durevole, poco costoso), che difficilmente sarà sostituito, in molte applicazioni, da altri materiali. Esistono numerosi tipi di vetro che possono essere classificati in diversi modi in base alla tecnica di lavorazione (soffiaggio, pressatura, stampaggio, ecc.), all'impiego (per uso farmaceutico, alimentare, per l'edilizia, per ottica, ecc.), all'aspetto (colorato, incolore, trasparente, opaco, ecc.), a particolari proprietà (neutro, biocompatibile, atermico, ecc.), alla resistenza chimica (inerte, durevole, poco durevole, solubile, ecc.), alla composizione chimica (quarzo, silico-sodico-calcico, borosilicato, al piombo, ecc.). Il vetro trova impiego sia da solo che in associazione ad altri materiali (smalti per metalli, vetrine ceramiche, ecc.). Di seguito si riporta una descrizione delle principali classi composizionali.

Quarzo fuso: detto vetro di silice, è una sostanza vitrea ideale per caratteristiche chimiche e fisiche, ma di produzione molto costosa per le difficoltà della sua fusione ad altissima temperatura (oltre 1700°C).

Silicati solidi: detto vetro solubile, è un prodotto trasparente, facilmente solubile nell'acqua, che trova larga applicazione in molte industrie. La sua più comune applicazione è come detersivo per lavastoviglie ma trova impiego, con opportuni impasti, anche nella produzione di pietre d'arte artificiali; inoltre è utilizzato come indurente per i cementi, i marmi, le pietre

arenarie, per la preparazione di intonaci e colori murali, per colori da stamperie; come mezzo sbiancante nelle lavanderie di lana, nella fabbricazione di adesivi, di smalti, di fiammiferi ecc.

Vetri silico-sodico-calcici: detto vetro comune, a questa categoria appartiene la più vasta produzione vetraria come le lastre per edilizia, arredamento e auto, le bottiglie, il vetro da tavola, ecc. Commercialmente viene distinto in base al colore in bianco (perfettamente decolorato), mezzo bianco e colorato (verde, ambra, ecc.). L'ossido di calcio, che nella miscela vetrificabile non supera, in peso, il 12-13%, viene in parte sostituito da altri ossidi bivalenti quando si vuole ottenere un vetro con particolari proprietà chimico-fisiche. L'ossido di magnesio (MgO), oltre a migliorare la fusibilità e la lavorabilità del vetro, riduce la tendenza alla denitrificazione. L'ossido di bario (BaO) migliora la lavorabilità, impartisce brillantezza e influisce sulle caratteristiche dielettriche e di resistenza elettrica del vetro. L'ossido di zinco (ZnO) riduce il coefficiente di dilatazione e migliora la resistenza chimica dei vetri. Un suo impiego consistente è previsto nelle composizioni dei vetri opale e in quelle dei vetri colorati al solfo-seleniuro di cadmio, in cui esso svolge un ruolo determinante per lo sviluppo del colore rosso. Infine l'allumina (Al_2O_3), introdotta nel vetro al posto della silice, agisce sulla viscosità, sul coefficiente di dilatazione, sulla resistenza meccanica e chimica del vetro.

Vetri borosilicati: sono vetri di elevata resistenza chimica (per questo detti neutri) e di composizione molto varia: contengono, in genere quantità relativamente elevate di allumina (Al_2O_3) e anidride borica (B_2O_3). Questi

tipi di vetro vengono usati per la fabbricazione di contenitori per medicinali (flaconi e fiale), per apparecchiature da laboratorio chimico, per inertizzare le scorie radioattive, ecc. Per le loro proprietà (soprattutto per la modesta dilatazione termica che li rende resistenti al calore) trovano numerosi impieghi per manufatti da forno (vetro Pyrex) o per particolari applicazioni in cui si hanno ambienti surriscaldati.

Vetri al piombo: con questo termine si indicano i vetri trasparenti che per la loro elevata qualità, imitano il cristallo di rocca naturale. A questo gruppo appartengono vetri particolarmente puri con quantità di ossido di piombo superiori al 24%. Questi tipi di vetri esigono materie prime di grande purezza e sono caratterizzati da una grande lucentezza (elevato indice di rifrazione). Sono usati nel settore artistico, da tavola e nella realizzazione di schermature per proteggere dalle radiazioni ionizzanti. La necessità di sostituire l'ossido di piombo per motivi ecologici, ha portato allo sviluppo negli ultimi anni di vetri con proprietà ottiche analoghe, contenenti potassio, bario, zinco e zirconio. Il termine cristallo è riferito anche a vetri silico-sodico-calcici (cristallo veneziano, inventato nel XV secolo) e potassico-calcici (cristallo di Boemia).

Vetri per ottica: fra tutti i vetri è il più pregiato; la sua composizione è molto varia per conseguire i molteplici rapporti tra rifrazione e dispersione necessarie. Alcuni tipi di vetro per ottica sono il *flint* (vetro piombico con anidride borica e ossido di bario), il *crown* (vetro calcico con anidride borica, ossido di bario, di zinco e fosfati) ed i *borosilicati* con elevato tenore di boro.

Vetri speciali: esiste un'infinità di vetri con composizioni diverse, usati per applicazioni particolari come i vetri allumino-silicatici (vetro per fibre, manufatti da sottoporre a tempra chimica), vetri fosfatici (vetri privi di silice dove il vetrificante è l'anidride fosforica, usati per i biovetri ed i vetri fertilizzanti), vetri privi di ossigeno come i calcogenuri (arseniuri, solfuri) che trovano impiego in optoelettronica ed i vetri alogenuri (fluoruri, ecc.) utilizzati per speciali fibre ottiche che trasmettono nell'infrarosso, ecc.

Invetriature o smalti: in questa categoria rientrano vetri di diversa composizione che sono utilizzati in strato sottile applicati per cottura come rivestimento di altri materiali, come i metalli (smalti) o corpi ceramici (invetriature o smalti). Si tratta in genere di vetri al piombo o borici, con dilatazione termica compatibile con il supporto, relativamente basso fondenti [2, 4].

2.5 Produzione artistica e industriale

2.5.1 Il vetro artistico

Nonostante la disponibilità di macchinari sofisticati per la produzione del vetro, ad oggi il vetro artistico viene ancora prodotto soprattutto per la realizzazione di opere artistiche. Esistono svariate tecniche di realizzazione di pezzi di vetro a mano: l'artista del vetro può *soffiare* il vetro (figura 2.4), lavorarlo alla fiamma oppure creare vetrate con forni che raggiungono la temperatura di fusione, inglobando nella lastra base il

motivo creato con vetri di colore diverso. È anche possibile tagliare il vetro con seghe al diamante e lucidarne le superfici [23].



Figura 2.4: vetraio durante il processo di soffiatura del vetro artistico.

La soffiatura venne realizzata per la prima volta intorno alla metà del I secolo a.C. e rivoluzionò da subito la produzione dei contenitori in vetro rendendola veloce ed economica, favorendone la diffusione anche tra le classi meno abbienti. Questa tecnica viene anche oggi realizzata mediante una canna da soffio: un'estremità della canna viene inserita nel crogiolo contenente il vetro fuso così da attingerne la quantità necessaria; dopo di che il vetraio procede alla soffiatura dall'altra estremità della canna realizzando il pezzo desiderato [21, 22, 23].

2.5.2 Il vetro Industriale

Il soffiaggio: prodotti cavi come le bottiglie, i vasi e gli involucri dei bulbi delle lampadine vengono di solito formati soffiando aria per costringere il vetro fuso ad aderire alla superficie della forma. La tecnica del *soffiaggio* per produrre oggetti in vetro, permette di ottenere in modo relativamente

semplice e veloce i contenitori. Tale tecnica ha permesso, sin dai suoi primi utilizzi un grande miglioramento alla qualità della vita: basti pensare che utilizzando la tecnica del soffiaggio fu possibile produrre per la prima volta anche vetri piani, permettendo la produzione di finestre nel senso moderno del termine. Sin dal tempo dei romani, per circa duemila anni, non avvennero sostanziali variazioni nella tecnologia di produzione del vetro e ancora oggi è possibile osservare questa tecnica presso le vetrerie artigianali in Veneto, in Toscana o a Napoli. Però, con l'avvento della rivoluzione industriale, anche l'industria vetraria cominciò a tentare la meccanizzazione della produzione, tentando di far eseguire alle macchine il lavoro che, fino ad allora, veniva svolto solo dall'uomo (Figura 2.5).

Nacquero così le prime macchine *presso-soffio* e *soffio-soffio* che, a parte la naturale evoluzione, prima meccanica poi elettronica, risultavano essere simili a quelle in uso ancora oggi [21, 22, 23].

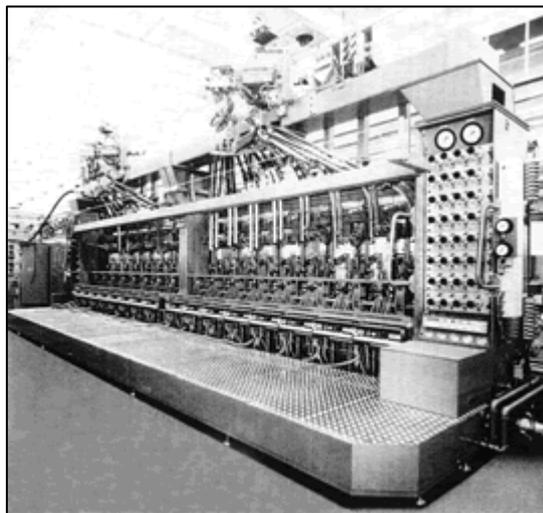


Figura 2.5: macchina I.S.(sezione individuale).

Il processo consiste sostanzialmente nella deposizione di una "goccia" di vetro in uno stampo; la goccia viene preformata mediante pressione

meccanica o di aria compressa e successivamente il vetro preformato, viene trasferito in un altro stampo in cui avviene la modellazione definitiva mediante aria compressa. Il parametro più importante durante questa fase, ma anche durante le altre fasi della produzione del vetro, è la viscosità. Il vetro fuso in uscita dal forno deve avere la viscosità corretta per evitare che "fili" troppo oppure che sia troppo denso per uscire dall'orifizio. Poiché la viscosità, fissata la composizione, dipende dalla temperatura, è ovvio che durante tutto il processo di formatura, ma anche durante la fusione, questo parametro deve essere sempre controllato, in modo molto preciso.

2.5.3 Vetro piano

Formatura di fogli e lastre di vetro: nei primi secoli d.C. vennero messe a punto le tecniche del disco e del cilindro per la produzione di vetro piano e il loro utilizzo continuò fino al XIX secolo. La tecnica del disco consisteva nel soffiare una sfera, che successivamente veniva attaccata ad un "puntello" nella posizione opposta alla canna da soffio; una volta staccata la canna, la goccia, riscaldata intensamente, veniva fatta girare rapidamente, causandone per forza centrifuga l'apertura in un disco; tale tecnica è ancora oggi usata nella lavorazione artigianale. La tecnica del cilindro consisteva nel far assumere, con soffiatura e rotazione, una forma allungata alla goccia fino ad ottenere un cilindro, chiuso ad un'estremità da una semisfera e, all'altra, dalla canna da soffio. Una volta raffreddato, il cilindro veniva "scalottato" (taglio delle due estremità chiuse), inciso e tagliato longitudinalmente. Il cilindro era quindi posto in un forno di

riscaldamento e portato a circa 700°C. Sotto il suo stesso peso e con l'aiuto di appositi utensili, il cilindro tendeva ad aprirsi ed appiattirsi in una grande lastra che veniva quindi ricotta. Le due superfici risultavano diverse: lucida quella superiore, scabra e con piccoli difetti quella appoggiata al piano del forno. In tal modo si riusciva a ottenere lastre di dimensioni fino a 1 x 3 m. All'inizio del XX secolo furono sviluppate tecnologie nuove che però davano ancora problemi di qualità delle superfici; fra queste è nota la "tiratura" del vetro, eseguita tirando il vetro direttamente dalla massa incandescente per la produzione di lastre. Il nastro che si otteneva per tiratura dall'alto, però, si assottigliava verso il basso a mano a mano che veniva sollevato: si aveva dunque un effetto di 'stiramento'. Dagli inizi degli anni '60 del secolo è stata introdotta, per la realizzazione del vetro piano (figura 2.6), una nuova tecnologia che ha rivoluzionato la produzione di lastre per l'edilizia [2].

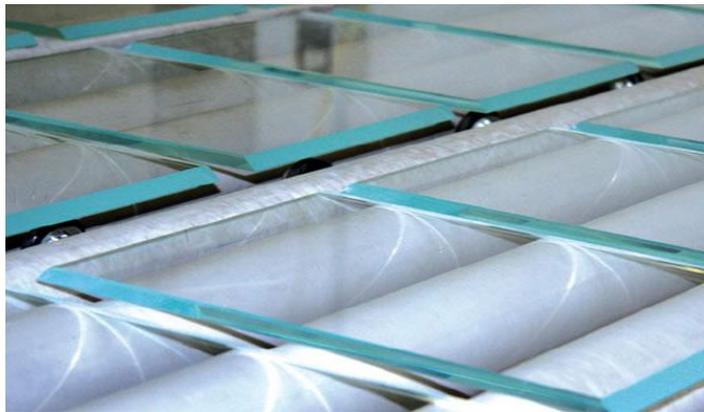


Figura 2.6: vetro piano

Il processo "float" (figura 2.7), da quando è stato introdotto su scala industriale, si è diffuso rapidamente in tutto il mondo: circa l'85% del vetro piano prodotto negli Stati Uniti, è realizzato mediante processo "float",

durante il quale il vetro contenuto nel forno fusorio, una volta liberato dalle bolle di gas e omogeneizzato nella zona di affinaggio a circa 1350°C, viene progressivamente raffreddato intorno ad una temperatura di 1000°C e quindi fatto colare in un secondo forno, contenente stagno fuso molto puro [3, 17].

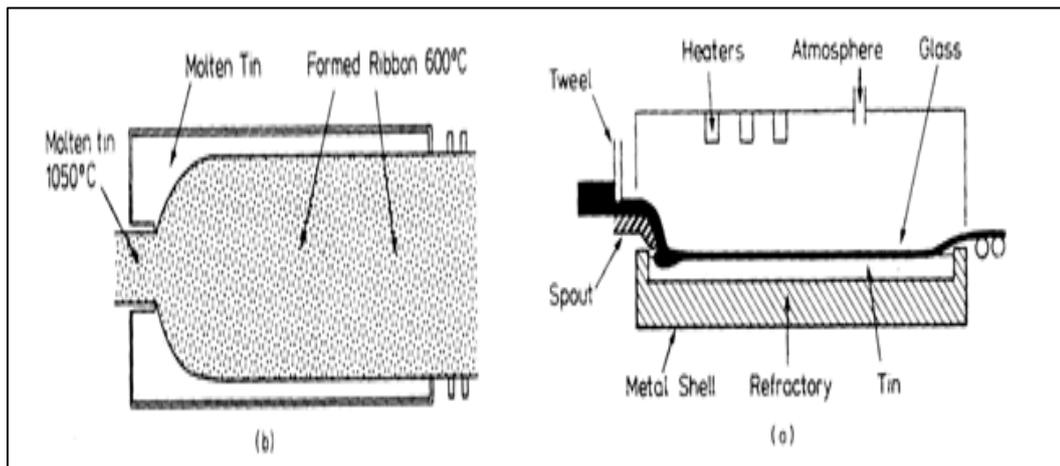


Figura 2.7: schema del processo float.

In atmosfera riducente (atmosfera di idrogeno), utilizzata per evitare l'ossidazione del metallo, il vetro, essendo meno denso dello stagno, galleggia e forma un nastro dello spessore naturale di circa 6 mm. Alcuni dispositivi particolari permettono di rallentare o accelerare lo spandersi del nastro, allo scopo di regolarne lo spessore ed il parallelismo delle facce. La lastra che si ottiene ha facce lucide perfettamente piane: quella superiore generata per l'azione del fuoco, mentre quella inferiore, per il contatto con lo stagno fuso. Quando esce dal bagno di stagno, il vetro ha una temperatura di circa 600°C ed è sufficientemente rigido per essere trasportato su rulli e introdotto in continuo in un tunnel di ricottura, nel quale la temperatura si abbassa progressivamente fino a temperatura ambiente, per evitare l'insorgere di tensioni interne e impedirne la rottura.

Il nastro di vetro, raffreddatosi lentamente all'aria libera, viene tagliato automaticamente in lastre della misura di 6x3 m. I vantaggi di questo procedimento, quali la semplicità, l'elevata resa (un forno produce oltre 600 tonnellate al giorno con ridotto scarto), la perfetta planarità e parallelismo delle superfici della lastra, la possibilità di ottenere qualunque spessore tra 1,3 e 24 mm, hanno decretato l'enorme successo del processo float che, ancora oggi, viene utilizzato senza significative variazioni [17].

2.5.4 Principali tecniche di deposizione dei film sottili su vetro piano

Le tecniche di deposizione dei film sottili su vetro piano sono diverse, e ciò consente una notevole versatilità in grado di soddisfare i diversi requisiti richiesti in primo luogo dall'industria dell'edilizia e da altri settori industriali. Sostanzialmente le tecniche di deposizione sono riconducibili a due tipi: deposizioni di tipo chimico e di tipo fisico. I metodi chimici vengono generalmente utilizzati per ottenere depositi di ossidi caratterizzati da legami molto stabili con la superficie della lastra di vetro. Le tecniche più utilizzate sono la *pirolisi*, il *processo sol-gel* (per immersione o spruzzatura) e la *tecnica serigrafica*, la quale anche se meno utilizzata, è ugualmente utile.

Pirolisi: questa tecnica, permette il deposito di ossidi metallici per decomposizione termica a contatto con la superficie del vetro a temperatura elevata (circa 600°C). Può essere effettuata in tre modi:

- *in fase liquida*: una soluzione contenente sali metallici viene polverizzata, sotto forma di aerosol, sulla superficie del vetro;

- *in fase solida*: consiste nel depositare sul vetro ossidi metallici in polvere per mezzo di un gas;

- *in fase vapore*: i costituenti di un gas o vapore, a contatto con la superficie calda del vetro, reagiscono chimicamente formando il deposito.

Processo sol-gel: è una tecnica per ottenere deposizioni in strato sottile a bassa temperatura (circa 400°C). La lastra viene immersa in una soluzione organica di sali metallici (sol); la velocità di estrazione determina lo spessore dello strato che si deposita sulla superficie che viene poi scaldato e vetrificato. Si possono ottenere sottili film con diverse caratteristiche (meccaniche, ottiche etc.).

Serigrafia: nell'ambito dei vetroceramici avanzati, la serigrafia è la tecnica principale per la produzione industriale di film (strati di spessori intermedi tra i materiali massivi maggiore di 100 µm e film sottili minore di 1 µm) per applicazioni nella microelettronica come circuiti, conduttori, isolanti, resistori, condensatori e sensori. La tecnica serigrafica, consiste nel forzare con una spatola di gomma o plastica (detta racla), un inchiostro o sospensione nanoparticellare (nel caso di nanosistemi) attraverso un retino, per depositarlo con una forma predefinita su un supporto sottostante; gli strati depositati vengono successivamente essiccati all'aria o in stufa, per indurre l'evaporazione del solvente. Nonostante sia un processo semplice e molto usato nell'industria, il suo controllo è complicato da diversi fattori che possono influenzare la qualità del deposito. I principali vantaggi del processo serigrafico sono la velocità di

stampa, il basso consumo di materiale, la facilità di automazione e di applicazione a livello industriale, il basso costo di investimento ed infine la facilità e la riproducibilità della tecnica.

I metodi fisici si usano per la deposizione di film di metalli nobili all'interno di una camera apposita. I principali metodi fisici adottati sono *l'evaporazione termica* e lo *sputtering catodico*. L'*evaporazione termica* consiste nel far evaporare, all'interno di una camera da vuoto, il metallo che poi va a depositarsi sulla superficie della lastra di vetro; tuttavia la scarsa mobilità degli atomi del metallo porta alla formazione di strutture microporose che peggiorano le proprietà ottiche e meccaniche del film sottile. Per aumentare la mobilità degli atomi da depositare ed ottenere quindi film di qualità superiore, si ricorre allo *sputtering catodico*. In questo processo un gas ionizzato (plasma) viene utilizzato per bombardare un bersaglio metallico (target); il bombardamento produce l'espulsione degli atomi del bersaglio con elevata energia cinetica che vanno a depositarsi sul substrato di vetro. Se si deve depositare un film metallico si opera in atmosfera di argon mentre per depositare un film a base di composti, il processo deve avvenire in presenza di un gas appropriato in grado di reagire con il metallo (sputtering reattivo).

I *coatings*, con le loro varie applicazioni, hanno avuto un forte sviluppo negli ultimi 30 anni e la loro evoluzione continua ha permesso ad esempio, di ottenere vetri autopulenti entrati in commercio recentemente: si tratta di vetri con deposito di ossido di titanio, il quale agendo da catalizzatore sotto l'effetto dei raggi ultravioletti, decompone composti organici (ad

esempio grassi) che trattengono le particelle atmosferiche sulla superficie del vetro [5, 6, 7, 8].

2.5.5 Il grande futuro del vetro: le fibre ottiche

Sono tantissime le nuove applicazioni ottenibili con i materiali di nuova generazione, ma resta sempre intatta la magia del vetro: un materiale del passato che ha migliorato il nostro presente e modificherà in meglio anche il nostro futuro. Infatti, negli ultimi anni, con la nascita delle vetroceramiche, il vetro ha avuto grande sviluppo sottoforma di fibre ottiche, le quali stanno rivoluzionando la qualità della vita. Esse sono alla base del settore delle telecomunicazioni ed importantissime nel settore della chirurgia microinvasiva, dei biovetri e dei vetri per ottica non lineare, i quali oggi costituiscono il futuro dei mezzi informatici. Le fibre ottiche sono costituite da una singola fibra di vetro (figura 2.8); esse vengono realizzate a partire da silice ultrapura, la quale viene ottenuta dalla reazione fra il tetracloruro di silicio e l'ossigeno.



Figura 2.8: Fibre ottiche

Nel silicio, destinato alla produzione del core, viene aggiunto del germanio (sottoforma di tetracloruro di germanio) in modo da aumentarne l'indice di rifrazione senza variarne l'attenuazione, mentre, nella silice destinata al cladding, viene aggiunto del boro allo scopo di ridurne l'indice di rifrazione. Il principale svantaggio delle fibre ottiche realizzate in silice, è la loro fragilità: a causa del diametro estremamente ridotto esse hanno anche una piccola apertura numerica ($NA \approx 0.16$) e sono difficili da raccordare.

Fibre di vetro continue vengono prodotte attraverso un'operazione di trafilatura piuttosto sofisticata: il vetro fuso, contenuto in una camera riscaldante di platino, viene trasformato, per trafilatura, attraverso moltissimi piccoli ugelli posti alla base della camera stessa; la viscosità del vetro viene controllata mediante la temperatura della camera e degli orifici. Oggi le fibre ottiche vengono largamente utilizzate per condurre al loro interno la luce e per essere così applicate nel campo delle telecomunicazioni, diagnostica medica e illuminotecnica [3, 4, 17, 23].

2.6 Trattamenti termici dei vetri

2.6.1 La ricottura

Qualunque sia l'oggetto che si produce, esso viene sottoposto ad un processo termico controllato (ricottura), in modo da eliminare le tensioni che si sono formate all'uscita dalla macchina formatrice. E' questo un punto particolarmente delicato di tutto il processo. Se un corpo omogeneo senza tensioni e a temperatura uniforme viene portato ad una temperatura differente, non presenta alla fine del processo tensioni, a patto che, la temperatura finale sia ancora uniforme; se invece inizialmente presenta

delle forze tensionali, esse sono ancora presenti alla fine della variazione termica. E' ovvio che, per raggiungere temperature diverse, cioè raffreddare o riscaldare, è necessario sottrarre o dare calore, ma poiché la diffusione del calore non è istantanea, viene alterata la distribuzione iniziale delle temperature. Ciò crea tensioni, a meno che il corpo in oggetto non abbia un coefficiente di dilatazione lineare nullo oppure sia perfettamente plastico, cosa non vera per il vetro al di sotto della temperatura di rammollimento. Si può quindi affermare che le tensioni che si generano dipendono dalle differenze di temperatura tra gli strati del corpo rispetto alla situazione iniziale. Questo significa che, sempre utilizzando un corpo inizialmente senza tensioni, quando si inizia un riscaldamento, si crea un aumento di temperatura sugli strati esterni rispetto a quelli interni. A causa della dilatazione lineare e del fatto che il vetro non è, almeno inizialmente, plastico, cioè gli strati non possono scorrere gli uni rispetto agli altri, si crea uno sforzo di compressione sulla superficie e di trazione all'interno; il contrario succede quando inizia un raffreddamento: ciò spiega perché sia più facile rompere un vetro durante un processo di raffreddamento che durante uno di riscaldamento. Il vetro è infatti un materiale fragile la cui resistenza alla frattura è molto bassa, circa 150 MNm^{-2} anche se calcoli teorici invece, conferiscono al vetro una resistenza molto maggiore, circa $2 \times 10^4 \text{ MNm}^{-2}$; la causa per la quale esiste questa enorme differenza tra il valore teorico e quello reale è stata individuata nella presenza di difetti superficiali. Il vetro, essendo un materiale duro ma fragile, subisce durante il normale uso la formazione sulla superficie di "cricche", piccolissimi solchi, che a seguito

dell'introduzione di forze esterne tensili, possono ingrandirsi fino a raggiungere una dimensione critica, il che porta alla rottura dell'oggetto. E' stato possibile affermare dunque, che la resistenza alla frattura che si misura, dipende strettamente dallo stato della superficie del vetro; per esempio nel caso del taglio di lastre è estremamente importante che il taglio sia liscio e senza sbavature. Durante le fasi produttive, è possibile che si creino delle tensioni residue sulla superficie dell'oggetto in vetro, per cui, se le forze sulla superficie sono di tipo compressivo, l'oggetto diventa più resistente agli urti, mentre se le forze sono tensili, si ha una riduzione della resistenza meccanica. Nel caso di produzione di oggetti in vetro di forma complessa, le tensioni superficiali sono sempre dannose anche se sono compressive, a causa della loro distribuzione eterogenea. E' per questo motivo che un trattamento termico controllato, o *ricottura*, è indispensabile, in quanto permette di ridurre notevolmente a valori molto bassi le tensioni presenti nel vetro e quindi limitando le probabilità di rottura [3, 4, 17, 23].

2.6.2 La tempra

La tempra è un trattamento termico o chimico che ha lo scopo, a differenza della ricottura, di mettere lo strato superficiale del vetro in compressione, migliorandone così la sua resistenza alla rottura.

Tempra termica: il processo di tempra termica consiste nel riscaldare il manufatto vitreo (ad esempio la lastra già sagomata ed eventualmente curvata) fino a circa 600° (temperatura alla quale il vetro si trova allo stato plastico) e quindi nel raffreddarlo rapidamente. Nei primi istanti di tale

operazione, la superficie si raffredda più rapidamente dell'interno e, in pochi secondi, data la bassa conducibilità termica, la differenza di temperatura tra la superficie ed il cuore del pezzo, raggiunge un valore massimo. Successivamente, la parte interna si raffredda più rapidamente di quella esterna, per cui la differenza di temperatura si riduce progressivamente fino ad annullarsi a temperatura ambiente. Il risultato globale del processo consiste nell'introdurre tensioni permanenti nel vetro: superficie in compressione e interno in trazione. La formazione di questo stato di tensione causa un assorbimento di energia elastica da parte del vetro. Quando un vetro temprato si rompe, l'energia immagazzinata viene liberata sotto forma di energia superficiale; per tale motivo si formano, alla rottura, frammenti piccoli e non taglienti, al contrario di quanto si verifica nella rottura di un vetro ordinario (da questo deriva il grande impiego del vetro temprato come vetro di sicurezza). Di conseguenza, ogni tentativo di tagliare, forare, o modellare il vetro temprato, porta irrimediabilmente alla sua rottura. Tutte queste operazioni devono essere fatte prima della tempra.

Tempra chimica: per ottenere uno strato di elevata compressione superficiale, si può ricorrere anche alla tempra chimica; quest'ultima ha il vantaggio, rispetto alla tempra termica, di non aver bisogno di temperature elevate, con il conseguente pericolo di distorsioni dell'oggetto, ed inoltre di essere utilizzabile anche per manufatti di forma complessa. La tempra chimica consiste nel sostituire a temperatura di circa 450°C (inferiore a quella di ricottura) parte degli ioni sodio degli strati superficiali del vetro con ioni potassio, di dimensioni più grandi; tale scambio ionico, si realizza

per immersione dell'oggetto di vetro in bagni di sali potassici fusi (KNO_3). La sostituzione del sodio con il potassio comporta una dilatazione del reticolo vetroso superficiale rispetto agli strati interni: ne consegue che la parte esterna viene posta in compressione e quella interna in trazione. Lo spessore dello strato posto in compressione è molto sottile (circa $50 \mu\text{m}$) e ciò costituisce una seria limitazione all'utilizzazione dei vetri chimicamente temprati. Una caratteristica di questo vetro, a differenza del vetro temprato termicamente, è quella di non presentare alcun aumento della distorsione ottica rispetto al vetro ricotto [3, 4, 17, 23]. Il campo di applicazione del vetro temprato è molto vasto (nell'industria automobilistica e degli elettrodomestici, per gli arredamenti ecc.) e le sue caratteristiche lo rendono spesso indispensabile, se non addirittura obbligatorio.

3. TECNICHE DI APPLICAZIONE DEI FILM SOTTILI

3.1 Caratterizzazione

3.1.1 Diffrazione a raggi X (XRD)

Le proprietà dei materiali nanostrutturati sono determinate dalla loro microstruttura, dimensione e forma dei cristalli, difetti, interfasi e bordi di grano. La diffrazione a raggi X è una tecnica analitica che consente di identificare le fasi cristalline presenti in un campione, sfruttando la diffrazione di radiazioni X dovuta al campione stesso. Lo studio dell'intensità di diffrazione a vari angoli, permette in particolare, di individuare le simmetrie del cristallo e le dimensioni della sua cella unitaria. Questo tipo di misura, basato sulla ben nota legge di Bragg, permette nei solidi cristallini, ad una lunghezza d'onda e un angolo di incidenza definiti, di rivelare lungo particolari direzioni, picchi di radiazione diffratta (picchi di Bragg), i quali, permettono di ottenere un diffrattogramma la cui interpretazione consente di riconoscere le fasi presenti.

Un diffrattometro ha una geometria relativamente semplice, in quanto è costituito sostanzialmente da una sorgente di raggi X, un portacampioni e un rivelatore. Il portacampioni e il detector sono montati su dei goniometri che permettono di muoverli indipendentemente, mentre oltre la sorgente e prima del rivelatore si trovano dei reticoli che collimano il fascio.

I campioni in esame sono stati analizzati con un diffrattometro modello **"Philips-X'Pert PRO"** (diffrattometro a geometria parafofocalizzante Bragg-Brentano); goniometro verticale theta-theta; raggio goniometrico 240 mm; tubo

3. TECNICHE DI APPLICAZIONE DEI FILM SOTTILI

a raggi X in Ceramica Long Fine Focus (Ceramic Tube Cu LFF) con anodo in rame; cristallo monocromatore curvo in grafite PW3123/10; rivelatore proporzionale a gas PW3011/20 [Miniprop. large window]), lavorando con tensione di 40 KV e corrente di 40 mA. Gli spettri sono stati acquisiti con un angolo di incidenza pari a 1° (angolo radente) nel range angolare $2\theta=25^\circ-40^\circ$ (step angolari $0,01^\circ$ time step 1"). Una foto dello strumento è riportata in figura 3.1. I provini sono stati preparati tagliando, sia dai trattati che dal tal quale, campioni di dimensioni 5x5 cm.



