Sintesi di rivestimenti anticontaminazione per isolatori in vetro e misura delle loro prestazioni

Giorgio Santucci De Magistris, Marcella Balordi, Francesco Pini

2023

Progetto Resilienza e sicurezza del sistema energetico

Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024 della Ricerca di Sistema Elettrico Nazionale

Accordo di programma 2022-2024 con il Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica per le attività di ricerca e sviluppo di interesse generale per il sistema elettrico nazionale.

Progetto Resilienza e sicurezza del sistema energetico
Work Package WP 3 Prevenzione e mitigazione degli effetti delle minacce e dei loro effetti
Linea di Attività LA3.06 – Ottimizzazione di coating antighiaccio e anticontaminazione per componenti della rete elettrica e loro sperimentazione

Codice identificativo RT-2.6-3.06-2

Titolo: Sintesi di rivestimenti anticontaminazione per isolatori in vetro e misura delle loro prestazioni
Autori: Giorgio Santucci De Magistris, Marcella Balordi, Francesco Pini
Verificatori: Maurizio Notaro
Approvatori: Giovanni Pirovano, Luigi Mazzocchi

Tipologia di documento: RAPPORTO

Data di emissione: 31/12/2023

Note: prima emissione

© Copyright 2023 by Ricerca sul Sistema Energetico-RSE S.p.A.
Contributo/i liberamente utilizzabile/i a condizione che venga chiaramente e visibilmente citata la società titolare.

Per la tutela dell'ambiente, prima di stampare questo documento pensa bene se è veramente necessario.

INDICE

INDICE 3

SOMMARIO 4

1 - INTRODUZIONE 5

2 - RIVESTIMENTI IDROFOBICI 7

2.1 Rivestimenti siliconici con stearil metacrilato 7

2.1.1 Preparazione dei rivestimenti sylA-PMHS-SM 8

2.1.2 Analisi FTIR 9

2.1.3 Misure di durezza 10

2.1.4 Misure di bagnabilità 11

2.1.5 Spessori e adesione al vetro dei rivestimenti 13

2.1.6 Test di dilavamento dei contaminanti 14

2.2 Rivestimenti idrofobici a strato sottile 16

2.2.1 Preparazione e caratterizzazione degli strati sottili PDMS-PVDF 17

2.2.2 Preparazione e caratterizzazione degli strati sottili RNP 19

3 - RIVESTIMENTI IDROFILICI FOTOCATALITICI 22

3.1 Preparazione dei rivestimenti con ZnO 23

3.2 Preparazione dei rivestimenti con TiO_2 23

3.3 Bagnabilità, spessore e adesione al vetro 24

3.4 Test di dilavamento dei contaminanti 25

3.5 Test di fotodegradazione 25

4 - RIVESTIMENTI IDROFOBICI FOTOCATALITICI 27

4.1 Preparazione dei rivestimenti ZnO-FAS 27

4.2 Preparazione dei rivestimenti PDMS-spray 27

4.2.1 Rivestimenti PDMS-spray con TiO_2 27

4.2.2 Rivestimenti PDMS-spray con ZnO 29

4.3 Bagnabilità, spessore e adesione al vetro 29

4.4 Test di dilavamento dei contaminanti 30

4.5 Test di fotodegradazione 31

5 - RISULTATI DELLA SPERIMENTAZIONE SU RIVESTIMENTI OUTDOOR DI CONTISOLA 2022-2023 33

5.1 Prestazioni del coating ALK-5% 35

5.2 Determinazione della composizione del deposito solubile 36

6 - CONCLUSIONI 40

7 - BIBLIOGRAFIA 42

8 - APPENDICE: TEST DI DILAVAMENTO E DI FOTODEGRADAZIONE 44

8.1 Descrizione dei test di dilavamento 44

8.1.1 Test di dilavamento con contaminanti solidi (test A) 44

8.1.2 Test di dilavamento con contaminanti in sospensione (test B) 44

8.2 Test di fotodegradazione 44

9 - ACRONIMI 47

SOMMARIO

La riduzione delle capacità isolanti degli isolatori delle linee elettriche aeree può dar luogo a criticità per il sistema di trasmissione o di distribuzione. La decrescita delle *performance* di questi componenti è in molti casi legata alla presenza di contaminazione superficiale, dovuta alla deposizione di materiali, sia solubili sia insolubili, derivanti dall'*aerosol* atmosferico. La ricerca qui descritta ha l'obiettivo di contribuire allo sviluppo di rivestimenti in grado di ridurre l'accumulo dei contaminanti, attraverso materiali e processi industrialmente applicabili.
L'approccio idrofobico all'anticontaminazione, attualmente utilizzato negli isolatori in materiali polimerici, è qui portato avanti con lo sviluppo di materiali polimerici siliconici con *filler* idrofobico liquido. La sintesi e la caratterizzazione chimico-fisica di differenti formulazioni hanno permesso l'identificazione di due rivestimenti che mostrano bassa adesione dell'acqua e buone capacità di dilavamento dei contaminanti. Con l'obiettivo di ottenere materiali super-idrofobici, sono stati preparati rivestimenti anche depositando film sottili siliconici con *filler* solidi, per i quali si sono ottenuti angoli di contatto fino a circa 150°, pur in presenza di elevata adesione superficiale dell'acqua.
È stato poi introdotto un approccio basato, oltre che sulla bagnabilità superficiale, anche sulla fotodegradazione dei contaminanti organici. Sono state preparate superfici fotocatalitiche a base di ossidi di Ti e Zn ottenendo superfici idrofiliche di cui è stata dimostrata l'attività di fotodegradazione nei confronti di due molecole organiche. L'aggiunta agli ossidi di una matrice di poli-dimetil-silossano o di un fluoro-alchil-silano ha permesso di ottenere anche superfici idrofobiche mantenendo in buona misura le capacità di fotodegradazione. Alcuni di questi rivestimenti, depositati per *spray-coating*, si sono rivelati superidrofobici, con angoli di contatto intorno a 160° ed isteresi minori di 10°.
È proseguita poi l'attività sperimentale in campo, con la valutazione delle prestazioni di un coating idrofobico applicato ad isolatori in vetro: dopo circa un anno di esposizione *outdoor*, i livelli di contaminazione superficiali, misurati trimestralmente, non si differenziano significativamente da quelli misurati su isolatori non rivestiti.
È stata data inoltre continuità alle attività di analisi chimica per la determinazione della frazione ionica e metallica dei contaminanti, contenuti nelle soluzioni di lavaggio degli isolatori, e sono stati riscontrati risultati coerenti con le concentrazioni attese.

Keywords: aerosol atmosferico, contaminazione, rivestimenti fotocatalitici, rivestimenti idrofilici, rivestimenti idrofobici

1 - INTRODUZIONE

Il presente rapporto descrive le principali attività svolte nell'anno 2023 circa lo sviluppo di rivestimenti anticontaminazione per gli isolatori delle linee elettriche, la loro caratterizzazione, la misura delle prestazioni nel ridurre l'accumulo di contaminanti superficiali e l'analisi della frazione solubile del deposito contaminante.
Questo rapporto costituisce deliverable della Linea di Attività 3.06 – Ottimizzazione di coating antighiaccio e anticontaminazione per componenti della rete elettrica e loro sperimentazione" che è inserita nell'ambito del Work Package 3 "Previsione, prevenzione e mitigazione degli effetti delle minacce sul sistema energetico" del Progetto 2.6 "Resilienza e sicurezza del sistema energetico". Il Progetto si pone come obiettivo la messa a disposizione di strumenti che siano di supporto alle istituzioni e agli operatori per migliorare la resilienza e la sicurezza del sistema. Più specificamente, il Work Package mira a identificare e validare metodi per la prevenzione e mitigazione degli effetti delle minacce esterne, attraverso soluzioni tecnologiche come materiali e rivestimenti più resistenti alla formazione di ghiaccio sulle linee ad alta e media tensione della rete elettrica ed allo sporcamento degli isolatori.
In particolare, gli isolatori delle linee aeree forniscono il necessario isolamento tra conduttori e traliccio e le loro prestazioni hanno un ruolo rilevante nel garantire la sicurezza delle reti elettriche di trasmissione e di distribuzione. È noto che la riduzione delle prestazioni isolanti di questi componenti avviene principalmente a causa di fenomeni di contaminazione superficiale da parte del particolato atmosferico che contribuiscono a ridurne l'impedenza. Il deposito di particolato atmosferico può formare, specie in presenza di acqua (umidità, condensa o pioggia), uno strato superficiale conduttivo o parzialmente conduttivo che può dar luogo a dannosi fenomeni di scarica elettrica (*flashover*).
Una soluzione atta a mitigare il problema dell'accumulo di contaminanti sulle superfici è l'utilizzo di isolatori rivestiti con polimeri o l'impiego di isolatori in materiale composito, principalmente su linee elettriche poste in aree con elevati livelli di inquinamento salino o industriale. La contaminazione derivante dall'aerosol atmosferico viene ridotta perché la bassa energia superficiale dei materiali polimerici e compositi instaura un regime idrofobico che facilita il dilavamento dei contaminanti ad opera dell'acqua piovana.
Le attività di ricerca qui descritte mirano principalmente a sviluppare rivestimenti innovativi che, oltre ad una efficacia, da verificare per via sperimentale, nella riduzione della severità della contaminazione, abbiano caratteristiche che li rendano idonei ad applicazioni su scala industriale, tra cui la durabilità, la scalabilità dei processi di sintesi e deposizione e l'economicità. Una parte dell'attività è altresì volta a contribuire allo sviluppo di un sistema previsionale del processo di contaminazione, basato su una catena modellistica, tramite l'analisi chimico-fisica della frazione solubile dei contaminanti presenti sugli isolatori, in collaborazione con un'altra Linea di Attività all'interno del Progetto. I benefici che questa ricerca può apportare al sistema elettrico riguardano la riduzione delle dispersioni e dei disservizi alle linee elettriche dovuti ai fenomeni di scarica superficiale, che si verificano sul territorio nazionale, in particolare nelle zone sottoposte ad elevata contaminazione atmosferica.
Nella precedente annualità [1] erano stati sviluppati rivestimenti idrofobici a base siliconica con un *filler* liquido (stearil metacrilato) che avevano rivelato capacità anti-contaminanti superiori rispetto ad un elastomero siliconico commerciale. Partendo da questi risultati sono state testate nuove formulazioni variando i rapporti tra i polimeri siliconici ed il *filler*, apportando delle modifiche al processo di preparazione e di deposizione. Su questi rivestimenti sono state eseguite, a livello di laboratorio, misure di bagnabilità, delle proprietà meccaniche, dell'adesione al substrato vetroso e ne sono state valutate le capacità di dilavare i contaminanti.
Sui rivestimenti idrofobici è inoltre proseguita la ricerca sulla messa a punto di superfici che siano in grado di sostenere un regime super-idrofobico mediante applicazione di materiali micro e nanostrutturati a bassa energia superficiale. Nel 2022 erano stati eseguiti studi preliminari volti

alla deposizione di uno strato sottile polimerico (PDMS) su vetro, in grado di consentire l'affioramento superficiale del materiale nano metrico (PVDF). Si è proseguito negli studi sperimentali sui rivestimenti a strato sottile andando a ricercare, sulla base dei risultati di bagnabilità, le migliori formulazioni degli strati sottili PDMS-PVDF. È stato inoltre adottato un nuovo approccio per la preparazione di rivestimenti idrofobici a strato sottile: sono state utilizzate nanoparticelle di silice funzionalizzata sia come *filler* a bassa energia superficiale, per sostenere il regime super-idrofobico, sia come reticolante dello strato sottile stesso.
L'attività fotocatalitica superficiale si configura come una soluzione per la preparazione di rivestimenti attivi, in grado di decomporre ed eliminare i contaminanti organici. In questa annualità si è quindi anche proceduto alla messa a punto di rivestimenti fotocatalitici sia a carattere idrofilico, sia a carattere idrofobico.
La deposizione su vetro tramite processo idro-termale di *nano-rods di* ZnO, dei quali erano state investigate nel 2022 le differenti morfologie ottenute in funzione delle differenti condizioni applicate, è stata utilizzata per la preparazione di rivestimenti idrofilici-fotocatalitici. Superfici fotocatalitiche sono state preparate anche depositando TiO_2 con un differente metodo preparativo.
Lo studio della letteratura sul tema dei rivestimenti idrofobici-fotocatalitici, riportato nel precedente rapporto [1], ha costituito una base di partenza per l'avvio di una sperimentazione su questi materiali nel corso di quest'anno. Sono stati preparati e testati sia rivestimenti a base di ZnO e rivestiti con un fluoro-alchil-silano, sia a base di TiO_2–PDMS, depositati con un metodo spray di nuova introduzione.
Tutti i rivestimenti preparati sono stati oggetto di misura della bagnabilità tramite angolo di contatto e di valutazione dell'adesione tramite *tape test*. I rivestimenti più promettenti sono stati inoltre oggetto di test di dilavamento in laboratorio per valutarne le capacità di riduzione dell'accumulo di contaminanti in presenza di acqua. A questo scopo sono stati proposti 5 nuovi test di facile applicazione in laboratorio, in grado di fornire risultati quantitativi ed indicazioni sulle prestazioni dei rivestimenti, sia nei confronti dei contaminati solubili, sia di quelli insolubili. La misura della fotodegradazione per le superfici fotocatalitiche, sia idrofiliche, sia idrofobiche, è stata introdotta nel corso del presente anno ed è eseguita misurando la concentrazione di due coloranti organici (il blu di metilene ed il colorante rosso E124) in soluzione acquosa posta in contatto con le superfici, esposta ai raggi UV.
È poi proseguita la valutazione, iniziata nel 2022, delle prestazioni anticontaminazione *outdoor* di una catena di isolatori rivestiti, sottoposti a contaminazione da aerosol atmosferico nella stazione sperimentale di ContIsola. Per la valutazione sono stati raccolti e misurati, ad intervalli di tempo prestabiliti, i contaminanti solubili ed insolubili presenti sulle superfici delle campane degli isolatori rivestiti e, per avere un confronto, anche di isolatori non rivestiti. Sulle soluzioni di raccolta dei contaminanti utilizzate nella sperimentazione *outdoor* è stata inoltre portata avanti l'analisi chimica finalizzata alla caratterizzazione degli ioni e dei metalli in esse presenti. A tal fine sono stati utilizzati i due metodi, l'uno in cromatografia ionica (IC) e l'altro in spettroscopia di emissione al plasma (ICP-OES), che erano stati oggetto di convalida analitica nel 2022, eseguita al fine di garantire una sufficiente affidabilità del dato analitico. Questi risultati analitici sono utili ai fini della definizione e dello sviluppo, all'interno del progetto 2.6, di un sistema modellistico-previsionale del processo di deposizione ed evoluzione del deposito contaminante.

2 - RIVESTIMENTI IDROFOBICI

In continuità con la precedente annualità si è proseguito con lo sviluppo di rivestimenti idrofobici. Da una parte si è proceduto ad ottimizzare i rivestimenti a base siliconica con filler liquido già oggetto di studio, introducendo nuove formulazioni e nuove condizioni preparative.
Dall'altra si è approfondito l'approccio idrofobico a film sottile con filler micro e nanometrici ottenuti con processo sol-gel.

2.1 Rivestimenti siliconici con stearil metacrilato

L'aggiunta ai polimeri siliconici di un filler funzionalizzante è un processo comunemente applicato industrialmente nella produzione di isolatori in materiale composito. La funzionalizzazione permette di modificare alcune proprietà del polimero stesso, come ad esempio le proprietà dielettriche, le proprietà meccaniche o la resistenza all'erosione.
Ai fini dell'incremento delle capacità di dilavamento dei contaminanti si è scelto di aggiungere ad una matrice siliconica un funzionalizzante, lo stearil metacrilato (SM), che migliori l'idrofobicità superficiale. La scelta dello stearil metacrilato come funzionalizzante è data dalla sua bassa energia superficiale (20,8 mJ/m^2 per il poli-SM [2]) e dalla possibilità di legarsi in maniera stabile alla matrice siliconica tramite la formazione di legami Si-C tra i gruppi funzionali Si-H del silicone e il doppio legame >C=CH_2 del gruppo metacrilico. Inoltre, essendo liquido a temperatura superiore ai 18-20°C e miscibile con la matrice siliconica, permette una distribuzione omogenea dello stesso all'interno e sulla superficie del reticolo siliconico.
La base siliconica utilizzata è la fase A (prepolimero) del Sylgard 184 (sylA) che presenta una catena di monomeri dimetil silossanici $[(CH_3)_2SiO]_n$ a cui sono legati sostituenti vinilici (-CH=CH_2) sia in posizioni centrali, sia terminali della catena. Per la formazione di un polimero elastomerico solido, il sylA è reticolato con poli-metil-idro-silossano (PMHS), con unità monomerica $[(CH_3)HSiO]_n$, che ha elevata disponibilità di gruppi Si-H. Questa disponibilità è qui dunque sfruttata sia per la reticolazione del sylA, sia per legare SM, come evidenziato nello schema di Figura 2.1.

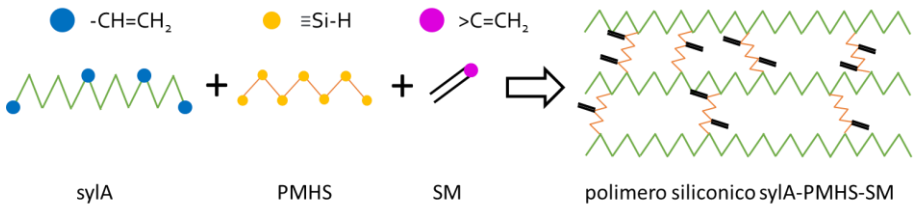


Figura 2.1 – Schema esemplificativo della sintesi di un polimero siliconico a partire da sylA, PMHS e SM, con in evidenza i gruppi funzionali coinvolti nella reazione

Dalle evidenze sperimentali raccolte in precedenza su questa classe di materiali, e riportate in [1], si era notata una buona correlazione tra le capacità di dilavamento dei contaminanti e le proprietà idrofobiche delle superfici: ad una minore adesione dell'acqua (minore isteresi, H) corrispondeva una maggiore capacità di dilavamento dei rivestimenti. Tuttavia, un ruolo non secondario era stato attribuito alle proprietà meccaniche ed in particolare alla durezza (misurata con Shore C), poiché a parità di idrofobicità le migliori capacità anti-contaminanti erano state riscontrate per le formulazioni a maggiore durezza.
Partendo da questi risultati, sono state testate diverse formulazioni di materiali siliconici, indicate con sylA-PMHS-SM, preparate a partire dalle tre specie chimiche sopra riportate, variando di volta in volta i rapporti ponderali tra le stesse. La modifica dei rapporti ponderali porta a materiali siliconici differenti in termini di bagnabilità e di durezza riscontrate.
Delle formulazioni preparate sono stati registrati gli spettri FTIR, misurati gli angoli di contatto, statici e dinamici, e le durezze (sui materiali bulk). Delle formulazioni con le migliori proprietà

idrofobiche sono stati misurati l'adesione al vetro e gli spessori, e si è valutata la capacità di dilavamento dei contaminanti con diversi test su scala di laboratorio.