Figura 3.1: strumento "Philips X'PERT PRO" utilizzato per analisi attraverso raggi X.

3.1.2 Microscopia a scansione differenziale (FEG-STEM)

Le superfici dei campioni trattati, sono state esaminate utilizzando un microscopio elettronico a scansione (FEG – STEM, Field Emission Gun Scanning Transmission Electron Microscopy) "**ZEISS-Supra40**" (figura 3.2, sorgente emissione di campo (FEG) tipo Schottky; tensione di accelerazione tra 0,1 e 30 KV; rivelatore di elettroni secondari tipo Everhart Thomley; rivelatore di

3. TECNICHE DI APPLICAZIONE DEI FILM SOTTILI

elettroni secondari in-Lens; rivelatore di elettroni retrodiffusi allo stato solido a 4 settori; telecamera CCD con illuminazione IR per visualizzare l'interno della camera), dotato di microanalisi con rilevazione EDS e modalità di elaborazione dati "**INCA X-sight OXFORD**", che permette di ottenere anche informazioni e immagini composizionali.



Figura 3.2: microscopio elettronico a scansione ZEISS Supra40.

Al fine di ottenere immagini definite e evitare il caricamento elettronico delle superfici analizzate, che nel nostro caso sono isolanti, è necessaria la metallizzazione dei campioni, che può essere effettuata tramite doratura, cromatura e grafitizzazione. Il principio di funzionamento del microscopio elettronico a scansione si basa su di un fascio di elettroni che colpisce il campione in esame; ciò provoca l'emissione da parte del campione di numerose particelle (figura 3.3) fra le quali gli elettroni secondari e i retrodiffusi

che vengono raccolti da uno speciale rivelatore e convertiti in impulsi elettrici. Gli altri possibili segnali emessi dal campione in seguito all'eccitazione del fascio sono: elettroni *channelling*, raggi X, catodoluminescenza e correnti indotte dal fascio. Il fascio emesso dal gun non è fisso ma viene fatto muovere sulla porzione di superficie analizzata eseguendo così una scansione, riga per riga. Il segnale proveniente dal campione, una volta elaborato dal rivelatore, viene inviato ad uno schermo (un monitor) dove si ripete una scansione analoga. Il risultato è un'immagine in bianco e nero che ha caratteristiche simili a quelle di una normale immagine fotografica. Per questa ragione le immagini SEM sono immediatamente interpretabili.

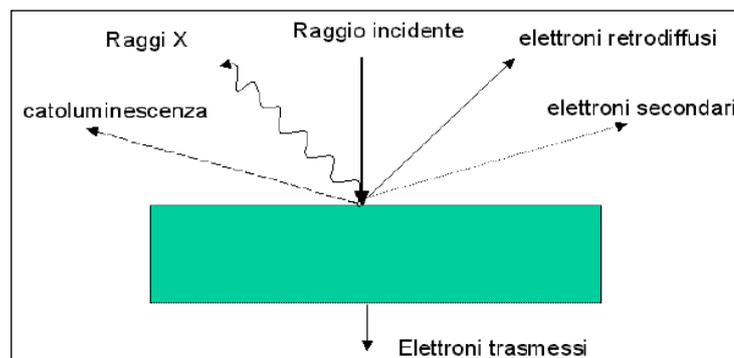


Figura 3.3: segnali emessi dal campione durante la scansione.

Il potere di risoluzione di un microscopio elettronico a scansione si aggira intorno ai 5 nm; l'immagine SEM ha un'elevata profondità di campo, il campione è sotto alto vuoto (10^{-5} Torr) e deve essere conduttivo (oppure metallizzato attraverso cromatura, doratura o grafitizzazione), altrimenti produce cariche elettrostatiche che disturbano la rivelazione del segnale.

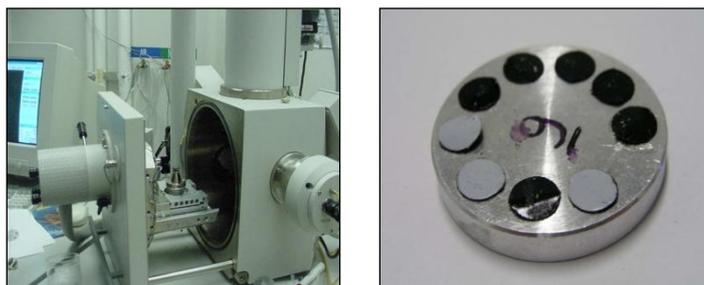


Figura 3.4: strumento SEM con camera aperta e portacampione.

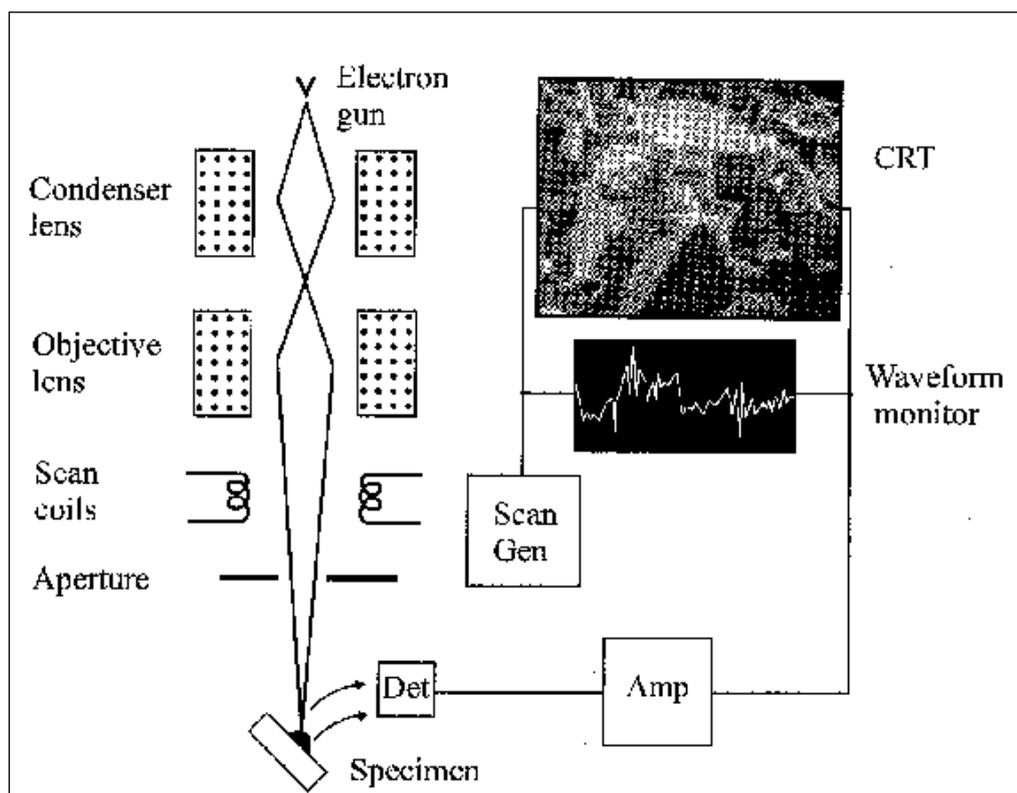


Figura 3.5: schema dello strumento SEM.

Dai provini funzionalizzati e non sono stati realizzati campioni di 1x1 cm, metallizzati tramite doratura o cromatura, che sono poi stati osservati mediante rilevazione di elettroni secondari e retrodiffusi fino a circa 100 mila ingrandimenti; la tensione di accelerazione del fascio elettronico è stata mantenuta tra i 5 e i 20 KV in base alla risoluzione richiesta.

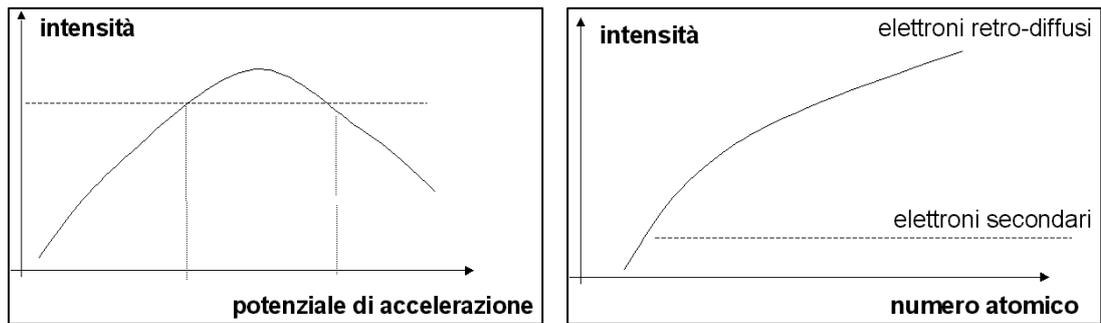


Figura 3.6: risposta in funzione del numero atomico e del potenziale applicato.

3.1.3 Microscopia a forza atomica (AFM)

Il microscopio a forza atomica (AFM) possiede il grande vantaggio di analizzare materiali sia conduttori che isolanti senza dover ricorrere alla metallizzazione della superficie e di essere un metodo di analisi non distruttivo. Esso permette l'analisi morfologica su scala atomica delle superfici di campioni di varia natura, quali film sottili o spessi di materiali ceramici, materiali amorfi, vetri, membrane sintetiche o biologiche, metalli, polimeri, semiconduttori ecc. Il microscopio a forza atomica è in grado di operare in aria, in UHV e in liquido (campioni biologici) e di ottenere microtopografie di campioni su una scala che varia tra i 100 nm e i 150 μm . Un cantilever di dimensione micrometrica con una punta molto fine (il diametro è dell'ordine di 10-50 nm), viene fatto passare sopra il campione ad una distanza di pochi nanometri; esso è sensibile alle forze interatomiche tra il campione e la punta e subisce quindi delle deflessioni che sono misurate per mezzo di un laser e un photodetector (figura 3.7). L'insieme cantilever/punta si comporta come una molla: un sistema dotato di una frequenza propria di vibrazione e quindi in grado di entrare in risonanza se eccitato da una sollecitazione di adatta frequenza. Per registrare ed amplificare le deflessioni della leva è in generale utilizzato un sistema ottico: un raggio

3. TECNICHE DI APPLICAZIONE DEI FILM SOTTILI

laser colpisce la parte superiore del cantilever e il raggio riflesso raggiunge uno speciale fotodiodo, il quale produce un segnale d'uscita che dipende dalla posizione del raggio riflesso sulla sua superficie; in questo modo è possibile rivelare gli spostamenti della sonda. La misura della deflessione della leva mentre la punta scansiona la superficie, permette di mapparne un profilo completo, anche se in realtà, in questo modo, non si misura semplicemente la superficie, ma la convoluzione tra la superficie stessa e le forze tra questa e la punta. Per effettuare la scansione, il campione o la punta, vengono mossi per mezzo di traslatori piezoelettrici: un campo elettrico applicato ad un materiale piezoelettrico ne deforma la cella unitaria (e dunque tutto il cristallo) in maniera ben definita e a seconda del segno del campo elettrico il cristallo si espande e si contrae. I piezoelettrici normalmente usati sono a base di titanati e zirconati di piombo (PZT) che consentono di ottenere risoluzioni dell'ordine di 0.01-1 nm lungo gli assi x, y e di 0.01 nm lungo l'asse z. In base alla modalità di interazione della punta con la superficie del campione gli AFM possono essere impiegati in modalità: *repulsive* o *contact* (se la punta tocca effettivamente il campione, ossia la distanza tra punta e campione è inferiore alla dimensione media di un raggio atomico), *attractive* o *no-contact* se, pur essendo prossima alla superficie del campione, la punta non lo tocca effettivamente e *tapping* nel caso in cui la punta esplora il campione in modo da avere un contatto discontinuo determinato da una successione regolare di movimenti oscillatori (passando cioè continuamente dalla condizione *contact* a quella *no-contact*). Nell'AFM tipologie differenti di forze che si stabiliscono tra campione e punta possono essere impiegate per produrre immagini. Nella modalità *no-contact* (con distanze tra punta e campione superiori a 1 nm) le immagini sono prodotte

da forze di van der Waals, o da forze elettrostatiche, magnetiche e capillari. Nella modalità *contact* prevalgono le forze di repulsione ionica. Oltre a tali forze particolarmente importante ai fini di un'analisi completa e dettagliata del campione, è la forza di attrito che agisce tra punta e superficie: oltre ad essere un indicatore delle proprietà del campione, l'attrito o "forza laterale" o "deflessione laterale" fornisce informazioni circa le modalità di interazione tra punta e superficie [25].

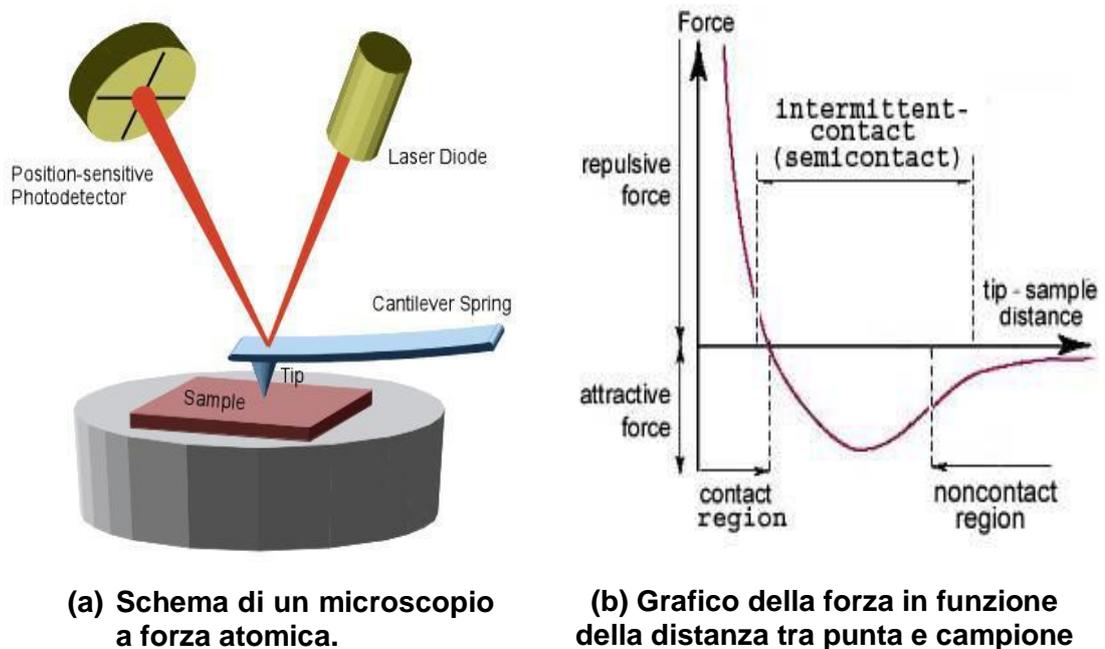


Figura 3.7: microscopio a forza atomica

3.1.3.1 Modalità contact

E' la modalità di impiego più comunemente utilizzata. Le forze elettrostatiche che agiscono sulla punta sono di tipo repulsivo, hanno un valore medio di 10^{-9} N e la punta che poggia sul campione si trova a distanza di pochi Å, quindi nella regione repulsiva della curva di interazione (figura 3.7(b) e 3.8).

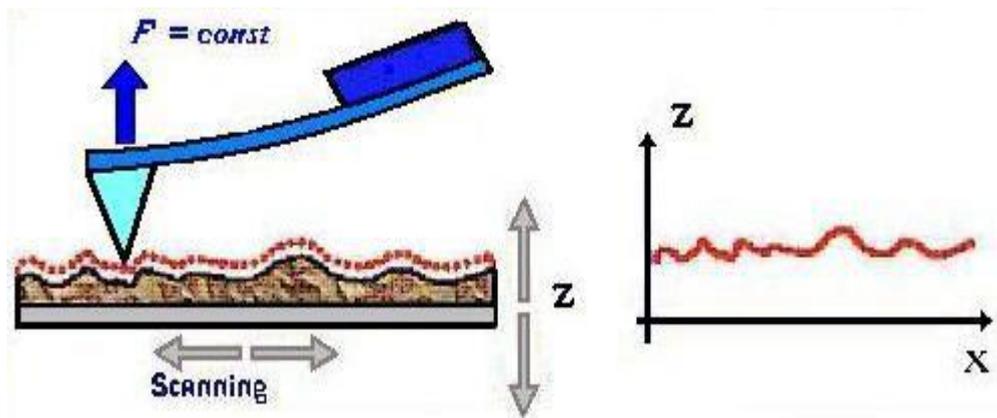


Fig.3.8: modalità contact

Si possono effettuare due tipi di misure in contatto: il primo consiste nel mantenere costante la distanza punta-campione andando a registrare la differenza di interazione che si genera tra la punta e gli atomi superficiali del campione in esame. Il secondo si esegue mantenendo la forza costante: la forza che si esercita sul cantilever viene mantenuta costante, durante la scansione, da un sistema di feedback che controlla il segnale del photodetector ed esercita una certa tensione sul piezoelettrico, in modo tale che, allontanando o avvicinando la punta alla superficie, si ritorna alla forza richiesta. In modalità contact la punta esercita sul campione una certa forza sia normale che laterale, per cui è poco indicato per i campioni fragili.

3.1.3.2 Modalità no-contact

Nella modalità no-contact la punta, mantenuta sempre ad una certa distanza dal campione, viene messa in vibrazione da un meccanismo piezoelettrico ad una frequenza molto vicina alla sua frequenza di risonanza; tra punta e superficie del campione viene mantenuta costante una distanza compresa tra 5 e 15 nm (figura 3.9).

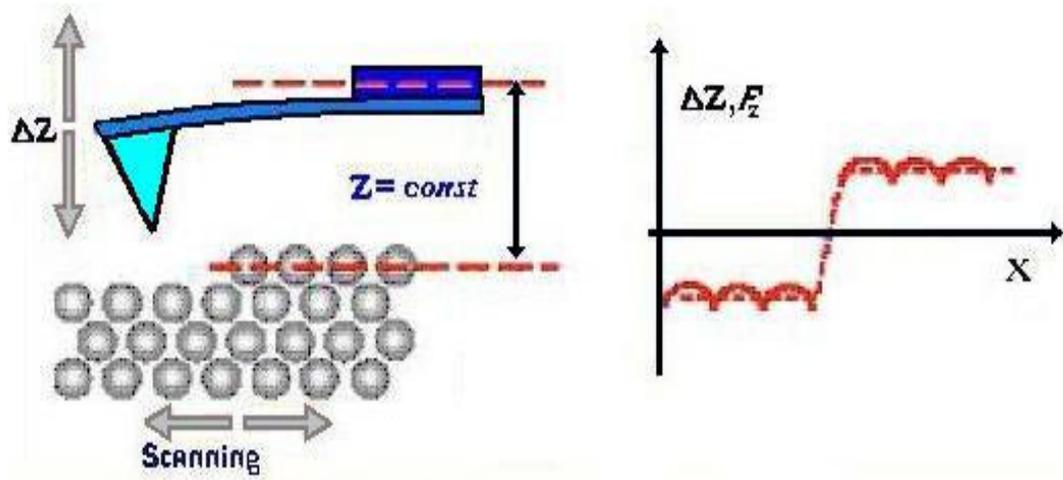


Figura 3.9: modalità no contact

Attraverso la misura delle forze di Van Der Waals che agiscono tra la punta e il campione si ottiene un'immagine microtopografica della superficie del campione. Poiché le forze in gioco sono deboli, l'interazione viene misurata attraverso i cambiamenti in ampiezza, fase e frequenza delle oscillazioni della punta, cui si oppone il feedback che cerca di mantenere costante la frequenza di vibrazione. Questo metodo ha una risoluzione laterale minore di quella relativa di contatto, ma limita il rischio di danneggiamento della punta e della superficie. In generale, la produzione di immagini mediante la modalità no-contact, può risultare inadeguata nel caso in cui ci si allontana dalla superficie del campione ad una distanza tale da non essere più nella sfera di azione delle forze di Van Der Waals.

3.1.3.3 Modalità tapping o semi-contact

La modalità *tapping* rappresenta un perfezionamento della modalità no-contact in cui è affinata l'oscillazione applicata alla microleva che sostiene la punta. Questa modalità consente di produrre immagini microtopografiche di elevata

3. TECNICHE DI APPLICAZIONE DEI FILM SOTTILI

risoluzione anche di campioni le cui superfici possono essere facilmente danneggiate o non analizzabili con le modalità discusse in precedenza. La modalità tapping supera i problemi relativi alle forze di attrito, di adesione ed elettrostatiche che si stabiliscono tra punta e superficie; essa viene normalmente impiegata in atmosfera ambiente applicando al cantilever un'oscillazione prossima a quella di risonanza mediante un sistema piezoelettrico. L'ampiezza dell'oscillazione della punta, in questo modo, è di circa 20 nm e la frequenza con cui essa si muove durante la scansione della superficie del campione, varia tra 50 e 500 KHz. La misura inizia con la punta non in contatto con il campione; una volta posta in oscillazione, la punta si avvicina progressivamente alla superficie fino a toccarla; da quel momento inizia il contatto ciclico, per cui ad ogni oscillazione la punta "tocca" la superficie del campione. La misura delle variazioni di oscillazione, indotte dalle proprietà di superficie del campione, consente di produrre l'immagine della superficie. Durante la misura, l'ampiezza di oscillazione del cantilever è mantenuta costante da un sistema di servocontrollo e la frequenza di oscillazione ottimale viene selezionata mediante un'appropriata procedura di calcolo in funzione della tipologia del campione e della configurazione di misura. Questo metodo, che presenta comunque un limitato rischio di danneggiare la superficie, presenta una risoluzione angolare migliore del metodo no-contact.

Durante questo lavoro di tesi le analisi sono state condotte con un microscopio a forza atomica **AFM System "Nanosurf EasyScan2"** (figura 3.10) e, per l'analisi, sono stati preparati campioni di vetro di dimensioni 1x1 cm sia a partire dai campioni trattati sia dai tal quali e analizzati in modalità no-contact.



Figura 3.10: microscopio a forza atomica System "Nanosurf EasyScan2"

3.2 Valutazione dell'efficacia

3.2.1 Misura dell'angolo di contatto

L'angolo di contatto è una grandezza termodinamica data dalla misura dell'angolo formato all'interfaccia liquido-solido tra una goccia di liquido depositata su una superficie e il profilo della stessa superficie. Tale misura è utilizzata per determinare la bagnabilità di una superficie ed è definita, per una superficie ideale, ossia liscia ed omogenea, dalla relazione di Young, riportata di seguito, in cui Y_{GS} è la tensione interfacciale solido-vapore, Y_{LS} è la tensione interfacciale solido-liquido e Y_{GL} quella liquido-vapore. Nella sezione di una goccia di liquido depositata su un solido, esso è l'angolo compreso tra la direzione della tensione solido-liquido e la direzione della tensione liquido-vapore, tangente alla superficie esterna della goccia, con il vertice nel punto trifase liquido-solido-vapore. L'angolo di contatto, con queste ipotesi, corrisponde alla grandezza termodinamica che minimizza l'energia libera superficiale del sistema ed è fisicamente descritto dalla legge di Young, che

3. TECNICHE DI APPLICAZIONE DEI FILM SOTTILI

corrisponde al bilancio delle forze orizzontali agenti su una goccia di volume trascurabile deposta su una superficie ideale. Pertanto si ha che all'equilibrio, la somma delle tensioni superficiali tra la fase solida, liquida e gassosa dovrà essere nulla:

$$\gamma_{GS} - \gamma_{LS} - \gamma_{GL} \cos \theta = 0$$

Questa equazione è nota come "equazione di Young".

L'angolo di contatto definito dalla equazione di Young è "l'angolo di contatto statico": in questa situazione, il liquido forma una goccia simmetrica sulla superficie del solido, con un angolo di contatto costante in ogni punto di intersezione tra le tre fasi.

Si parla di "angolo di contatto dinamico" nel caso di una goccia di liquido in movimento sulla superficie di un solido. In questo caso l'angolo di contatto varia a seconda del punto di intersezione tra le fasi considerato rispetto alla direzione del moto, cioè è possibile individuare un angolo di contatto di avanzamento, θ_A , di valore maggiore al θ previsto, oppure un angolo di contatto di arretramento, θ_R , di valore minore al θ previsto. La differenza tra questi due angoli è chiamata "isteresi" d'angolo di contatto.

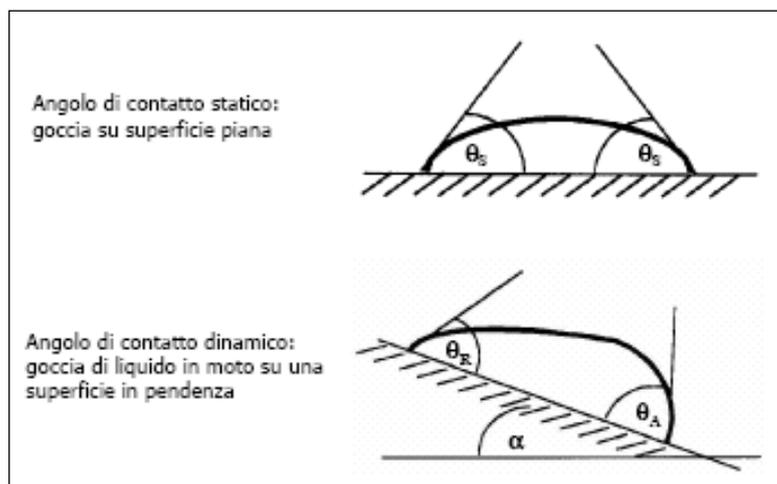


Figura 3.11: angolo di contatto statico e angolo di contatto dinamico.

3. TECNICHE DI APPLICAZIONE DEI FILM SOTTILI

L'angolo di contatto è stato misurato con uno strumento "**PG-X PocketGoniometer FIBRO System**", uno strumento progettato per il controllo di qualità e la ricerca: esso è munito di una micro-pompa capace di generare gocce di volumi multipli di 0,5 μL e di una telecamera che immortalava la goccia quando è depositata sul substrato (misura statica) o effettua una serie di scatti per visualizzare la dinamica di bagnatura della superficie (misura dinamica). Questo strumento è collegato direttamente alla porta USB di un portatile o di un computer, (Figura 3.12).



Figura 3.12: strumento PG-X PocketGoniometer FIBRO System.

Sono state utilizzate gocce di volume pari a circa 0.5 μL per avere una misura accurata. Le analisi prevedono la misura dell'angolo di contatto con gocce d'acqua, andando così a valutare la bagnabilità della superficie analizzata. La tecnica viene generalmente applicata allo studio di materiali con superficie modificata: nel caso in questione l'ossido di zinco applicato sulla superficie dei vetri ne aumenta l'idrofobicità con conseguente incremento dell'angolo di contatto. L'analisi comporta la semplice misura dell'angolo di contatto statico determinata prima e dopo l'applicazione del film sottile.

3.2.2 Fotodegradazione del blu di metilene

L'attività fotocatalitica dei campioni di vetro rivestiti con il film sottile di ZnO, è stata valutata attraverso la fotodegradazione del blu di metilene (figura 3.13) assorbito su tali superfici. Il blu di metilene è stato scelto quale modello di inquinante poiché rappresenta una molecola organica colorata, quindi facile da rilevare mediante spettrofotometria; tale colorante organico subisce decolorazione naturale se sottoposto a prolungate esposizioni alla luce ultravioletta, che può essere accentuata (velocizzata e aumentata) dalla presenza, sulla superficie su cui viene depositato, di sostanze come lo ZnO.

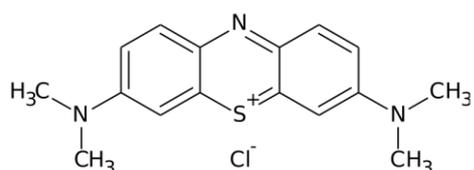


Figura 3.13: struttura della molecola del blu di metilene.

Il processo di degradazione delle molecole organiche per mezzo dell'ossido di zinco riprende il principio di fotodegradazione del già noto biossido di titanio: la luce ultravioletta, colpendo la superficie dell'ossido, eccita l'elettrone che si trova nella banda di valenza, alla banda di conduzione [14, 26]. Mediante questo processo si formano delle coppie elettrone-lacuna (e^- , h^+) che, se rimangono separate, possono reagire con le molecole adsorbite in superficie (figura 3.14). Quindi, se una molecola donatrice di elettroni (D), si trova sulla superficie del materiale, può reagire con la lacuna e generare una specie ossidata (D^+) (reazione (1)). Allo stesso modo, se sulla superficie si trova una specie accettrice di elettroni (A), come l'ossigeno o il perossido di idrogeno, può

reagire con gli elettroni della banda di conduzione per dare una specie ridotta (A^-) (reazione (2)).



Una caratteristica degli ossidi dei metalli semiconduttori è il forte potere ossidante delle loro lacune h^+ che possono reagire con l'acqua adsorbita sulla loro superficie (reazione (3)). Si ha così la formazione di un radicale ossidrile altamente reattivo ($\cdot OH$). Le lacune e i radicali ossidrilici sono entrambi fortemente ossidanti e come tali possono essere usati per degradare la maggior parte dei contaminanti organici [27].

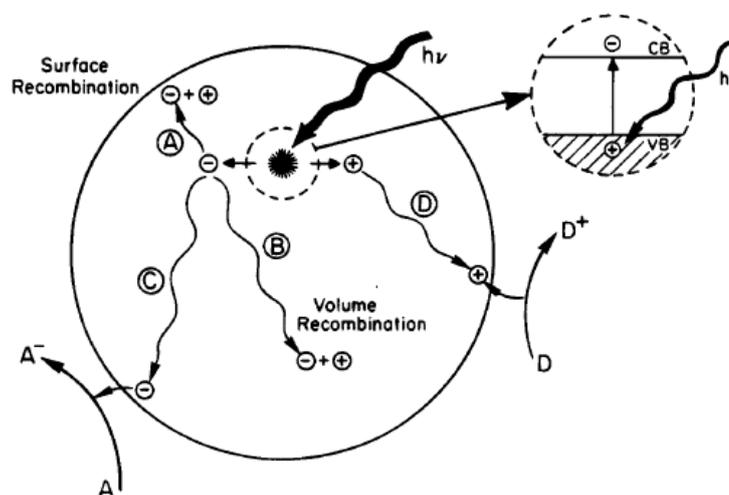


Figura 3.14: Schema del processo di foto-eccitazione in un semiconduttore.

La procedura per “tingere” i campioni di vetro funzionalizzati e non, è stata eseguita nel seguente modo: un tampone circolare, imbevuto in una soluzione di blu di metilene (500 ppm), è posto sotto leggera pressione sui campioni di vetro. Una volta rimosso il tampone, si lascia assorbire la soluzione dalla

3. TECNICHE DI APPLICAZIONE DEI FILM SOTTILI

superficie; a questo punto l'eccesso di liquido viene eliminato con un panno ed il campione viene lasciato ad asciugare in condizioni ambiente. I campioni sono stati collocati sotto una lampada UV ("Hpa400-Philips", il cui spettro è riportato in figura 3.15) ad una distanza di 15 cm in un box chiuso. L'irradianza calcolata in queste condizioni è di 60 W/m^2 . Dopo tempi crescenti di irraggiamento (30 minuti, 1 ora, 2 ore, 3 ore e 4 ore), la degradazione del blu di metilene è stata misurata con uno spettrometro compatto "**Gretag MacBeth Eye-one**" (figura 3.16) che effettua la misura in una porzione dello spettro per rendere l'analisi più veloce. Questo strumento è direttamente collegabile alla porta USB di un portatile o del computer. La differenza di colorazione tra i campioni sottoposti a diversi tempi di irraggiamento è stata misurata attraverso il DeltaE ($L^*a^*b^*$). Le misure sono state effettuate dopo tempi di irraggiamento UV crescenti (30, 60, 120, 180 e 240 minuti).