2.1.1 Preparazione dei rivestimenti sylA-PMHS-SM

I reattivi utilizzati, senza preventivi trattamenti, sono:

- SylA: prepolimero del Sylgard 184 (Dow Chemicals);
- PMHS per sintesi (Sigma Aldrich) viscosità ≃ 20 cP, peso molecolare medio circa 1500 Da;
- SM: stearil metacrilato (Sigma Aldrich).

Le 18 formulazioni preparate sono riportate in Tabella 2.1, con le rispettive quantità utilizzate per le sintesi ed i relativi rapporti ponderali.

Tabella 2.1 – Formulazioni dei rivestimenti siliconici sylA-PMHS-SM preparati

ID	sylA (g)	PMHS (g)	SM (g)	Rapporto sylA/PMHS	Rapporto sylA/SM	Rapporto SM/PMHS
20_1_0	20	1	0	20	-	0
20_1_1	20	1	1	20	20,0	1
20_1_2	20	1	2	20	10,0	2
20_1_3	20	1	3	20	6,7	3
20_1_5	20	1	5	20	4	5
20_1_10	20	1	10	20	2	10
10_1_0	20	2	0	10	-	0
10_1_1	20	2	2	10	10,0	1
10_1_3	20	2	6	10	3,3	3
10_1_5	20	2	10	10	2,0	5
10_1_10	20	2	20	10	1,0	10
5_1_0	20	4	0	5	-	0
5_1_1	20	4	4	5	5,0	1
5_1_2	20	4	8	5	2,5	2
5_1_3	20	4	12	5	1,7	3
4_1_0	20	5	0	4	-	0
3_1_0	20	6,7	0	3	-	0
2_1_0	20	10	0	2	-	0

La preparazione di coating SylA-PMHS-SM è un processo rapido suddiviso in 4 passaggi:

1- preparazione della miscela di sylA e SM;
2- aggiunta del PMHS;
3- deposizione su vetro con pennello;
4- trattamento termico in stufa

Lo schema del processo di sintesi, comune a tutte le formulazioni, è riportato, con i dettagli di ciascun passaggio, in Figura 2.2.

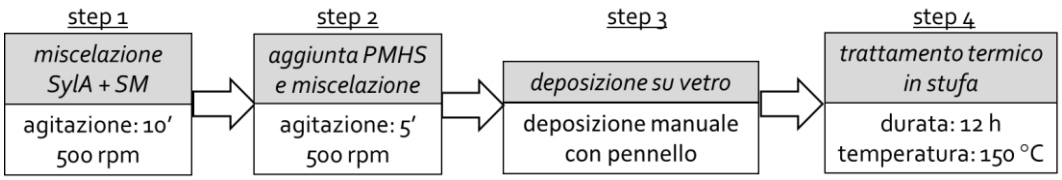


Figura 2.2 – Schema del processo di preparazione dei rivestimenti sylA-PMHS-SM

Sono stati utilizzati, come substrato vetroso su cui applicare i rivestimenti, vetrini da laboratorio da 75x25 mm. La deposizione delle miscele con pennello è stata scelta per semplicità e rapidità di esecuzione ed in vista di una possibile applicazione di queste formulazioni, a livello di laboratorio, su isolatori in vetro. Tutte le diverse formulazioni portano a rivestimenti omogenei, lisci e ben adesi al vetro.
Il trattamento termico è stato inoltre prolungato a 12h e portato a 150°C, rispetto alle precedenti prove [1] che prevedevano 1h e 100°C, al fine di garantire la completa reticolazione del silicone (si veda il paragrafo 2.1.3).
Con lo stesso procedimento, ma saltando lo step 3 ed eseguendo il trattamento termico delle miscele in contenitori di PTFE, sono stati preparati anche materiali bulk di circa 20 mm di spessore, utilizzati per le misure di durezza e per la registrazione degli spettri FTIR. Per ottenere materiali bulk omogenei, privi di difetti e bolle d'aria, le miscele dei reagenti sono state poste in vuoto per circa 30 minuti prima di essere trasferite in stufa per il trattamento termico.
Tutte le restanti caratterizzazioni sono state effettuate sui rivestimenti depositati sul substrato vetroso.

2.1.2 Analisi FTIR

Gli spettri FTIR delle formulazioni mostrano segnali coerenti con le quantità relative delle tre specie chimiche di partenza e permettono di verificare l'avvenuta reazione di SM con PMHS. Infatti, se si prendono in considerazione le formulazioni della serie 10_1, da 10_1_0 a 10_1_10 (Figura 2.3), è evidente l'aumento di intensità dei segnali legati ai gruppi funzionali di SM.

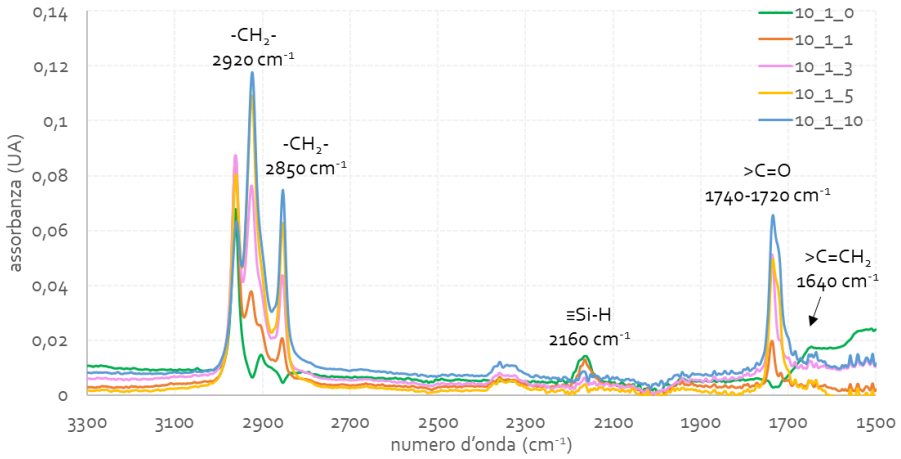


Figura 2.3 – spettri FTIR della serie di formulazioni sylA-PMHS-SM da 10_1_0 a 10_1_10, con in evidenza i segnali specifici dei gruppi funzionali [3]

I segnali crescenti a circa 2920 e 2850 cm^{-1} sono dovuti ai $-CH_2-$ presenti nella catena alifatica del gruppo stearilico di SM, mentre il segnale a circa 1720-1740 cm^{-1}, anch'esso crescente all'aumentare della concentrazione di SM nel silicone, è dovuto al carbonile >C=O del gruppo metacrilico.
L'avvenuto legame di SM al reticolo siliconico è invece evidenziato da:

- progressiva diminuzione del segnale dei legami Si-H all'aumentare della quantità di SM nella formulazione, segno dell'avvenuta reazione tra i gruppi Si-H del PMHS e il doppio legame $>C=CH_2$ del gruppo metacrilico;
- spostamento a 1740 cm^{-1} del segnale del >C=O che nello spettro FTIR di SM (qui non riportato) è centrato sui 1720 cm^{-1}.

Gli spettri FTIR indicano anche che il rapporto ponderale SM/PMHS "stechiometrico", ovvero senza eccesso di uno dei due reattivi, è pari a 3 poiché per questo rapporto si osserva contemporaneamente:

- la scomparsa del Si-H a 2160 cm^{-1} (presente invece in eccesso di PMHS);
- l'assenza della spalla del >C=O a 1720 cm^{-1} (presente in eccesso di SM);
- l'assenza del debole segnale del >C=CH_2 a 1640 cm^{-1} (presente in eccesso di SM).

Considerazioni analoghe possono essere fatte per gli spettri delle serie di formulazioni da 5_1_0 a 5_1_3 e da 20_1_0 a 20_1_3.

2.1.3 Misure di durezza

Le misure di durezza sono state eseguite con durometro di tipo Shore A, con carico applicato di 1 Kg, secondo la norma ASTM D2240 [4], calibrato con apposito set di gomme a durezza nota, e dotato di supporto verticale per garantire il posizionamento perpendicolare del durometro alla superficie del provino.
Questo test, adatto per misure su gomme vulcanizzate morbide ed elastomeri, fornisce risultati espressi in unità adimensionali in un intervallo da 0 (minima durezza) a 100 (massima durezza) ed è utile in questo caso per confrontare le durezze della serie di formulazioni sylA-PMHS-SM.
Le misure sono state eseguite sui materiali bulk, sia dopo trattamento in stufa per 1h a 100°C, sia dopo trattamento per 12h a 150°C e sono riportate in Figura 2.4.

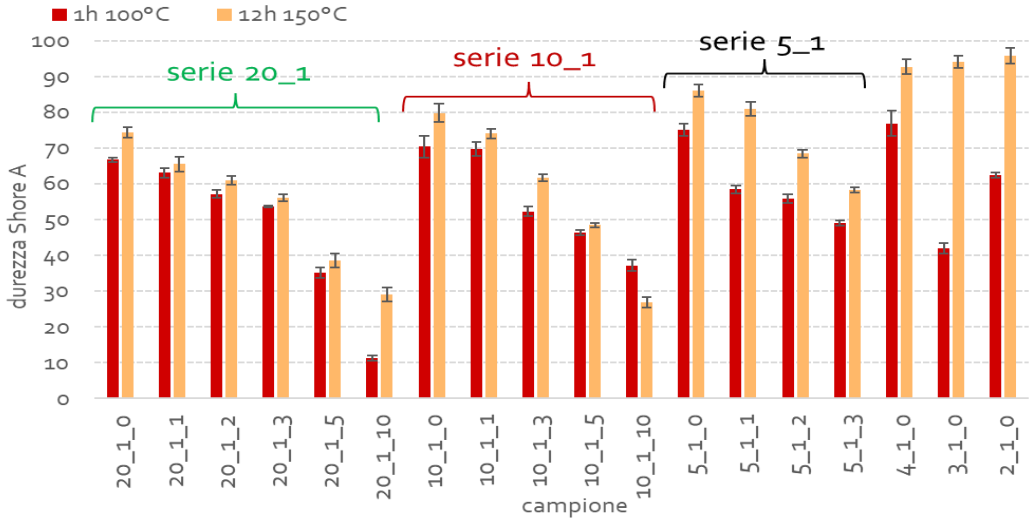


Figura 2.4 – Durezze, misurate con Shore A sui campioni bulk, delle formulazioni con due diversi trattamenti termici (media e deviazione standard di 5 misure)

I materiali mostrano, in generale, un sistematico aumento della durezza a seguito del trattamento termico più spinto, come riportato per le formulazioni a base di Sylgard 184 [5], con la sola eccezione del campione 10_1_10.
L'aumento di durezza che si registra è indice di una maggiore reticolazione, a seguito della formazione di nuovi legami tra i gruppi Si-H del PMHS e i residui vinilici del prepolimero sylA, ed in generale è più marcato per le formulazioni con i più bassi rapporti sylA/PMHS. La maggiore variazione di durezza a seguito del *curing* a 150°C per 12h si registra dunque per i polimeri con la maggiore quantità relativa di PMHS (4_1_0, 3_1_0 e 2_1_0).
È anche da notare come l'aumento della quantità di SM nel polimero porti, a parità di rapporto sylA/PMHS, ad una diminuzione sistematica della durezza, con entrambi i trattamenti termici. Ciò è dovuto al fatto che SM è legato al reticolo polimerico, ma, data la sua struttura, non contribuisce

al *cross-linking* e quindi alla durezza della gomma, che risulta più morbida in virtù della presenza di questo *filler* liquido.

2.1.4 Misure di bagnabilità

L'idrofobicità delle diverse formulazioni, misurata sui rivestimenti depositati manualmente con pennello, è misurata con angolo di contatto statico e dinamico. Nel grafico di Figura 2.5 sono riportati i valori di angolo di contatto (AC) statico, isteresi (H) e roll-off (RO) (H è stata misurata con metodo del *tilting plate* con goccia da 20 µL; nei casi in cui durante le misure di H e RO non si sia innescato il movimento della goccia d'acqua sulla superficie viene riportato il valore 90°). A minori valori di H e RO corrisponde una minore adesione superficiale dell'acqua.

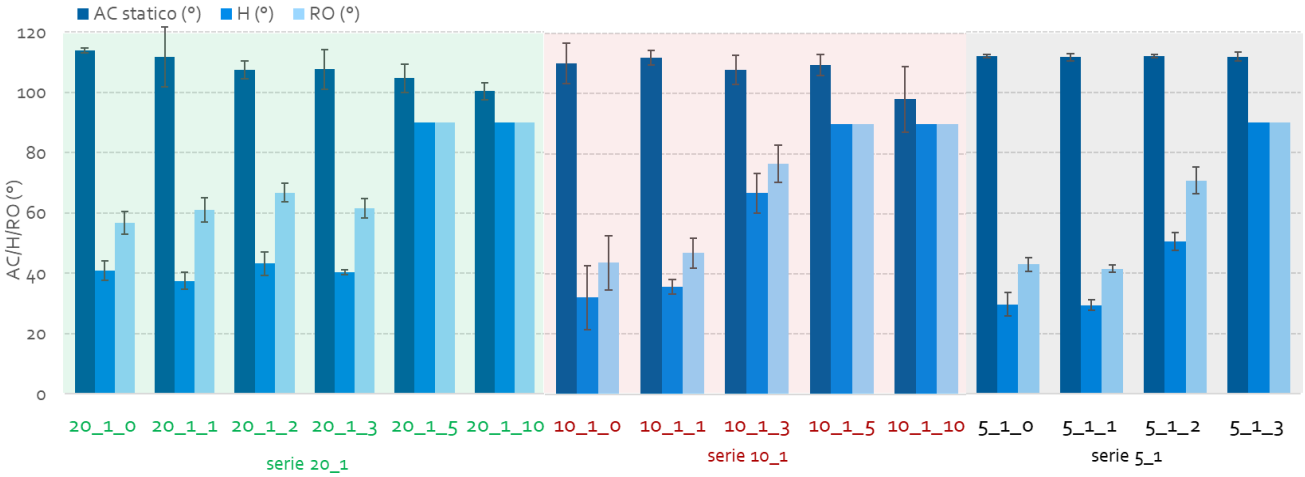


Figura 2.5 – Bagnabilità (AC statico, H e RO) delle diverse formulazioni di rivestimenti sylA-PMHS-SM depositati su vetro (media e deviazione standard di 5 misure)

L'AC statico non mostra significative differenze nelle diverse formulazioni, rimanendo pressoché costante intorno ai 110° per tutti i rivestimenti, se non per un lieve abbassamento nelle formulazioni a più elevato contenuto di SM.
Più significativi appaiono invece i risultati di H e RO che seguono un andamento simile nelle tre serie di formulazioni, crescendo progressivamente all'aumentare della quantità di SM nel polimero per le serie 10_1 e 5_1, mentre per la serie 20_1 si assiste ad un aumento più marcato passando dalla formulazione 20_1_3 alla 20_1_5.
Contrariamente a quanto era stato osservato nella scorsa annualità [1], su un numero ridotto di formulazioni della serie 20_1, l'incorporazione del filler SM non porta ad un miglioramento delle proprietà idrofobiche dei rivestimenti: come evidenziano i crescenti valori di H e RO, l'adesione superficiale dell'acqua aumenta all'aumentare della quantità di SM.
È da notare come le migliori proprietà idrofobiche in termini di H e RO si riscontrino sistematicamente sui rivestimenti senza SM e l'idrofobicità cresca nelle diverse formulazioni al decrescere del rapporto sylA/PMHS. Il grafico di Figura 2.6 riporta i valori di AC statico, H e RO delle sole formulazioni senza SM.

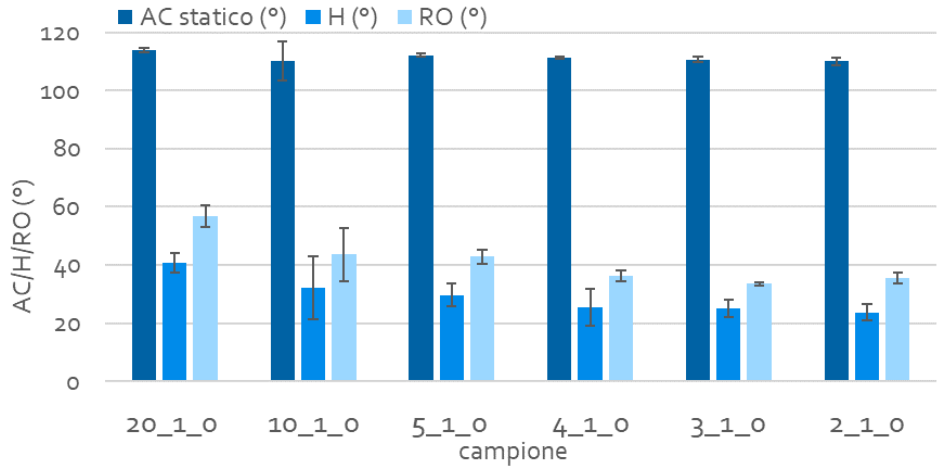


Figura 2.6 - Bagnabilità (AC statico, H e RO) delle formulazioni senza SM (media e deviazione standard di 5 misure)

Una più elevata quantità relativa di PMHS nelle formulazioni porta dunque ad una riduzione dell'adesione superficiale dell'acqua, con i valori di H e RO che arrivano quasi a dimezzarsi passando dalla formulazione 20_10_0 alla 2_1_0. Questo può essere dovuto ad un duplice effetto ad opera del PMHS stesso:

- l'esposizione superficiale di gruppi Si-H a bassa polarità e con bassa affinità per l'acqua, come evidenziato dallo spettro FTIR di Figura 2.3;
- la riduzione dell'adesività superficiale del polimero.

Se si mettono in grafico, per ciascuna formulazione i risultati di durezza Shore A contro i risultati di bagnabilità (RO), appare evidente una buona correlazione, evidenziata dal grafico di Figura 2.7.

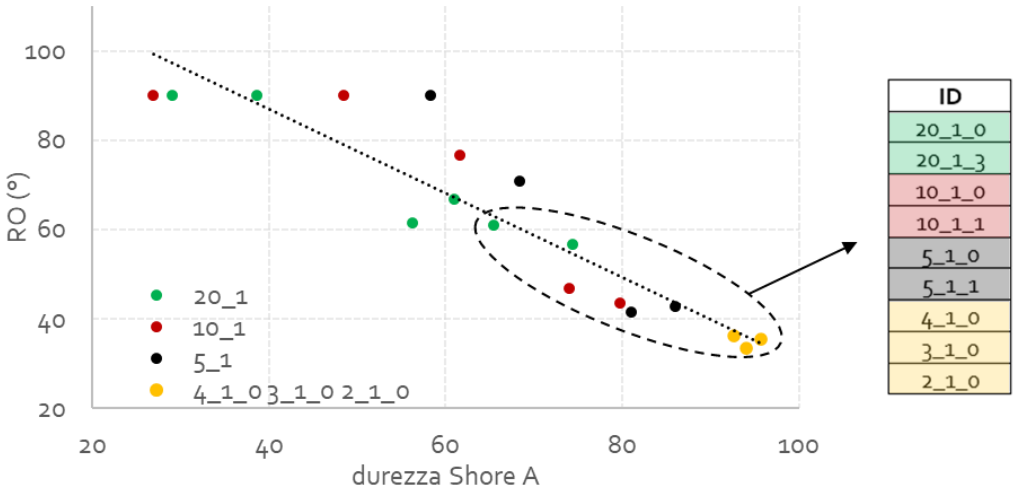


Figura 2.7 – Grafico durezza vs. RO: i punti indicano tutte le formulazioni sylA-PMHS-SM studiate, suddivise per colore nelle diverse serie. Nella tabella a destra sono riportate le formulazioni con i più bassi valori di RO misurati.