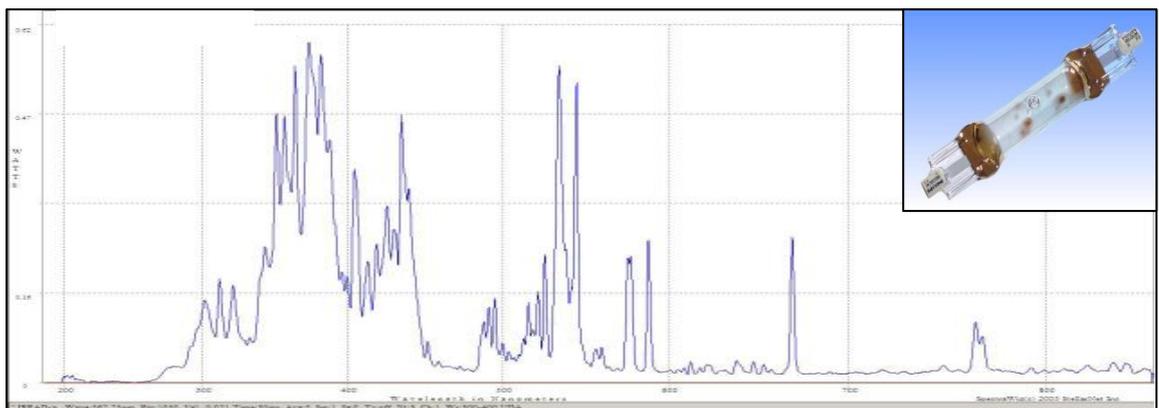


Figura 3.15: spettro della lampada UV Hpa400-Philips.

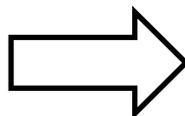


Figura 3.16: strumento "Gretag MacBeth EYEONE" utilizzato per valutare la degradazione del blu di metilene.

3.2.3 Prove antibatteriche

L'attività antibatterica dei campioni di vetro tal quali e rivestiti con il film sottile di ZnO è stata valutata attraverso l'analisi di test microbiologici [10]. Il protocollo operativo per l'esecuzione dei test di verifica dell'antibattericità si è riferito alla norma ISO 27447:2009(E), modificata in procedura interna. Il ceppo batterico utilizzato è stato quello di *Escherichia coli* ATCC # 8739, microrganismo a forma di bastoncello, gram-negativo, aerobio ed anaerobio facoltativo, asporigeno. Il metodo ha previsto la ricostituzione della sottocoltura stock conservata a 4-10°C attraverso incubazione overnight in terreno Tryptic Soy Broth a 37°C e successiva diluizione della stessa per raggiungere una concentrazione ottimale dell'ordine di 10^5 cellule/ml. La sospensione batterica così allestita è stata utilizzata per indurre la contaminazione delle superfici. Il test è stato eseguito su tre repliche per ogni campione trattato e ulteriori tre repliche per il bianco (campioni non funzionalizzati). I provini sono stati disposti ognuno in piastra petri da 90 mm contenente un filtro con 3 ml di acqua osmotizzata sterile (figura 3.17) e inoculati con 400 μ L di coltura. Il sistema così allestito ha consentito di ridurre eventuali fenomeni di evaporazione che avrebbero potuto interessare la sospensione batterica compromettendo i risultati dell'analisi.

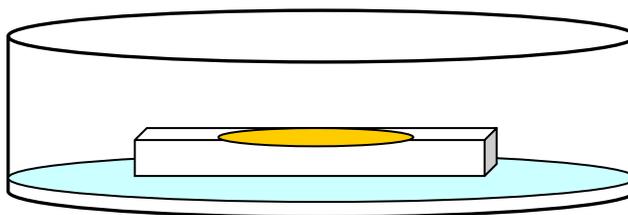


Figura 3.17: schema raffigurante l'allestimento dei test microbiologici.

3. TECNICHE DI APPLICAZIONE DEI FILM SOTTILI

Successivamente è stata determinata la concentrazione dell'inoculo al tempo 0, piastrandone un'aliquota, opportunamente diluita, in Plate Count Agar e si è proseguito poi con l'incubazione dei campioni a temperatura ambiente per 24 ore. Al tempo T_{24} l'inoculo è stato recuperato da ogni provino sciacquando la superficie con 10 ml di una soluzione estraente, piastrato per inclusione in PCA ed incubato a 37°C per il tempo necessario allo sviluppo di colonie ben distinguibili (CFU = Colony Forming Unit). L'attività antimicrobica esercitata dai campioni trattati è stata valutata in relazione al comportamento del bianco nelle stesse condizioni, in accordo con la seguente equazione:

$$R = [\log(B/A) - \log(C/A)] = [\log(B/C)]$$

dove:

R = valore dell'attività antimicrobica;

A = media del numero di cellule batteriche vitali sui campioni non trattati immediatamente dopo l'inoculo;

B = media del numero di cellule batteriche vitali sui campioni non trattati dopo 24 h;

C = media del numero di cellule batteriche vitali sui campioni trattati dopo 24 h.

Sono stati considerati antibatterici, i campioni per i quali il valore dell'attività antimicrobica è risultato uguale o maggiore di uno.

4. PREPARAZIONE DEI CAMPIONI

4.1 La sospensione nanoparticellare di ZnO

La sospensione nanoparticellare utilizzata in questo studio (denominata FORM_ZnO), costituita da ossido di zinco concentrata allo 0,4% w/w, è stata preparata nei *Laboratori di Ricerca Avanzata del Gruppo Colorobbia (Ce.Ri.Col.)*, miscelando il prodotto nanoparticellare a base di ZnO all'1% w/w, disperso in glicole dietilenico (DEG) e un mezzo serigrafico adatto a conferire al prodotto la viscosità adeguata per la serigrafia (PRINTOGLASS-6650), con l'aggiunta di LUVITEC-K90 (PVP) che migliora l'applicabilità della sospensione favorendone la stendibilità. Attraverso studi effettuati sulla sospensione nanoparticellare di ZnO tramite analisi di Dynamic Light Scattering (DLS), è stato possibile osservare che il diametro medio delle particelle si aggira tra i 35 e i 40 nm (figura 4.1). Queste dimensioni ridotte permettono di ottenere un'area superficiale delle nanoparticelle molto più grande di quella delle particelle di ossido di zinco comune e quindi una maggiore attività del coating finale. Inoltre esse difficilmente assorbono la luce del visibile, pertanto quando vengono utilizzate in condizioni di alta dispersione, hanno la caratteristica di mantenere la trasparenza senza modificare il colore originale del materiale sul quale vengono depositate.

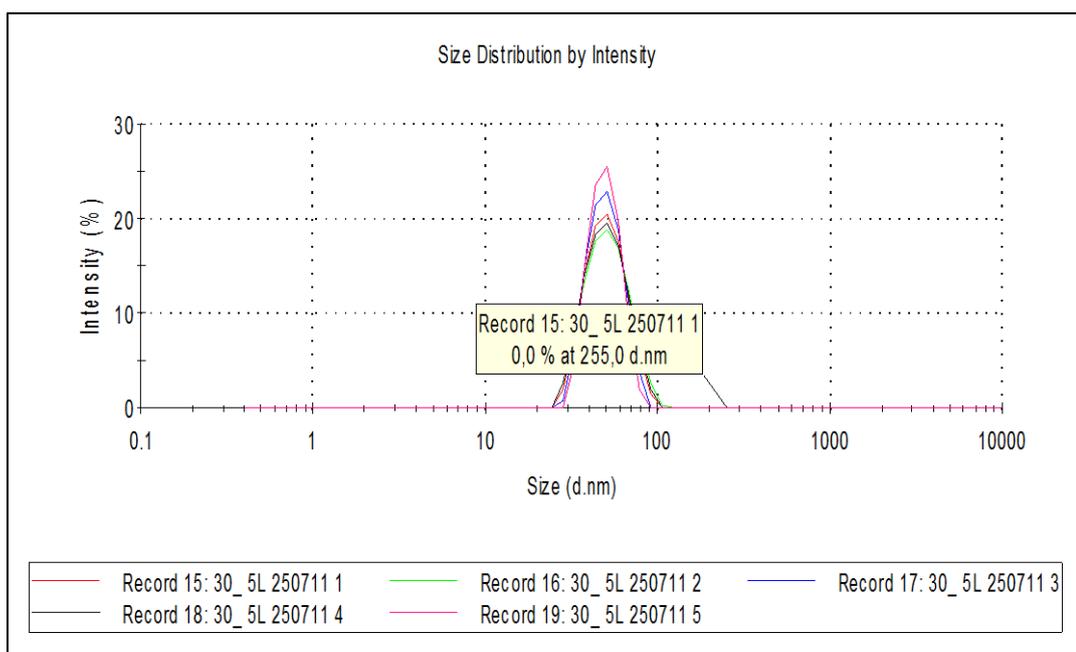


Figura 4.1: DLS della nano sospensione di ZnO.

Campione	PDI	Zave (nm)	picchi (I vs d) a nm	picchi (V vs d) a nm
Nanosospensione ZnO	0,036	44,14	46,46 (100%)	40,22 (100%)

Tabella 4.a: valori relativi al DLS della nano sospensione di ZnO.

Le dimensioni su scala nanometrica delle particelle di ossido di zinco in esame sono state confermate dall'analisi TEM (Trasmission Electron Microscopy): per eseguire la scansione, la sospensione nanoparticellare di partenza è stata diluita 1:1000 e successivamente una goccia di liquido è stata fatta essiccare sul retino del portacampioni per poi essere analizzata. Di seguito vengono riportate le figure 4.2 e 4.3, in cui si possono osservare le nanoparticelle di ZnO.

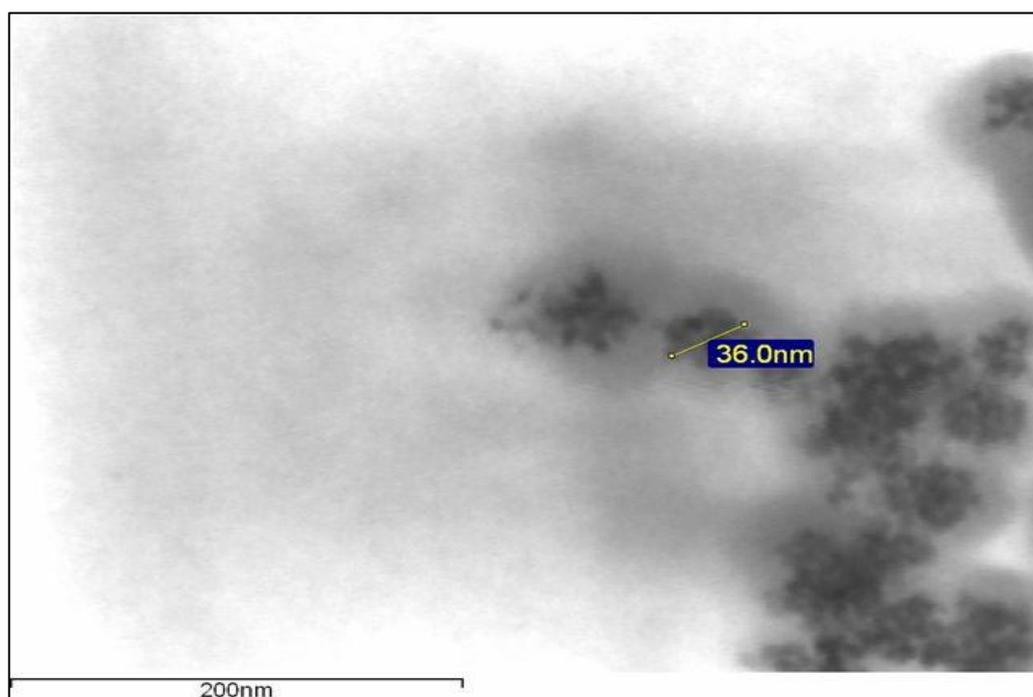


Figura 4.2: immagine TEM, dimensione delle nanoparticelle di ZnO, 255000X.

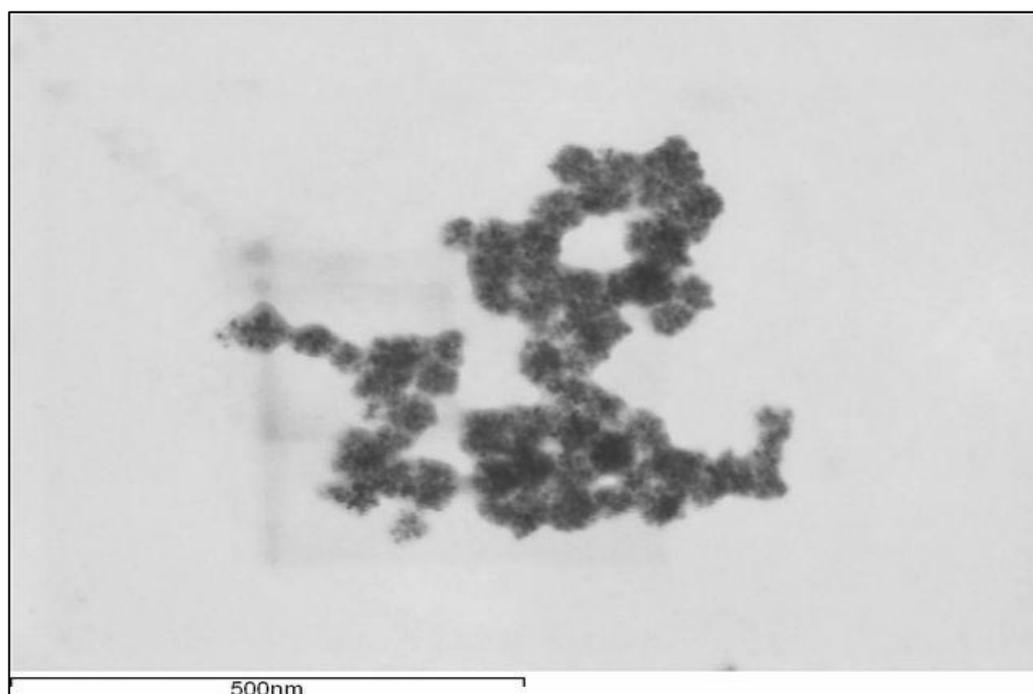


Figura 4.3: immagine TEM, aggregato nanoparticellare di ZnO, 115000X.

L'analisi diffrattometrica (XRD) della sospensione nanoparticellare di ossido di zinco, ha permesso di determinare il tipo di fase dell'ossido in esame e le dimensioni dei cristalli. La polvere analizzata è stata ottenuta mediante precipitazione con acqua deionizzata, filtrazione su Buchner ed infine macinata a secco in un mortaio. La diffrazione è stata eseguita con i seguenti parametri:

- *programma di scansione:* 3-140° 2 θ time per step 20s;
- *accessori:* 2 slit 1/2° - maschera 15mm - slit da 5mm- filtro al Ni;
- *porta campioni:* stage per campioni piani (lastrina di plastica con incavo);

Dal diffrattogramma riportato in figura 4.4, si evince che il campione è costituito dalla fase zincite (forma minerale dell'ossido di zinco).

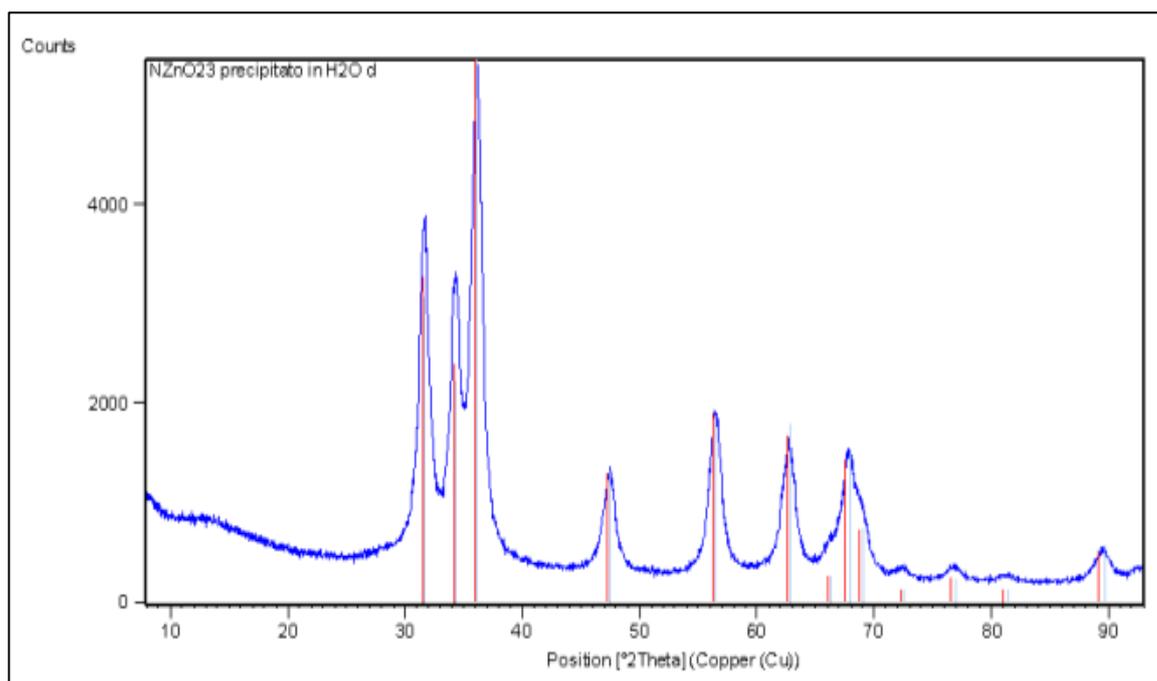


Figura 4.4: diffrattogramma di ZnO.

4.2 Applicazione del film nanostrutturato

Per la preparazione dei campioni sono stati utilizzati vetri di dimensioni 10x10 cm. Prima del trattamento tutti i campioni sono stati lavati accuratamente con acqua e puliti successivamente con isopropanolo utilizzando un panno morbido per non graffiarli. Il film sottile di ossido di zinco è stato depositato sui campioni a partire dal prodotto FORM_ZnO, attraverso tecnica di serigrafia piana a campo pieno, utilizzando un retino da 120 fili/cm² e una racla in plastica semirigida di 35 cm di lunghezza. Prima dell'applicazione i campioni sono stati riscaldati in stufa a 60°C per favorire l'evaporazione dei solventi e degli agenti disperdenti contenuti nella soluzione da serigrafare. Dopo l'applicazione, i campioni sono stati posti nuovamente in stufa a 60°C per asciugare la soluzione depositata e poi trasferiti in muffola per la calcinazione, mediante il ciclo di cottura a 500°C (ciclo: 2h di rampa fino a 500°C, 30' di plateau a 500°C, raffreddamento lento in muffola fino a temperatura ambiente). La grammatura della soluzione applicata è di 10 g/m² per applicazione. Sui campioni di vetro sono state realizzate ripetute "passate" (intese come numero di applicazioni) come descritto in tabella 4.b. così da aumentare la grammatura depositata.

NOME CAMPIONE	DESCRIZIONE
FORM_ZnO _1passata_500	Campione trattato con una sola passata.
FORM_ZnO _3passate_500	Campione trattato con tre passate, intervallate da asciugatura.
FORM_ZnO _5passate_500	Campione trattato con cinque passate, intervallate da asciugatura.
FORM_ZnO _7passate_500	Campione trattato con sette passate, intervallate da asciugatura.

Tabella 4.b: descrizione dei campioni realizzati.

Tutte le analisi condotte per la caratterizzazione dei film realizzati sui campioni trattati sono state valutate per confronto con un campione non trattato, denominato “*Riferimento*”.

4.2.1 Ciclo di cottura

Per il trattamento dei film sottili di ZnO sui substrati vetrosi, sono stati testati diversi cicli di cottura. Il primo ciclo è stato effettuato a 400°C (rampa di 2h fino a 400°C; plateau di 30' a 400°C, raffreddamento lento in muffola fino a temperatura ambiente); esso però non è risultato idoneo in quanto, a fine cottura, il film di ZnO non è attecchito sulla superficie del vetro: il campione appare opaco (effetto evidentemente dato dalla presenza del coating non aderito al substrato o da probabile non combustione della parte organica, data dall'olio serigrafico e dal DEG della soluzione di partenza, durante il ciclo di cottura) e con una semplice passata di un panno risulta evidente la rimozione del film. Pertanto il ciclo di cottura è stato modificato aumentando la temperatura di calcinazione per favorire l'attecchimento del film: a 500°C (rampa di 2h fino a 500°C; plateau di 30' a 500°C, raffreddamento lento in muffola fino a temperatura ambiente) il coating è risultato trasparente e ben aderito alla superficie del vetro poiché non removibile con il panno. Infine, un terzo ciclo di cottura è stato testato a 550°C (rampa di 2h fino a 550°C; plateau di 30' a 550°C, raffreddamento lento in muffola fino a temperatura ambiente); in questo caso il campione è stato valutato idoneo dal punto di vista estetico e di aderenza del film ma il trattamento, una volta effettuata l'analisi FEG-STEM, non è risultato omogeneo sulla sua superficie: l'immagine del campione trattato e cotto a 550°C presenta zone maculate ed è quindi stato escluso dal percorso

di analisi. Nel capitolo successivo vengono riportate le immagini inerenti a tali campioni. La conferma che la temperatura di 500°C sia la più idonea per la realizzazione di un coating omogeneo e ben attecchito è stata data dall'analisi DTA eseguita sul substrato di vetro: è emerso che la temperatura di transizione vetrosa (T_g) del campione è a circa 481°C, mentre quella di rammollimento si ha intorno ai 530°C. Ciò dimostra che calcinando il coating a 500°C si supera leggermente la T_g e quindi abbiamo una condizione ottimale per l'attecchimento delle nanoparticelle, poiché la superficie del vetro inizia ad essere più viscosa. Invece, eseguendo la cottura a 550°C si supera la temperatura di rammollimento del vetro: ciò determina un parziale "sprofondamento" del coating al di sotto di uno strato vetroso. Nella figura 4.5 viene riportato il grafico ottenuto mediante analisi DTA del vetro: si osserva la temperatura di transizione vetrosa a 481.2°C e quella di rammollimento a 530.5°C.

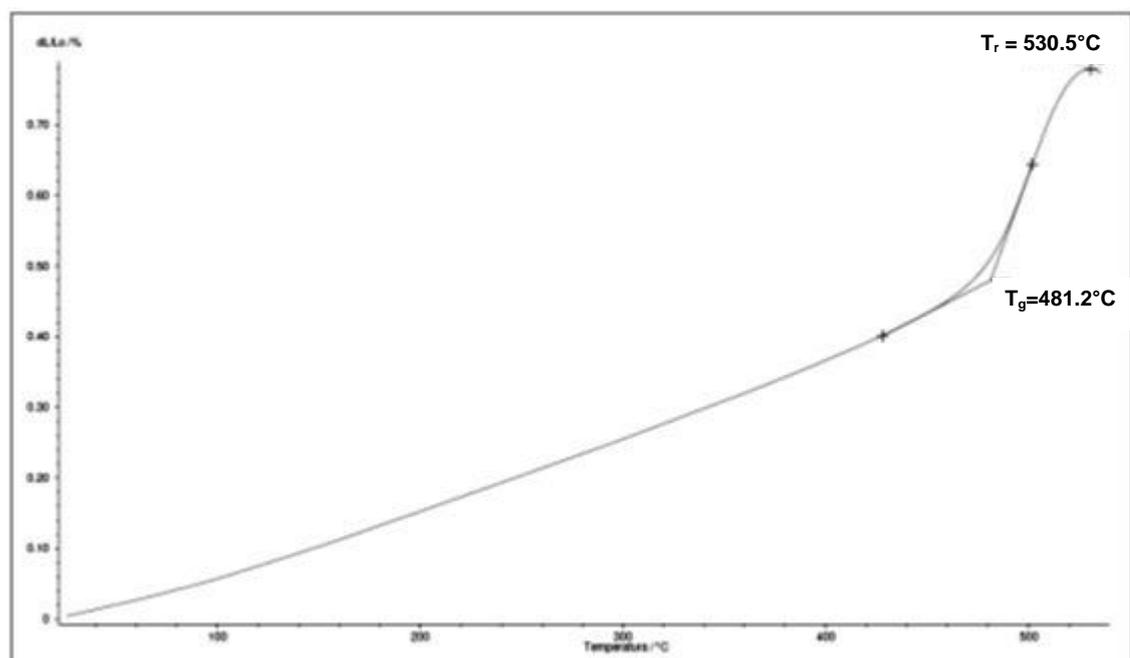


Figura 4.5: grafico analisi DTA del vetro utilizzato come substrato, rappresentante la temperatura di transizione vetrosa e quella di rammollimento.

5. RISULTATI

I campioni trattati con la sospensione nanoparticellare di ZnO sono stati sottoposti a diffrazione a raggi X (XRD), allo scopo di mettere in evidenza le fasi presenti e valutare la presenza di ossido di zinco in fase wurtzite. Successivamente, sono state verificate le proprietà fotocatalitiche dei rivestimenti sui supporti vetrosi mediante la fotodegradazione del blu di metilene (colorante organico) e le proprietà antibatteriche attraverso test microbiologici. L'idrofobicità dei vetri trattati è stata valutata attraverso la misura dell'angolo di contatto per confronto tra il campione non trattato e quelli con coating di ossido di zinco nanoparticellare. I campioni che hanno risposto in modo positivo alle analisi sopra riportate, sono stati osservati sia al microscopio FEG-STEM che all'AFM: nel primo caso è stata effettuata l'analisi morfologica e la microanalisi chimica per evidenziare la strutturazione del coating e gli elementi presenti; nel secondo caso l'analisi è servita a verificare, a livello microscopico, la rugosità generata sulle superfici trattate dalla nanostruttura di ossido di zinco rispetto alla natura piana del vetro.

5.1 Misura dell'angolo di contatto

Le proprietà idrofobiche dei film nanostrutturati preparati mediante serigrafia piana, è stata valutata dopo avere eseguito due diversi cicli di cottura, misurando la variazione dell'angolo di contatto di gocce d'acqua depositate sulla superficie funzionalizzata e non, in funzione ai diversi numeri di passate (applicazioni ripetute più volte). L'analisi, eseguita su cinque misure di cui viene fatta successivamente la media matematica, è da considerare positiva se si osserva un valore dell'angolo dopo trattamento alquanto elevato rispetto all'angolo registrato sul campione "Riferimento" (campione non trattato). Inizialmente è stato effettuato un confronto della misura dell'angolo di contatto tra il vetro di riferimento e due campioni trattati con una sola passata di FORM_ZnO, sottoposti rispettivamente ad un ciclo di cottura a 500 e 550°C. Nella seguente tabella sono riportati i valori dei relativi angoli di contatto:

CAMPIONE	ANGOLO DI CONTATTO (°)
Riferimento	23.52
FORM_ZnO _1passata_500	41,62
FORM_ZnO _1passata_550	30.83

Tabella 5.a: valori relativi agli angoli di contatto misurati sui campioni calcinati a due diverse temperature rispetto al campione di riferimento. In verde è indicato il risultato migliore.

Dalla tabella 5.a si può notare una differenza nel valore dell'angolo di contatto tra il campione che ha subito il ciclo di cottura a 500°C e quello che ha subito il ciclo di cottura a 550°C. Questa discrepanza è causata dalla disomogeneità del coating sulla superficie del campione cotto a 550°C, dedotta dal fatto che per tale campione è risultato difficoltoso ottenere cinque valori dell'angolo omogenei; inoltre le misure registrate si sono rivelate non accettabili perché

troppo vicine al valore relativo al vetro di riferimento. Al contrario, per il campione cotto a 500°C, la misura dell'angolo di contatto ha mantenuto un valore costante in una media di cinque misure ed è risultato maggiore del valore relativo al vetro di riferimento (quasi il doppio). Ciò ha confermato che già con una sola passata di FORM_ZnO, il campione funzionalizzato inizia ad assumere caratteristiche idrofobiche se calcinato a 500°C. Successivamente, la misura dell'angolo di contatto, è stata determinata anche sui campioni trattati con più passate di FORM_ZnO, realizzati con tale ciclo di cottura. Nella tabella sottostante sono riportati i valori dei rispettivi angoli di contatto:

CAMPIONE	ANGOLO DI CONTATTO (°)
Riferimento	23.52
FORM_ZnO _1passata_500	41,62
FORM_ZnO _3passate_500	50.08
FORM_ZnO _5passate_500	69,88
FORM_ZnO _7passate_500	78.83

Tabella 5.b: valori relativi agli angoli di contatto misurati sui campioni trattati con più passate e calcinati con ciclo di cottura a 500°C, per confronto con il **Riferimento**. In verde è indicato il risultato migliore.

Come si può notare dalla tabella 5.b, i valori relativi agli angoli di contatto dei campioni trattati con una, tre, cinque e sette applicazioni, aumentano in funzione del numero di passate. Il carattere discreto di idrofobicità già visto con una sola passata, è notevolmente migliorato con il raggiungimento delle sette passate: questa caratteristica viene esplicitata nelle immagini riportate di seguito (figura 5.1, 5.2, 5.3, 5.4 e 5.5), in cui si possono osservare i profili delle gocce depositate sul vetro di riferimento e sui vetri trattati con un numero diverso di passate.

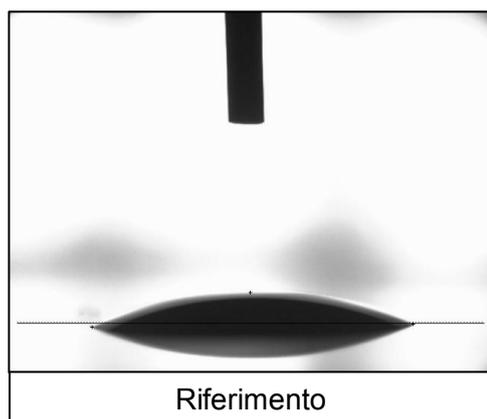


Figura 5.1: immagine relativa alla goccia d'acqua depositata sul vetro di riferimento.

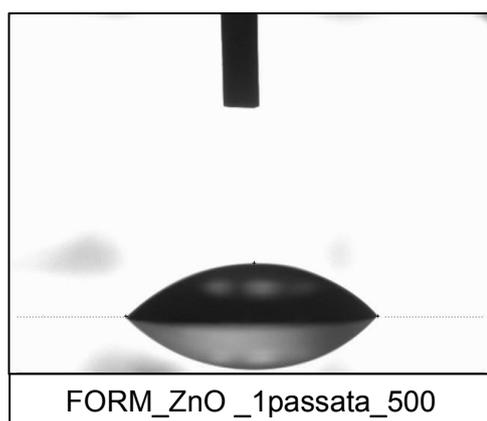


Figura 5.2: immagine relativa alla goccia d'acqua depositata sul vetro trattato con una passata di FORM_ZnO.