Il coefficiente di correlazione è pari a -0,92, indice di una forte correlazione (ed è pari a -0,88 se si considera durezza vs. isteresi H).

Nel caso dei polimeri siliconici studiati i risultati indicano, in questo caso in maniera coerente con quanto osservato in precedenza [1], che la maggiore rigidità del reticolo, e quindi la maggiore durezza del rivestimento risultante, implica una minore adesione dell'acqua, come altresì riportato in [6].
Dei 18 rivestimenti testati sono stati scelti i 9 con i minori valori di RO, e su di essi sono state eseguite misure di spessore, di adesione al vetro e di capacità di dilavamento dei contaminanti. Le formulazioni scelte sono quelle riportate nella tabella di Figura 2.7.

2.1.5 Spessori e adesione al vetro dei rivestimenti

Gli spessori sono stati misurati con calibro micrometro dotato di frizione, per minimizzare la deformazione dei rivestimenti all'atto della misura. Sui 9 campioni selezionati gli spessori sono calcolati per differenza tra le zone di vetro rivestito e non rivestito, in 10 differenti punti, su 10 vetrini.
Gli spessori dei rivestimenti depositati sono risultati compresi all'incirca tra i 250 e i 120 µm, in base alle formulazioni.
Un'analisi dei risultati è riportata negli istogrammi di Figura 2.8.

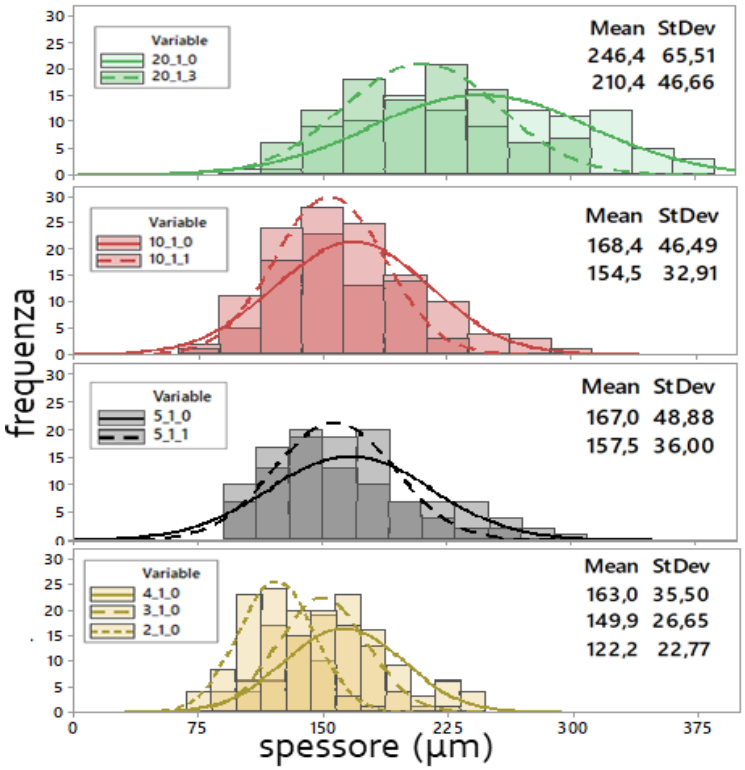


Figura 2.8 – Istogrammi degli spessori dei rivestimenti sylA-PMHS-SM con il rispettivo *fitting* gaussiano. Sono riportate anche la media e la deviazione standard delle misure

Confrontando i *fitting* gaussiani degli istogrammi si nota un progressivo spostamento verso sinistra ed un restringimento della gaussiana man mano che si considerano formulazioni a rapporto sylA/PMHS più basso: si hanno di fatto rivestimenti più sottili ed omogenei di spessore passando dalle formulazioni della serie 20_1 (circa 230 µm) alle formulazioni 4_1_0, 3_1_0 e 2_1_0 (circa 150 µm). Ciò è in accordo con le viscosità di partenza delle miscele dei reattivi prima della deposizione. Rapporti sylA/PMHS più bassi danno, infatti, luogo a miscele a minore viscosità, che, all'atto della deposizione con pennello danno luogo a strati più sottili. La loro maggiore

omogeneità (con una deviazione standard relativa degli spessori inferiori al 20%) è indice della loro migliore applicabilità al vetro per mezzo di un pennello.
I test di adesione al vetro sono stati eseguiti con *tape test*, secondo quanto descritto nella norma ASTM D3359 [7] sia con metodo A (*x-cut*) sia con metodo B (*cross-cut*). Il metodo, in breve, prevede che siano eseguite incisioni sulla superficie del rivestimento ed al di sopra del rivestimento inciso sia applicato un *tape* (con adesività compresa tra 6,34 e 7,00 N/cm); la valutazione visiva dello stato del rivestimento residuo dopo la rimozione del *tape* permette di dare un giudizio (da 0 a 5, dove a 5 corrisponde nessuna rimozione del rivestimento) all'adesione del coating sul substrato. Le incisioni, a forma di X nel caso del test A, sono eseguite con un bisturi o con un apposito rasoio a più lame a formare un reticolo nel caso del test B, e sono tali da raggiungere il substrato vetroso.
I risultati, dati dalla media di due prove su ciascun rivestimento, sono riportati nella tabella di Figura 2.9.

ID	test A	test B
20_1_0	5	3,5
20_1_3	5	4
10_1_0	5	3,5
10_1_1	5	4
5_1_0	5	3,5
5_1_1	5	3,5
4_1_0	5	3,5
3_1_0	5	4
2_1_0	5	3

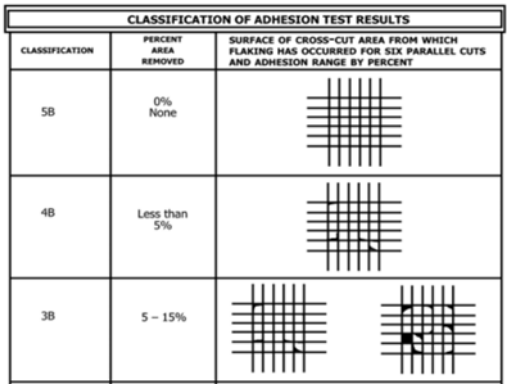


Figura 2.9 – A sinistra: risultati dei *tape test* per la valutazione dell'adesione; a destra: scala illustrata per la valutazione dell'adesione per il test B [7]

Il test A non ha evidenziato per nessun campione alcuna rimozione del rivestimento (giudizio 5), mentre per il test B si è registrata in generale una rimozione poco significativa (giudizi tra 3 e 4). I test hanno dunque permesso di accertare una buona adesione al vetro.

2.1.6 Test di dilavamento dei contaminanti

Come riportato nel capitolo introduttivo, per stimare le capacità di anticontaminazione dei rivestimenti, rispetto ad una superficie vetrosa non rivestita, sono stati messi a punto ed eseguiti 5 test atti a misurare le capacità di dilavamento dei contaminanti, mutuando, in parte i test qualitativi riportati in [8]. I diversi test forniscono risultati quantitativi che, se rapportati ai risultati ottenuti sul substrato vetroso non rivestito, permettono di quantificare le proprietà anti-contaminanti.
I 5 test atti a valutare le capacità di dilavamento dei rivestimenti sono eseguiti in 3 replicati sui 9 rivestimenti, utilizzando NaCl come contaminante solubile e caolino come contaminante insolubile. Sono divisi in due test A (A_{cao} e A_{NaCl}), che sono eseguiti utilizzando contaminanti solidi in polvere ed in tre test B (B1, B2 e B3), che sono eseguiti utilizzando contaminanti in sospensione acquosa. I dettagli sperimentali sull'esecuzione di questi test, così come la grandezza misurata associata a ciascun test, sono riportati in appendice (paragrafo 8.1). I test di fatto misurano la persistenza dei contaminanti sulle superfici, per cui a valori inferiori corrispondono migliori proprietà di dilavamento.
Nei grafici a barre sovrapposte di Figura 2.10 sono riportati i risultati ottenuti, rapportati ai risultati per il vetro.

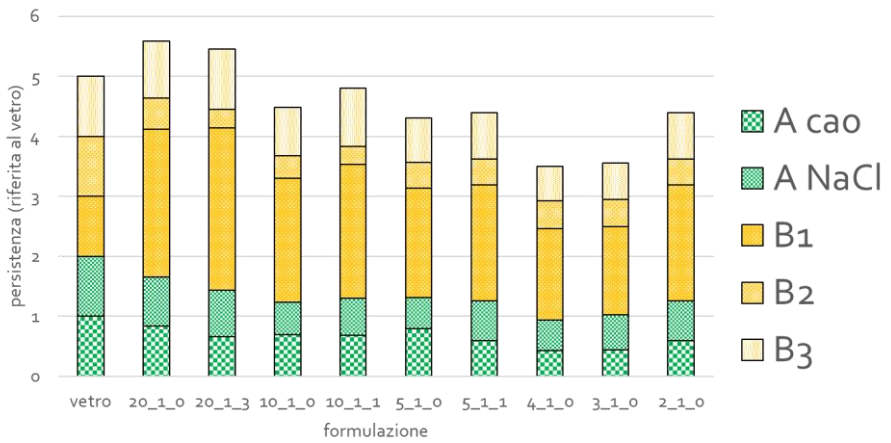


Figura 2.10 – Risultati dei 5 test di dilavamento eseguiti sulle 9 formulazioni sylA-PMHS-SM (media di 3 repliche per ciascuno dei 5 test)

Una valutazione complessiva dei risultati indica che in generale le formulazioni sylA-PMHS-SM mostrano un moderato effetto dilavante. Le formulazioni della serie 20_1 hanno prestazioni di poco peggiori del vetro non rivestito, mentre le migliori capacità di dilavamento, come in parte atteso sulla base dei risultati di bagnabilità, si riscontrano su 4_1_0 e 3_1_0. Dai diversi test, per queste superfici si osserva una capacità di circa il 30% superiore, rispetto al vetro, nel dilavare i contaminanti. La 2_1_0 pur avendo bassa H e RO non ha le più spiccate *performance* anti-contaminanti.
Si nota come vi sia anche per le capacità di dilavamento, relativamente alle superfici testate, una forte correlazione con le proprietà idrofobiche, H e RO (rispettivamente pari a 0,90 e 0,92), come evidenziato dal grafico di Figura 2.11.

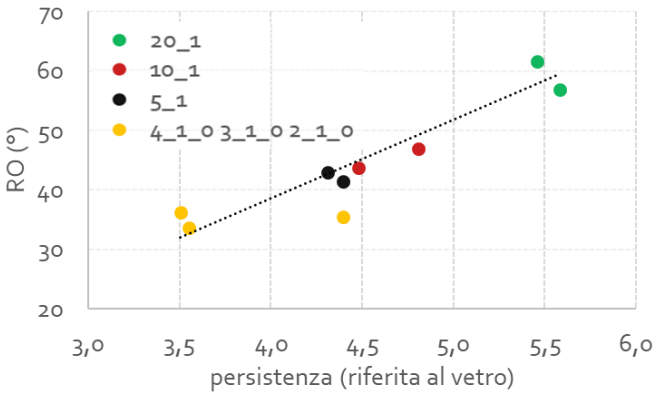


Figura 2.11 – Risultati dei test di dilavamento (espressi come persistenza dei contaminanti sulle superfici) vs. RO

Questa correlazione è qui evidenziata soprattutto perché indice di una buona affidabilità dei test di dilavamento eseguiti.

2.2 Rivestimenti idrofobici a strato sottile

È stato portato avanti lo sviluppo di rivestimenti idrofobici a strato sottile. Lo scopo è quello di ottenere un rivestimento super-idrofobico per mezzo dell'esposizione superficiale di filler micro e nanostrutturati, affioranti dall'interno di un agente reticolante.
Le ridotte dimensioni dei filler sono necessarie per impartire alla superficie una morfologia sulla quale si possa instaurare un regime di tipo Cassie-Baxter, come riportato in Figura 2.12.

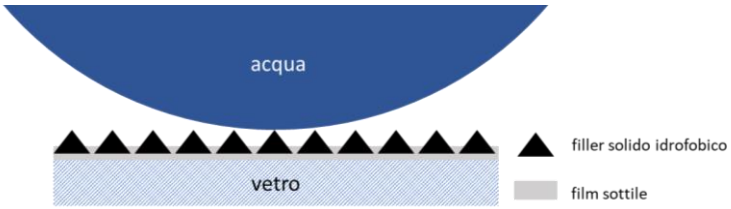


Figura 2.12 – Regime super-idrofobico tipo Cassie-Baxter sulla superficie di un film sottile

Nel 2022 era iniziato lo sviluppo di rivestimenti a film sottile con poli-viniliden-difluoruro (PVDF) come filler e con PDMS come agente reticolante, investigando sugli spessori degli strati sottili siliconici, ottenuti al variare della concentrazione di PDMS, e sulla bagnabilità di alcuni rivestimenti, ottenuti incorporando polveri di PVDF, si erano realizzate superfici idrofobiche con un angolo di contatto statico intorno ai 120°, con elevata adesione dell'acqua (RO> 90°).
Nel 2023 lo sviluppo di strati sottili PDMS-PVDF è continuato preparando e testando la bagnabilità al variare della concentrazione di PVDF nella formulazione.
Un altro metodo per ottenere strati sottili super-idrofobici è quello di depositare, direttamente su vetro, nanoparticelle (NP) di silice funzionalizzata a bassa energia superficiale ottenute per sintesi sol-gel a partire da alcossidi di silicio, sfruttando per l'adesione al substrato vetroso i legami con i residui Si-OH della superficie del vetro [9], [10]. Tuttavia, l'evidenza sperimentale ha suggerito che, pur essendo un metodo di facile applicabilità ed ampiamente utilizzato, uno dei maggiori limiti è dato dalla durabilità dei rivestimenti, che tendono ad essere fragili e sensibili agli stress meccanici.
Per cercare di combinare le proprietà super-idrofobiche delle NP di silice funzionalizzata con le proprietà adesive e di resistenza meccanica dei poli-metil-silossani, si è dato il via allo sviluppo di una nuova classe di film sottili, a base di NP funzionalizzate con gruppi vinilici (NPvynTEOS) e reticolate, tramite idrosililazione, con poli-metil-silossani aventi gruppi Si-H.
Le NPvynTEOS sono preparate per funzionalizzazione superficiale di NP di silice nanometrica in catalisi acida con vinil-trietossi-silano (vynTEOS). VynTEOS è sia in grado di legarsi tramite reazioni di idrolisi-condensazione dei suoi gruppi etossilici alle NP di silice, sia di legarsi per idrosililazione del suo gruppo vinilico al gruppo Si-H del PMHS o del PDMS SiH [11].
Le NPvynTEOS, così funzionalizzate possono essere dunque fatte reagire con PMHS e PDMS con gruppi terminali Si-H, a formare un reticolo siliconico con nanoparticelle idrofobiche (in seguito nominato RNP), in virtù della presenza in superficie di sostituenti vinilici apolari Figura 2.13.

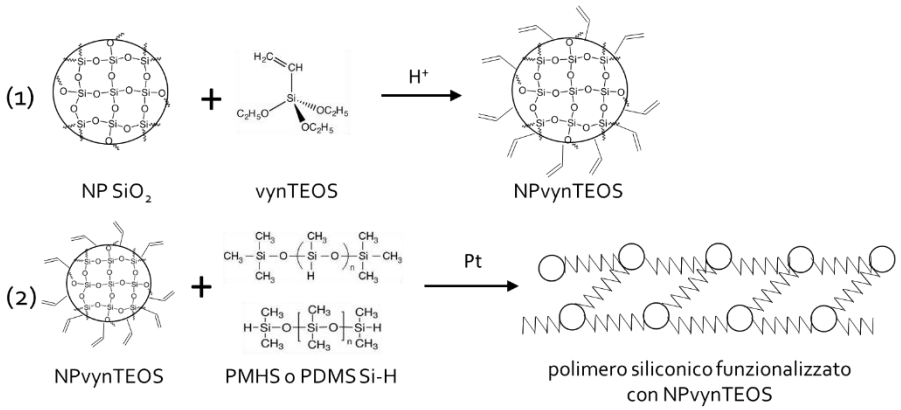


Figura 2.13 – Step di sintesi di polimeri siliconici funzionalizzati con NPvynTEOS: (1) - funzionalizzazione delle NP di SiO_2 con vynTEOS; (2) - reticolazione delle NPvynTEOS con PMHS o PDMS SiH

Le NPvynTEOS fungono dunque, in questa classe di rivestimenti, sia da filler idrofobico sia da reticolante.
A seguire vengono descritte le preparazioni dei coating PDMS-PVDF e RNP.

2.2.1 Preparazione e caratterizzazione degli strati sottili PDMS-PVDF

I reattivi utilizzati, senza preventivi trattamenti, sono:

- PDMS: Sylgard 184 (Dow Chemicals) con rapporto faseA:faseB di 10:1;
- PVDF (Alfa Aesar);
- N-eptano (Sigma Aldrich).

Le fasi del processo di deposizione dei film sottili di PDMS-PVDF sono:

1. miscelazione fase A + fase B del Sylgard 184 in rapporto 10:1;
2. diluzione in n-eptano;
3. aggiunta di PVDF in sospensione;
4. deposizione su vetro con pennello;
5. trattamento termico in stufa.

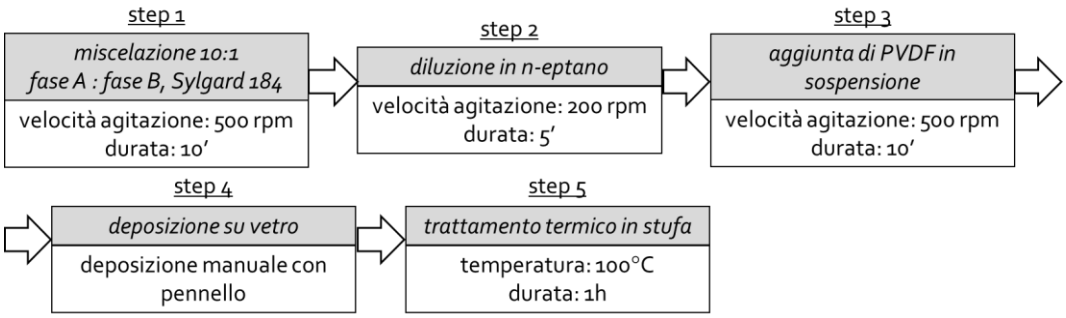


Figura 2.14 - Schema del processo di preparazione dei rivestimenti sylA-PMHS-SM

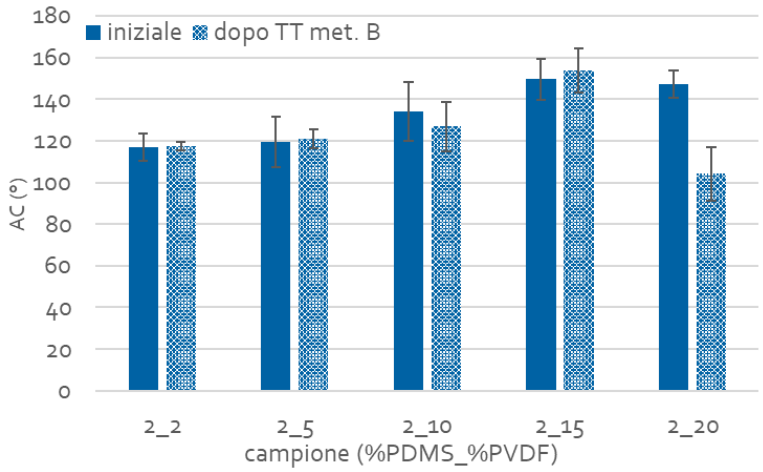
Sono stati utilizzati, come substrato vetroso, vetrini da laboratorio da 75x25 mm, optando anche in questo caso per la deposizione con pennello per semplicità e rapidità di esecuzione ed in vista di una possibile applicazione di queste formulazioni, a livello di laboratorio, su isolatori in vetro.
La concentrazione del PDMS in eptano, sulla base degli spessori misurati nelle prove preliminari del 2022, è stata scelta al 2% p/v, in modo da garantire uno spessore di circa 0,06 µm, tale da permettere l'esposizione superficiale del PVDF che ha un *particle size* di circa 0,3 µm.

Alla soluzione di PDMS al 2% sono state aggiunte quantità variabili di PVDF per avere sospensioni con concentrazione di PVDF dal 2 al 20% p/v. I valori di AC statico ottenuti sui differenti campioni testati sono riportati in Tabella 2.2.

Tabella 2.2 – Campioni PDMS/PVDF preparati e relativi valori di AC statico (media e dev. std. di 10 misure)

ID	PDMS % p/v	PVDF % p/v	ACS (°)
2_2	2	2	117,0 ± 6,6
2_5	2	5	119,4 ± 11,9
2_10	2	10	134,1 ± 14,2
2_15	2	15	149,5 ± 9,7
2_20	2	20	147,0 ± 6,7

Gli spessori degli strati depositati sono dell'ordine degli 0,5 µm, stimati sulla base delle variazioni di peso dei vetrini prima e dopo il rivestimento.
I valori di ACS aumentano all'aumentare della concentrazione della soluzione di PVDF depositata fino al 15% p/v, soglia oltre la quale non si osserva un ulteriore aumento dell'idrofobicità. Si ottengono dunque superfici altamente idrofobiche, con valori di AC vicini a 150° per la formulazione 2-15. I valori di AC statico, significativamente superiori rispetto a quelli del PDMS senza PVDF (pari a circa 110°), indicano che il filler è effettivamente esposto in superficie e che la nano-rugosità e la bassa energia superficiale del PVDF contribuiscono all'aumento dell'idrofobicità. La dispersione associata alle misure è tuttavia elevata, ad indicare una disomogeneità non trascurabile dei rivestimenti che non espongono il filler idrofobico in modo riproducibile su tutti i punti.
L'adesione è stata poi valutata con *tape test* metodo B (TTB) e, data la difficoltà di valutare visivamente l'adesione del rivestimento sullo strato sottile, oltre al giudizio visivo è stato rimisurato l'ACS dopo il test. I risultati sono riportati in Figura 2.15.



campione	TT-B
2_2	3
2_5	2,5
2_10	2,5
2_15	2,0
2_20	1,5

Figura 2.15 – In grafico: valori di AC statico prima e dopo *tape test* metodo B; in tabella: giudizio visivo sullo stato di adesione dei rivestimenti (media di 2 misure)

La formulazione a maggiore concentrazione di PVDF risente di un maggiore degrado superficiale a seguito del *tape test*, come evidenziato dai valori di AC che diminuiscono notevolmente a seguito del test. Questo è dovuto alla parziale rimozione all'atto del test di uno strato superficiale di PVDF non adeso allo strato di PDMS.

Pertanto, i risultati indicano che se da una parte un più alto rapporto PVDF/PDMS è necessario per aumentare le proprietà idrofobiche, dall'altra rende meno adeso il rivestimento. Il campione 2_15, che sembra meglio sopportare le prove di adesione, risulta il più promettente; tuttavia, come già detto, anch'esso mostra un'importante disomogeneità nelle proprietà idrofobiche, come conseguenza della dispersione non omogenea del PVDF. La difficoltà nell'ottenere un rivestimento omogeneo e la scarsa adesione di questi materiali risultano essere un ostacolo per la loro reale applicabilità.

2.2.2 Preparazione e caratterizzazione degli strati sottili RNP

I reattivi utilizzati, senza preventivi trattamenti, sono:

- Silica, fumed (Sigma Aldrich), particle size 0,007 µm;
- Trietossi-vinil-silano (vynTEOS) (Thermo scientific);
- Etanolo assoluto (Sigma Aldrich);
- Acido cloridrico 37% (Sigma Aldrich);
- Catalizzatore di Kartstedt, 2% in xilene (Sigma Aldrich);
- PMHS per sintesi (Sigma Aldrich) viscosità ≃ 20 cP, peso molecolare circa 1500 Da;
- PDMS Si-H terminato (Sigma Aldrich) viscosità ≃ 5 cP, peso molecolare circa 600 Da.

Le fasi del processo di preparazione e deposizione dei film sottili di NPvynTEOS-H, sono:

1. funzionalizzazione delle NP di SiO_2 con vynTEOS in catalisi acida in etanolo;
2. separazione delle NPvynTEOS per centrifugazione;
3. asciugatura delle NPvynTEOS in stufa;
4. preparazione delle miscele NPvynTEOS con PMHS/PDMS Si-H con catalizzatore;
5. deposizione su vetro con pennello;
6. trattamento termico dei rivestimenti in stufa.

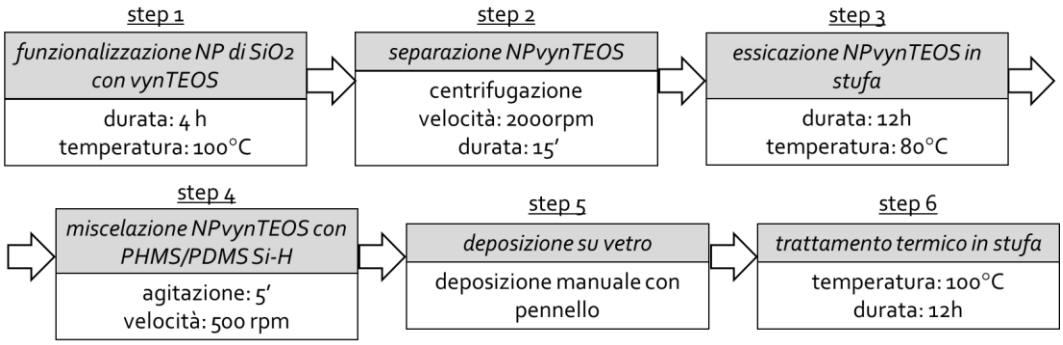


Figura 2.16 - Schema del processo di preparazione dei rivestimenti NPvynTEOS-H

Per lo step 1, sono state effettuate prove di funzionalizzazione sia in catalisi acida, sia in catalisi basica, sulla base delle condizioni riportate in [12]. È stato possibile ottenere la funzionalizzazione delle NP di SiO_2 con vynTEOS operando in catalisi acida nelle seguenti condizioni (prova NP5):

Tabella 2.3 – Condizioni per la prova NP5 di funzionalizzazione di NP di SiO_2 con vynTEOS

prova	SiO_2 (g)	vynTEOS (g)	HCl 37% (mL)	acqua (mL)	etanolo (mL)	T (°C)	durata (ore)
NP5	2	7,45	0,7	2,1	100	100°C	4

La funzionalizzazione delle NP di SiO_2 in NP5 è stata verificata sulla base degli spettri FTIR, in cui sono visibili i segnali del gruppo vinilico a 1640 cm^{-1} e dei gruppi $-CH_2-$ a 2920 e 2850 cm^{-1} (Figura 2.17-A).

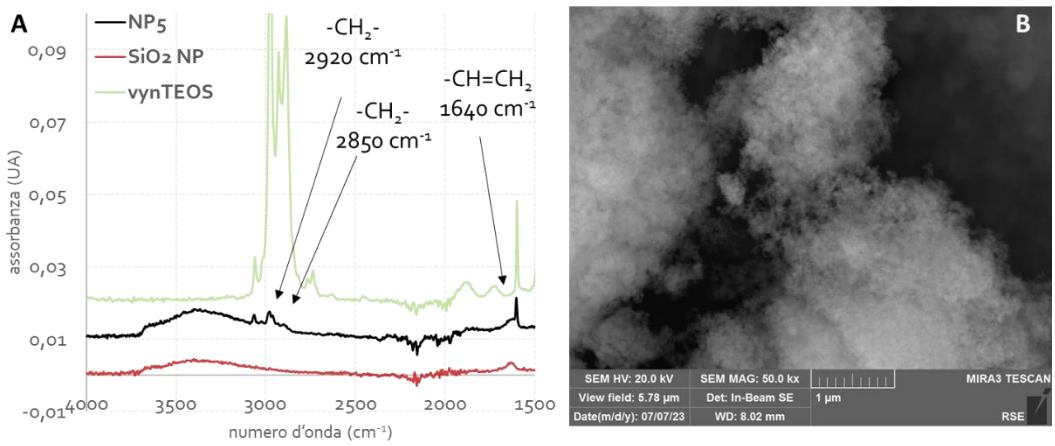


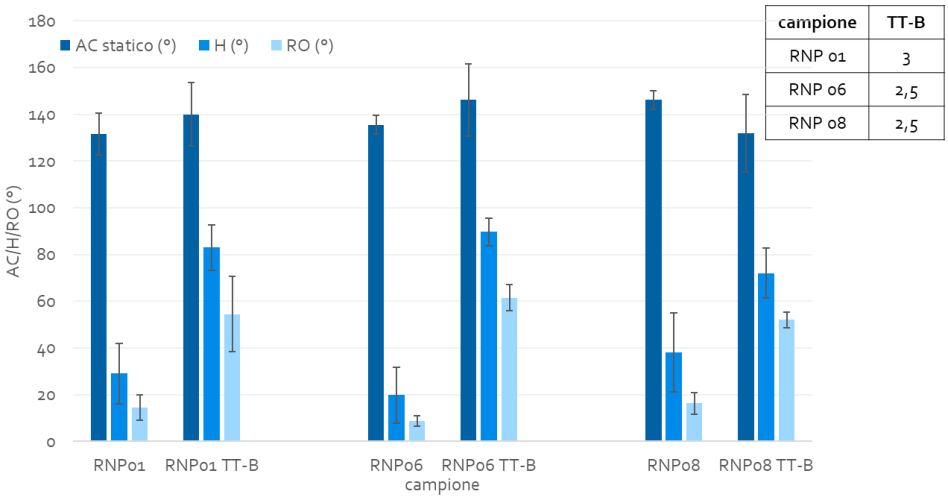
Figura 2.17 – A: spettro FTIR delle polveri di NP5, sono riportati per confronto gli spettri delle NP di SiO_2 e del vynTEOS; B: : immagine SEM di NP5 a 50kx .

L'immagine SEM mostra, inoltre, che le NP5 mantengono il *particle size* molto ridotto delle NP di SiO_2 di partenza (0,007 µm, valore riportato dal fornitore) e non si osserva la formazione di aggregati di maggiori dimensioni durante il processo di idrolisi-condensazione dello step 1. Una granulometria molto fine delle NP5 fa sì che vi sia un'elevata area superficiale funzionalizzata, disponibile per la successiva reticolazione con i poli-metil-silossani. Le polveri di SP5 risultano idrofobiche con un AC, misurato sulle stesse dopo deposizione su un vetro a partire da una sospensione in etanolo, di circa 140° (142,1 ± 3,8).
Sono state quindi eseguite prove di reticolazione con PMHS e con PDMS Si-H terminato a partire da NP5, variando i rapporti tra il reticolante NP5 e il PMHS o il PDMS Si-H. Le prove che hanno dato i migliori risultati portando, alla reticolazione e alla formazione di un rivestimento coeso, denominato RNP, sono riportate in Tabella 2.4.

Tabella 2.4 – Formulazioni dei rivestimenti RNP

strato sottile RNP	NP5 (mg)	PMHS/PDMS SiH	Cat. Karstedt (ppm)
RNP 01	100	PMHS 0,250 mL	2
RNP 06	100	PMHS 2 mL	2
RNP 08	100	PDMS-SiH 0,360 mL	2

I risultati di AC statico, H e RO sulle tre superfici sono riportati in Figura 2.18 (H è stata misurata con metodo del *tilting plate* con goccia da 20 µL). Sono riportati i valori misurati sui rivestimenti RNP prima e dopo il *tape test* (metodo B- TTB).



campione	TT-B
RNP 01	3
RNP 06	2,5
RNP 08	2,5

Figura 2.18 – Valori di AC, H e RO misurati sui rivestimenti RNP prima e dopo il *tape test* metodo B. Nella tabella di destra sono riportati i giudizi visivi (media di 2 test)

I valori di AC, vicini a 150° e i bassi valori di H e RO indicano che la superficie è idrofobica e l'idrofobicità è sostenuta da un regime di bagnabilità di tipo Cassie-Baxter, impartito dalla nano-rugosità superficiale dovuta alle NPvynTEOS. L'elevata dispersione dei risultati, soprattutto nelle misure di H e RO, indicano tuttavia un certo grado di disomogeneità superficiale con una distribuzione eterogenea del filler/reticolante NP5 sulla superficie.
I risultati di *tape test* vedono un significativo distacco del rivestimento dalla superficie e le misure di bagnabilità mostrano un aumento di H e RO, mentre l'AC statico rimane sostanzialmente invariato per tutti e tre i campioni. Questo può verosimilmente essere dovuto ad un parziale distacco del filler/reticolante NP5 con una conseguente variazione della rugosità e della morfologia superficiali che fanno sì che venga meno il regime di bagnabilità tipo Cassie-Baxter.

3 - RIVESTIMENTI IDROFILICI FOTOCATALITICI

Nel caso di rivestimenti idrofilici il meccanismo di dilavamento dei contaminanti proposto [13] è basato sullo *spreading,* ovvero lo spandimento dell'acqua a contatto con la superficie. Durante il processo di *spreading,* l'acqua forma un film acquoso superficiale che è in grado di penetrare al di sotto dei contaminanti depositati, facilitandone la rimozione (Figura 3.1).

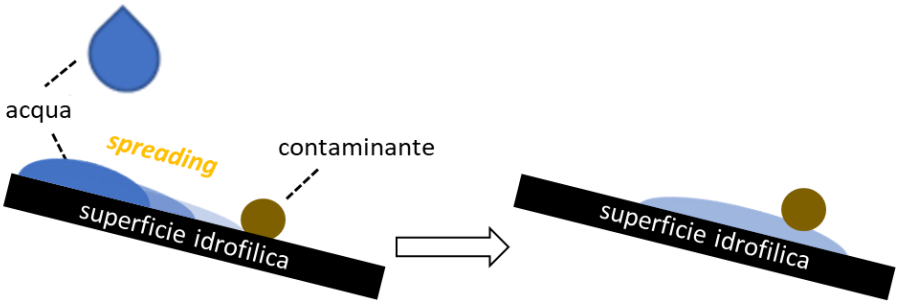


Figura 3.1 – Meccanismo di dilavamento dei contaminanti su superfici idrofiliche

Questo meccanismo prevede un processo di rimozione lento se paragonato a quello delle superfici idrofobiche, poiché minore è solitamente la mobilità superficiale dell'acqua sulle superfici idrofiliche. Inoltre, è riportato che il processo di rimozione che si innesca su superfici idrofiliche possa favorire, in particolare, la rimozione dei contaminanti organici non solubili o poco solubili [13].

In alcuni lavori sono stati rilevati svariati composti organici insolubili tra i contaminanti degli isolatori, particolarmente in contesti industriali, tra i quali troviamo residui di idrocarburi incombusti, oli, tracce di carbone [14]. Le deiezioni dei volatili contribuiscono, inoltre, ad arricchire il deposito di molecole organiche insolubili come l'acido urico [15]. Anche le attività di caratterizzazione del deposito contaminante presso ContIsola hanno rilevato la presenza di quantità non trascurabili di carbonio organico nella frazione insolubile di tutti campioni delle acque di lavaggio degli isolatori [16].

Per la preparazione di superfici idrofiliche su vetro sono comunemente utilizzati *layer* metallici o ossidi metallici micro e nanostrutturati, come SiO_2, TiO_2, Al_2O_3. L'applicazione di ossidi metallici con attività fotocatalitica come TiO_2, ZnO, SnO_2, WO_3 permette di sfruttare le capacità di degradazione dei contaminanti organici dei materiali fotocatalitici.

Oltre che per la degradazione di contaminanti organici, la fotocatalisi è utilizzata in molti ambiti anche per la disinfezione in virtù della sua capacità di eliminare molti microorganismi. L'utilizzo di rivestimenti fotocatalitici sugli isolatori può dunque contenere la contaminazione biologica, riducendo la quantità di alghe e muschi che si sviluppano comunemente sugli stessi, specie in luoghi umidi.

Sono state preparate superfici idrofiliche a base di ZnO nanostrutturato (*nanorods*), utilizzando 2 dei processi idrotermali descritti nel precedente rapporto [1], cui si fa riferimento per l'analisi morfologica. Superfici a base di TiO_2 nanometrica sono state ottenute per immersione in sospensione di TiO_2 e successiva calcinazione.

Sono quindi state misurate le bagnabilità, gli spessori e le adesioni al vetro dei rivestimenti idrofilici-fotocatalitici, nonché le capacità di dilavamento dei contaminanti e le capacità di degrado fotocatalitico.