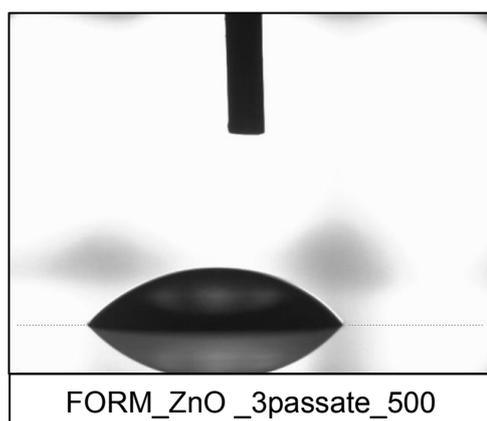


Figura 5.3: immagine relativa alla goccia d'acqua depositata sul vetro trattato con tre passate di FORM_ZnO.

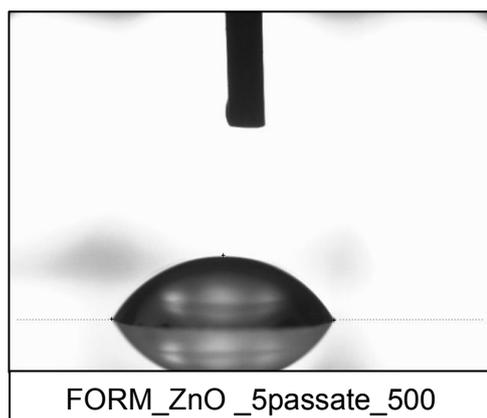
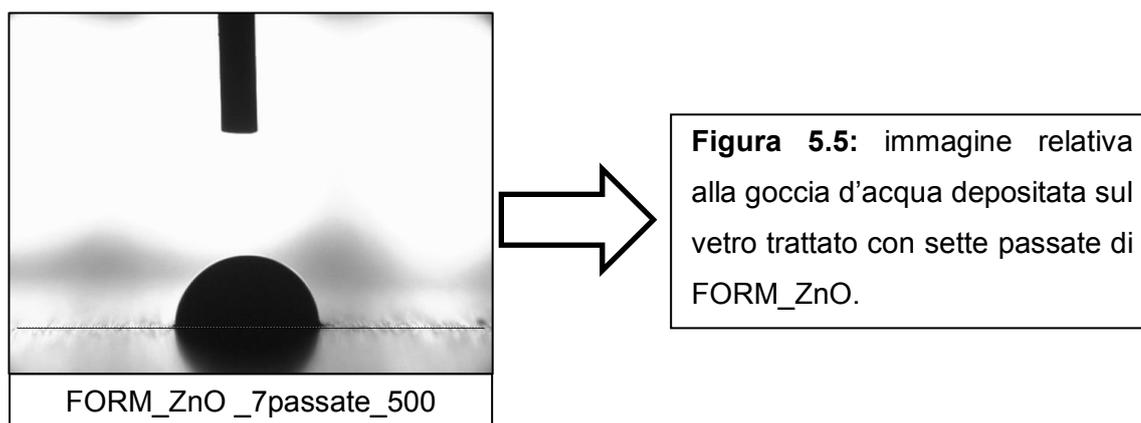


Figura 5.4: immagine relativa alla goccia d'acqua depositata sul vetro trattato con cinque passate di FORM_ZnO.



Le immagini sopra riportate evidenziano l'incremento dell'idrofobicità dei campioni ottenuta all'aumentare del numero di passate. Tale fenomeno è riconducibile ad un accrescimento della strutturazione del coating che genera una maggiore rugosità con conseguente tipo "effetto loto" [2].

5.2 Spettri di diffrazione a raggi X

L'analisi di diffrazione a raggi X è stata effettuata al fine di stabilire la fase cristallina di ZnO presente nel coating superficiale sui vetri trattati. Gli spettri sono stati acquisiti con un angolo di incidenza pari a 1° (angolo radente, che permette di rilevare le fasi presenti nei primi strati del campione in esame) nel range angolare $2\theta=25^\circ-40^\circ$ (step angolari $0,01^\circ$; time step 1") utilizzando una slitta primaria da 1/8 e inserendo il filtro di nickel. Il portacampioni utilizzato è adatto per l'analisi di campioni piani (lastrina di plastica con incavo).

Nella figura 5.6 viene mostrato il diffrattogramma del campione **Riferimento**, in cui la posizione delle linee viola, relative al valore di 2θ corrispondente al picco dello zinco in fase wurtzite, conferma l'assenza di tale fase. Nella figura 5.7 invece, viene mostrato il diffrattogramma relativo al campione **FORM_ZnO_1passata_500**: le linee verdi indicano la posizione relativa al

picco della wurtzite, ma esso non è visibile a causa del limite di rilevabilità dello strumento. La figura 5.8 mostra il diffrattogramma relativo allo spettro del campione **FORM_ZnO_3passate_500**: in questo caso si può notare che, aumentando il numero delle passate, il picco diventa visibile poiché aumenta la concentrazione di ossido di zinco. Infatti, le linee fucsia indicano il valore 2θ corrispondente al picco dello zinco in fase wurtzite e i picchi relativi a questi valori dell'angolo sono evidenti rispetto agli spettri dei campioni precedenti. Nella figura 5.9 viene riportato il diffrattogramma del campione **FORM_ZnO_5passate_500**. Come si può ben notare, i picchi della wurtzite, evidenziati dalle linee blu, sono ancora più evidenti di quelli del campione visto in precedenza. L'intensità di tali picchi incrementa ulteriormente nel diffrattogramma mostrato nella figura 5.10, riferita al campione **FORM_ZnO_7passate_500**. La differenza tra le intensità dei segnali rilevate nei diversi diffrattogrammi viene evidenziata maggiormente in figura 5.11 in cui vengono riportati tutti gli spettri in un unico grafico.

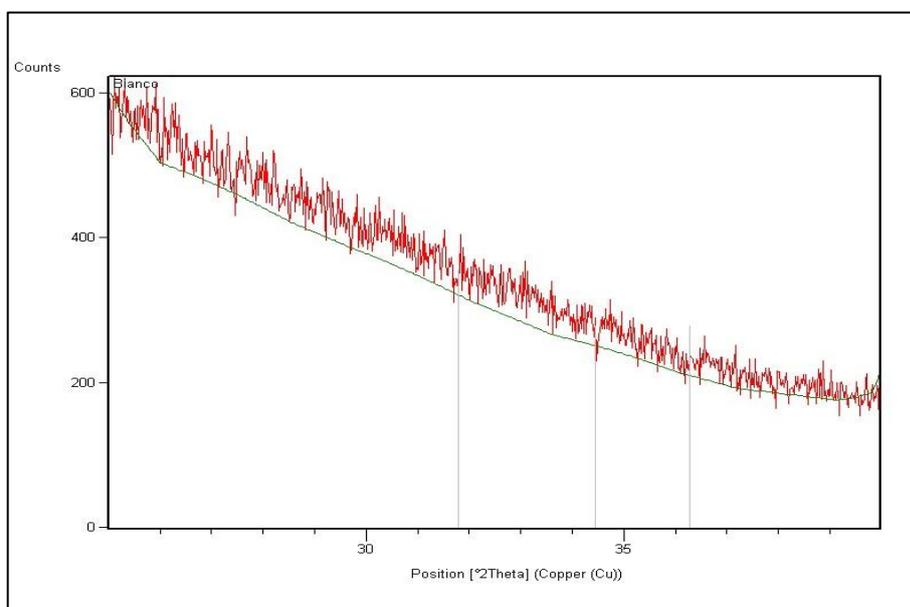


Figura 5.6: diffrattogramma del Riferimento.

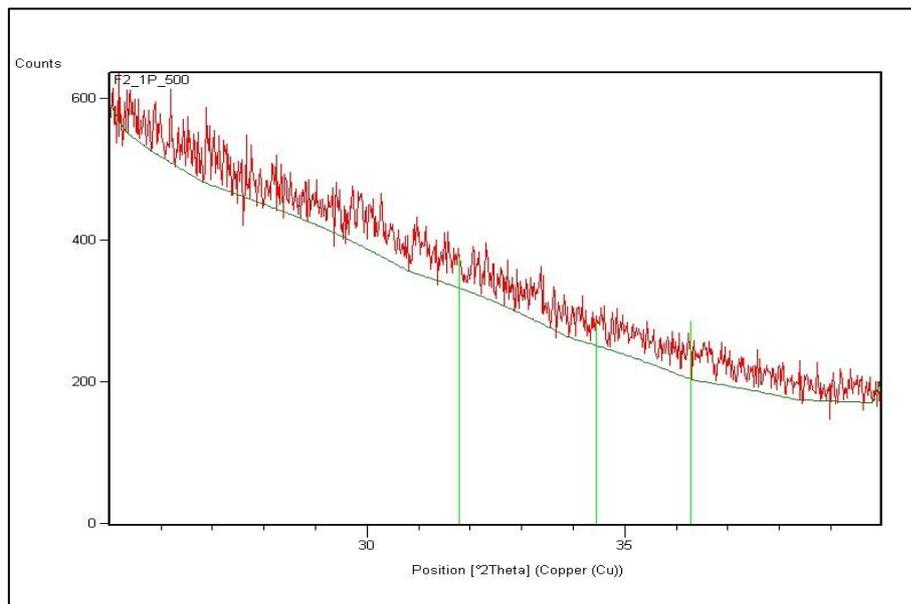


Figura 5.7: diffrattogramma del campione FORM_ZnO_1passata_500.

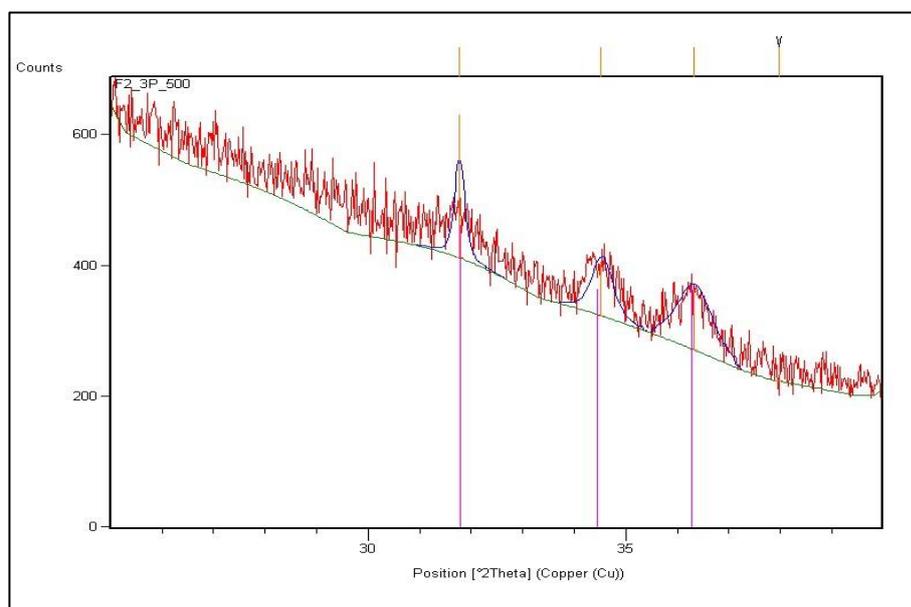


Figura 5.8: diffrattogramma del campione FORM_ZnO_3passate_500.

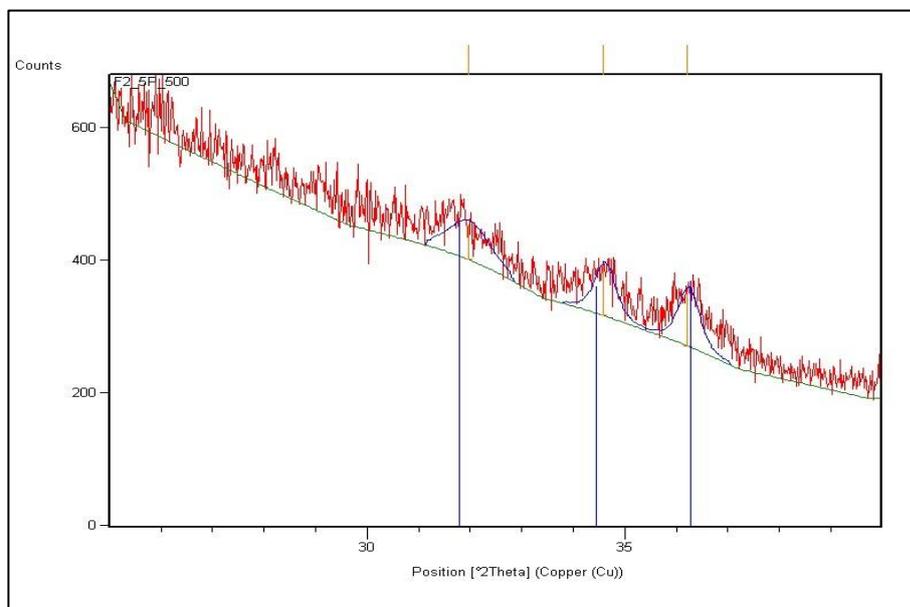


Figura 5.9: diffrattogramma del campione FORM_ZnO_5passate_500.

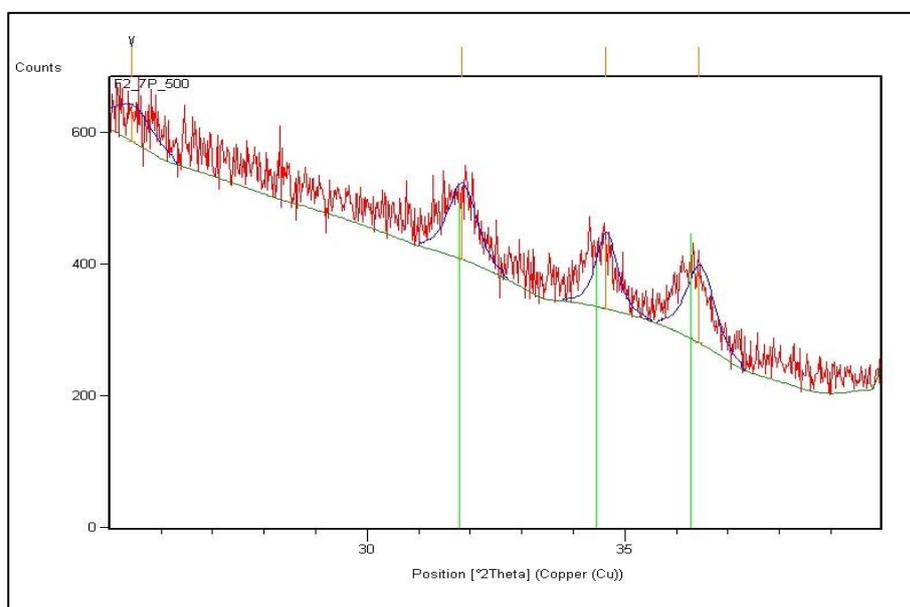


Figura 5.10: diffrattogramma del campione FORM_ZnO_7passate_500.

Nei diffattogrammi i picchi sono stati individuati ricercandoli attraverso i reference code riportati nell'Archivio PDF:

Composto	Reference Code
Zincite	98-001-1325

Tabella 5.c: reference code della fase wurtzite.

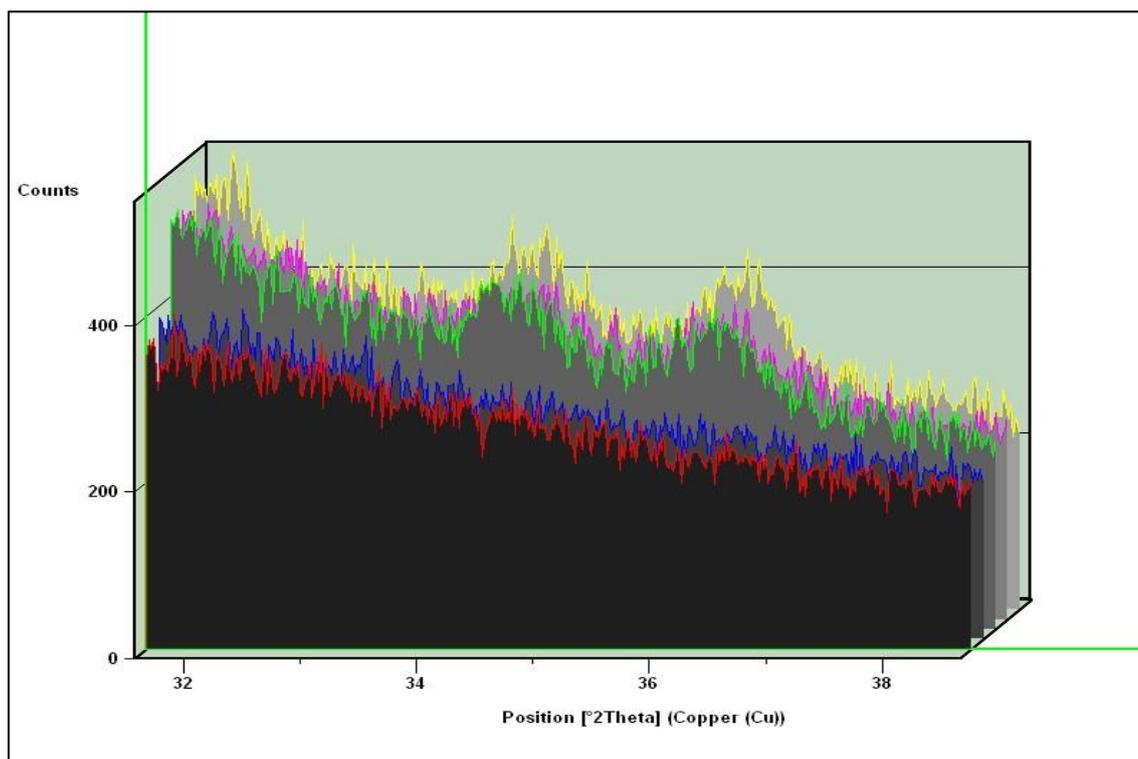


Figura 5.11: confronto tra gli spettri relativi ai campioni analizzati. Rosso: Riferimento; blu: FORM_ZnO_1passata_500; verde: FORM_ZnO_3passate_500; fucsia: FORM_ZnO_5passate_500; giallo: FORM_ZnO_7passate_500.

I diffattogrammi registrati dimostrano un aumento della cristallinità del coating nanoparticellare in funzione dell'incremento del numero di passate.

5.3 Degradazione del blu di metilene

Lo studio sulla fotodegradazione del blu di metilene è stato effettuato sia sul supporto vetroso non trattato che su quello trattato con ossido di zinco nano. Sui campioni è stata fatta assorbire una soluzione di blu di metilene utilizzando un tampone imbevuto nel colorante con concentrazione di 500 ppm. La degradazione della molecola è stata effettuata mediante irraggiamento ultravioletto con lampada “Hpa400-Philips” per tempi crescenti (30 minuti, 1 ora, 2 ore, 3 ore e 4 ore). Durante l’irraggiamento UV, l'intensità del blu di metilene sulla superficie dei campioni diminuisce in ogni caso, sia per i campioni trattati, sia per quelli tal quali poiché l’irraggiamento ultravioletto prolungato degrada la maggior parte dei coloranti organici. L’analisi è considerata comunque positiva quando la degradazione del blu di metilene sul campione trattato, risulta sufficientemente maggiore rispetto a quella del campione tal quale. In tabella 5.d vengono riportati i valori delle degradazioni percentuali dopo i diversi tempi di irraggiamento: è possibile notare che i valori più elevati di fotodegradazione del blu di metilene si ottengono per i supporti vetrosi trattati con cinque e sette passate.

DEGRADAZIONE DEL BLU DI METILENE						
CAMPIONE	% di degradazione					
	t = 0'	t = 30'	t = 60'	t = 120'	t = 180'	t = 240'
Riferimento	0,00	10,39	14,29	23,38	24,68	25,97
FORM_ZnO_1passata_500	0,00	15,25	16,95	27,97	28,81	30,51
FORM_ZnO_3passate_500	0,00	29,90	47,42	52,58	59,79	60,82
FORM_ZnO_5passate_500	0,00	32,38	54,29	65,71	68,57	75,24
FORM_ZnO_7passate_500	0,00	30,00	48,46	63,08	70,77	79,23

Tabella 5.d: valori relativi alla degradazione del blu di metilene sui supporti trattati con più passate in confronto al campione **Riferimento**.

5.4 Risultati di microscopia a forza atomica (AFM) e microscopia a scansione elettronica (FEG-STEM)

5.4.1 Risultati dei campioni calcinati a 550°C

La microscopia a forza atomica (AFM) e quella a scansione elettronica (FEG-STEM), sono state utilizzate con lo scopo di verificare la presenza e la struttura del film di ossido di zinco sulla superficie dei supporti vetrosi trattati. Soprattutto, le immagini ottenute da questi due tipi di analisi sono state utilizzate per poter dimostrare l'effettivo incremento della strutturazione dell'ossido di zinco nano all'aumentare del numero di passate, confermando così le sue proprietà idrofobiche. Inizialmente, le analisi sono state condotte sulla serie rappresentativa dei campioni trattati e calcinati a 550°C: le immagini acquisite sono servite per poter stabilire che tale ciclo di cottura non permette di ottenere una distribuzione omogenea del film: sia dall'analisi AFM che dall'analisi FEG-STEM si è potuto osservare che tali campioni mostrano una superficie maculata (figure 5.12a e 5.12b). Dal momento che tale fatto era già stato riscontrato per le analisi di misura dell'angolo di contatto, questi campioni sono stati eliminati dal percorso di analisi.

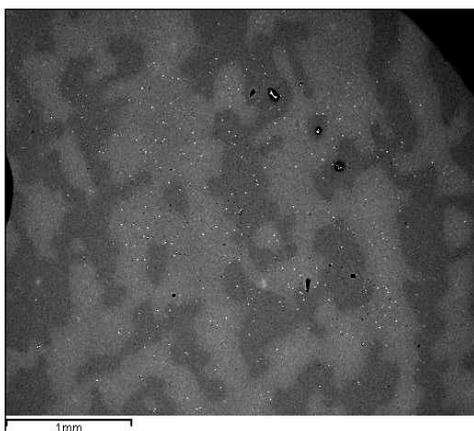


Figura 5.12: immagine SEM FORM_ZnO_1passata_550.

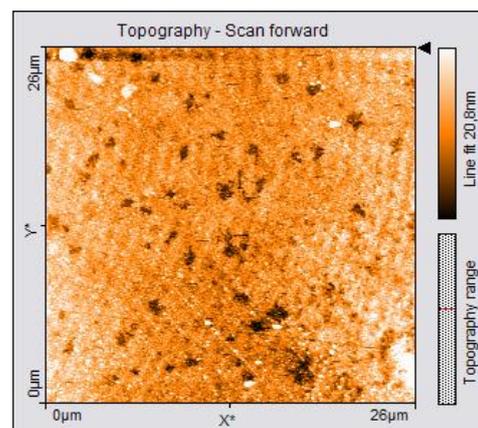


Figura 5.13: immagine AFM FORM_ZnO_1passata_550 (25x25µm).

5.4.2 Risultati AFM sui campioni calcinati a 500°C

Successivamente le analisi sono state condotte esclusivamente sul set di campioni calcinati a 500°C, trattati con una o più passate di FORM_ZnO. L'analisi AFM è servita a visualizzare la struttura dei coatings su tali campioni. Le immagini ottenute a bassi ingrandimenti, mostrano che il film di ZnO genera sulla superficie del vetro una struttura granulare, per confronto con il campione di riferimento. Sui campioni realizzati con un più applicazioni le scansioni hanno rivelato un coating omogeneo e la sua struttura diventa sempre più compatta all'aumentare del numero di passate. Di seguito vengono riportate le immagini AFM registrate sui campioni trattati e sul Riferimento.

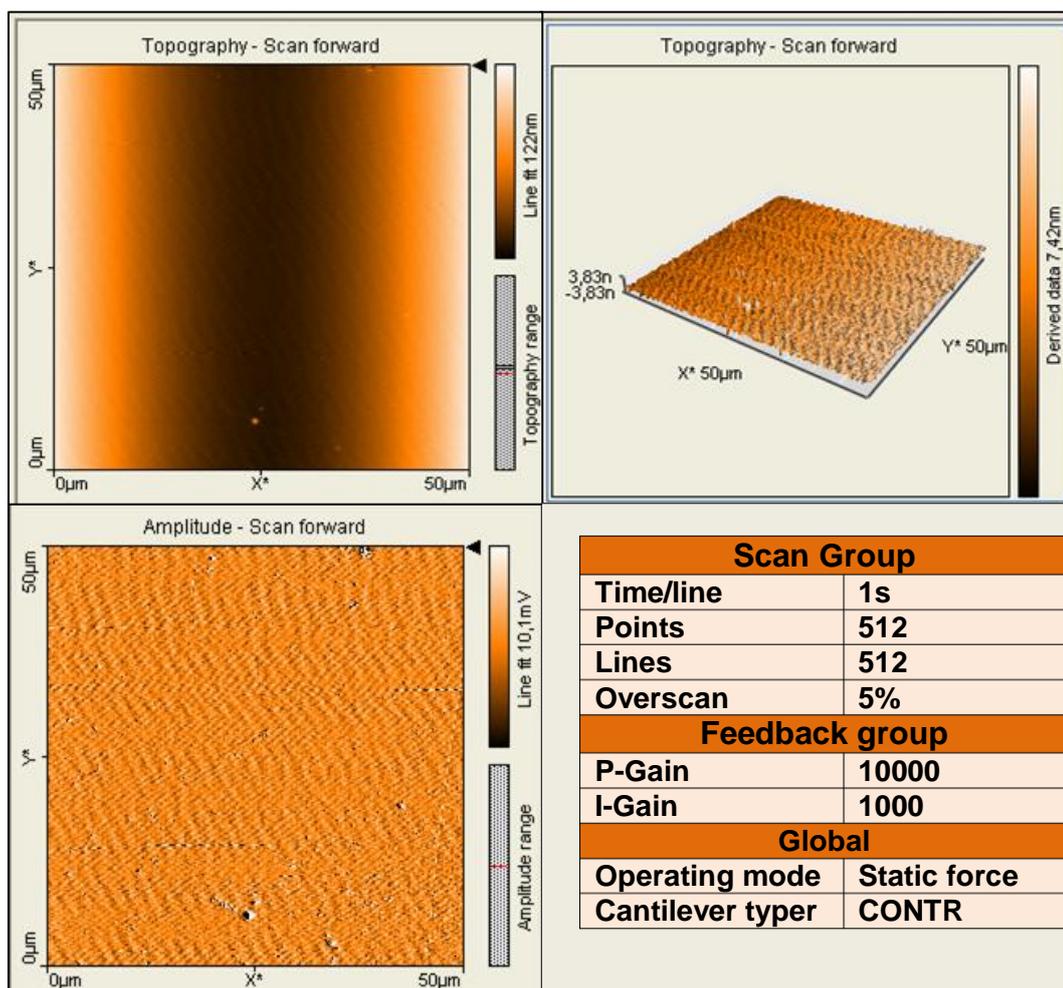


Figura 5.14: immagine AFM del Riferimento; 50x50µm.

Come si può notare nella figura 5.14, il campione di riferimento mostra una struttura superficiale liscia e quindi lo strumento non rileva alcuna rugosità. In alcuni casi, come emerge dalla rappresentazione tridimensionale, sulla superficie è individuabile una trama “ondulata” la quale è riconducibile a interferenze o rumore di fondo risentiti dalla strumentazione quando non si rileva rugosità.

Dai campioni trattati con una sola passata di FORM_ZnO (campione **FORM_ZnO_1passata_500**) si nota la presenza della strutturazione del coating rispetto alla struttura liscia del campione di riferimento visto in precedenza (figure 5.15, 5.16, 5.17).

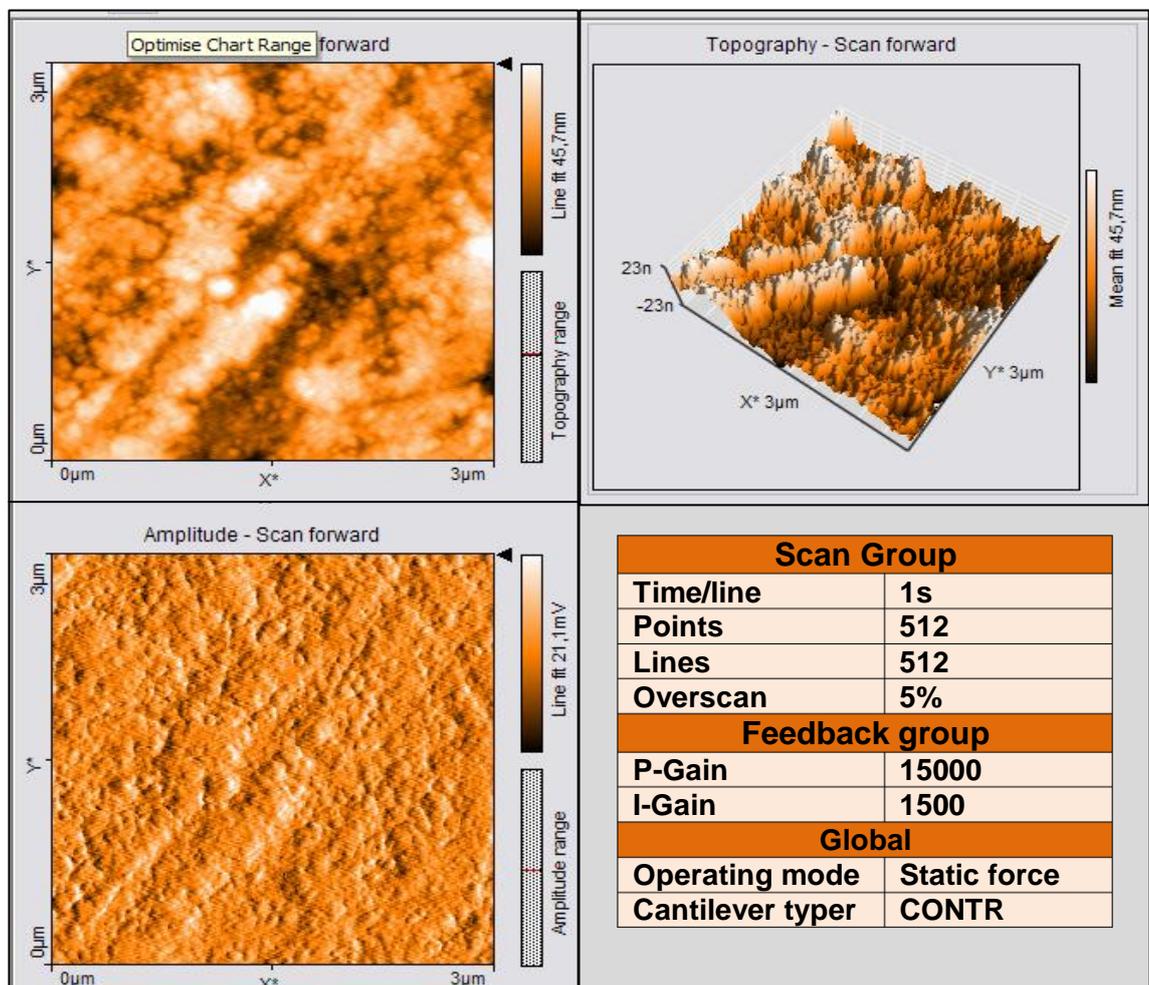


Figura 5.15: immagine AFM FORM_ZnO_1passata_500; 3x3μm.