3.1 Preparazione dei rivestimenti con ZnO

I reattivi utilizzati, senza preventivi trattamenti, sono:

- Zinco acetato diidrato (Sigma Aldrich);
- Zinco nitrato esaidrato (Sigma Aldrich);
- Esametilentetrammina (HMT) (sigma Aldrich);
- Sodio idrossido (Carlo Erba).
- Potassio idrossido (Carlo Erba)
- Etanolo (Carlo Eba)

I successivi passaggi sono stati eseguiti direttamente su vetrini da laboratorio da 75x25 mm, precedentemente lavati con etanolo.
Le fasi del processo di preparazione e deposizione dei rivestimenti con ZnO sono le seguenti (le condizioni di ciascuna fase sono riportate in Figura 3.2):

1. pretrattamento del vetro in soluzione di KOH 0,1 M in etanolo;
2. deposizione del *seed-layer* per trattamento in $Zn(CH_3COO)_2$ 25 mM in etanolo [17];
3. consolidamento del *seed-layer* in stufa;
4. crescita di ZnO nanostrutturato (*nanorodos*) in soluzione di $ZnNO_3$-HMT;

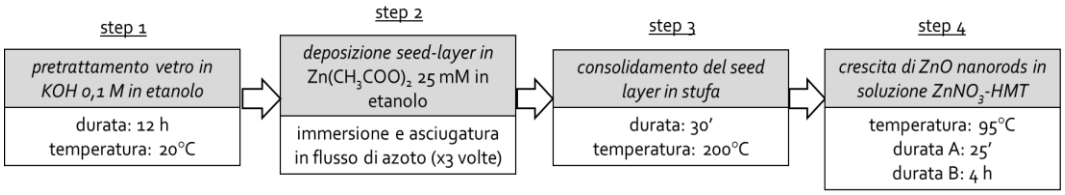


Figura 3.2 – Schema del processo e delle condizioni di preparazione dei rivestimenti idrofilici con ZnO

Per lo step 4 sono state testate due differenti soluzioni (soluzioni A e B) di crescita di $ZnNO_3$-HMT, con e senza aggiunta di NaOH, riportate in Tabella 3.1, ottenendo i rivestimenti in seguito denominati ZnO solA e ZnO solB, rispettivamente.

Tabella 3.1 – Soluzioni di crescita di ZnO *nanorods*

soluzione	$ZnNO_3 \cdot 6H_2O$ (g)	HMT (g)	NaOH (g)	acqua (mL)
A	0,79	0,98	0,025	50
B	0,70	1,48	----	50

3.2 Preparazione dei rivestimenti con TiO_2

I reattivi utilizzati, senza preventivi trattamenti, sono:

- TiO_2 polvere nanometrica, al 95% circa in fase anatasio;
- HCl 37% (Carlo Erba);
- Acqua demineralizzata;
- Acetone (Sigma Aldrich).

I coating idrofilici a base di TiO_2 sono stati preparati per deposizione da soluzione, seguita da calcinazione, su dei vetrini da microscopio da 75x25 mm. I vetrini sono stati precedentemente lavati con tensioattivo basico e risciacquati con acqua demineralizzata e acetone.
Le fasi del processo di preparazione e deposizione dei rivestimenti con TiO_2 sono le seguenti (i dettagli di ciascuna fase sono riportate in Figura 3.3):

1. Preparazione sospensione di TiO_2 in acqua;
2. Correzione del pH della sospensione a pH=3 con HCl 1 M;

3. Trattamento della sospensione agli ultrasuoni;
4. Immersione dei vetri nella sospensione;
5. Calcinazione in stufa dei vetri.

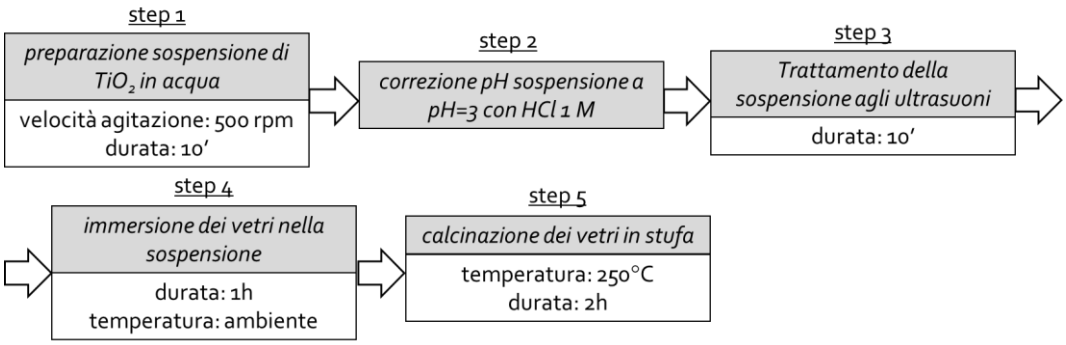


Figura 3.3 - Schema del processo e delle condizioni di preparazione dei rivestimenti idrofilici con TiO_2

Sono state utilizzate due sospensioni, con concentrazioni di TiO_2 in sospensione di 10 g/L e 25 g/L, ottenendo i rivestimenti in seguito denominati TiO_2 10 g/L e TiO_2 25 g/L, rispettivamente.

3.3 Bagnabilità, spessore e adesione al vetro

I risultati dei test di bagnabilità sono riportati in Figura 3.4,

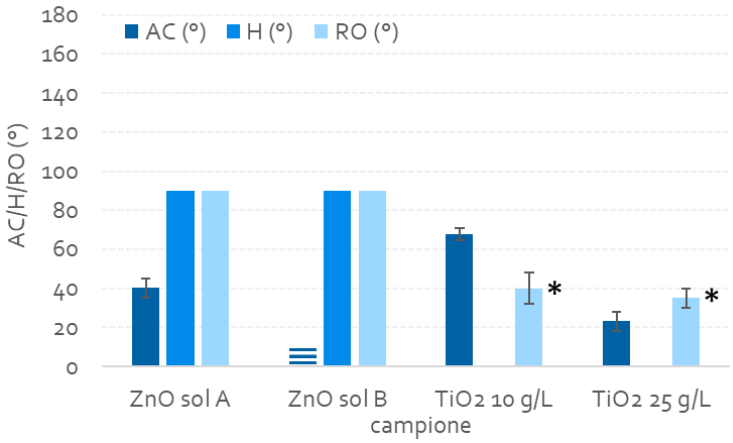


Figura 3.4 – Valori di AC, H e RO misurati sui campioni idrofilici-fotocatalitici a base di ZnO e TiO_2 (media e dev. std di 5 misure)

I vetri risultano idrofilici, con AC statici inferiori a 70°. Nonostante il carattere idrofilico, i vetrini rivestiti con NP di TiO_2 mostrano mobilità superficiale dell'acqua: Le gocce d'acqua depositate infatti scivolano sulla superficie lasciandola bagnata dopo il passaggio (i valori di RO associati sono indicati con un asterisco). Nel caso del campione ZnO sol B la superficie è risultata super-idrofilica, e l'AC statico è stato stimato e non misurato e posto pari a 10° nel grafico, per facilitare il confronto con gli altri campioni.
Gli spessori e le adesioni dei rivestimenti stimate visivamente dopo *tape test* sono riportati in Tabella 3.2.

Tabella 3.2 – Spessori (media e dev.std di 10 misure) e risultati visivi del *tape test* dei rivestimenti idrofilici-fotocatalitici (media di 2 misure)

campione	spessore (µm)	tape test	
		metodo A	metodo B
ZnO sol A	1,7 ± 0,8	2	2
ZnO sol B	4,7 ± 1,4	2	2
TiO2 10 g/L	2,2 ± 0,8	3	3
TiO2 25 g/L	12,0 ± 2,2	3	3

Gli spessori sono coerenti con le concentrazioni delle soluzioni di crescita/sospensioni utilizzate, mentre l'adesione dei rivestimenti non è ottimale con una rimozione significativa a seguito del *tape test* con entrambi i metodi.

3.4 Test di dilavamento dei contaminanti

I risultati dei test di dilavamento (per i quali si fa riferimento all'appendice per i dettagli) sono riportati, in confronto al vetro non trattato, in Figura 3.5.

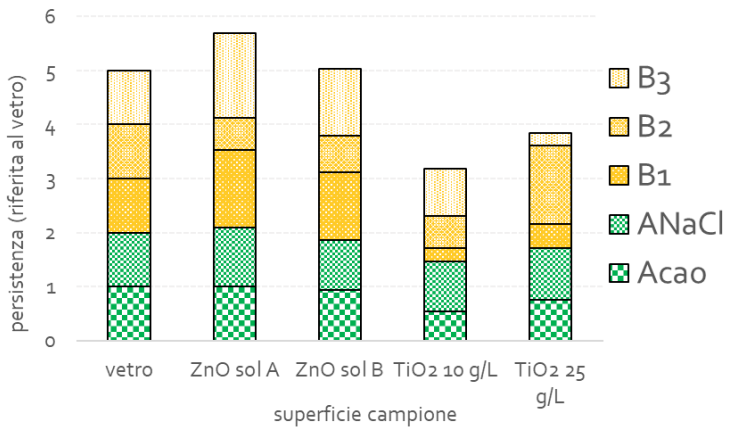


Figura 3.5 - Risultati dei 5 test di dilavamento eseguiti sulle 4 superfici idrofiliche-fotocatalitiche

Ricordando che a valori inferiori corrispondono migliori capacità di dilavamento, le superfici con TiO_2 mostrano prestazioni di dilavamento superiori a quelle delle superfici con ZnO e superiori a quelle del vetro non rivestito. Mostrano, inoltre, come atteso sulla base del meccanismo di rimozione proposto per le superfici idrofiliche di cui al capitolo 3 -, prestazioni leggermente superiori nei confronti del contaminante insolubile rispetto al contaminante solubile (valore più basso per A_{cao} che per A_{NaCl}).
I vetrini con ZnO non hanno invece prestazioni di dilavamento migliori di quelle del vetro non rivestito.

3.5 Test di fotodegradazione

Al fine di misurare le capacità di degrado fotocatalitico, i vetrini idrofilici fotocatalitici sono stati posti in soluzioni di coloranti organici ed esposti ad una sorgente di luce UV con massimo di emissione a circa 365 nm e con intensità di emissione di circa 20 W/m^2.
I test sono stati eseguiti separatamente sul colorante blu di metilene (MB) e sul colorante rosso Ponceau 4R (E124), effettuando prelievi della soluzione di colorante, posta a contatto con i vetrini

campioni, ad intervalli di tempo stabiliti a partire dall'inizio dell'esposizione ai raggi UV. L'intensità della colorazione della soluzione prelevata, proporzionale alla quantità di colorante organico presente in soluzione, è misurata con spettrofotometria nel visibile, a 664 nm per MB e a 508 nm per E124.
Il dettaglio dei test di fotodegradazione e riportato in appendice (paragrafo 8.2).
I risultati dei test di degradazione sono riportati nei grafici seguenti, espressi come percentuale della concentrazione di colorante al tempo t (C_t) rispetto alla concentrazione iniziale (C_0), misurata nei diversi prelievi.

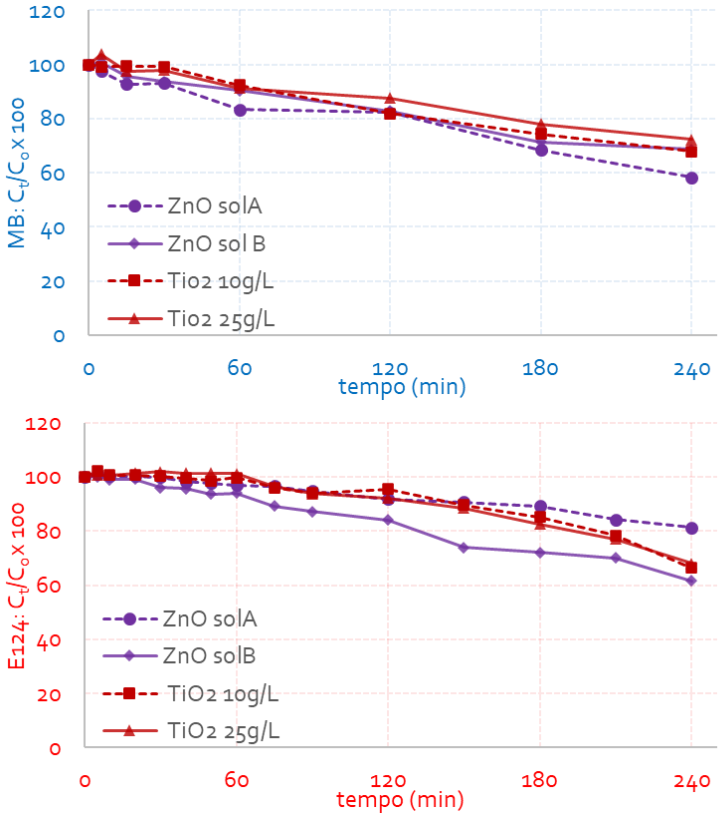


Figura 3.6 – Variazione nei diversi prelievi della concentrazione di MB (in altro) e di E124 (in basso) sotto irraggiamento UV in presenza dei vetri idrofobici-fotocatalitici

Come atteso i vetrini mostrano effettivamente un effetto di riduzione della concentrazione dei coloranti, superiore a quello dovuto al solo effetto fotochimico di esposizione dei coloranti alla luce UV. Le degradazioni fotocatalitiche per tutti i vetri sono comprese tra il 20% ed il 40% dopo 4 ore di esposizione, con entrambi i coloranti. Come riportato in appendice (paragrafo 8.2), la degradazione dei coloranti sottoposti ad irraggiamento UV in assenza di fotocatalizzatori è risultata trascurabile (% C_t/C_0 è circa 100 dopo 4 ore per entrambi i coloranti).

4 - RIVESTIMENTI IDROFOBICI FOTOCATALITICI

I materiali idrofobici (gomme siliconiche e materiali compositi) sono ampiamente utilizzati in campo per conferire proprietà anti-contaminanti agli isolatori, essenzialmente in virtù delle loro capacità di dilavare i contaminanti e di impedire la formazione di un velo di elettrolita continuo sulla superficie. Un approccio basato, oltre che su tali proprietà idrofobiche, anche sulla capacità di degradare i contaminanti organici, può tuttavia migliorare ulteriormente le prestazioni complessive di anticontaminazione.
Nella precedente annualità erano stati presi in considerazione, a livello di studio di letteratura, i rivestimenti idrofobici fotocatalitici. Nella letteratura scientifica sono approfonditi entrambi i temi, sia quello dei materiali fotocatalitici, sia quello delle superfici super-idrofobiche, ma si era riscontrato che sono meno comuni i lavori incentrati sull'utilizzo simultaneo di queste due proprietà.
Nel corso del 2023 sono stati preparati e caratterizzati rivestimenti idrofobici-fotocatalitici: i materiali fotocatalitici utilizzati, analogamente ai rivestimenti idrofilici (capitolo 3 -), sono *nanorods* di ZnO e NP di TiO2.
Le superfici idrofobiche con *nanorods* di ZnO sono state ottenute per trattamento con fluoro-alchil-silano (FAS) dei campioni ZnO solA e ZnO sol B di cui al paragrafo 3.1. Il trattamento con FAS ha lo scopo di abbassare l'energia superficiale, sfruttando al contempo la sottostante nanostruttura di ZnO, per impartire l'idrofobicità.
Prendendo come punto di partenza alcune formulazioni reperibili in letteratura [18], [19], [20] sono state preparate superfici super-idrofobiche incorporando NP di TiO_2 in una matrice di PDMS. La miscela risultante è stata applicata al vetro per *spray-coating.* Lo stesso procedimento di deposizione è stato eseguito con *nanorods* di ZnO cresciuti tramite un processo idrotermale simile a quello riportato nel paragrafo 3.1.

4.1 Preparazione dei rivestimenti ZnO-FAS

Si è partiti dai vetrini rivestiti con *nanorods* di ZnO (ZnO sol A e ZnO solB), per i cui reattivi utilizzati si fa riferimento al paragrafo 3.1, con in aggiunta il Dynasilan SIVO EC Clear (Evonik) (FAS).
Si è eseguita la deposizione del FAS tramite *dip-coating* e successivo trattamento termico, i cui dettagli sono riportati in Figura 4.1, ottenendo i rivestimenti in seguito denominati ZnO solA FAS e ZnO solB FAS, rispettivamente.

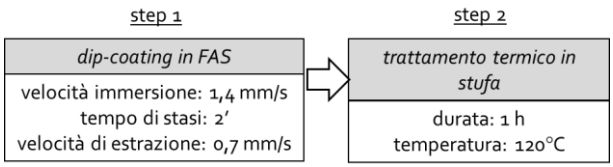


Figura 4.1 – Schema e parametri utilizzati nel processo di preparazione dei rivestimenti ZnO-FAS

4.2 Preparazione dei rivestimenti PDMS-spray

4.2.1 Rivestimenti PDMS-spray con TiO_2

I reattivi utilizzati, senza preventivi trattamenti, sono:

- TiO_2 polvere nanometrica, al 95% circa in fase anatasio;
- PDMS: Sylgard 184 (Dow Chemicals) con rapporto faseA:faseB pari a 10:1;
- Eptano (Sigma Aldrich);

La deposizione del rivestimento PDMS-TiO_2 è stata eseguita su vetrini da laboratorio da 75x25 mm, precedentemente lavati con etanolo.
Le fasi del processo di preparazione e deposizione dei rivestimenti con TiO_2 sono le seguenti (i dettagli di ciascuna fase sono riportati in Figura 4.2):

1. Preparazione soluzione PDMS-eptano;
2. Aggiunta polvere di TiO_2;
3. Agitazione e trattamento agli ultrasuoni della sospensione;
4. Deposizione con aerografo spray;
5. Trattamento termico in stufa.

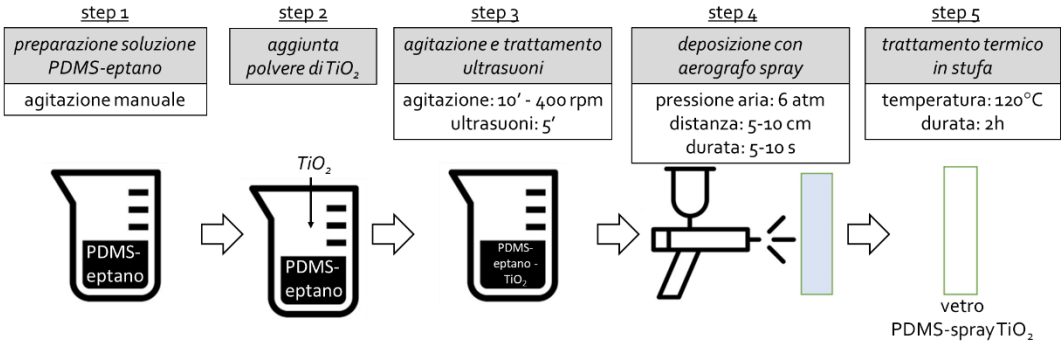


Figura 4.2 - Schema e condizioni operative del processo di preparazione dei rivestimenti PDMS-spray con TiO_2

Nella fase di messa a punto del metodo di deposizione *spray*, sono stati investigati differenti rapporti tra PDMS e TiO_2 e differenti diluizioni in eptano, al fine di ricercare le migliori condizioni per la deposizione e l'ottenimento di rivestimenti idrofobici. Le quantità di PDMS, TiO_2 ed eptano utilizzate nelle diverse prove sono riportate in Tabella 4.1, in cui sono riportati anche AC e RO dei rivestimenti risultanti.

Tabella 4.1 – Prove di messa a punto del metodo di deposizione *spray* con i valori di AC e RO misurati

prova	PDMS (g)	TiO_2 (g)	rapporto TiO_2/PDMS	eptano (mL)	AC (°)	RO (°)
S1	1	0,1	0,1	10	115 ± 4	>90
S2	1	0,2	0,2	3	112 ± 7	>90
S3	1	0,33	0,33	3	104 ± 11	>90
S4	1,5	0,3	0,2	10	93 ± 6	>90
S5	0,5	0,3	0,6	10	145 ± 1	5 ± 2
S6	0,5	0,5	1	12	154 ± 1	3 ± 1
S7	0,25	0,25	1	10	163 ± 3	2 ± 1
S8	0,1	0,1	1	10	155 ± 2	3 ± 2
S9	0,1	0,25	2,5	10	-	-
S10	0,4	0,6	1,5	10	164 ± 3	2 ± 1
S11	0,2	0,3	1,5	10	157 ± 4	2 ± 1

I campioni S6-S7-S8-S10 e S11 risultano super-idrofobici mentre non è stato possibile deporre un *coating* con la formulazione S9. Si osservi come, per ottenere un coating super-idrofobico e di cui sia possibile la deposizione *spray*, il rapporto TiO_2/PDMS debba essere compreso tra 1 e 1,5.

Il campione S7, denominato in seguito S7 TiO_2, è stato scelto per eseguire le successive caratterizzazioni.

4.2.2 Rivestimenti PDMS-spray con ZnO

Per la sintesi dei *nanorods* di ZnO, i reattivi utilizzati, senza preventivi trattamenti, sono:

- zinco nitrato (Sigma Aldrich);
- HMT (Sigma Aldrich);
- sodio idrossido (Carlo Erba);

Le fasi del processo di preparazione delle polveri di *nanorods* di ZnO sono le seguenti (i dettagli di ciascuna fase sono riportati in Figura 4.3):

1. preparazione soluzione di crescita con $ZnNO_3$, HMT e NaOH in acqua;
2. agitazione della soluzione;
3. trattamento termico in stufa in contenitore chiuso;
4. filtrazione e lavaggio delle polveri;
5. essicazione delle polveri in stufa.

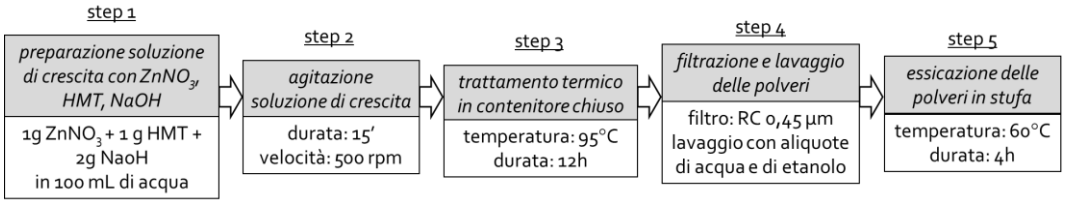


Figura 4.3 – Sintesi dei nanorods di ZnO (1-1-2): passaggi e condizioni operative

Le polveri di ZnO così ottenute, la cui sigla 1-1-2 indica i rapporti in peso di $ZnNO_3$, HMT e NaOH utilizzati, sono state utilizzate in miscela con PDMS, per la sintesi dei rivestimenti idrofobici.
I passaggi per la preparazione dei rivestimenti PDMS-spray con ZnO sono analoghi a quelli utilizzati con il TiO_2 (paragrafo 4.2.1).
Anche in questo caso il campione S7, denominato in seguito S7 ZnO, è stato scelto per eseguire le successive caratterizzazioni.

4.3 Bagnabilità, spessore e adesione al vetro

I vetri risultano idrofobici, con AC statici superiori a 110° nel caso di ZnO solA FAS, e maggiori di 160° per gli altri campioni. I vetri S7 sono super-idrofobici con valori di H e RO inferiori a 10°, mentre ZnO solB FAS pur avendo un elevato AC statico mostra un'elevata adesione dell'acqua con H e RO superiori a 60°. I risultati sono riportati in Figura 4.4.

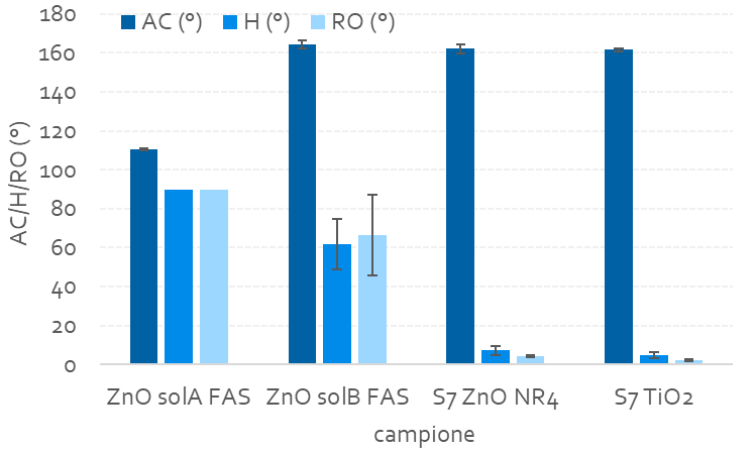


Figura 4.4 - Valori di AC, H e RO misurati sui campioni idrofobici-fotocatalitici a base di ZnO e TiO_2 (media e dev. std di 5 misure)

Gli spessori e le adesioni al substrato vetroso dei rivestimenti, stimate visivamente dopo *tape test*, sono riportati in Tabella 4.2.

Tabella 4.2 - Spessori (media e dev.std di 10 misure) e risultati visivi del *tape test* dei rivestimenti idrofobici-fotocatalitici (media di 2 misure)

campione	spessore (µm)	tape test	
		metodo A	metodo B
ZnO solA FAS	2,5 ± 1,1	2	2
ZnO solB FAS	6,6 ± 1,7	2	2
S7 ZnO NR4	18,9 ± 5,7	4	3
S7 TiO2	10,8 ± 6,8	4	3

Il rivestimento con FAS non aumenta significativamente lo spessore dei rivestimenti ZnO solA e solB, trattandosi di un *layer* di circa 2 nm di spessore [21], e non migliora l'adesione del coating che rimane suscettibile di distacco dopo *tape test.*
Lo spessore dei rivestimenti S7 è dell'ordine di qualche decina di µm e l'adesione risulta migliore, seppure vi siano anche in questo caso segni di distacco non trascurabili.

4.4 Test di dilavamento dei contaminanti

I risultati dei test di dilavamento dei contaminanti dei campioni idrofobici-fotocatalitici, riferiti al vetro non rivestito, sono riportati in Figura 4.5.

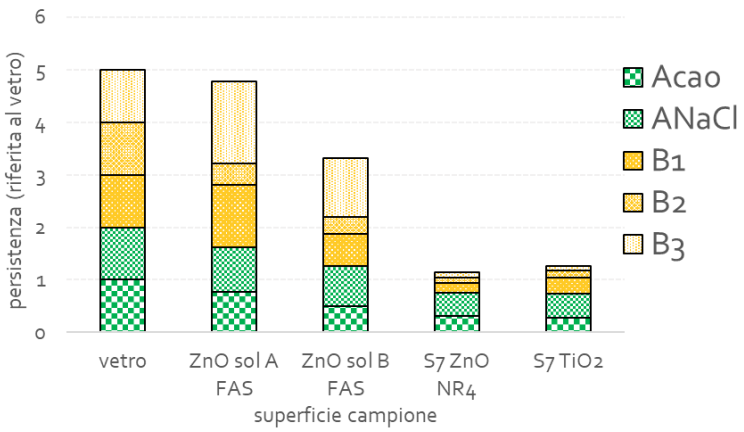


Figura 4.5 - risultati dei 5 test di dilavamento eseguiti sulle 4 superfici idrofobiche-fotocatalitiche

Dal grafico risultano evidenti le elevate capacità di dilavamento delle superfici S7 che in tutte le prove hanno evidenziato una bassissima persistenza dei contaminanti, sia nei test con contaminanti in polvere (test A) sia in quelli con i contaminanti in sospensione (test B).
Anche i rivestimenti ZnO-FAS hanno capacità di dilavamento migliori di quelle del vetro non rivestito con la superficie derivante da crescita in soluzione B che è significativamente migliore di quella trattata in soluzione A.
Analogamente a quanto visto al paragrafo 2.1.6, nel caso dei rivestimenti sylA-PMHS-SM, considerando sia i campioni idrofilici-fotocatalitici (capitolo 3 -), sia i campioni idrofobici-fotocatalitici, si osserva una correlazione tra le capacità di dilavamento e l'idrofobicità: al decrescere dei valori di bagnabilità RO e H decresce la tendenza dei contaminati a rimanere sulle superfici. L'indice di correlazione persistenza-RO e quello persistenza-H risultano entrambi pari a 0,94, ad indicare una elevata correlazione, evidenziata anche dal grafico di Figura 4.6.

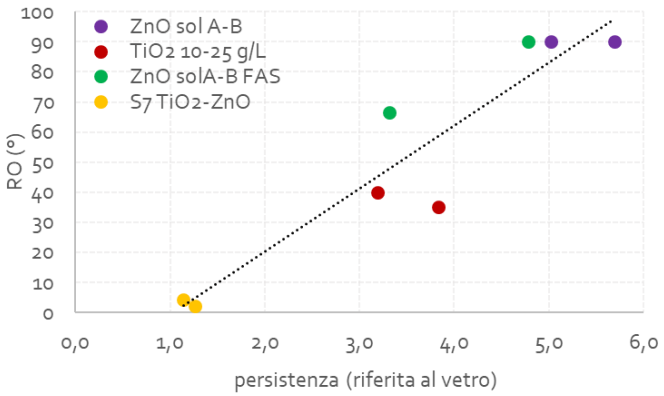


Figura 4.6 - Risultati dei test di dilavamento (espressi come persistenza dei contaminanti sulle superfici) vs. RO per tutte le superfici fotocatalitiche

4.5 Test di fotodegradazione

I risultati dei test di fotodegradazione sono riportati nei grafici seguenti, espressi come variazione della concentrazione di colorante rispetto alla concentrazione iniziale nei diversi prelievi.

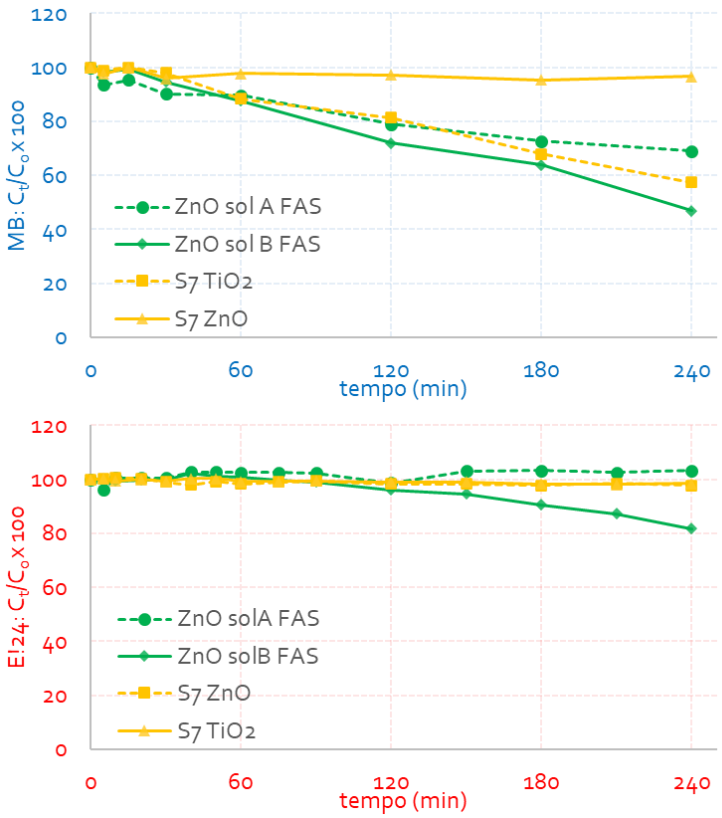


Figura 4.7 – Variazione nei diversi prelievi della concentrazione di MB (in alto) e di E124 (in basso) sotto irraggiamento UV in presenza dei vetri idrofobici-fotocatalitici

Entrambi i vetri rivestiti con FAS e il vetro PDMS *spray* con TiO_2 (S7 TiO_2) degradano MB in percentuali comprese tra il 30% ed il 50% dopo 4 ore di esposizione, mentre nessuna variazione di concentrazione significativa di MB si è osservata con S7 ZnO.
Nei confronti di E124 si osserva invece una degradazione, pari a circa il 20% della concentrazione iniziale, solo per il vetrino ZnO solB FAS e nessuna degradazione significativa per gli altri campioni testati.
Le prove di fotodegrado di MB dimostrano che ZnO rimane fotocataliticamente attivo anche in presenza di un *layer* di FAS idrofobico e, nel caso di TiO_2, anche in presenza di una matrice di PDMS. Le proprietà fotocatalitiche sono leggermente superiori rispetto ai vetri idrofilici (paragrafo 3.5) nei confronti di MB, ma sono nettamente inferiori nei confronti di E124. Inaspettatamente, il campione S7 ZnO non presenta attività fotocatalitica né con MB né con E124: saranno necessari ulteriori approfondimenti per comprendere questo comportamento e ottimizzare le proprietà fotocatalitiche di questi materiali particolarmente promettenti.

5 - RISULTATI DELLA SPERIMENTAZIONE SU RIVESTIMENTI OUTDOOR DI CONTISOLA 2022-2023

È proseguita, in collaborazione con la Linea di Attività 3.10 "Approfondimento su catena modellistica e sperimentale del fenomeno di contaminazione superficiale degli isolatori della rete elettrica italiana", la campagna di misurazione presso la stazione sperimentale di ContIsola, all'interno della sede RSE di Milano. L'attività è volta al monitoraggio delle prestazioni di un rivestimento, sviluppato ed applicato da RSE su una catena di isolatori nel 2021, nel ridurre l'accumulo di contaminanti superficiali. Il rivestimento oggetto di studio è "ALK-5%", *coating* silossanico idrofobico, trasparente e di spessore micrometrico, depositato su entrambe le facce delle campane degli isolatori.

La campagna prevede la misurazione periodica dei contaminanti solubili e insolubili depositati sulle superfici di isolatori esposti all'*aerosol* atmosferico, tramite raccolta degli stessi in una soluzione acquosa di lavaggio. A tal fine, applicando le procedure descritte nella norma tecnica IEC/TS 60815 [22], le quantità di contaminanti solubili ed insolubili depositati sono calcolate ed espresse (in mg/cm^2) come ESDD (*Equivalent Saline Deposit Density*) e NSDD (*Non-Soluble Deposit Density*), rispettivamente. Dal confronto dei livelli di ESDD ed NSDD riscontrati sugli isolatori rivestiti con "ALK 5%", con quelli riscontrati su identici isolatori non rivestiti, posti nelle stesse ubicazioni, è possibile ricavare indicazioni sulle prestazioni del rivestimento anticontaminazione.

Le due catene di isolatori di 6 elementi ciascuna, quella rivestita e quella non rivestita, sono alloggiate su una piattaforma metallica sopraelevata di circa 2 metri da terra (Figura 5.1, a-d). Sulla stessa piattaforma sono collocati due involucri (in polietilene bianco), a forma di casetta cubica con tettuccio spiovente, denominati *Deposition Box* (Figura 5.1, e-f). In ciascuna *Deposition Box* è collocato un singolo isolatore (rivestito in un caso e non rivestito nell'altro) al cui interno viene convogliato un flusso costante di aerosol ambientale attraverso un'apertura perimetrale sottostante al tettuccio, per mezzo di una minima depressione generata da un miniventilatore. In tal modo, gli isolatori in essi contenuti sono di fatto al riparo dagli effetti legati alle condizioni meteorologiche, come il vento, l'insolazione e il dilavamento dovuto alle precipitazioni.

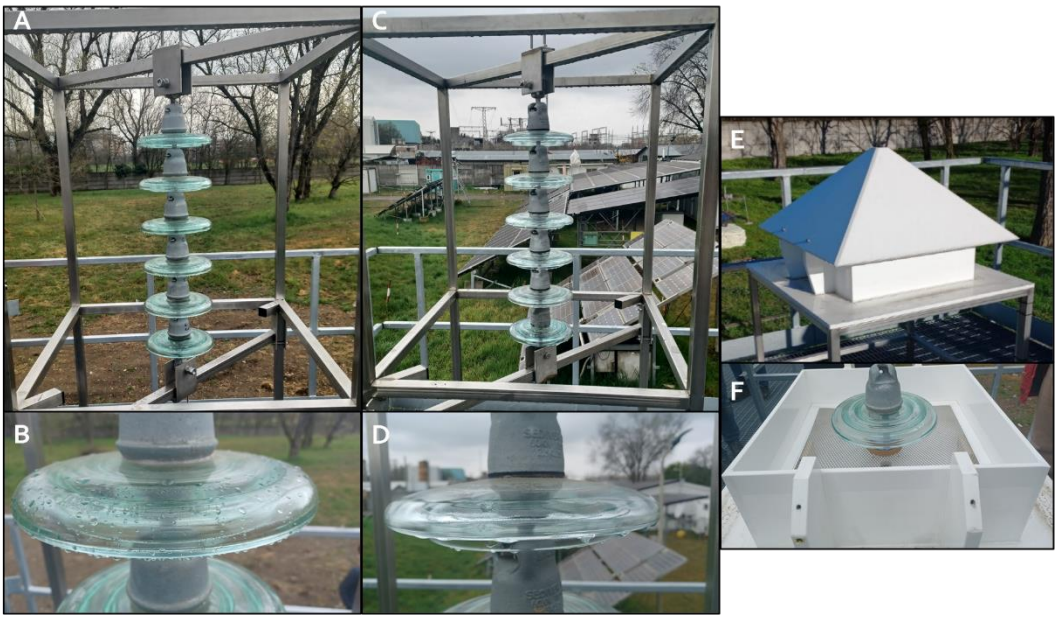
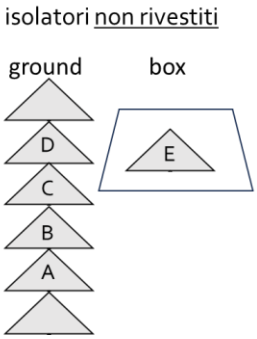


Figura 5.1 – a) Catena di isolatori rivestiti con ALK-5%; b) dettaglio di un isolatore rivestito con ALK-5%; c) catena di isolatori non rivestiti; d) dettaglio di un isolatore non rivestito; e) *Deposition Box* chiusa; f) *Deposition Box* aperta con all'interno un isolatore non rivestito

La campagna è iniziata ad aprile 2022 e si è conclusa ad aprile 2023 effettuando nel corso dell'anno di esposizione sono stati effettuati 4 prelievi dei contaminanti dalle superfici degli isolatori, a distanza di 3 mesi l'uno dall'altro. I prelievi sono stati eseguiti, di volta in volta, su un diverso isolatore su ciascuna delle due catene (prelievi denominati "ground") e sugli isolatori contenuti nelle due *Deposition Box* (denominati "box"), campionando separatamente le facce superiori e inferiori (denominate "up" e "down").
Nello schema di Figura 5.2 sono riportati gli isolatori oggetto di campionamento nei diversi prelievi.



n° prelievo		1	2	3	4
tempo di esposizione (mesi)	0	3	6	9	12
data	04/2022	07/2022	10/2022	01/2023	04/2023
ground		A	B	C	D
ground - rivestito		A'	B'	C'	D'
box		E	E	E	E
box - rivestito		E'	E'	E'	E'

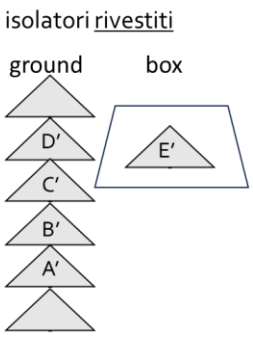


Figura 5.2 – Schema degli isolatori oggetto di campionamento nei 4 prelievi della campagna di ContIsola 2022-2023

Nel precedente rapporto (RDS 2022), erano stati valutati i risultati derivanti dai primi due prelievi, effettuati nel 2022. Sono in seguito riportati i risultati complessivi ottenuti nei 4 prelievi, con un confronto tra isolatori rivestiti ALK-5% e non rivestiti.
Sono state poi eseguite le analisi dei contaminati solubili, contenuti all'interno delle acque di lavaggio utilizzate per la determinazione di ESDD e NSDD, con la determinazione degli ioni e dei metalli presenti. Le analisi di anioni e cationi sono state eseguite in cromatografia ionica (IC) e

tramite titolazioni acido-base (per la determinazione dell'alcalinità totale), ed in ICP-OES per i contaminanti metallici.