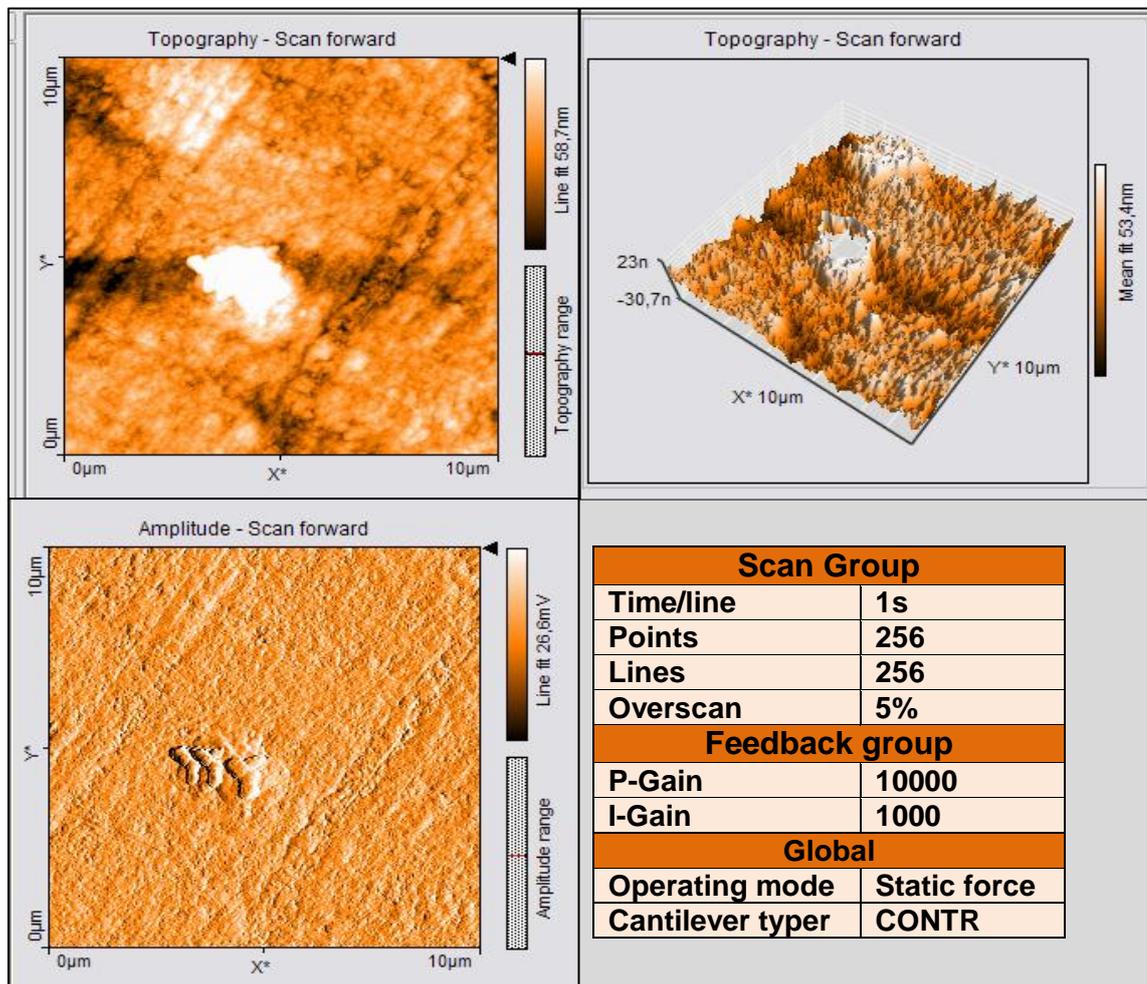


Figura 5.16: immagine AFM FORM_ZnO_1passata_500; 10x10µm.

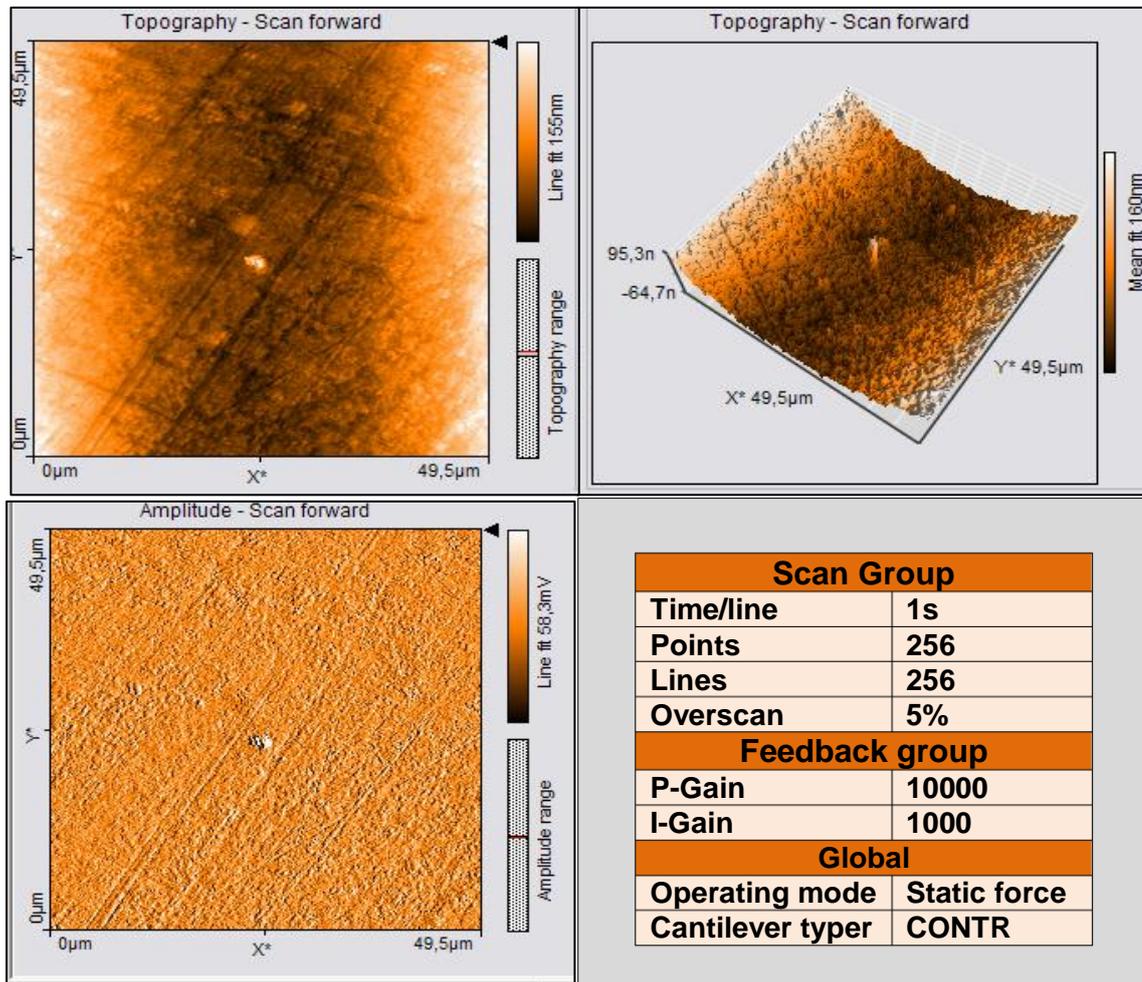


Figura 5.17: immagini AFM FORM_ZnO_1passata_500; 50x50 μm.

Il campione **FORM_ZnO_3passate_500** mostra una maggiore strutturazione del coating come si vede dalle immagini 5.18, 5.19 e 5.20.

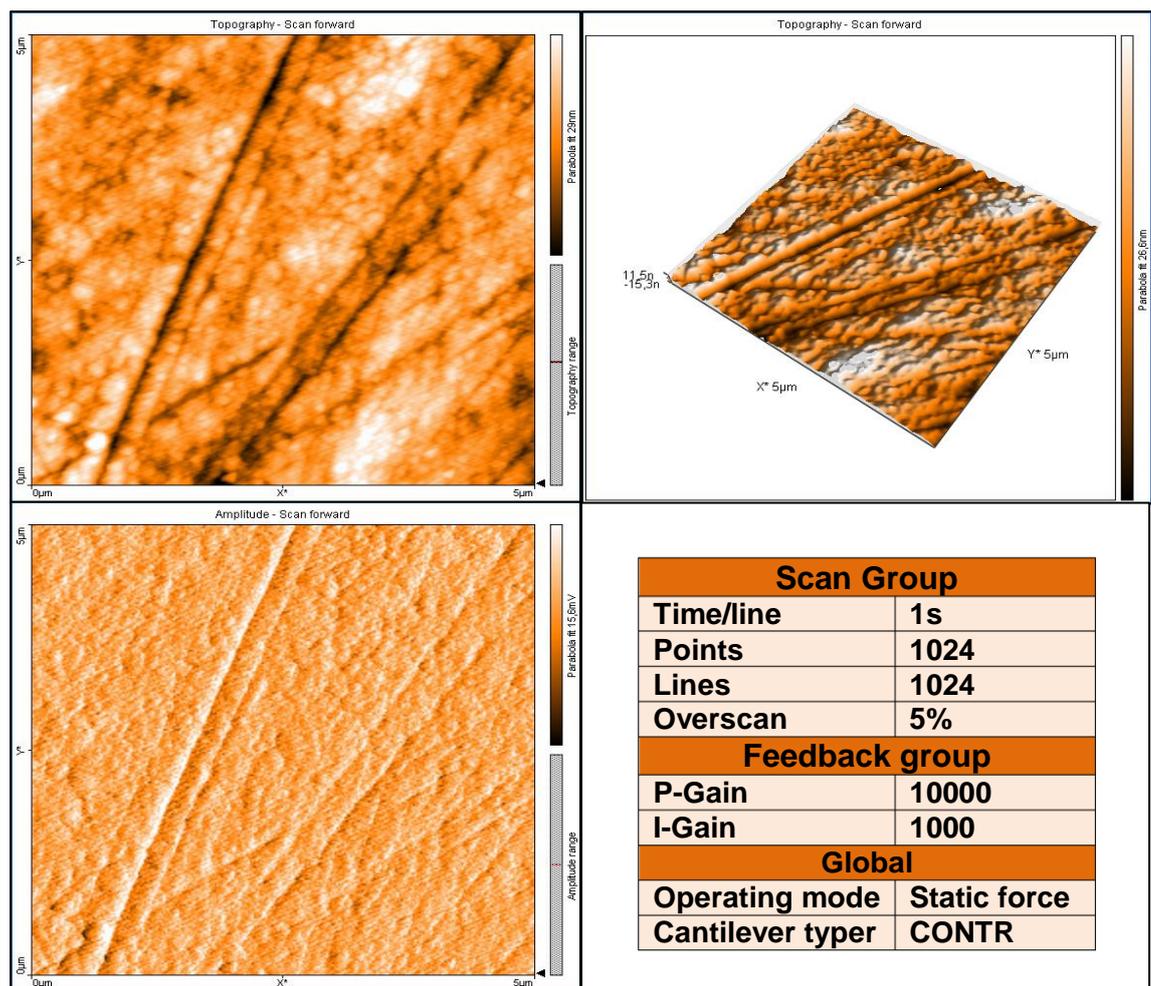


Figura 5.18: immagini AFM FORM_ZnO_3passate_500; 5x5 μ m.

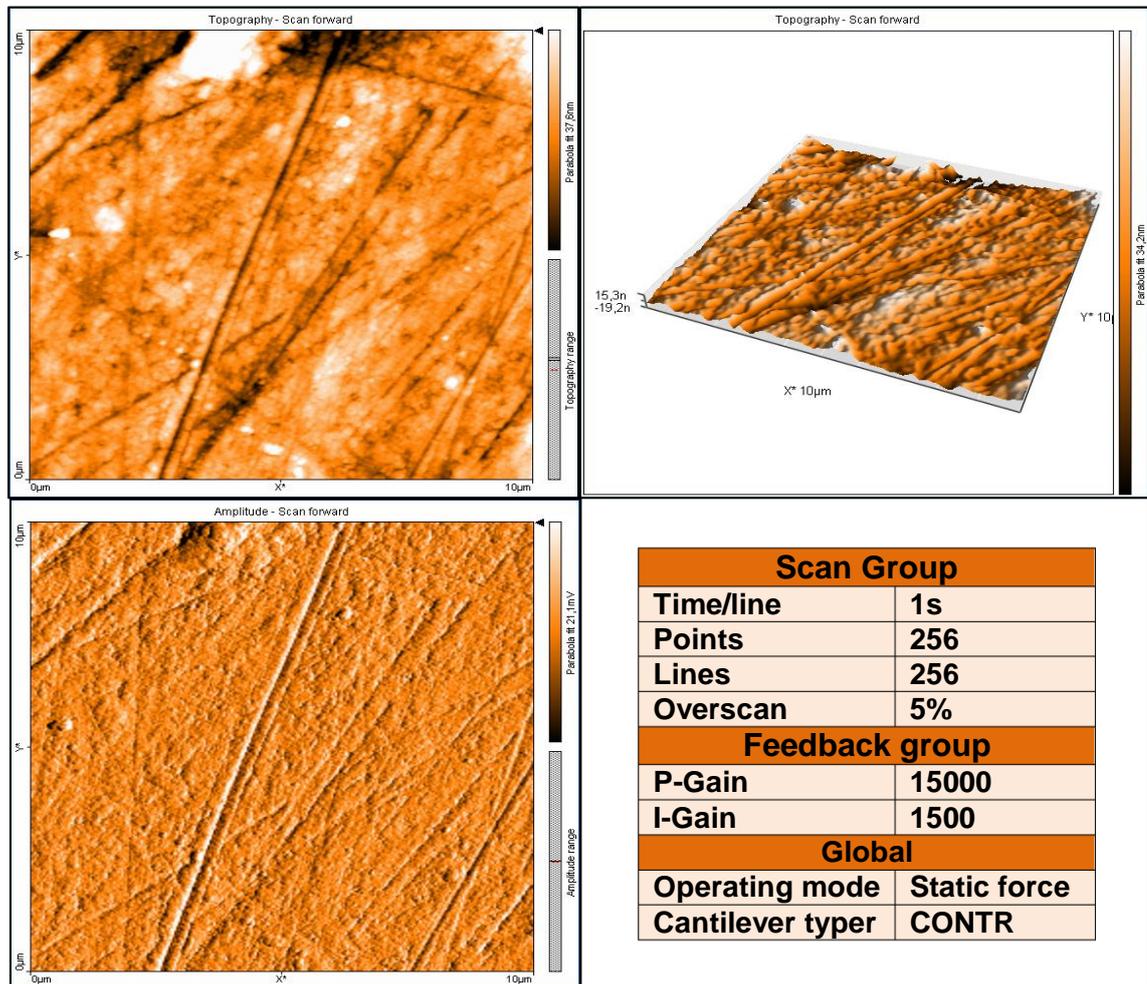


Figura 5.19: immagini AFM FORM_ZnO_3passate_500; 10x10 μ m.

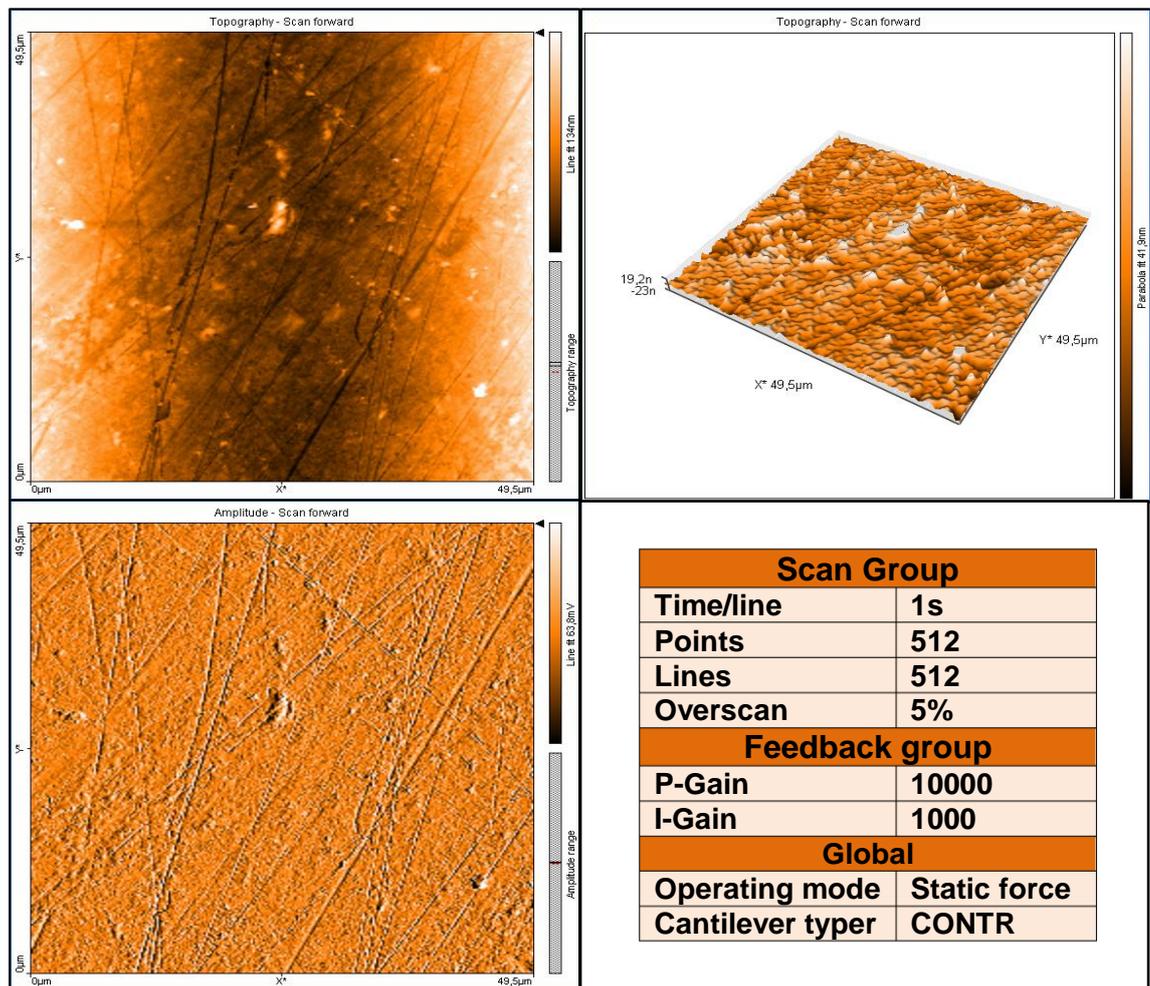


Figura 5.20: immagini AFM FORM_ZnO_3passate_500; 50x50µm.

Dalle immagini del campione **FORM_ZnO_5passate_500** si nota una strutturazione del coating molto compatta con un aumento della rugosità (figure 5.21, 5.22 e 5.23).

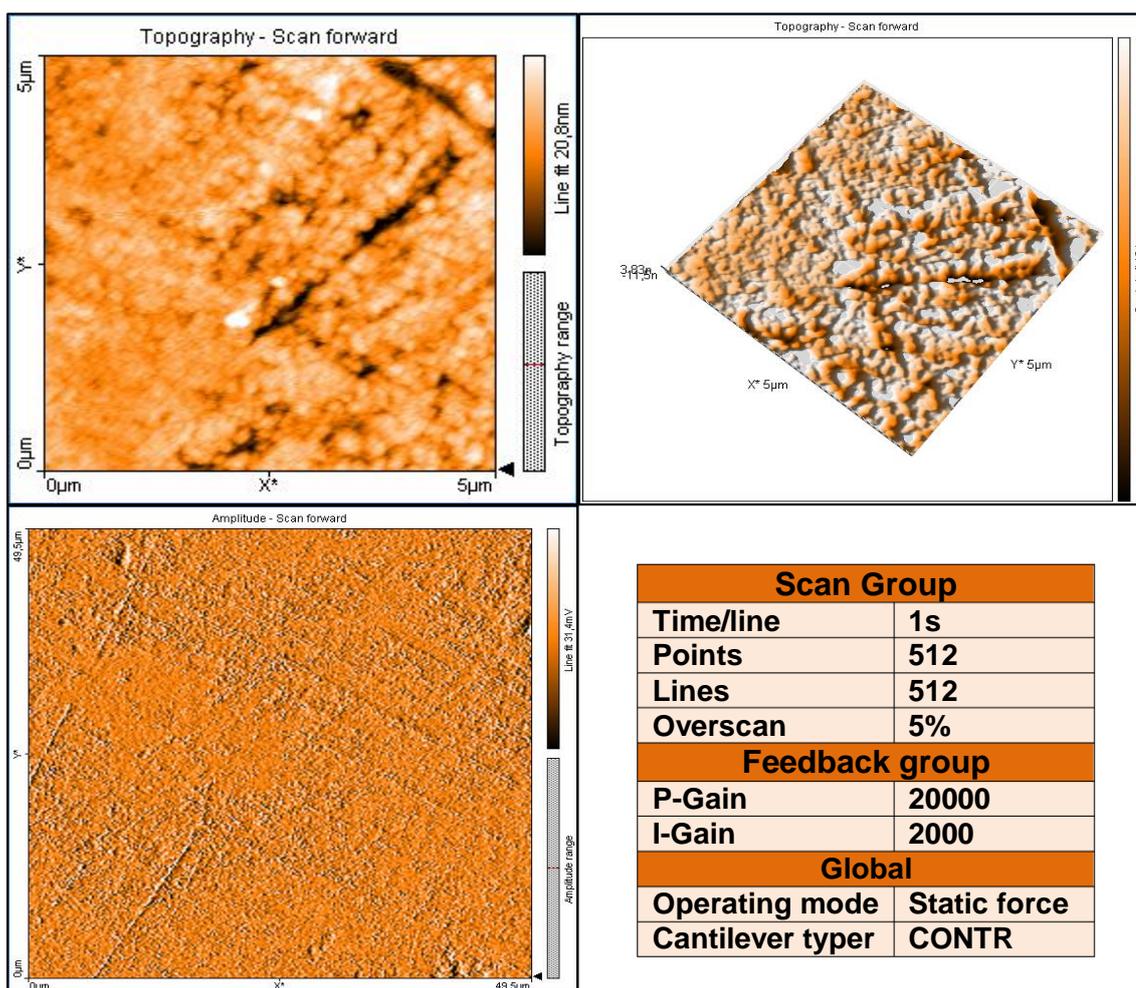


Figura 5.21: immagini AFM FORM_ZnO_5passate_500; 5x5 μ m.

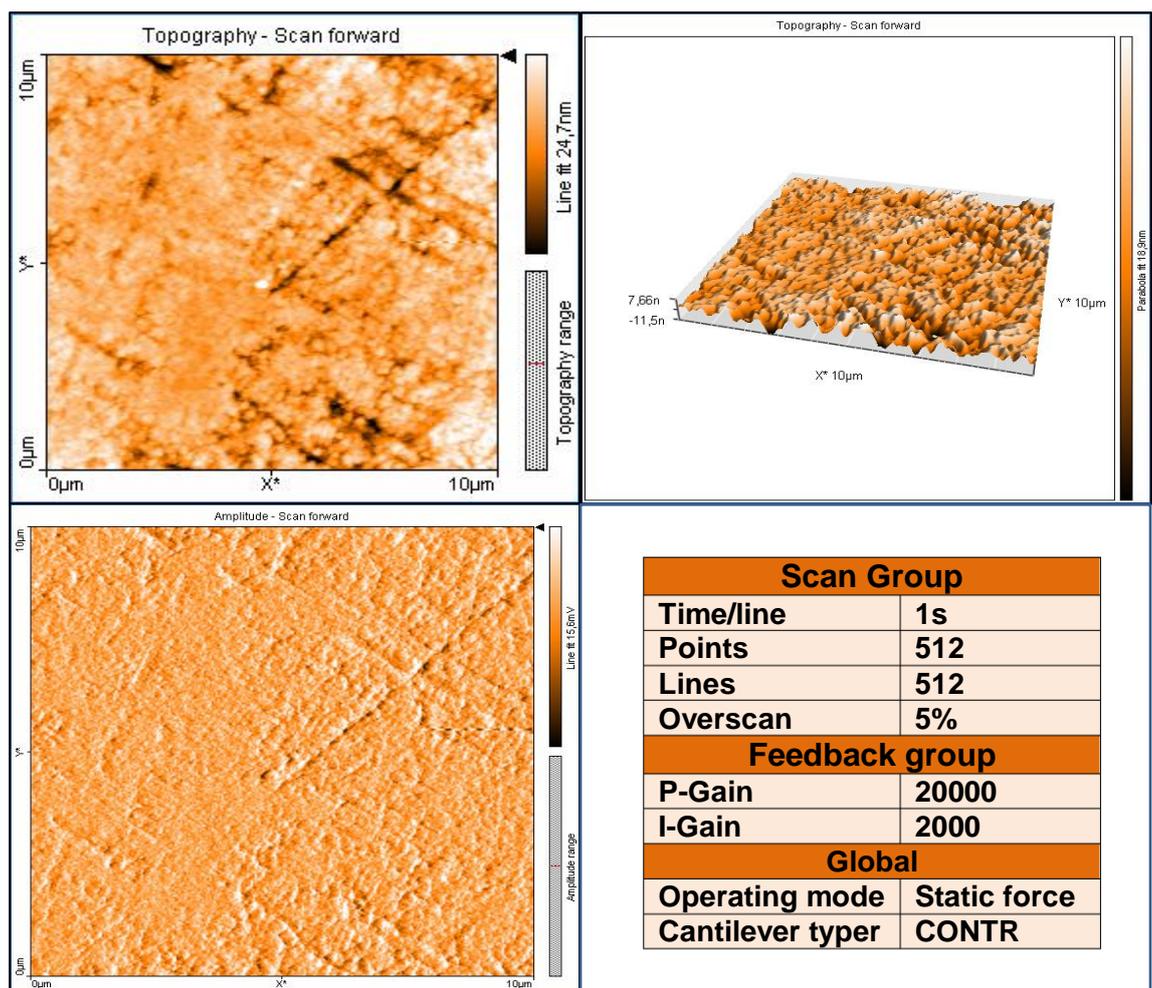


Figura 5.22: immagini AFM FORM_ZnO_5passate_500; 10x10µm.

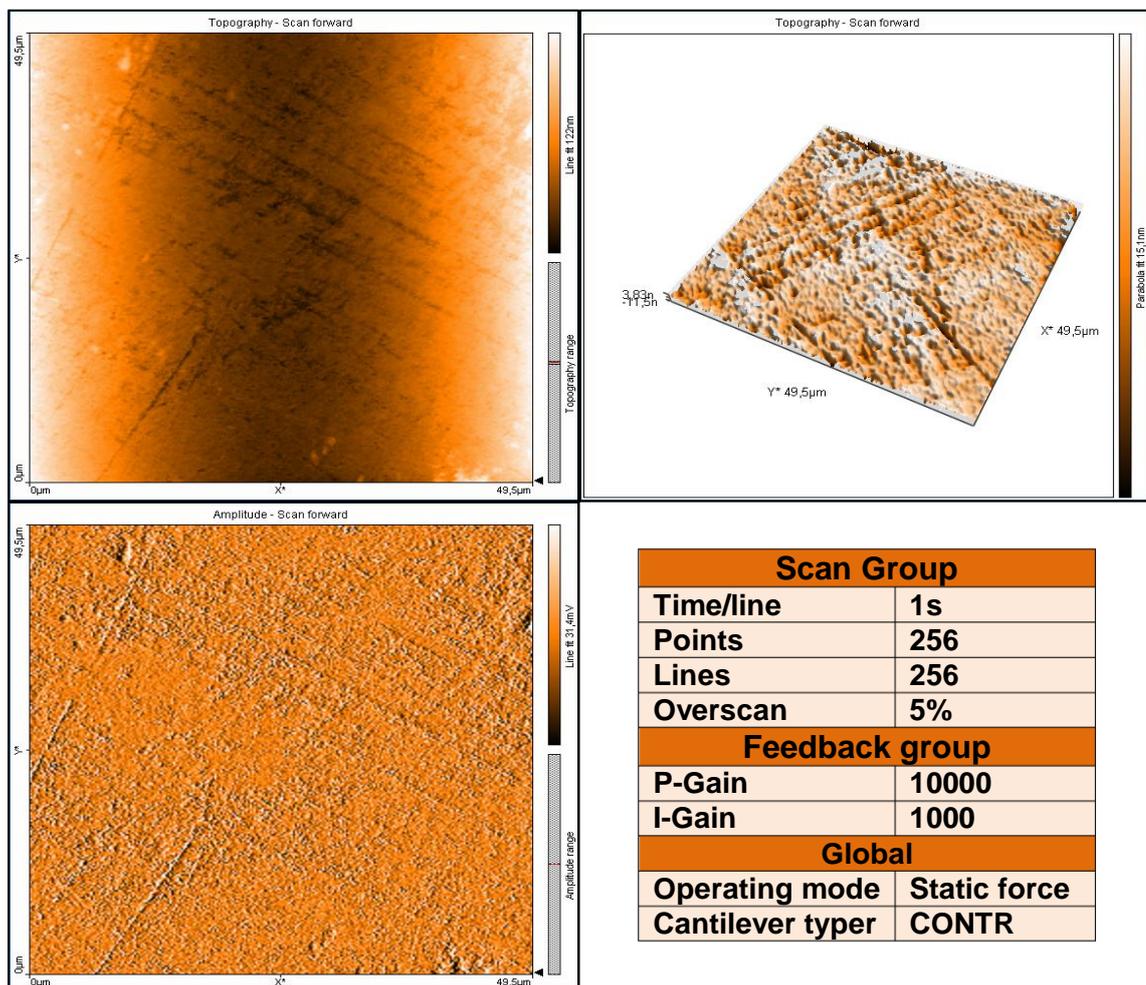


Figura 5.23: immagini AFM FORM_ZnO_5passate_500; 50x50 μ m.

Le immagini relative al campione **FORM_ZnO_7passate_500** mostrano come le nanoparticelle di ZnO tendono a formare tra loro degli agglomerati, aumentando la dimensione dei granuli (figure 5.24, 5.25 e 5.26).