5.1 Prestazioni del coating ALK-5%

Dal confronto dei parametri ESDD ed NSDD misurati su isolatori non rivestiti e isolatori rivestiti con ALK-5% è possibile, dopo un anno di sperimentazione con 4 prelievi a cadenza trimestrale, valutare se il rivestimento abbia prodotto una significativa riduzione del deposito contaminante, solubile ed insolubile, sulle superfici degli isolatori.
I grafici a barre di Figura 5.3 e di Figura 5.4 riportano i risultati di ESDD (contaminanti solubili) e NSDD (contaminanti insolubili) sugli isolatori campionati nei 4 prelievi (G=ground, B=box, U=up, D=down).

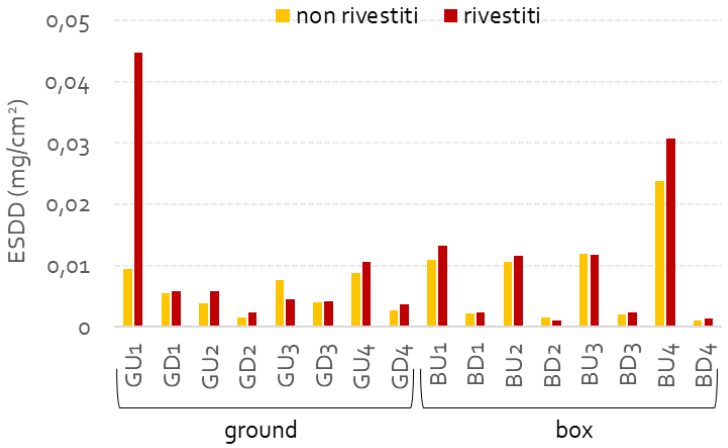


Figura 5.3 – Risultati di ESDD nei 4 prelievi sugli isolatori non rivestiti e rivestiti ALK-5%

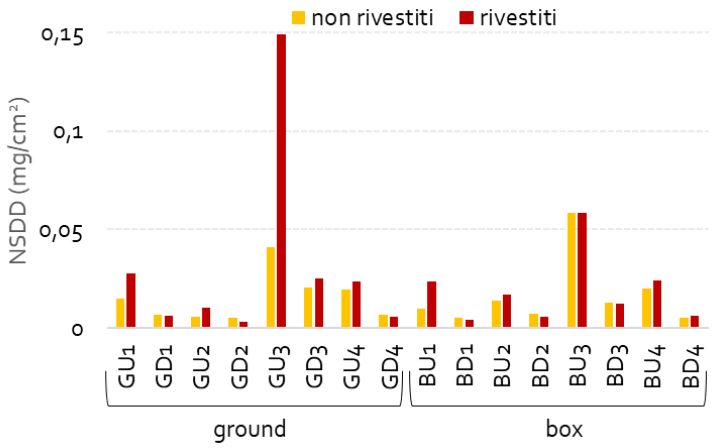


Figura 5.4 - Risultati di NSDD nei 4 prelievi sugli isolatori non rivestiti e rivestiti ALK-5%

Non si evidenziano riduzioni significative nei contaminanti solubili ed insolubili presenti sulle superfici degli isolatori rivestiti con ALK-5%. I valori di ESDD e NSDD rimangono in quasi tutti i casi simili o poco superiori ai valori riscontrati sugli isolatori non rivestiti, ad eccezione del campionamento "*ground up*" del prelievo 1 per ESDD e del campionamento "*ground down*" del prelievo 3 per NSDD in cui si osservano incrementi significativi. In particolare, non si evidenziano differenze significative per i campionamenti degli isolatori "*ground*" sui quali, sottoposti alle

precipitazioni atmosferiche, ci si sarebbe aspettato un effetto di dilavamento dei contaminanti superiore in virtù delle proprietà idrofobiche di ALK-5%. Non si evidenziano inoltre nei risultati scostamenti sistematici tra isolatori rivestiti e non rivestiti tali da indicare una progressiva diminuzione delle prestazioni del rivestimento dovuta ad un eventuale degrado. Il rivestimento ALK-5% era stato scelto nel passato triennio, oltre che per la bassa adesione superficiale dell'acqua (RO = 24,0 ± 3,1 e H = 18,3 ± 4,2) anche per la facile scalabilità del processo agli isolatori [9]; non ne erano state tuttavia valutate le capacità di dilavamento con i test di dilavamento illustrati nel paragrafo 8.1 o con altri metodi di prova.
È comunque da sottolineare che la severità della contaminazione osservata durante la sperimentazione a ContIsola è risultata, in quasi tutti i casi, leggera o molto leggera, avvicinandosi al livello di contaminazione di media entità in un solo caso ("*ground up*" del prelievo 1). La severità della contaminazione (Site Pollution Severity) è valutata secondo la classificazione riportata in IEC/TS 60815 ed ottenuta incrociando i valori di ESDD e NSDD (Figura 5.5).

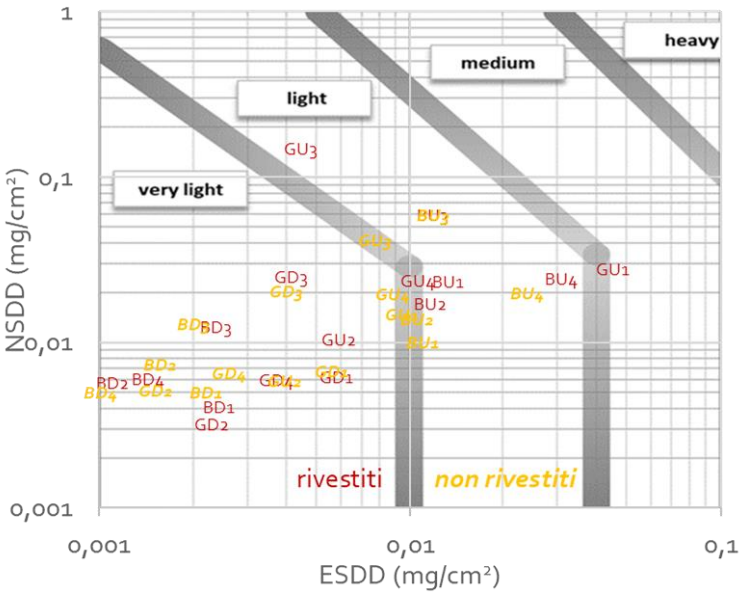


Figura 5.5 - Livelli di ESDD e NSDD ottenuti sugli isolatori rivestiti e non rivesti nei 4 prelievi della campagna di ContIsola 2022-2023, proiettati sul grafico di Site Pollution Severity della norma IEC/TS 60815

5.2 Determinazione della composizione del deposito solubile

I risultati delle analisi della frazione solubile dei contaminanti, contenuta nelle acque di lavaggio degli isolatori provenienti dai prelievi di ContIsola per la campagna 2022-2023, sono riportati in [23]. Le analisi hanno riguardato anche i campionamenti delle superfici degli isolatori posti a tetto (ubicazione "roof", R), che si aggiungono ai già citati isolatori ubicati in "ground" e in "box", per un totale di 10 acque di lavaggio per ciascuno dei 4 prelievi.
Riguardo all'analisi ionica, eseguita tramite IC per la determinazione di 12 specie ioniche, i cationi Na^+, NH^{4+}, K^+, Mg^{2+} e Ca^{2+} e gli anioni F^-, Cl^-, NO_2^-, Br^-, NO_3^-, HPO_4^{2-} e SO_4^{2-}, risulta interessante riportare alcune considerazioni.

Dal calcolo del bilancio ionico risultante in IC, ovvero della somma tra le cariche positive e negative misurate nei campioni, è possibile verificare la presenza di un eccesso di anioni o di un eccesso di cationi che, visto il principio di elettro neutralità della soluzione, può essere sintomo della presenza di specie ioniche non quantificate con l'analisi in IC.
Come già visto nella precedente annualità [1], sui 20 campioni dei primi due prelievi (prelievo 1 e 2), dalle analisi IC è emerso un eccesso sistematico di cariche positive. Lo stesso è stato confermato dalle analisi IC anche sui 20 campioni dei due prelievi successivi (prelievo 3 e 4). Si è visto che tale eccesso di carica nella maggior parte dei casi è risultato corrispondente all'alcalinità totale, espressa come anione bicarbonato (HCO_3^-). Essendo l'alcalinità soppressa e non quantificabile con il metodo in IC, è stata misurata a parte tramite titolazioni acido-base seguite per via potenziometrica. I risultati dell'analisi ionica, espressi come somma degli anioni da IC, come somma dei cationi da IC e come ione HCO_3^- (in µeq/L), sono riportati in Figura 5.6. Si evidenzia che se si aggiunge alla frazione anionica il contributo di HCO_3^-, che di fatto risulta l'anione in concentrazione maggiore in quasi tutti i campioni, nella maggioranza dei casi si raggiunge un bilancio di carica pressoché perfetto.

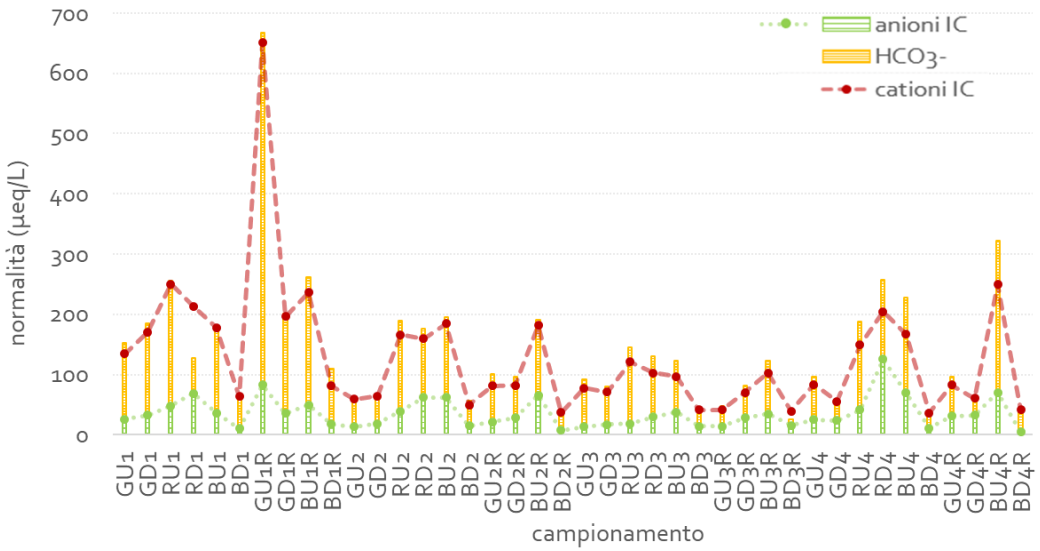


Figura 5.6 – Equivalenti anionici e cationici derivanti da analisi IC e degli equivalenti di HCO_3^-, derivanti da titolazioni acido-base, per i 40 campioni delle acque di lavaggio della campagna di ContIsola 2022-2023

Sulle acque di lavaggio filtrate, a valle quindi della misura di ESDD e NSDD, sono state eseguite misure di conducibilità. La conducibilità dipende, in prima approssimazione, dalla concentrazione delle specie ioniche disciolte e dal numero di cariche a queste associate (oltre che dalla loro mobilità e dalla temperatura). Confrontando le conducibilità misurate sui campioni, e riportate alla stessa temperatura di 20°C con la formula indicata da IEC/TS 60815, con il totale di specie ioniche trovate negli stessi, si ottiene una elevata correlazione (pari a circa 0,985). Questa correlazione è evidente nel grafico di Figura 5.7 ottenuto considerando sia i 12 ioni analizzati in IC, sia lo ione HCO_3^-, espressi come equivalenti/L.

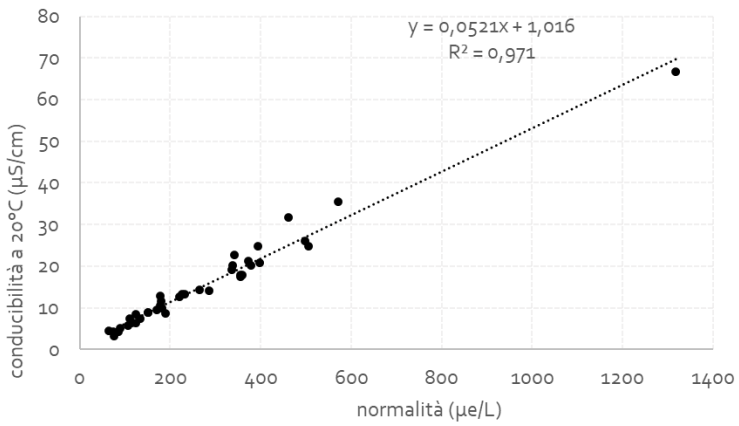


Figura 5.7 – Grafico normalità vs. conducibilità per i 40 campioni analizzati. La normalità è calcolata considerando i 12 ioni misurati in IC e lo ione HCO_3^-, la conducibilità è riportata a 20°C.

La correlazione equivalenti-conducibilità è indice della coerenza e dell'affidabilità dei risultati analitici, ma non evidenzia tuttavia eventuali specie ioniche non analizzate: in altre parole non rivela se sono state prese in considerazione tutte le specie ioniche presenti nei campioni.
Una verifica in questo senso può essere eseguita confrontando i valori di conducibilità misurati con i valori attesi, calcolati sulla base delle concentrazioni delle specie ioniche misurate in IC e di HCO_3^-. Il calcolo della conducibilità "teorica" dei campioni è eseguito con le formule riportate in seguito [24]:

$$CE = CE_{\infty}\, Y^2 \qquad 5.1$$

$$CE_{\infty} = \sum \lambda_i C_i \qquad 5.2$$

$$Y = 10^{-0,5\,\left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0,3\,I\right)} \qquad 5.3$$

$$I = 0,5 \sum C_i Z_i^2 \qquad 5.4$$

Dove:
CE = conducibilità calcolata corretta per la forza ionica (in µS/cm)
CE_{∞} = conducibilità calcolata a diluzione infinita (in µS/cm)
λ_i = conducibilità ionica equivalente a diluzione infinita dello ione i (in µS x cm² / µeq) a 20°C
C_i = concentrazione dello ione i (in µeq/L)
Y = coefficiente di attività ionica
I = forza ionica
Z_i = numero di cariche dello ione i

Se i valori della conducibilità calcolata CE (con correzione per la forza ionica della soluzione campione) corrispondono con i valori misurati sperimentalmente è possibile concludere che le specie ioniche analizzate sono le sole presenti nelle soluzioni campione. Il grafico di Figura 5.8 riporta i valori misurati ed i valori calcolati e si osserva un buon accordo tra le due conducibilità. Il rapporto medio tra CE e la conducibilità misurata sui campioni è 0,91, quindi è possibile stimare

che più del 90% degli ioni presenti siano stati individuati e quantificati, potendo anche escludere sovrastime sistematiche nelle analisi ioniche.
Va inoltre considerato che nel calcolo della conducibilità non è stato considerato il contributo ionico dei metalli analizzati all'ICP-OES, poiché tale tecnica non permette la speciazione dei metalli, non distinguendo i differenti stati di ossidazione delle specie metalliche in forma ionica. Le concentrazioni metalliche riscontrate sono inoltre in media molto inferiori alle concentrazioni ioniche [16], ma è tuttavia verosimile che possa esservi anche da parte dei metalli un piccolo contributo alla conducibilità misurata.

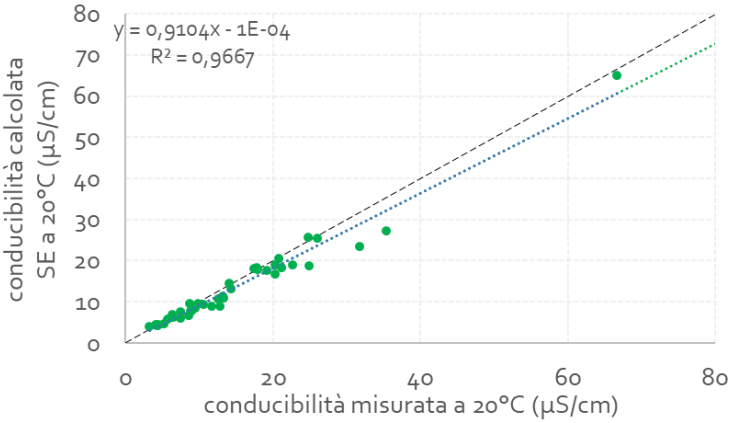


Figura 5.8 – Conducibilità misurata (20°C) vs. conducibilità calcolata sulla base degli ioni quantificati in IC e degli ioni HCO_3^-, corretta per la forza ionica, (20°C) sui 40 campioni analizzati nella campagna di ContIsola 2022-2023

6 - CONCLUSIONI

Le attività sperimentali riportate in questo rapporto si sono svolte principalmente a livello di laboratorio e si sono concentrate sulla preparazione di rivestimenti innovativi anticontaminazione per isolatori delle linee elettriche aeree. Quanto svolto nell'anno 2023 rappresenta un'estensione ed un approfondimento degli studi condotti nel 2022 [1].