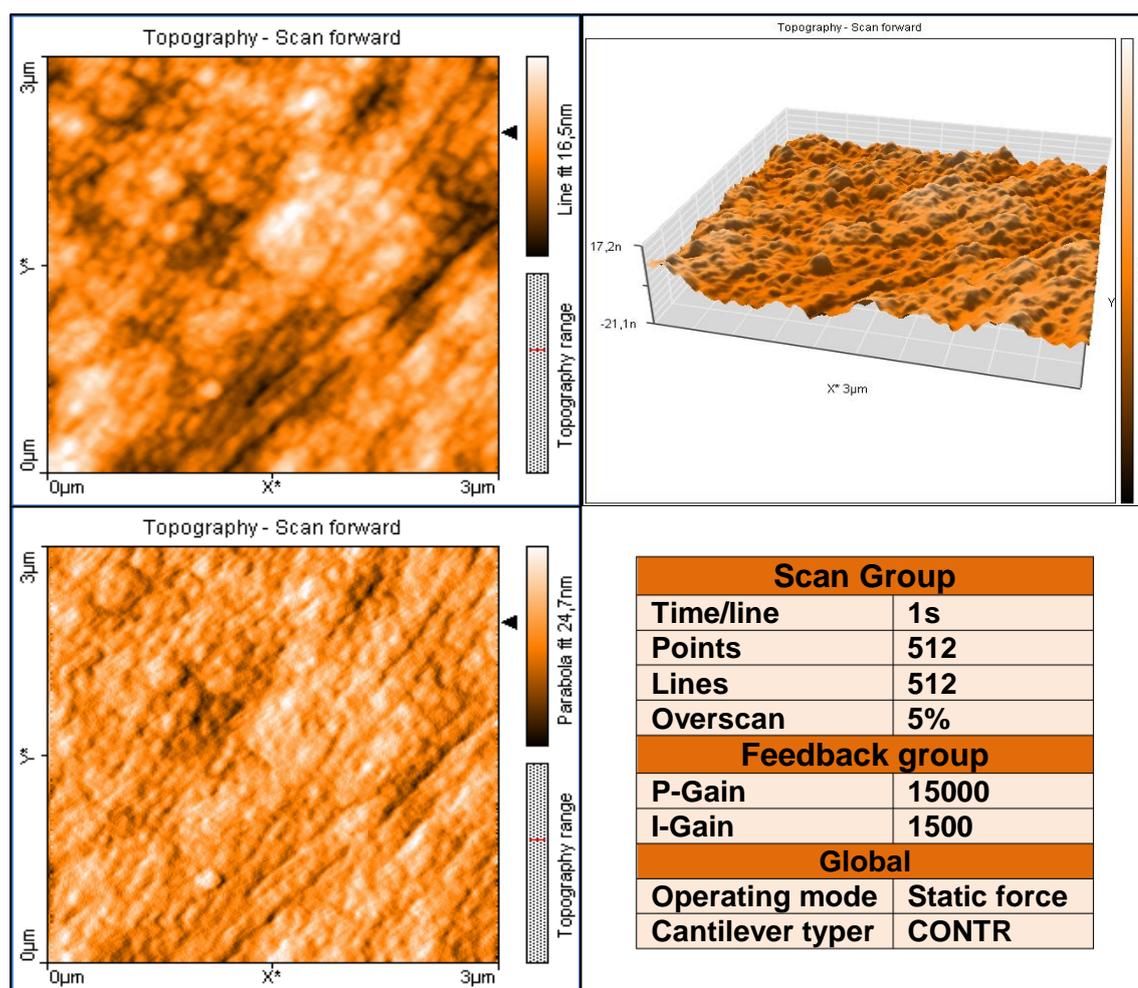


Figura 5.24: immagini AFM FORM_ZnO_7passate_500; 3x3 μ m.

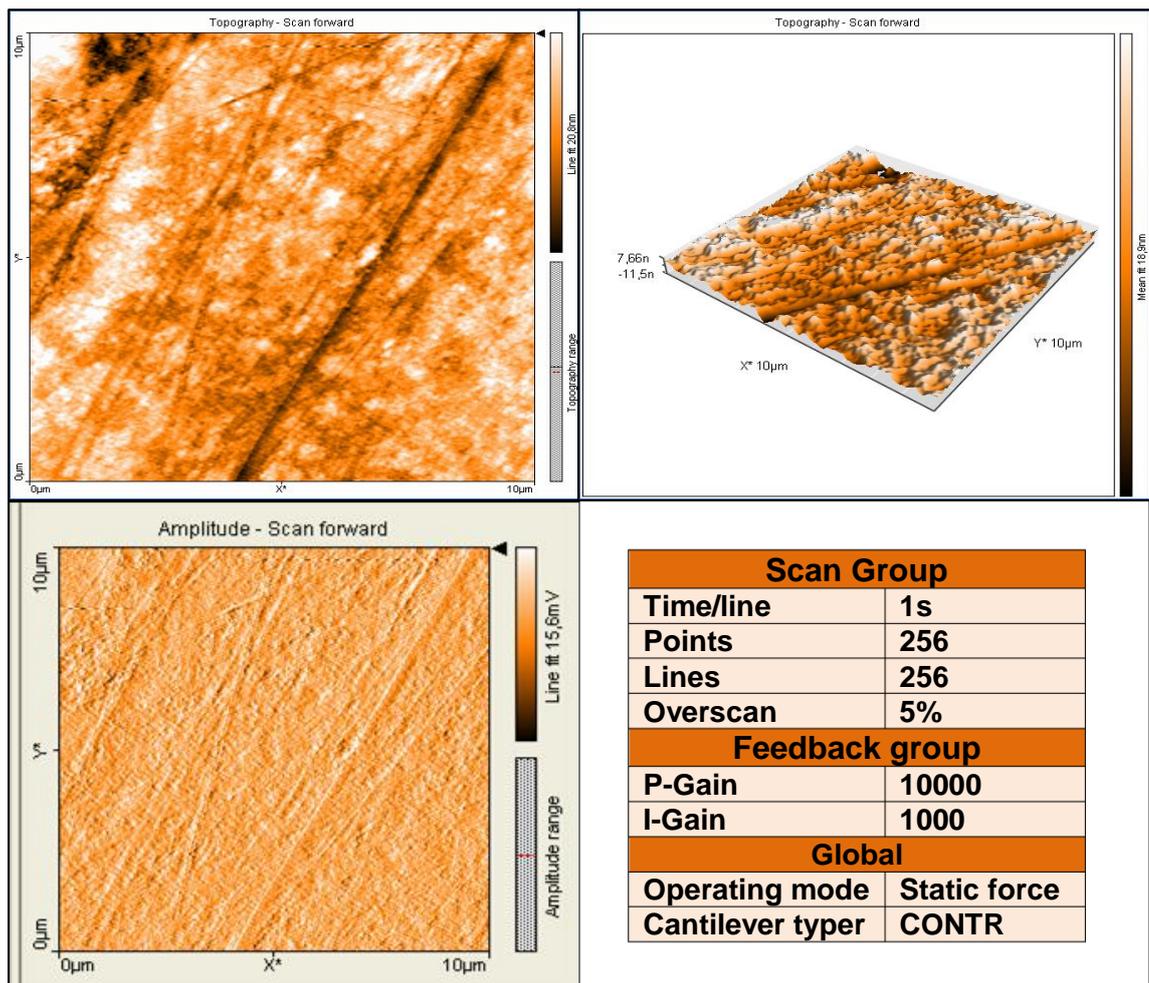


Figura 5.25: immagini AFM FORM_ZnO_7passate_500; 10x10μm.

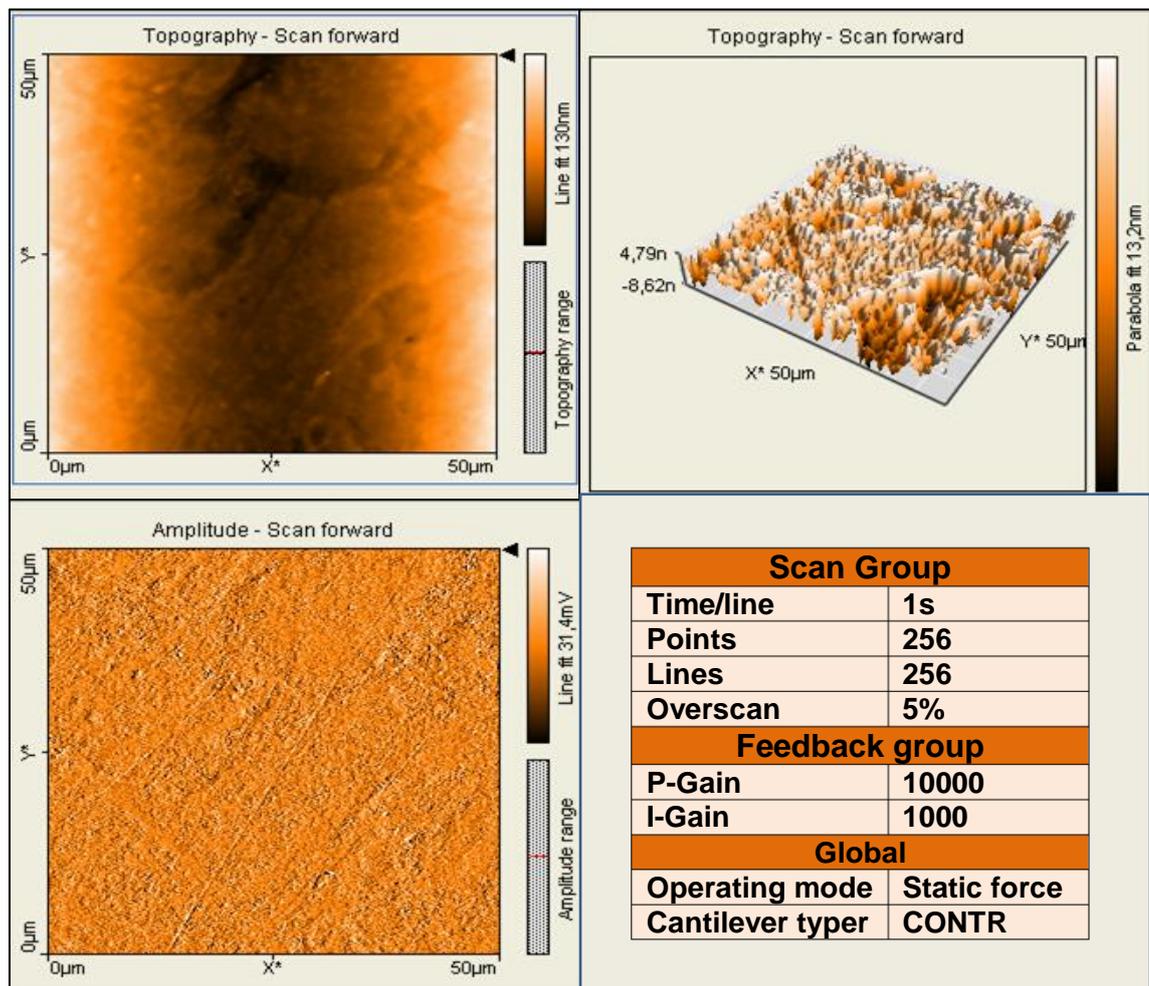


Figura 5.26: immagini AFM_FORM_ZnO_7passate_500 a 50x50 μ m.

5.4.3 Risultati FEG-STEM sui campioni calcinati a 500°C

Attraverso le misure di microscopia elettronica a scansione (FEG-STEM) sono stati analizzati la morfologia superficiale, lo spessore e le caratteristiche strutturali dei film di ZnO nano. E' stato riscontrato che, mediamente, lo spessore dei rivestimenti sui campioni analizzati, varia da 35 a 70 nm. Di seguito vengono riportate le immagini SEM relative sia al vetro di riferimento, sia ai campioni vetrosi trattati con una o più passate di FORM_ZnO. Le immagini ottenute con questo tipo di microscopia hanno confermato la presenza di una strutturazione gradualmente crescente del film di ossido di zinco in funzione del numero di passate effettuate.

Le immagini SEM sotto riportate, relative al campione di riferimento, mostrano una struttura superficiale piana per tutti gli ingrandimenti effettuati (500X, 2000X, 5000X, 15000X e 20000X); inoltre, per alcune scansioni è stata effettuata la microanalisi per verificare la composizione del vetro e dimostrare l'assenza dello zinco sulla superficie (da figura 5.27 alla figura 5.32 con relative microanalisi).



Figura 5.27: immagine SEM. Campione **Riferimento**; 500X.

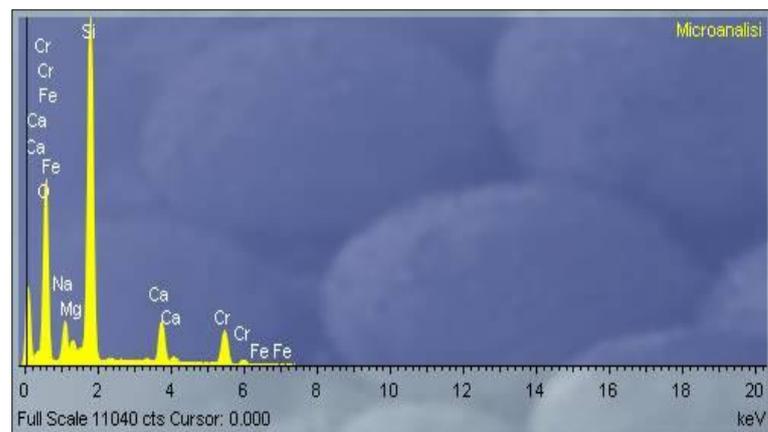


Figura 5.28: Spettro "Microanalisi". Campione **Riferimento**.

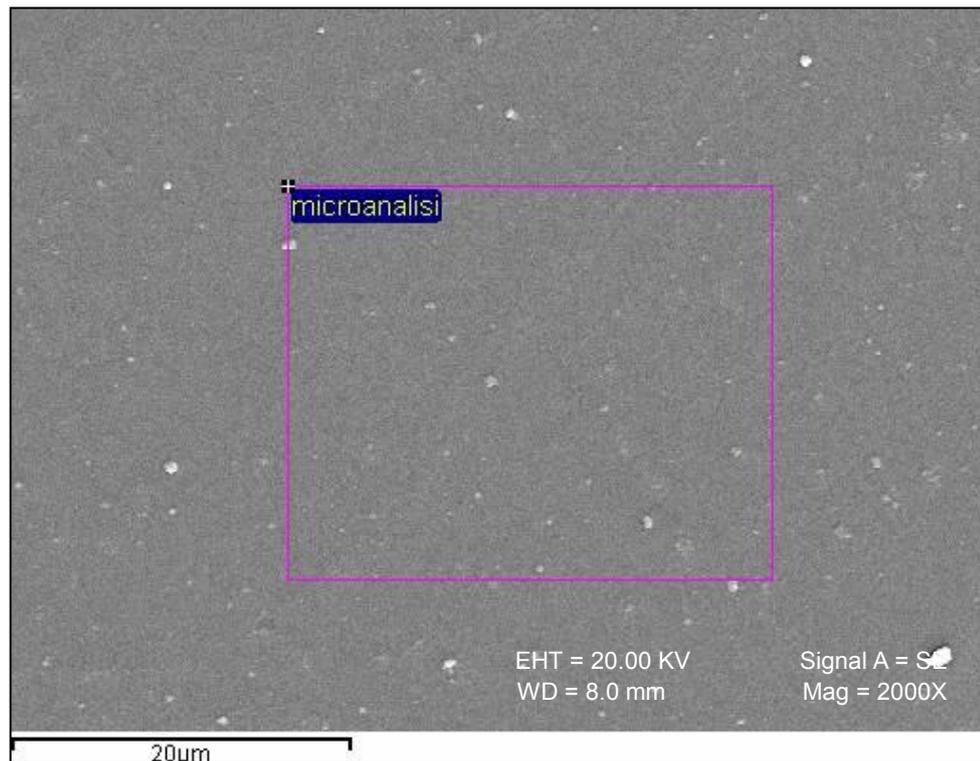


Figura 5.29: immagine SEM. Campione **Riferimento**; 2000X.

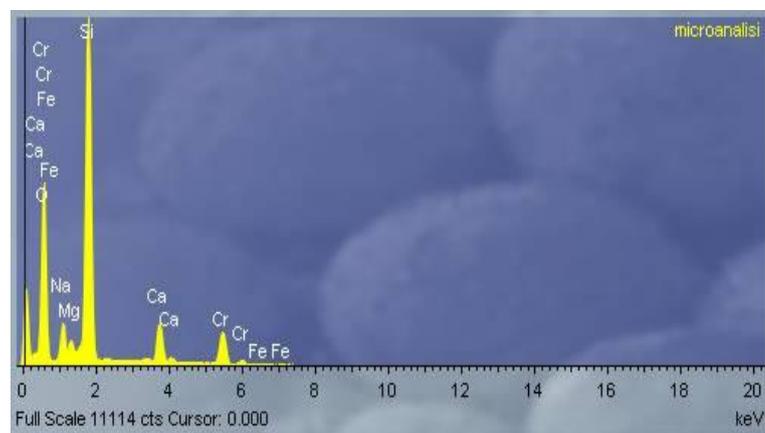


Figura 5.30: Spettro “microanalisi”. Campione **Riferimento**.

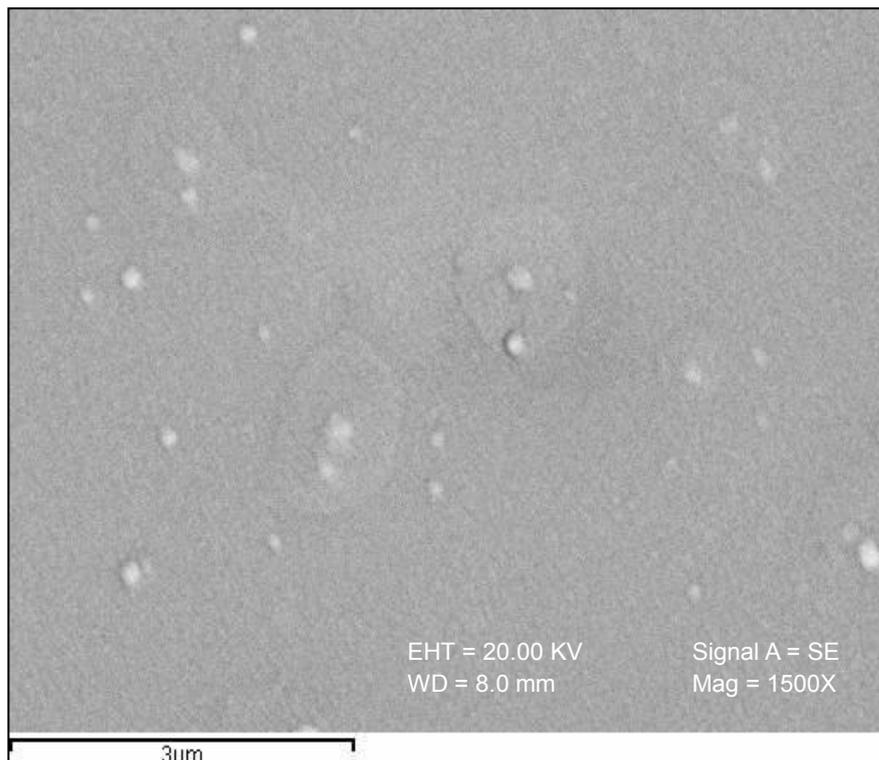


Figura 5.31: immagine SEM. Campione **Riferimento**; 15000X.

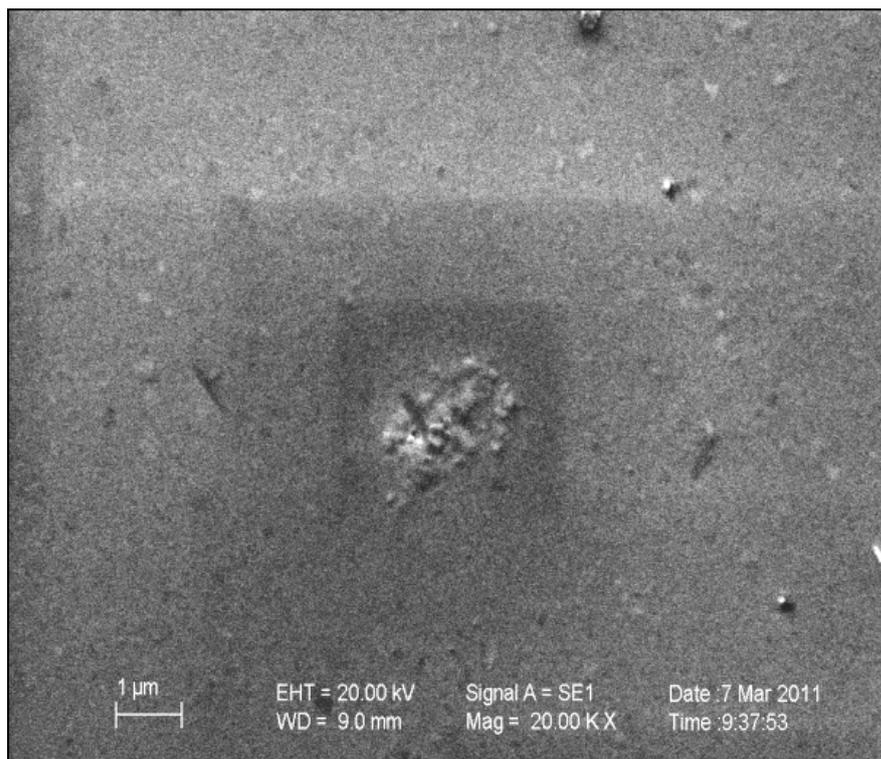


Figura 5.32: immagine SEM. Campione **Riferimento**; 20000X.

Le immagini seguenti, sono relative ai campioni trattati con una sola passata di ossido di zinco nanoparticellare, cotti a 500°C; su di essi sono state effettuate scansioni a vari ingrandimenti (5000X, 10000X, 20000X, 30000X e 40000X) dalle quali è possibile notare la presenza di una strutturazione della superficie del campione trattato a differenza delle immagini relative al campione di riferimento. Per avere conferma che i coating visualizzati su questi campioni fossero costituiti dalla nanostruttura dell'ossido di zinco, è stata effettuata la microanalisi (dalla figura 5.33 alla figura 5.62).

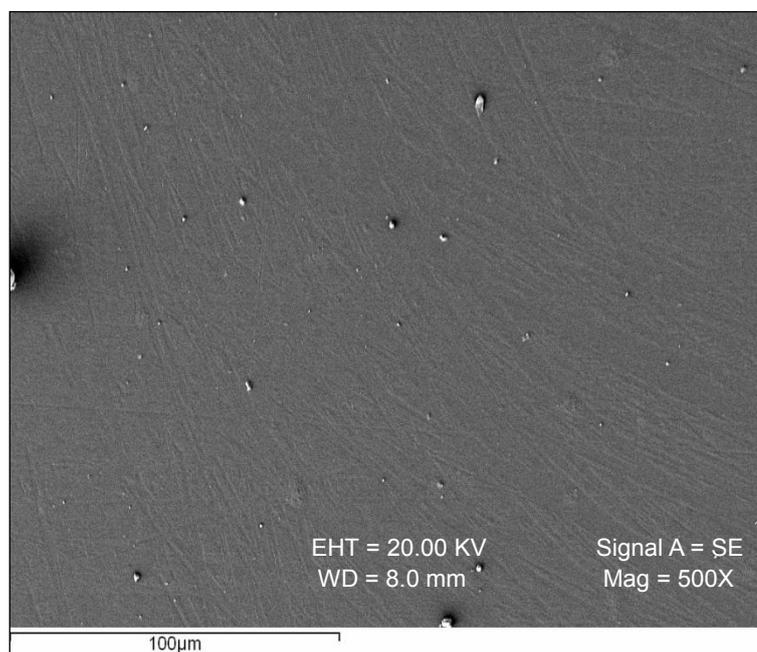


Figura 5.33: immagine SEM. Campione **FORM_ZnO_1passata_500**; 500X.

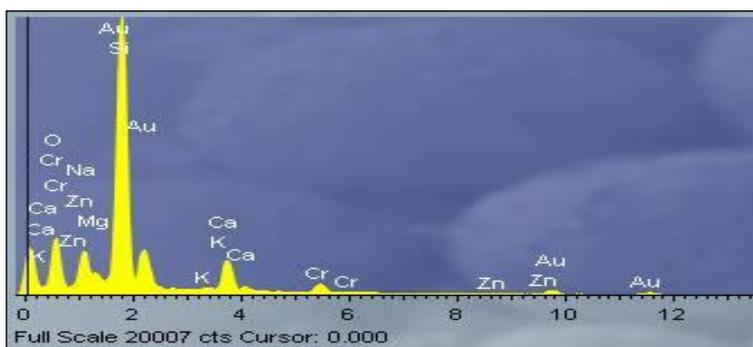


Figura 5.34: Spettro totale. Campione **FORM_ZnO_1passate_500**.

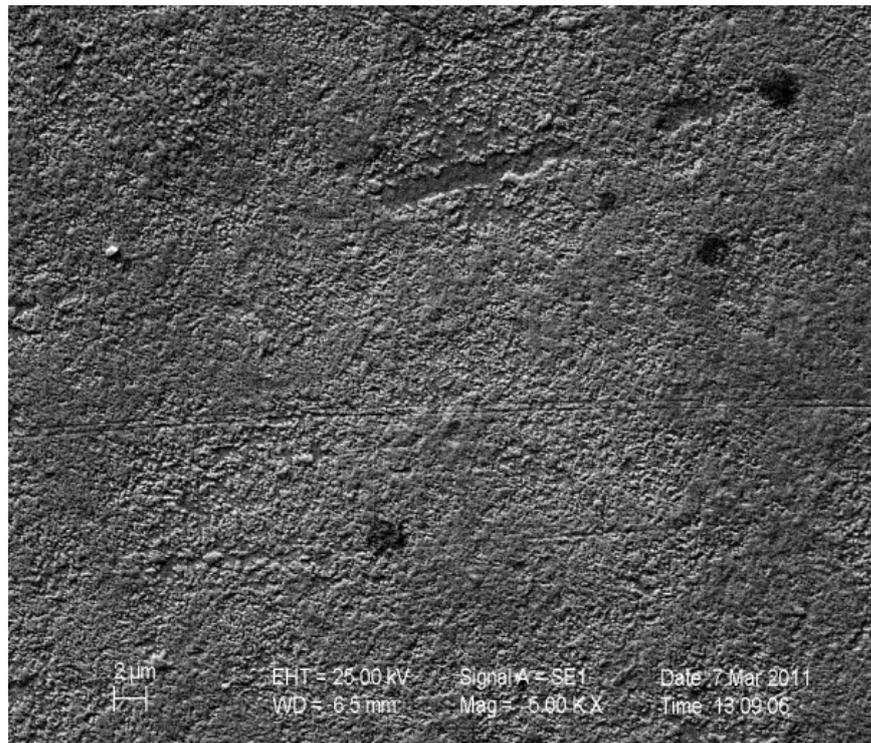


Figura 5.35: immagine SEM. Campione **FORM_ZnO_1passata_500**; 5000X.

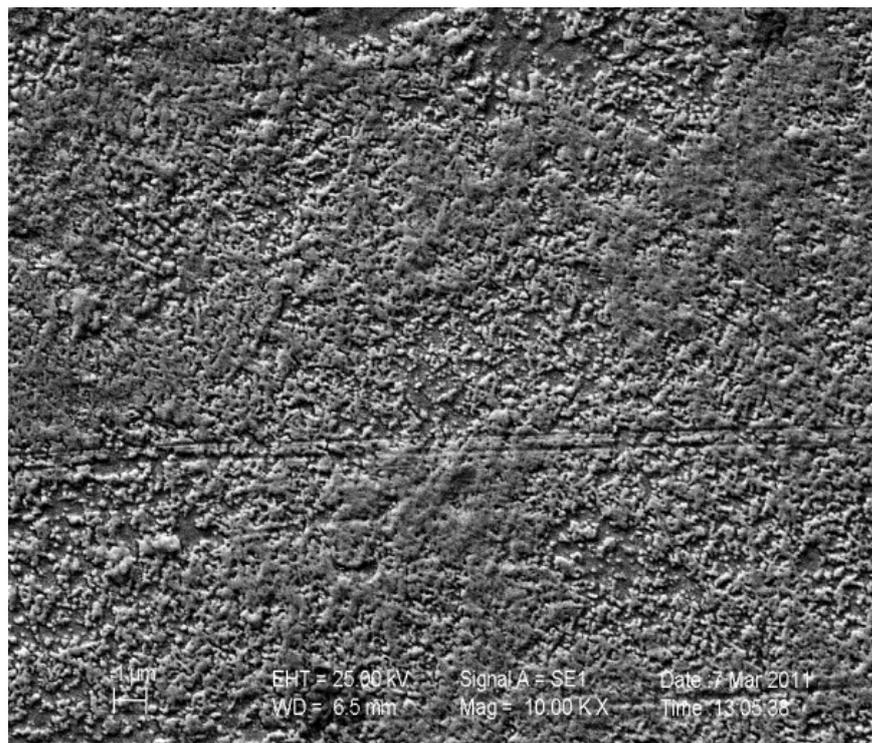


Figura 5.36: immagine SEM. Campione **FORM_ZnO_1passata_500**; 10000X.

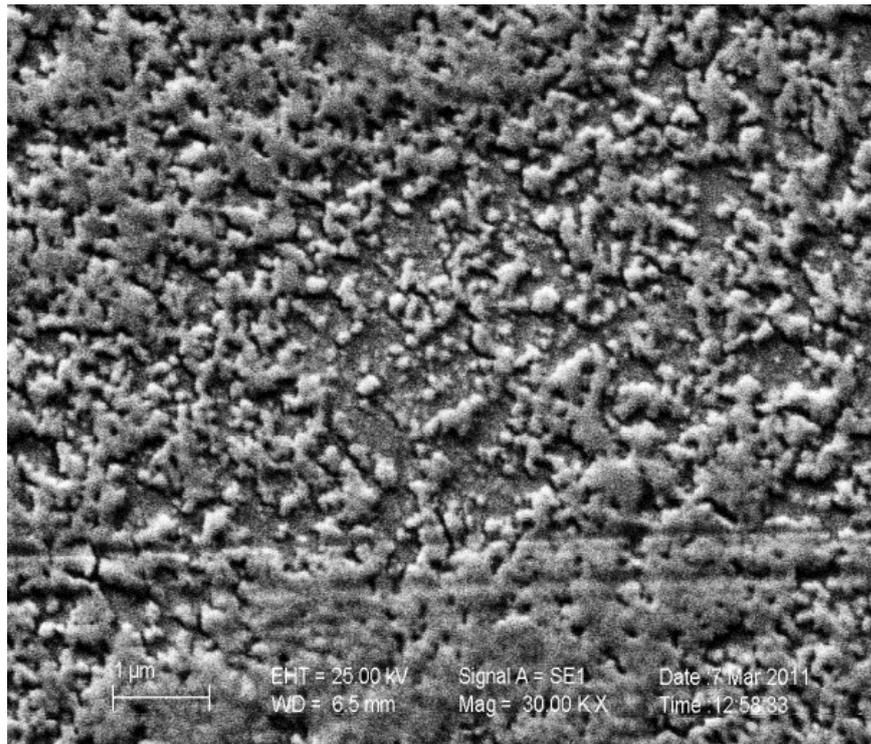


Figura 5.37: immagine SEM. Campione **FORM_ZnO_1passata_500**; 30000X.

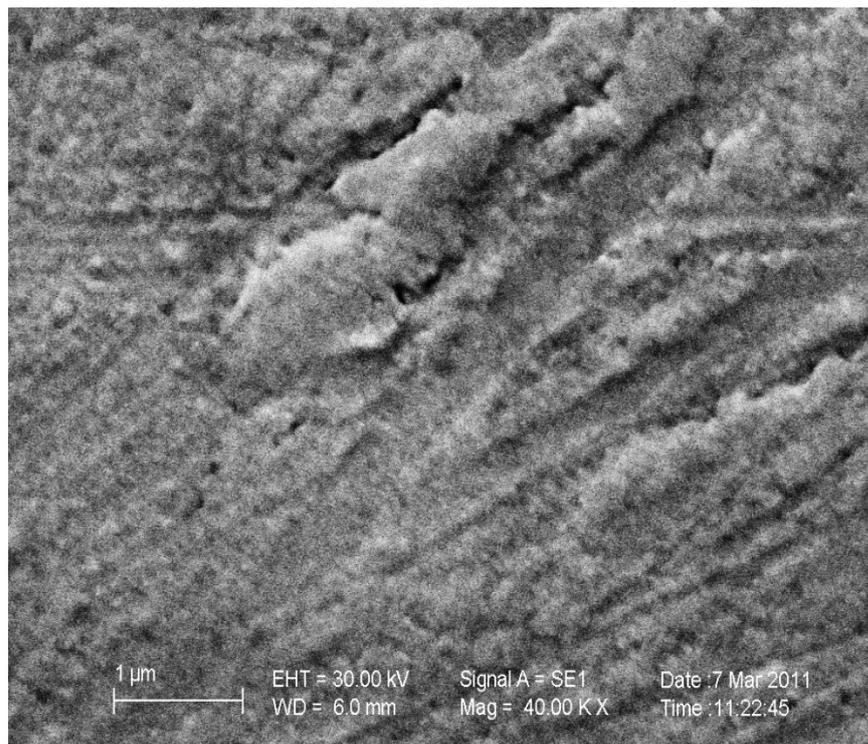


Figura 5.38: immagine SEM. Campione **FORM_ZnO_1passata_500**; 40000X.

Le immagini sotto riportate fanno riferimento al campione **FORM_ZnO_3passate_500**; esso presenta una strutturazione bene evidente sin da 1500X di ingrandimenti con zone di colore più scuro e più chiaro, ma che non costituiscono una disomogeneità del coating poiché la microanalisi ha rilevato, su entrambe, la presenza di zinco.

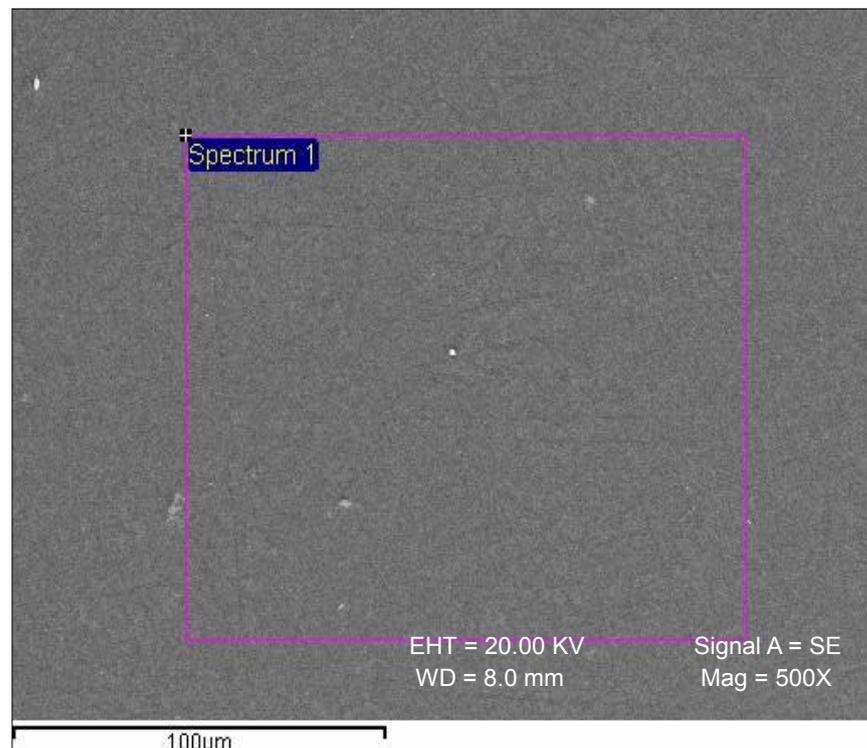


Figura 5.39: immagine SEM. Campione **FORM_ZnO_3passate_500**; 500X.

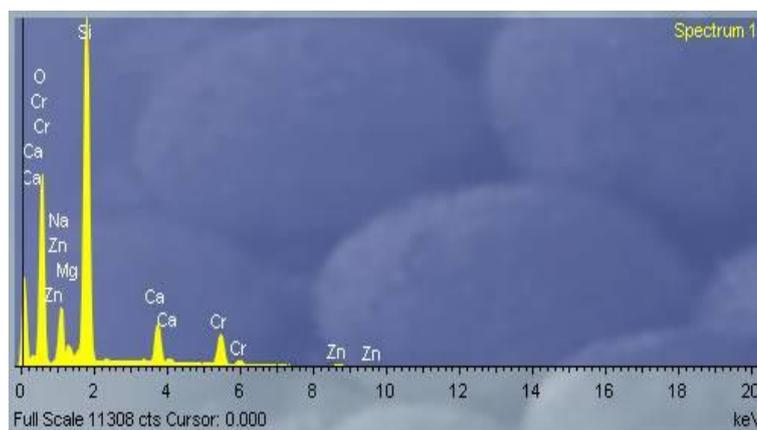


Figura 5.40: Spectrum1. Campione **FORM_ZnO_3passate_500**.

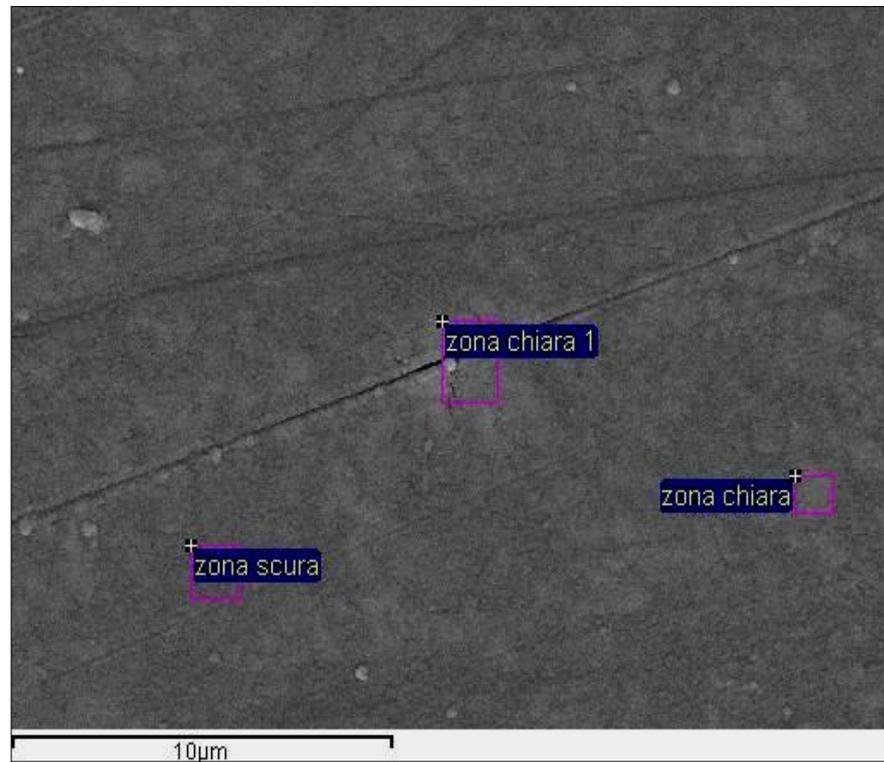


Figura 5.41: immagine SEM. Campione **FORM_ZnO_3passate_500**; 5000X.

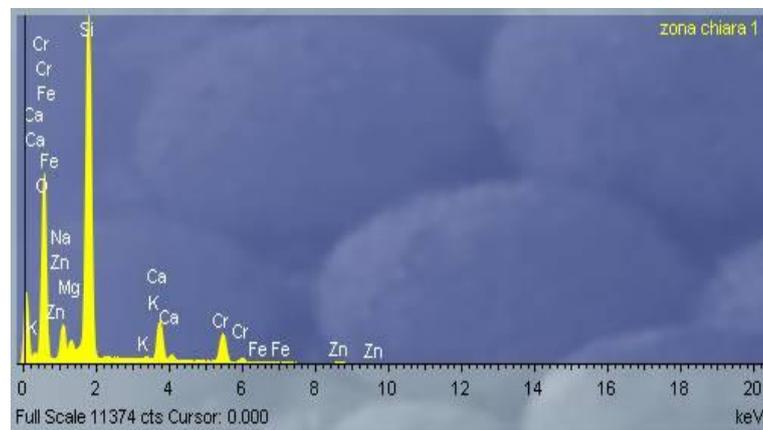


Figura 5.42: Zona chiara1. Campione **FORM_ZnO_3passate_500**.

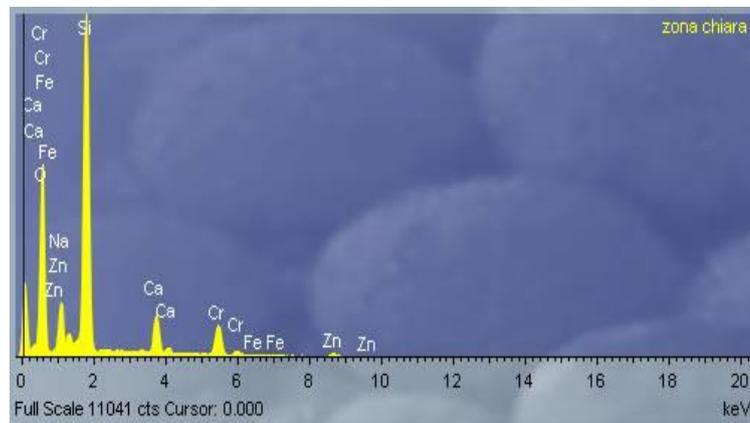


Figura 5.43: Zona chiara. Campione FORM_ZnO_3passate_500.

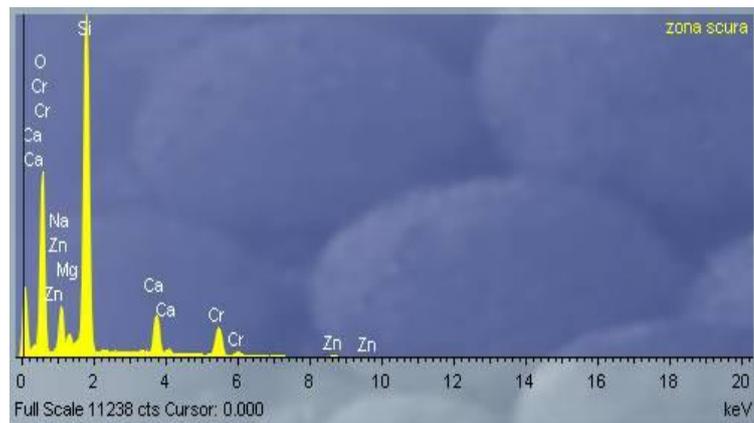


Figura 5.44: Zona chiara. Campione FORM_ZnO_3passate_500.

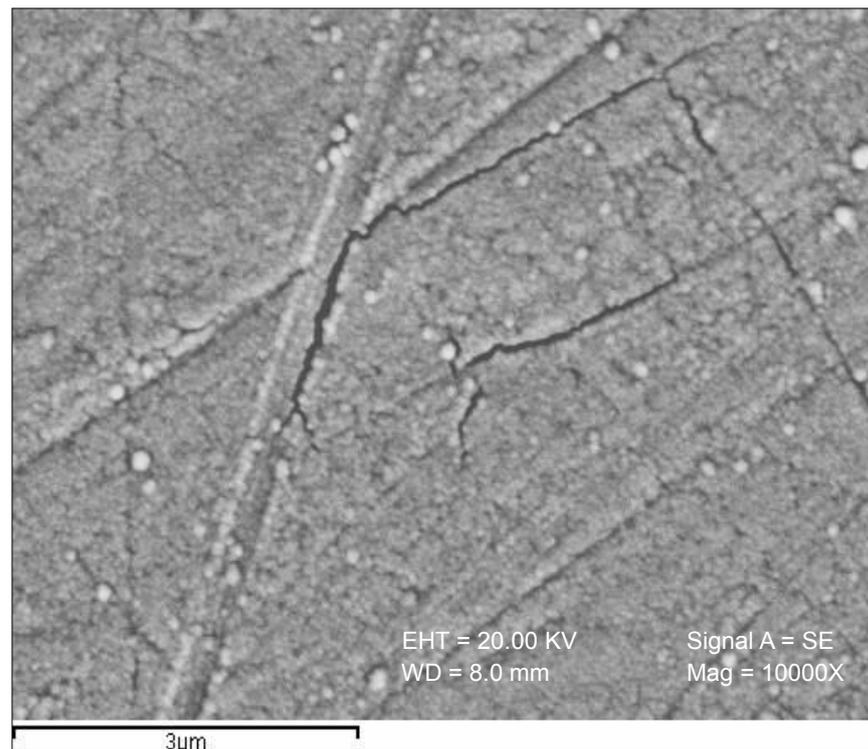


Figura 5.45: immagine SEM. Campione **FORM_ZnO_3passate_500**; 10000X.

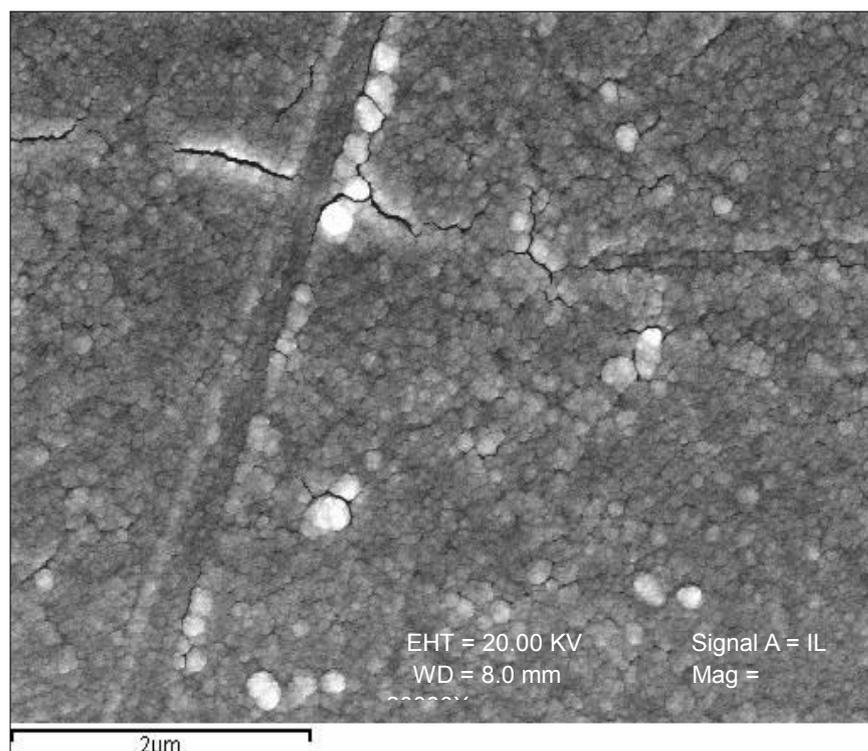


Figura 5.46: immagine SEM. Campione **FORM_ZnO_3passate_500**; 20000X.

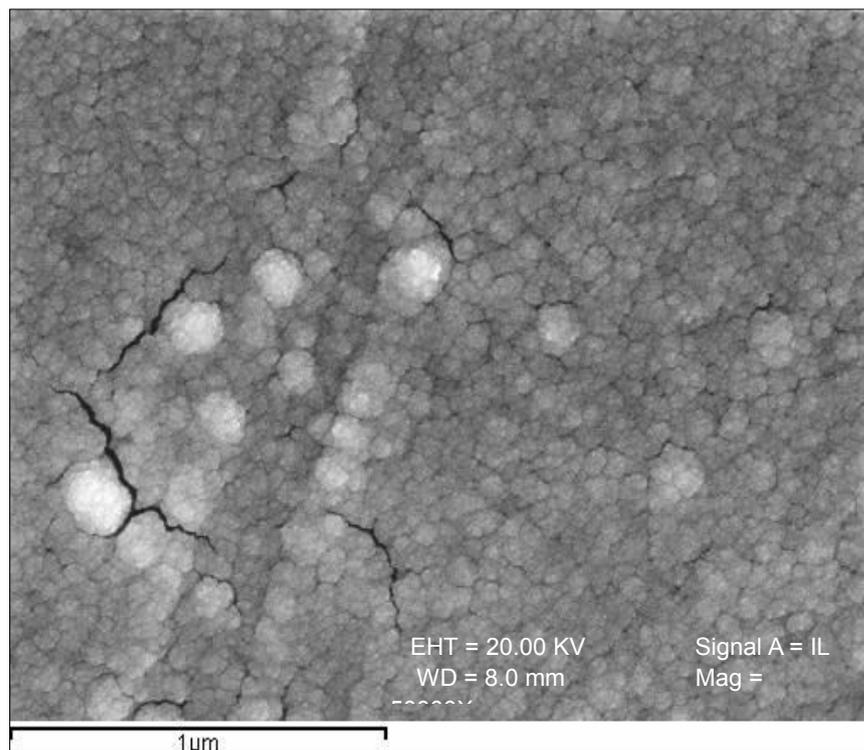


Figura 5.47: immagine SEM. Campione **FORM_ZnO_3passate_500**; 50000X.

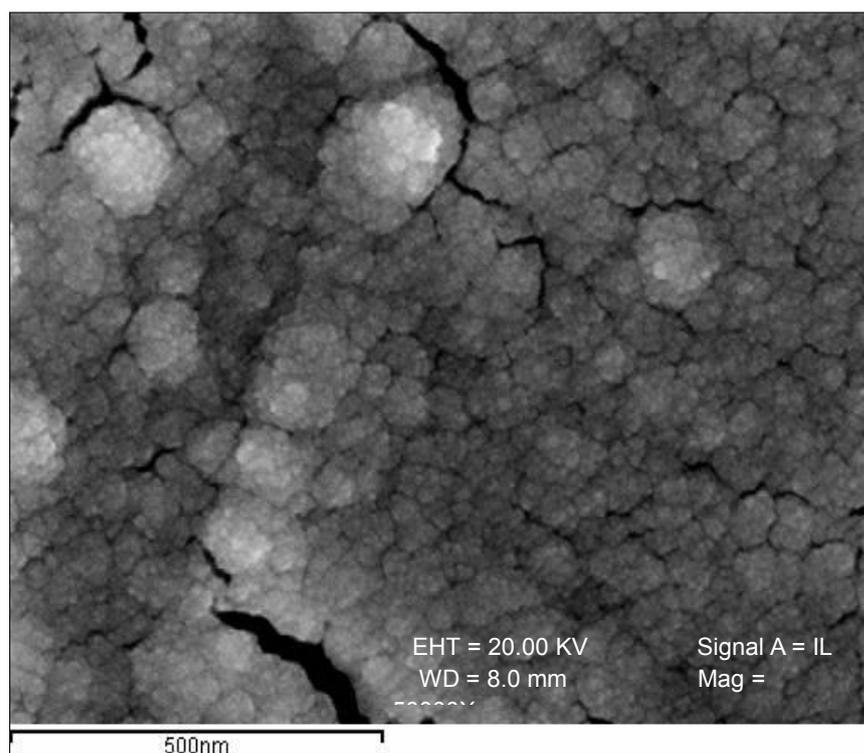


Figura 5.48: immagine SEM. Campione **FORM_ZnO_3passate_500**; 100000X.

Nel caso dei campioni trattati con 5 passate di serigrafia con la nanosospensione FORM_ZnO, il coating è apparso molto compatto e quindi abbiamo effettuato uno scratch del campione per rilevarne lo spessore. Di seguito vengono riportate le immagini relative a tali campioni. Per conferma della presenza del coating di zinco, le microanalisi sono state condotte sia nelle parti coperte dal film nanoparticellare, sia nei “graffi” da noi effettuati con una punta metallica. Come si vede in figura 5.49 nelle zone graffiate il coating viene completamente asportato e infatti non viene rilevato dalla microanalisi a differenza delle zone coperte dal coating.

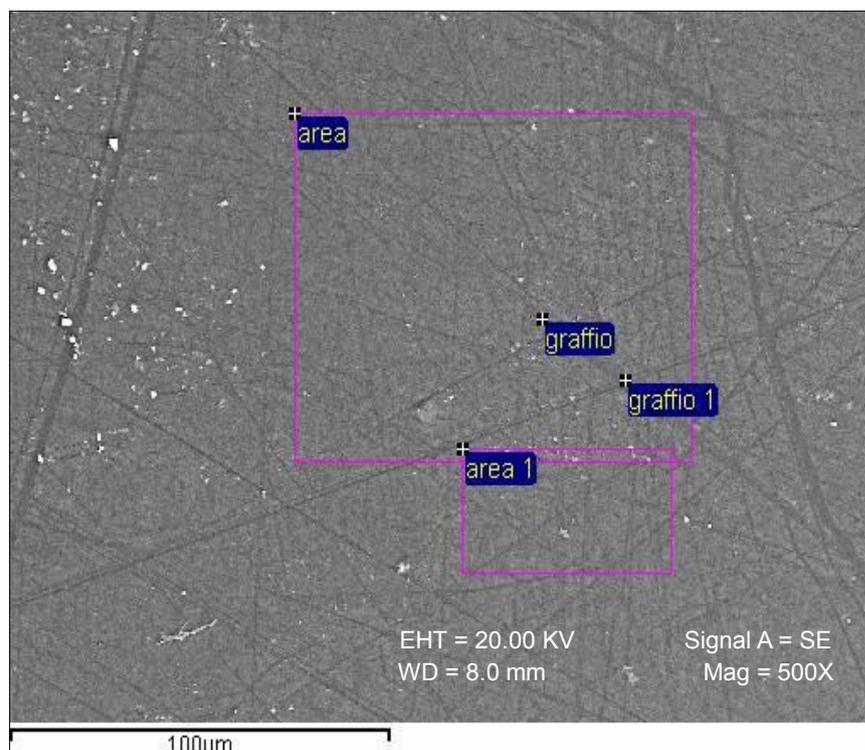


Figura 5.49: immagine SEM. Campione **FORM_ZnO _5passate _500**; 500X.

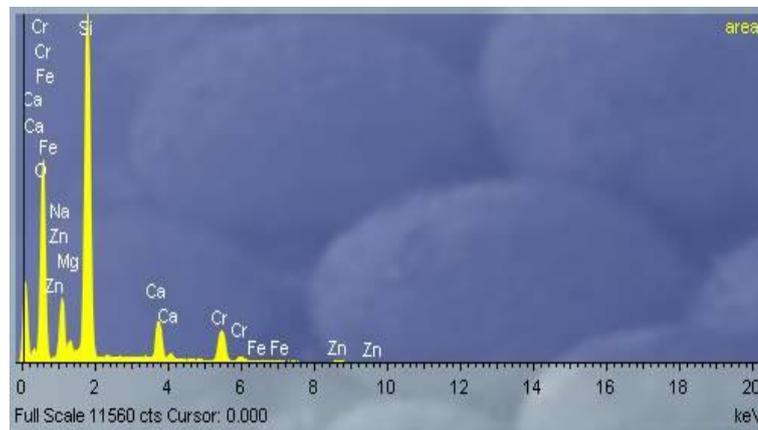


Figura 5.50: Area. Campione FORM_ZnO_5passate_500.

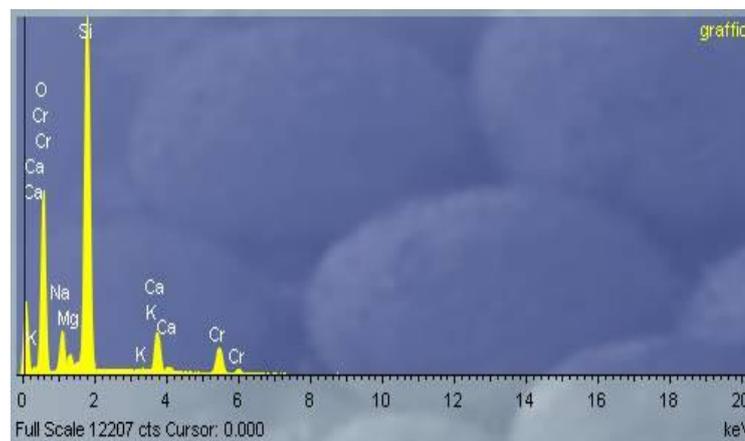


Figura 5.51: Graffio. Campione FORM_ZnO_5passate_500.

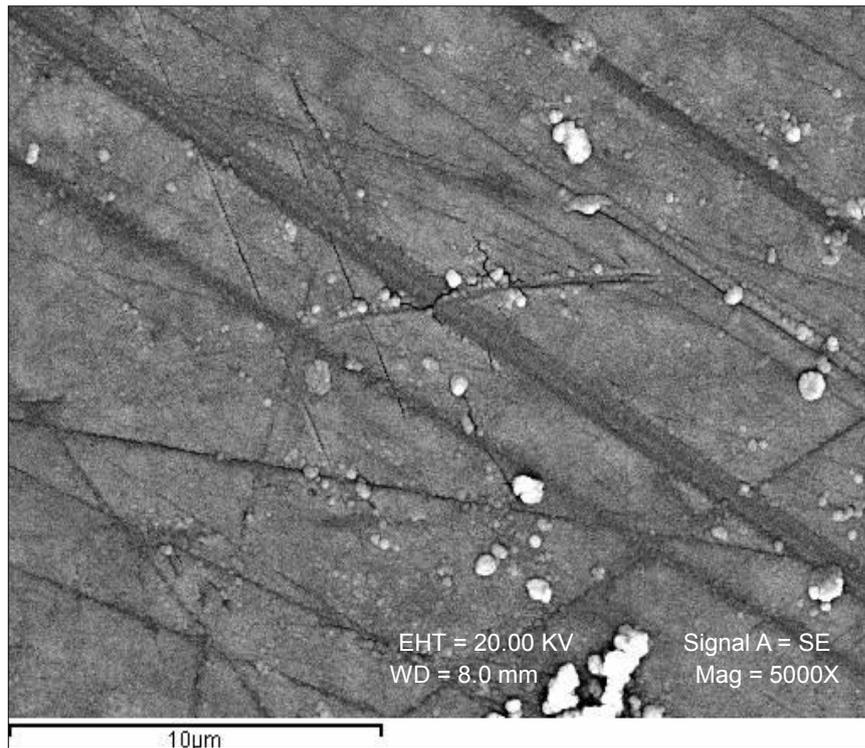


Figura 5.52: immagine SEM. Campione **FORM_ZnO_5passate_500**; 5000X.

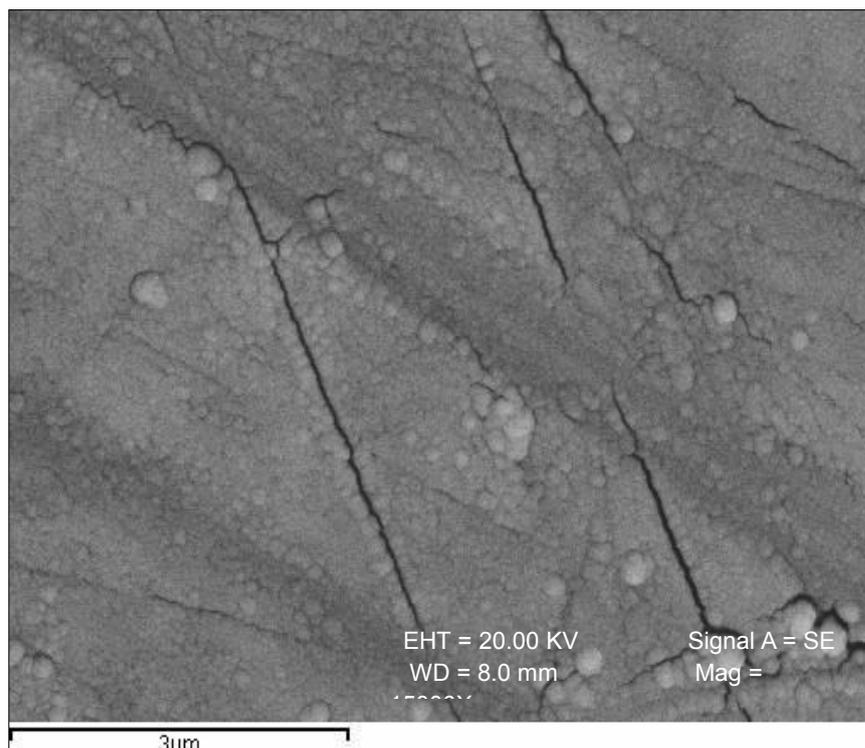


Figura 5.53: immagine SEM. Campione **FORM_ZnO_5passate_500**; 15000X.

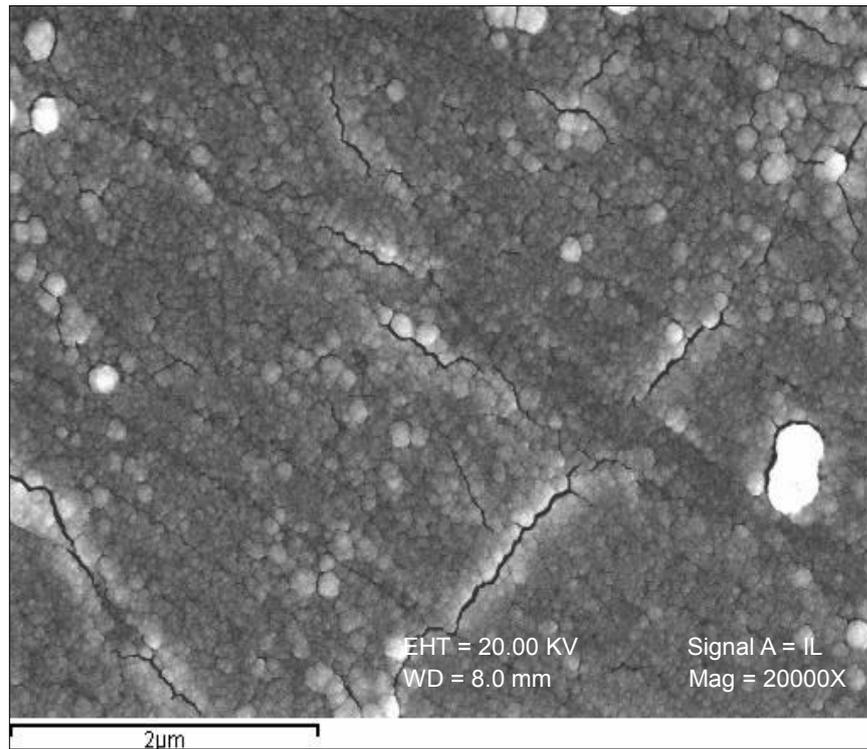


Figura 5.54: immagine SEM. Campione **FORM_ZnO_5passate_500**; 20000X.

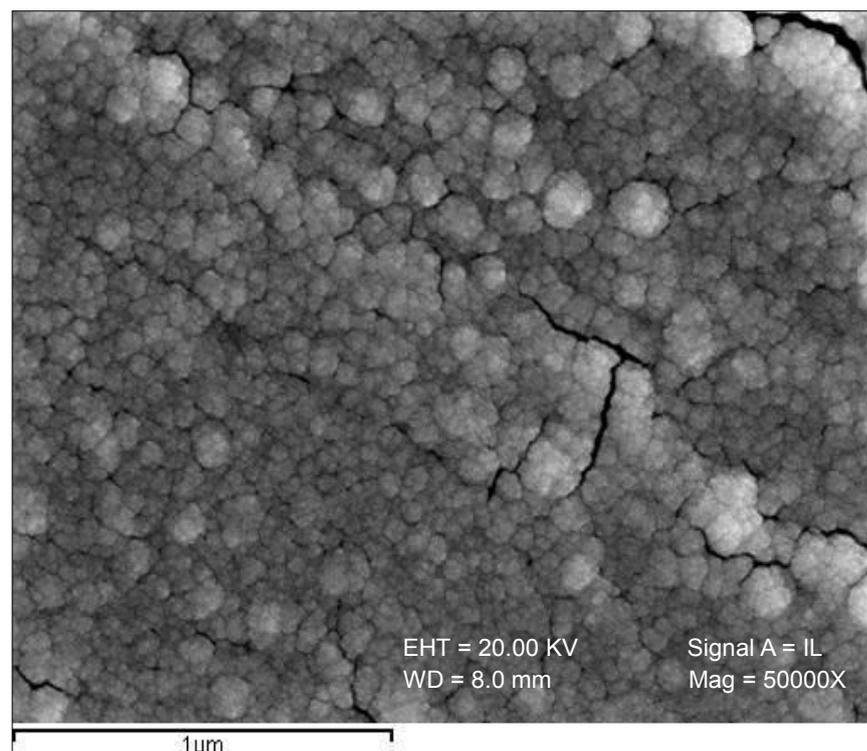


Figura 5.55: immagine SEM. Campione **FORM_ZnO_5passate_500**; 50000X.

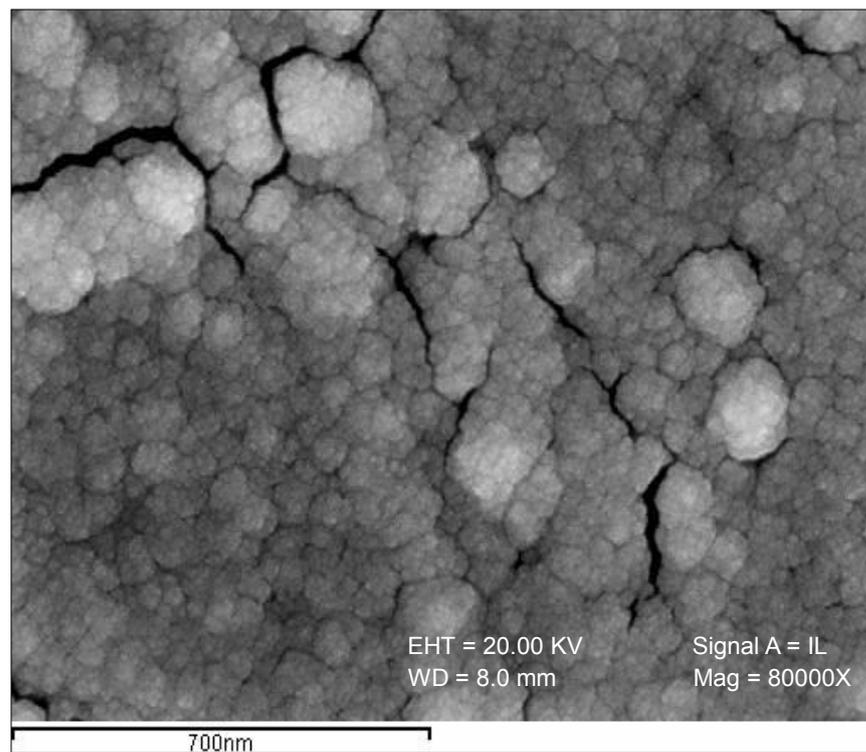


Figura 5.56: immagine SEM. Campione **FORM_ZnO_5passate_500**; 80000X.

Anche sul campione **FORM_ZnO_7passate_500** è stato eseguito lo scratch per evidenziare le zone trattate. Di seguito vengono riportate le immagini inerenti a questo campione.

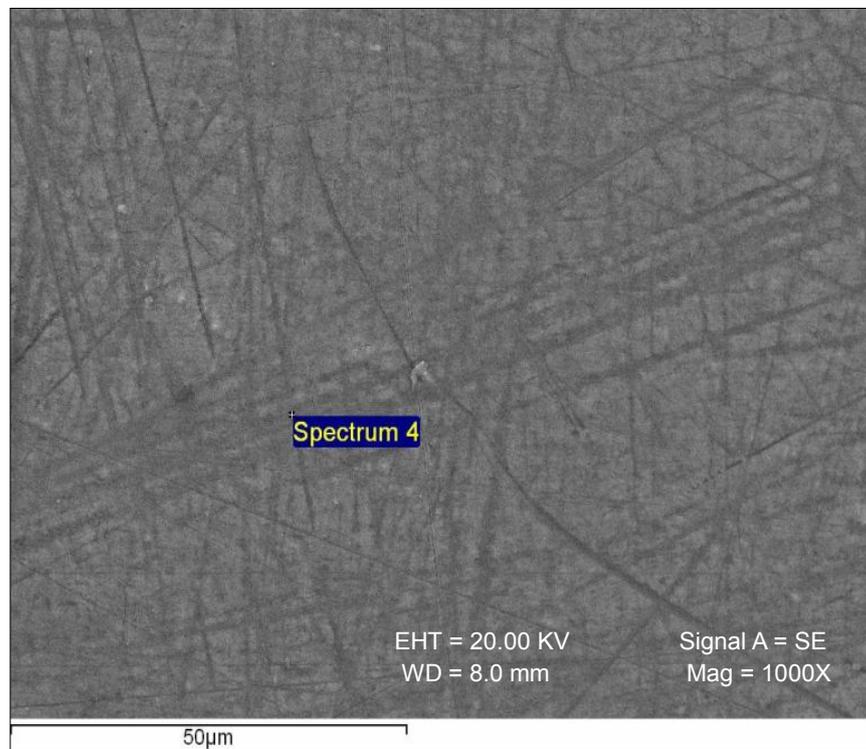


Figura 5.57: immagine SEM. Campione **FORM_ZnO_7passate_500**; 1000X.

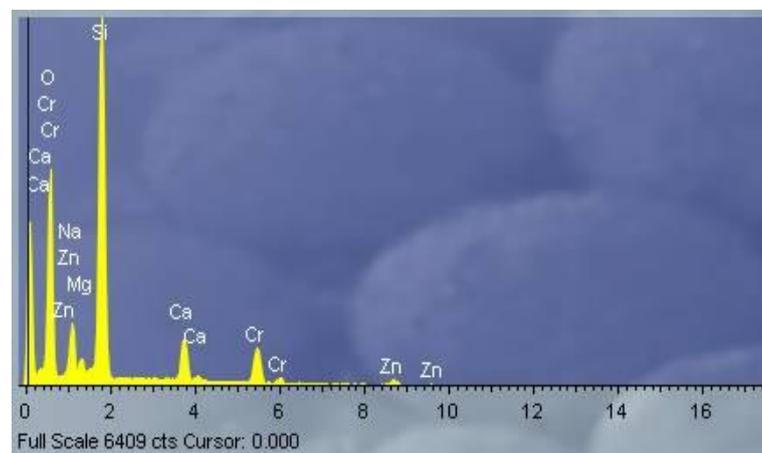


Figura 5.58: Spectrum 4. Campione **FORM_ZnO_7passate_500**.

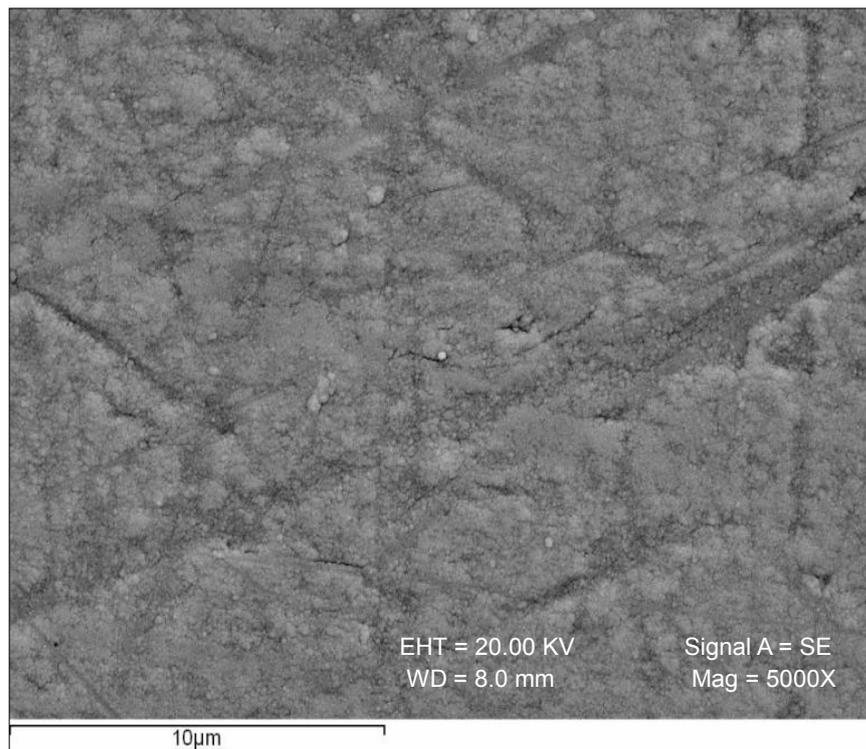


Figura 5.59: immagine SEM. Campione **FORM_ZnO_7passate_500**; 5000X.

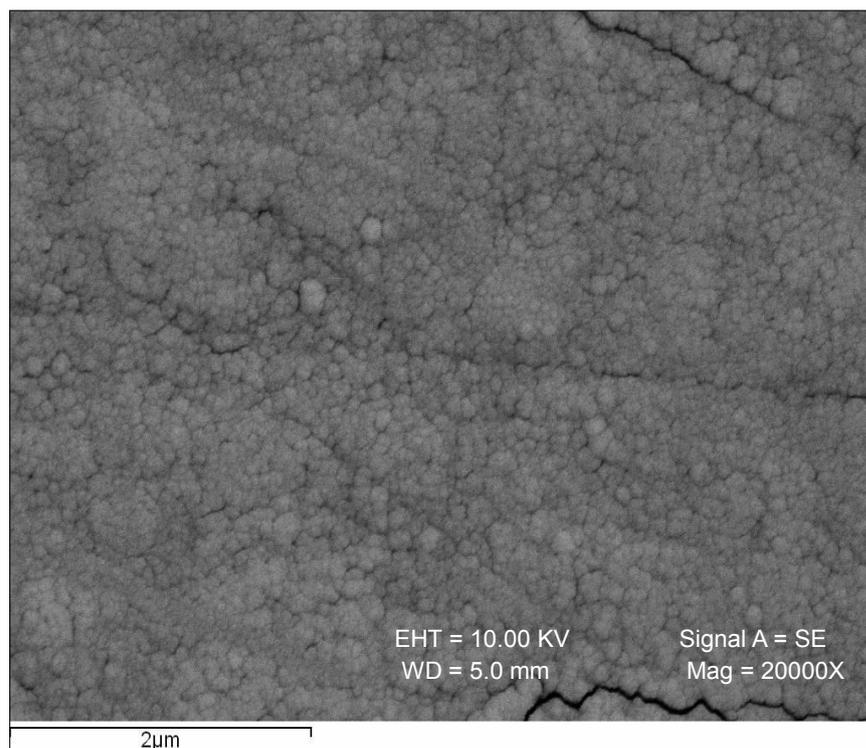


Figura 5.60: immagine SEM. Campione **FORM_ZnO_7passate_500**; 20000X.

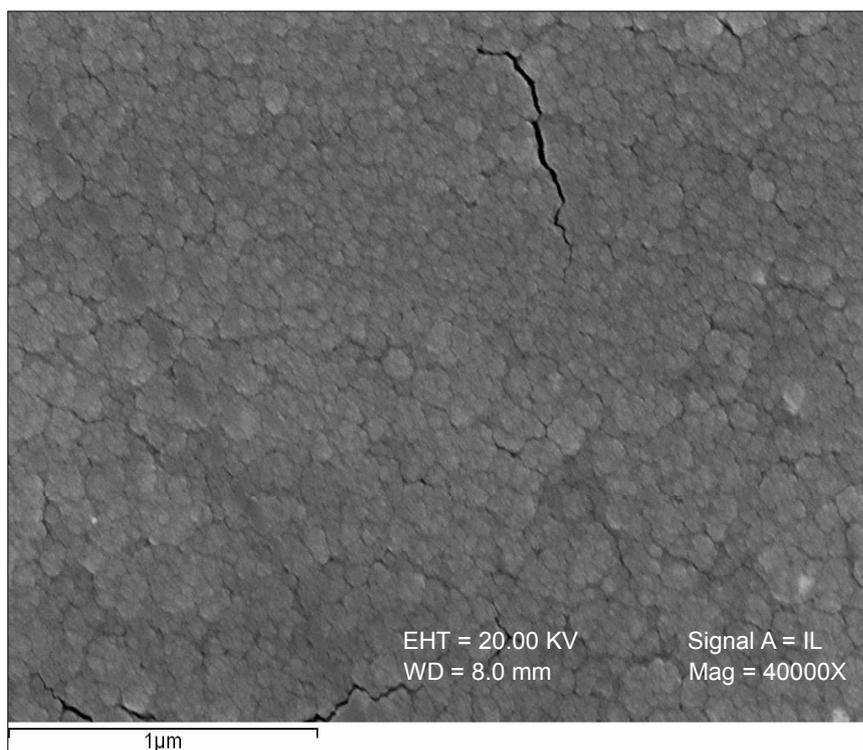


Figura 5.61: immagine SEM. Campione **FORM_ZnO_7passate_500**; 40000X.

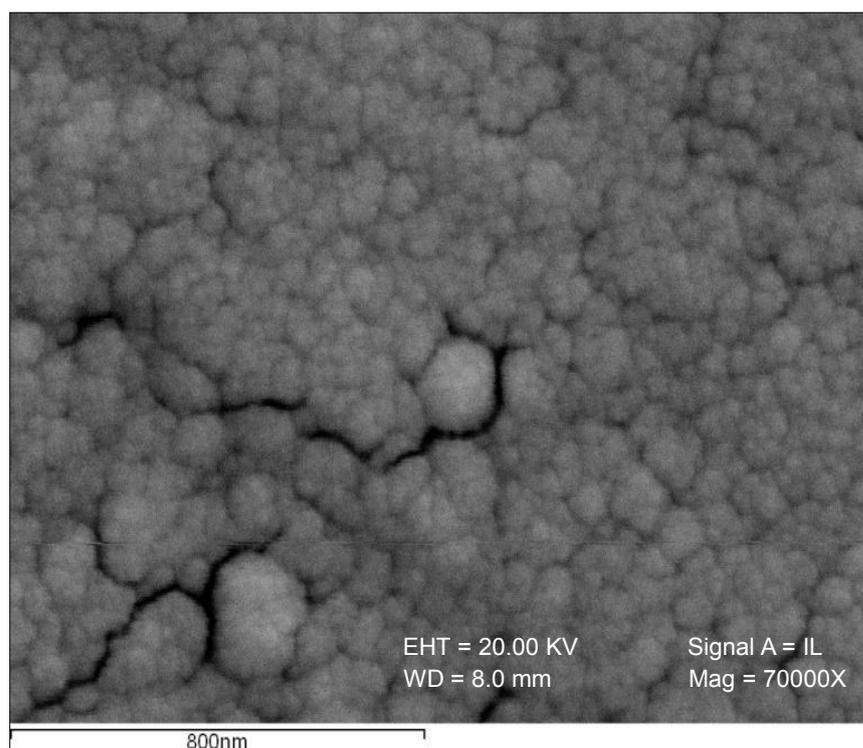


Figura 5.62: immagine SEM. Campione **FORM_ZnO_7passate_500**; 70000X.

5.5 Prove antibatteriche

Sia sui campioni trattati con FORM_ZnO che sui non trattati, sono state effettuate prove antibatteriche tramite l'analisi di test microbiologici nei confronti di *Escherichia coli*. In tabella 5.e, sono riportati i valori dei risultati relativi a ciascun campione. Sono state effettuate due sessioni di test: i risultati inerenti alla prima sono indicati nelle caselle di colore grigio, mentre i risultati della seconda sono riportati nelle caselle di colore azzurro.

CAMPIONE	INOCULO	RECUPERO 24 h	R
Riferimento	31,5 X 10 ⁵	13,6 X 10 ⁶	
FORM_ZnO_1passata_500	31,5 X 10 ⁵	22,3 X 10 ⁵	0.8
FORM_ZnO_3passate_500	31,5 X 10 ⁵	15,7 X 10 ⁵	0.9
Riferimento	33 X 10 ⁵	10,4 X 10 ⁶	
FORM_ZnO_5passate_500	33 X 10 ⁵	14,6 X 10 ⁴	1.85
FORM_ZnO_7passate_500	33 X 10 ⁵	91,6 X 10 ³	2

Tabella 5.e: risultati test microbiologici di ZnO nanostrutturato.

Come si può notare, i campioni vetrosi trattati con cinque e sette passate hanno avuto esito positivo ai test microbiologici, in quanto la loro attività antimicrobica è risultata rispettivamente 1,85 e 2, quindi maggiore di 1, valore minimo per considerare i campioni antibatterici. Per i campioni trattati con una e tre passate, i valori ottenuti sono di poco inferiori al limite di accettabilità e l'attività antibatterica non risulta significativa rispetto al **Riferimento**.

6. CONCLUSIONI

Questo lavoro di tesi ha riguardato la realizzazione e la caratterizzazione chimico-fisica-funzionale di un coating nanoparticellare di ossido di zinco depositato mediante tecnica di screen-printing su superfici di vetro piano. La caratterizzazione dei campioni funzionalizzati è stata condotta mediante l'uso sinergico di metodi analitici idonei a valutare la natura chimica e strutturale del coating nanoparticellare, quali la diffrattometria a raggi X (XRD), la microscopia elettronica a scansione (FEG-STEM) e la microscopia a forza atomica (AFM). L'efficacia dei coating di ossido di zinco è stata valutata mediante la misura dell'angolo di contatto, la fotodegradazione di un colorante organico e test di verifica dell'antibattericità.

Lo studio è stato condotto secondo i seguenti step:

- 1- Per le applicazioni, sono stati scelti supporti vetrosi, poiché facili da trattare in quanto piani, facilmente reperibili e inerti.
- 2- I supporti vetrosi sono stati trattati mediante serigrafia piana con una sospensione nanoparticellare a base di ossido di zinco nanostrutturato, preparata *ad hoc* per tale tipo di applicazione, andando a creare sulla loro superficie un film, il più possibile omogeneo. Su di essi sono stati effettuati trattamenti con una sola passata e con più passate; una volta

trattati, essi sono stati sottoposti ad un ciclo di calcinazione a 400, 500 e 550°C. Per la buona qualità della strutturazione ottenuta, sono stati selezionati e quindi analizzati i campioni calcinati a 500°C.

- 3- L'analisi con il diffrattometro XRD è stata utilizzata per comprendere se sulla superficie del vetro si fosse effettivamente formato lo strato di ossido di zinco nanostrutturato sottoforma di fase wurtzite, l'unica struttura di ZnO stabile termicamente. Però tramite questa tecnica è stato possibile rilevare la presenza della fase wurtzite solo sulla superficie dei supporti vetrosi trattati con tre, cinque e sette passate: sul vetro trattato con una sola passata non è stato possibile rivelare tale struttura poiché la concentrazione ridotta di ZnO non rientrava nei limiti di rivelabilità dello strumento; al contrario, sui vetri trattati con tre, cinque e sette passate, dal momento in cui la concentrazione di ZnO andava aumentando, è stato possibile individuarla.
- 4- L'analisi di fotodegradazione del blu di metilene depositato sui campioni e la misura dell'angolo di contatto sulle superfici degli stessi, hanno consentito di dimostrare le proprietà fotocatalitiche e idrofobiche dei film di ZnO nanostrutturato sulle superfici dei supporti vetrosi.
- 5- La microscopia FEG-STEM ha permesso di ottenere informazioni morfologiche sulla strutturazione del coating depositato sulla superficie dei campioni trattati e di individuare, tramite la microanalisi chimica, la presenza dello zinco.

6- La microscopia AFM ha permesso di eseguire un'ulteriore analisi morfologica e superficiale sui campioni trattati; questa tecnica ha consentito di visualizzare un accrescimento graduale del coating sulla superficie dei campioni trattati all'aumentare del numero di passate.

7- Test di verifica dell'antibattericità hanno permesso di confermare le proprietà antibatteriche dell'ossido di zinco nano; in particolar modo, hanno risposto positivamente a tale analisi i campioni trattati con FORM_ZnO sui quali sono state effettuate tre e sette passate.

In conclusione, dai risultati di questo studio, è stato possibile evidenziare sia le proprietà idrofobiche e fotocatalitiche dei supporti vetrosi trattati con una e più passate di ZnO nano, sia rilevare le caratteristiche antibatteriche dello stesso nei confronti di *Escherichia coli*.

BIBLIOGRAFIA

- [1] “*Preparation and characterization of ZnO nanoparticles coated paper and its antibacterial activity study*”- Kalyani Ghule, Anil Vithal Ghule, Bo-Jung Chien Ling; 2006, 8, pg. 1034–1041;
- [2] “*Hydrophobic self-cleaning surfaces of ZnO thin films synthesized by sol-gel technique*”, S Patra, S K Bera, r Ghosh and G K Paul; J. Phys. D: Appl. Phys. 2009; 42, 075301, 4pp;
- [3] “*Antibacterial, antifungal and deodorant functions of super fine powder of zinc oxides*”, Advanced Material Technical Report , Sumitomo Osaka Cement co., Ltd, 2003; pg. 1-10;
- [4] “*Optical properties of nanosized ZnO films prepared by sol-gel process*”, College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjiing 210016, China; 2007,17, pg. s814-s817;
- [5] “*ZnO and TiO₂ 1D nanostructures for photocatalytic applications*”, M.Y. Guoa, M.K. Funga, F. Fanga, X.Y. Chena, A.M.C. Nga, A.B. Djurismic W.K. Chanb, Journal of Alloys and Compounds, 2011; 509, 1328–1332;
- [6] “*Light-induced reversible hydrophilicity of ZnO structures grown by aqueous chemical growth*”, G Kenanakis, E. Stratakis, K. Vlachou, D. Vernardou, E. Koudoumas, N. Katsarakis , Applied Surface Science,2008; 254, pg. 5695-5699;

-
- [7] *“Preparation of Al-doped ZnO (AZO) Thin Film by SILAR”*, S. Mondal, K. P. Kanta and P. Mitra, Department of Physics ,The University of Burdwan, Golapbag, Burdwan, West Bengal, Journal of Physical Sciences, 2008; vol.12, pg. 221-229;
- [8] *“ZnO nanofluids. A potential antibacterial agent”*, Lingling Zhang, Yulong Ding, Malcolm Povey, David York, Progress in Natural Science, 2008; 18, pg. 939–944;
- [9] *“Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties”*, Zhiyong Fan and Jia G. Lu, Department of Chemical Engineering and Materials Science & Department of Electrical Engineering and Computer Science University of California, Irvine, CA 92697, USA, 22 April 2005; pg. 8-18;
- [10] *“Zinc oxide nanostructures: growth, properties and Applications”*, J. Phys.: Condens. Matter, 2004, 16, pg. R829–R858;
- [11] *“Zinc Oxide Nanostructures Synthesized by Oxidization of Zinc”*, Department of Metallurgical & Materials Engineering National Institute of Technology Rourkela, 2010; pg. 1-11;
- [12] *“Soft Solution Synthesis and Characterization of Zinc Oxide films with Nano-Rods and Nano-Screws Superstructures”*, Shu Yin, Ruixing LI and Tsugio SATO, *Advances in Science and Technology*, 2006; 45, pg. 679-684;
- [13] *“Physical methods for studying glass surfaces”*, Glass. Technology, 6 Dicembre 1996; Vol. 37, pg. 204-210;
- [14] *“Vetro, terracotta e ceramica, in Bibliografia Artigianato. La manualistica artigiana del Novecento: pubblicazioni su arti e mestieri in Italia dall'Unità ad oggi”*, Amedeo Benedetti, Erga, Genova 2004; pg. 350-367;

- [15] *“Scienza e tecnologia dei materiali”*, William F. Smith, McGraw-Hill, 1995; 10, pg. 507-521;
- [16] *“Scienza e Ingegneria dei materiali”*, William D. Callister, Jr. Department of Metallurgical Engineering, University of Utah, Edises, 14, pg. 423-428;
- [17] *“Il vetro nell’età del bronzo”*, Rosanna Mollo e Patrizia Framarin, 2002;
- [18] *“Status symbol e oggetti d’ornamento nella media età del Bronzo dell’Italia settentrionale: ambra, fayence, pasta vitrea, metalli preziosi, in ‘L’Età del Bronzo, in Italia nei secoli dal XVI al XIV secolo a.C.”* G. Bergonzi, A. Cardarelli, in *Rassegna di Archeologia*, 1991-92; 10, pg. 217-220;
- [19] *“Il vetro veneziano : dal Medioevo al Novecento”*, Rosa Barovier Mentasti, Milano 1988; pg. 346;
- [20] *“Trasparenze e riflessi. Il vetro italiano nella pittura”*, Rosa Barovier Mentasti, Verona 2006; pg. 310;
- [21] *“Vetro”*, Chris Van Uffelen, Motta Architettura, 2009; pg. 256;
- [22] *“Ancient Glass, I: Pre-Roman, in the Archeological Journal”*, D. B. Harden, , CXXV, 1968; pg. 46-72;
- [23] *“Il vetro dall’antichità all’età contemporanea: aspetti tecnologici, funzionali e commerciali”*, AA.VV., in *“Atti 2 e Giornate Nazionali di Studio AIHV” - Comitato Nazionale Italiano*, 14-15 dicembre 1996, Milano 1998.
- [24] *“Thickness of thin films on glass - a round robin test - Report of the International Commission on Glass (ICG) Technical Committee 19 “Glass Surface Diagnostics”* in *GLASS SCIENCE AND TECHNOLOGY*, V. Rupertus, K. Bange, M. Farnworth, G. Della Mea, 2005; v. 78, pg. 212-217;

RINGRAZIAMENTI

Sembra strano essere arrivata fin qui, alla realizzazione di questo sogno che fino a ieri era chiuso in un cassetto e invece oggi eccomi qui. Ripercorrendo questo viaggio, voglio ringraziare il Centro Ricerche Colorobbia CE.RI.COL., per la disponibilità e l'accoglienza offertami, in particolare, il direttore del centro di ricerca Dr. Giovanni Baldi e il presidente della Colorobbia S.p.A. Marco Bitossi.

Ringrazio i miei relatori, il Professore Maurizio Romanelli e il Dr. Giovanni Baldi per la continua disponibilità e il continuo interesse dimostrato per il mio lavoro. Un sentito ringraziamento lo rivolgo anche al Prof. Lattanzi per essersi dimostrato sempre disponibile ogniqualvolta ne ho avuto bisogno.

Un ringraziamento particolare va ad Annalisa Soldi, per l'immensa pazienza con la quale mi ha seguita durante tutto l'anno di tirocinio, per avermi aiutata fino all'ultimo alla realizzazione di questa tesi ma soprattutto per avermi dato fiducia e per aver creduto in me..! Un grazie infinito per avermi concesso inoltre la sua amicizia di cui ne ho fatto frutto e che porterò sempre con me...sei un Tesoro "Annina" non lo dimenticherò mai!!!

Un ringraziamento non meno importante va ai miei genitori, ai quali ho dedicato questo lavoro di tesi. Grazie di cuore per essere stati sempre il mio punto di riferimento, per tutti i valori che mi avete saputo trasmettere e perché con grande sostegno mi avete permesso di raggiungere questo importante traguardo nonostante fosse difficile per voi tenermi lontana lasciandomi sempre la possibilità di scegliere. Grazie per avermi sopportato con molta pazienza ma soprattutto per avermi permesso di restarvi distante pur andando contro voi stessi!!!

Ringrazio i miei fratelli e le mie cognate, che mi hanno sostenuta sin dall'inizio nelle mie scelte e che mi hanno continuamente spronata ad andare avanti senza fermarmi o voltarmi indietro ed è grazie anche al vostro sostegno se oggi sono riuscita ad arrivare fin qui!!!

Un ringraziamento di cuore va fatto alla mia piccola e adorabile nipotina Erika, per avermi regalato mille sorrisi nei momenti più bui delle intense giornate di studio con una semplice telefonata raccontandomi le sue avventure con la fabbrica dei dolci...sei adorabile cucciola mia..ti adoro!!!

Un ringraziamento particolare va a Giò, per il coraggio e la forza che mi ha spinto a trovare, per esserci sempre stato ogniqualvolta ho avuto bisogno, soprattutto quando credevo che non ce l'avrei mai fatta; un infinito grazie per la sua continua disponibilità nell'ascoltarmi e nell'aiutarmi sempre mettendo spesso da parte i suoi impegni per me. Grazie per aver compreso quasi sempre i miei continui NO a causa dello studio anche se oggi posso dirti di esserne fiera perché mi ha portato fino qui!!! Grazie di vero cuore..!

Un ringraziamento speciale va alla mia Biologa preferita Ary, che mi ha regalato durante tutto il periodo di tirocinio, la possibilità di poter diventare sua amica! Grazie per tutte le volte che mi hai aspettata al semaforo ma soprattutto per tutto quello che hai fatto per me, ti sei dimostrata un persona adorabile e generosa e non potrò mai dimenticarlo..sei unica!

Ringrazio infinitamente "Lindina" per la sua immensa pazienza e per avermi sopportata in questi tre lunghi anni! Grazie perché hai permesso di rappresentare la mia seconda famiglia, per aver condiviso con me le ansie pre-esame e le mille paure ma soprattutto per aver accettato i miei continui NO!! Grazie di vero cuore..sei una persona speciale!!!

Un sentito ringraziamento a tutti i miei amici, vicini e lontani, chi mi è stato accanto con affetto sincero, condividendo le tappe di questa strada e comprendendo il grande valore che per me ha avuto questa impresa. In particolare, voglio ringraziare infinitamente le mie amiche Rossy e Mary per avermi dedicato giornate intere ad ascoltarmi senza mai stancarsi, per avermi incoraggiata nei momenti più scoraggianti, per essermi state sempre accanto accettando il brutto e il bello di me!!! Grazie ragazze siete fantastiche!!!

Un ringraziamento dal profondo del cuore va alle mie amiche “fiorentine”, la Pam, la Tizy e la Cory che mi hanno sostenuta sempre, sia nei momenti difficili che in quelli migliori non lasciandomi mai sola. Grazie per aver reso il mio excursus universitario unico e indimenticabile con la vostra presenza! Vi adoro!!!

Ringrazio le mie ex e nuove coinquiline, amiche ormai, in particolare l’Ester e La Giò2, le quali hanno sopportato ogni giorno con immensa pazienza i miei continui sbalzi di umore...grazie ragazze non so come avrei fatto senza di voi...!!!

Ringrazio infinitamente anche Caterina per avermi sopportata soprattutto in quest’ultimo periodo per i miei continui appuntamenti mattutini e per essermi diventata amica! Grazie per essere stata sempre gentile e disponibile nei miei confronti!

Ringrazio per la disponibilità e la simpatia concessami durante l’intero anno di tirocinio Valentina Faso, Claudia Brandini, Giada Lorenzi, Valentina Dami, Luciano Pellicci, Filippo Mazzantini, Andrea Cioni, Andrea Barzanti, Gianni Lupi, Marco Trassinelli, Luca Antonini e Lorenzo Mencancini.

Ringrazio tutti gli amici dell’università (Viterbo, Grima, Nora, Fede, Chiara B., la Virgy, Marco, Betta, Checcone, Silvia, Sara, Martina, Giovanni, Maione, Andrea G. Bartolo, Manuel e Furio) e in modo particolare la

Pan.go.ro (Panza, Gozzi, l'Andrea e Pasqui) per aver allietato le mie intense giornate di studio con le loro chiacchiere e battute divertenti ma soprattutto per avermi concesso negli anni di essere loro amica... siete fantastici!!!

Infine ringrazio tutti i miei parenti lontani e coloro che ho dimenticato di citare...Grazie!