Sono stati adottati diversi approcci per la messa a punto dei rivestimenti, basati su differenti strategie di rimozione ed eliminazione dei contaminanti, con metodi preparativi e di deposizione differenti. La caratterizzazione dei rivestimenti preparati è stata eseguita sia per studiarne le proprietà chimico-fisiche (composizione chimica, bagnabilità, spessore, durezza, adesione al vetro), sia per valutarne le prestazioni in termini di capacità di ridurre l'accumulo dei contaminanti (con test di dilavamento e con test di fotodegradazione).

L'approccio idrofobico ha visto la sintesi dei rivestimenti sylA-PMHS-SM, a base siliconica con l'aggiunta del *filler* liquido stearil metacrilato. Rispetto al 2022 sono state testate nuove formulazioni e sono state ottimizzate le condizioni preparative, introducendo un trattamento termico a temperatura più elevata (150°C) che ha consentito di preparare materiali altamente reticolati, cosa che non era stata possibile in precedenza. Lo studio sui sylA-PMHS-SM ha evidenziato che, seppure non si riscontrino migliori capacità anti-contaminanti con l'aggiunta del *filler* liquido, una maggiore reticolazione del polimero, con un eccesso di reticolante PMHS, porta a migliori proprietà idrofobiche: si ha una minore adesione dell'acqua alle superfici, con valori di H e di RO particolarmente bassi. La misura delle prestazioni di dilavamento dei contaminanti sulle differenti formulazioni ha permesso l'individuazione delle due superfici più performanti, la 4-1-0 e la 3-1-0, che godono inoltre di una buona adesione al vetro valutata con *tape-test*. Questi rivestimenti si candidano, anche visto il semplice processo di preparazione e la deposizione per semplice stesa con pennello, ad essere applicati su isolatori in vetro per ulteriori test *outdoor*.

La sperimentazione sui *coating* idrofobici a strato sottile è proseguita con l'obiettivo di preparare superfici super-idrofobiche con *filler* solidi sia micro che nanostrutturati. Gli strati sottili idrofobici a base di PDMS-PVDF, solo preliminarmente studiati nel 2022, sono stati approfonditi con la sperimentazione di nuovi rapporti PDMS/PVDF. Benché si siano ottenuti rivestimenti con angoli di contatto attorno a 150°, questi campioni non sono stati considerati idonei ad ulteriori sviluppi a causa delle difficoltà nell'ottenere superfici omogenee e ben adese.

È stata poi introdotta una strategia innovativa per la preparazione di strati sottili idrofobici, basata sulla reticolazione di poli-metil-silossani con gruppi Si-H ad opera di nanoparticelle di silice funzionalizzate con gruppi vinilici (NPvynTEOS). Nelle prove sperimentali eseguite si è riusciti ad ottenere NP funzionalizzate e, partendo da queste, rivestimenti siliconici a strato sottile reticolati. Si sono ottenuti valori di AC vicini a 150° con basse isteresi e RO. Le superfici non appaiono tuttavia molto omogenee e l'adesione al vetro rimane ancora bassa. È comunque una classe di materiali su cui è interessante proseguire l'attività di sviluppo, sia come strati sottili, sia eventualmente come materiali bulk, ai fini di una loro ottimizzazione.

Sono stati poi introdotti rivestimenti fotocatalitici, utilizzando *nanorods* di ZnO e nanoparticelle di TiO_2 come foto-catalizzatori. A seconda della presenza o meno nel rivestimento di un *layer* a bassa energia (sono stati utilizzati FAS e PDMS) è stato possibile preparare sia rivestimenti idrofilici sia rivestimenti idrofobici.

L'approccio idrofilico-fotocatalitico, di nuova introduzione rispetto alla precedente annualità, ha visto la preparazione, per deposizione diretta su vetro, di rivestimenti idrofilici a base di ZnO e TiO_2 con metodi idrotermali e per immersione in sospensione seguita da calcinazione. Le capacità di dilavamento sono risultate migliori del vetro solo per le superfici con TiO_2. La fotodegradazione sotto irraggiamento UV è stata dimostrata nei confronti di due coloranti organici (rosso E124 e blu di metilene) in percentuali comprese tra il 20 ed il 40% dopo 4 ore, sia sui rivestimenti con ZnO, sia su quelli con TiO_2. Riguardo all'adesione al substrato vetroso, tuttavia, tutte le superfici mostrano segni di distacco non trascurabili a seguito di *tape-test.*

Anche i rivestimenti idrofobici-fotocatalitici rappresentano una classe di materiali di nuova introduzione rispetto al 2022. Sono state ottenute superfici idrofobiche ed anche super-idrofobiche (nel caso dei rivestimenti in matrice di PDMS, s7) con AC statici superiori a 160° e H inferiori a 10°. Tutti i rivestimenti hanno dato risultati migliori del vetro nei *test* di dilavamento e risultati particolarmente positivi sono stati quelli dei super-idrofobici S7 che hanno evidenziato una persistenza molto limitata dei contaminanti. Il degrado fotocatalitico è stato riscontrato in percentuali comprese tra il 30 e il 70% dopo 4 ore per tutte le superfici, tranne che per S7 ZnO in blu di metilene e per un solo campione in colorante rosso E124 (ZnO solB FAS con degradazione di circa 20% in 4 ore). Innovativa, rispetto alle attività precedenti, è anche la deposizione dei coating S7 eseguita per *spray-coating* che, oltre ad aver dato ottimi risultati in termini di bagnabilità delle superfici trattate, si è anche dimostrata un procedimento rapido e in grado di dar luogo a rivestimenti omogenei. Anche in questo caso risulta ancora da migliorare l'adesione al vetro che si rivela non del tutto soddisfacente dopo *tape-test.*

Per quanto riguarda la misura delle prestazioni dei *coating*, l'introduzione di cinque *test* rapidi con valutazione quantitativa delle capacità di dilavamento (due sui contaminanti allo stato solido, e tre su contaminanti in sospensione) ha permesso un'identificazione attendibile dei rivestimenti più promettenti ai fini dell'anticontaminazione. A questo proposito, si è riscontrato un buon accordo tra le proprietà "dinamiche" dell'acqua sulle superfici testate e le capacità di dilavamento dei contaminanti. In generale, laddove si osserva mobilità superficiale dell'acqua si ottengono i migliori risultati nel dilavamento, in accordo con quanto documentato in letteratura [25].

L'introduzione dei *test* di fotodegradazione ha richiesto lo sviluppo di una metodica, ed in particolare la messa a punto del metodo in spettrometria UV-visibile per la determinazione delle concentrazioni, sia del colorante rosso E124, sia del colorante blu di metilene.

Per quanto riguarda la sperimentazione in campo presso la stazione di ContIsola, le attività iniziate nel 2022 sono continuate nel 2023. La valutazione delle prestazioni del rivestimento idrofobico ALK-5% è stata portata avanti misurando periodicamente gli indici di contaminazione ESDD e NSDD su isolatori rivestiti e, per confronto, su isolatori non rivestiti. Dopo un anno dalla partenza della sperimentazione, i dati riguardanti quattro prelievi eseguiti con cadenza trimestrale, non è stato tuttavia possibile osservare una significativa diminuzione dei contaminanti presenti sulle superfici trattate con ALK-5%. Rispetto alle superfici non trattate non si riscontrano sistematiche differenze negli indici di ESDD e NSDD misurati, né sugli isolatori esposti all'esterno, né sugli isolatori in *Deposition box*. Tuttavia, è importate sottolineare che il livello di contaminazione presente nella stazione di ContIsola è molto scarso e questo rende difficoltosa una vera valutazione delle proprietà autopulenti del coating. Infine, è continuata la campagna analitica sui contaminanti solubili presenti nelle acque di lavaggio utilizzate per le misure di ESDD ed NSDD. A tal fine sono state eseguite analisi in IC ed in ICP-OES, rispettivamente per la determinazione quantitativa degli ioni e dei metalli presenti nelle soluzioni. In generale, sulla base del bilancio di carica e della correlazione tra gli ioni quantificati e la conducibilità misurata, è possibile concludere che le analisi siano coerenti con quanto atteso e che oltre il 90% degli analiti ionici presenti sia correttamente identificato e quantificato.

7 - BIBLIOGRAFIA

[1] G. Santucci de Magistris, M. Balordi, F. Pini, e C. Schianchi Betti, «Preparazione di rivestimenti anticontaminazione per isolatori e studio della composizione dei contaminanti solubili». Ricerca di Sistema, RSE, n. 22014041, Milano, 2022.

[2] K. Kamagata e M. Toyama, «Effect of the length of branches on the critical surface tension of poly (n-alkyl methacrylates) and copolymers of stearyl methacrylate with methacrylonitrile», *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 18, fasc. 1, pp. 167–178, 1974.

[3] R. Al-Oweini e H. El-Rassy, «Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several Si (OR) 4 and R″ Si (OR′) 3 precursors», *Journal of Molecular Structure*, vol. 919, fasc. 1–3, pp. 140–145, 2009.

[4] «ASTM - D2240 - Test Method for Rubber Property-Durometer Hardness», ASTM International, 2015.

[5] I. D. Johnston, D. K. McCluskey, C. K. Tan, e M. C. Tracey, «Mechanical characterization of bulk Sylgard 184 for microfluidics and microengineering», *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 24, fasc. 3, p. 035017, 2014.

[6] F. Praße, S. Kornhuber, B. Voit, e J. Weber, «Impact of the Network Density of Rough Poly(dimethylsiloxane)-Model Systems on the Hydrophobicity Assessment and Dynamic Wetting Behavior», *ACS Appl. Polym. Mater.*, vol. 4, fasc. 6, pp. 4109–4118, giu. 2022, doi: 10.1021/acsapm.2c00051.

[7] «ASTM - D3359 Test Methods for Rating Adhesion by Tape Test», ASTM International, 2017.

[8] K. Maghsoudi, G. Momen, R. Jafari, e M. Farzaneh, «Rigorous testing to assess the self-cleaning properties of an ultra-water-repellent silicone rubber surface», *Surface and Coatings Technology*, vol. 374, pp. 557–568, set. 2019, doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.05.073.

[9] M. Balordi, G. Santucci de Magistris, e F. Pini, «Coating idrofobici e idrofilici con proprietà autopulenti per isolatori in vetro. Caratterizzazioni e metodi di analisi delle proprietà autopulenti». Ricerca di Sistema, RSE, n. 21010396, Milano, 2021.

[10] M. Poddighe e P. Innocenzi, «Hydrophobic Thin Films from Sol–Gel Processing: A Critical Review», *Materials*, vol. 14, fasc. 22, p. 6799, nov. 2021, doi: 10.3390/ma14226799.

[11] W.-K. Shin, J. H. Yoo, W. Choi, K. Y. Chung, S. S. Jang, e D.-W. Kim, «Cycling performance of lithium-ion polymer cells assembled with a cross-linked composite polymer electrolyte using a fibrous polyacrylonitrile membrane and vinyl-functionalized SiO_2 nanoparticles», *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, fasc. 23, pp. 12163–12170, 2015, doi: 10.1039/C5TA01436K.

[12] R. Ghamarpoor e M. Jamshidi, «Synthesis of vinyl-based silica nanoparticles by sol–gel method and their influences on network microstructure and dynamic mechanical properties of nitrile rubber nanocomposites», *Scientific Reports*, vol. 12, fasc. 1, p. 15286, 2022.

[13] S. Nishimoto e B. Bhushan, «Bioinspired self-cleaning surfaces with superhydrophobicity, superoleophobicity, and superhydrophilicity», *RSC Adv.*, vol. 3, fasc. 3, pp. 671–690, 2013, doi: 10.1039/C2RA21260A.

[14] J. A. Ramos Hernanz, J. J. Campayo Martín, J. Motrico Gogeascoechea, e I. Zamora Belver, «Insulator pollution in transmission lines», *REPQJ*, vol. 1, fasc. 04, pp. 124–130, apr. 2006, doi: 10.24084/repqj04.256.

[15] E. Schnug, F. Jacobs, e K. Stöven, «Guano: The White Gold of the Seabirds», in *Seabirds*, H. Mikkola, A c. di, InTech, 2018. doi: 10.5772/intechopen.79501.

[16] A. M. Toppetti, A. Balzarini, L. Fialdini, I. Gini, e M. Borelli, «Attività sperimentali a supporto dello sviluppo modellistico». Ricerca di Sistema, RSE, n. 22014053, Milano, 2022.

[17] V. Gerbreders *et al.*, «Hydrothermal synthesis of ZnO nanostructures with controllable morphology change», *CrystEngComm*, vol. 22, fasc. 8, pp. 1346–1358, 2020.

[18] K. Cao, X. Huang, e J. Pan, «Application of Superhydrophobic Mesh Coated by PDMS/TiO2 Nanocomposites for Oil/Water Separation», *Polymers*, vol. 14, fasc. 24, p. 5431, 2022.

[19] J. Li, L. Yan, H. Li, J. Li, F. Zha, e Z. Lei, «A facile one-step spray-coating process for the fabrication of a superhydrophobic attapulgite coated mesh for use in oil/water separation», *Rsc Advances*, vol. 5, fasc. 66, pp. 53802–53808, 2015.

[20] D.-W. Li, H.-Y. Wang, Y. Liu, D.-S. Wei, e Z.-X. Zhao, «Large-scale fabrication of durable and robust super-hydrophobic spray coatings with excellent repairable and anti-corrosion performance», *Chemical Engineering Journal*, vol. 367, pp. 169–179, 2019.

[21] M. Balordi, G. Santucci de Magistris, e C. Chemelli, «A Novel Simple Anti-Ice Aluminum Coating: Synthesis and In-Lab Comparison with a Superhydrophobic Hierarchical Surface», *Coatings*, vol. 10, fasc. 2, p. 111, gen. 2020, doi: 10.3390/coatings10020111.

[22] «IEC/TS 60815 - Selection and dimensioning of high-voltage insulators intended for use in polluted conditions». IEC, 2008.

[23] A. M. Toppetti, A. Balzarini, L. Fialdini, I. Gini, M. Borelli, e A. Pietrodangelo, «Attività sperimentali a supporto dello sviluppo del sistema modellistico previsionale». Ricerca di Sistema, RSE, n. 23013126, Milano, 2023.

[24] G. Tartari, «Controlli di qualità analitica bilancio ionico e conducibilità elettrica misurata e calcolata». Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto di Ricerca sulle Acque Verbania Pallanza, 2016.

[25] T. Heckenthaler, S. Sadhujan, Y. Morgenstern, P. Natarajan, M. Bashouti, e Y. Kaufman, «Self-Cleaning Mechanism: Why Nanotexture and Hydrophobicity Matter», *Langmuir*, vol. 35, fasc. 48, pp. 15526–15534, dic. 2019, doi: 10.1021/acs.langmuir.9b01874.

8 - APPENDICE: TEST DI DILAVAMENTO E DI FOTODEGRADAZIONE

8.1 Descrizione dei test di dilavamento

8.1.1 Test di dilavamento con contaminanti solidi (test A)

Il test prevede la deposizione sulla superficie da testare di quantità note di contaminanti solidi. La deposizione è eseguita con l'ausilio di un setaccio per garantire una più omogenea distribuzione delle dimensioni delle particelle dei contaminanti ed allo stesso tempo una più omogenea distribuzione sulla superficie oggetto di test. La quantità di contaminante effettivamente depositata è calcolata per pesata del campione prima e dopo la deposizione del contaminante stesso. Il campione è posto su una superficie inclinata di circa 14° e su di esso sono fatte cadere gocce d'acqua dall'alto da un'altezza di circa 5 cm, in diversi punti della superficie. Si misura la quantità di acqua utilizzata per la rimozione completa (valutata visivamente) del contaminante solido dalla superficie. Il volume di acqua necessario per la completa rimozione è rapportato alla quantità di contaminante depositato.
La figura di merito corrispondente a questo test è:

$$A_x = \frac{V_{H2O}}{M_x} \qquad 8.1$$

A_x = risultato del test A per il contaminante x;
V_{H2O} = volume di acqua necessario alla rimozione del contaminante (µL);
M_x = massa del contaminante x depositata (mg).

Nel caso dei test riportati in questo rapporto sono stati utilizzati polvere di caolino e di NaCl macinato, rispettivamente setacciati con setaccio con luce da 250 e 63 µm. Per calare l'acqua è stata utilizzata una pipetta automatica con puntale da 10 mL, con aliquote da 200 µL per volta.

8.1.2 Test di dilavamento con contaminanti in sospensione (test B)

Per i test B si è utilizzata una sospensione contenente sia il contaminante solubile, sia il contaminante insolubile.
Nel caso dei test riportati in questo rapporto sono stati utilizzati caolino e NaCl, entrambi con concentrazione di 40 g/L.

Il test B1 prevede che aliquote da 20 µL della sospensione, prelevate sotto agitazione con una micro-pipetta, siano depositate sul campione a formare gocce di volume via via crescente. Con il campione posto su una superficie inclinata di 14°, B1 è il volume necessario ad innescare lo scivolamento della sospensione.

Nel test B2 gocce da 50 µL di sospensione, prelevata sotto agitazione con una micro-pipetta, sono via via depositate sulla superficie del campione, inclinato di 14°: B2 è il volume di sospensione necessario per innescare il distacco della sospensione dal bordo inferiore del campione.
Nel test B3 è depositata una goccia di sospensione da 20 µL, prelevata sotto agitazione con una micro-pipetta, sulla superficie del campione. L'inclinazione della superficie su cui poggia il campione è variata alla velocità costante di circa 1°/s: B3 è l'inclinazione della superficie nel momento in cui si innesca lo scivolamento/rotolamento della goccia.

8.2 Test di fotodegradazione

Per i test di fotodegradazione i vetrini campione fotocatalitici sono posti all'interno di una piastra di Petri ed immersi in circa 40 ml di soluzione di colorante (Figura 8.1). Sono poi sottoposti ad irraggiamento UV avente i seguenti parametri:

- Massimo di emissione lampada UV: 365 nm
- Distanza del campione dalla lampada: 10 cm
- Intensità della radiazione ricevuta dal campione (315-400 nm): 20 W/m²

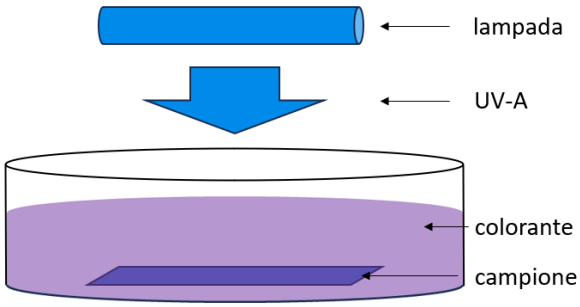


Figura 8.1 – set-up dei test di fotodegradazione dei coloranti

I coloranti utilizzati sono MB ed il rosso E124, la cui degradazione è stata seguita per via spettrofotometrica, effettuando prelievi della soluzione dei coloranti ad intervalli di tempo dall'inizio del test.
I prelievi, prima della lettura spettrofotometrica, sono filtrati su filtro per siringa RC 0,45 µm, nel caso di E124, e centrifugati per 5' a 8000 RPM nel caso di MB. Le letture spettrofotometriche sono effettuate alle lunghezze d'onda di 508 nm per E124 e di 664 nm per MB, corrispondenti ai due massimi di assorbimento nel visibile (Figura 8.2).

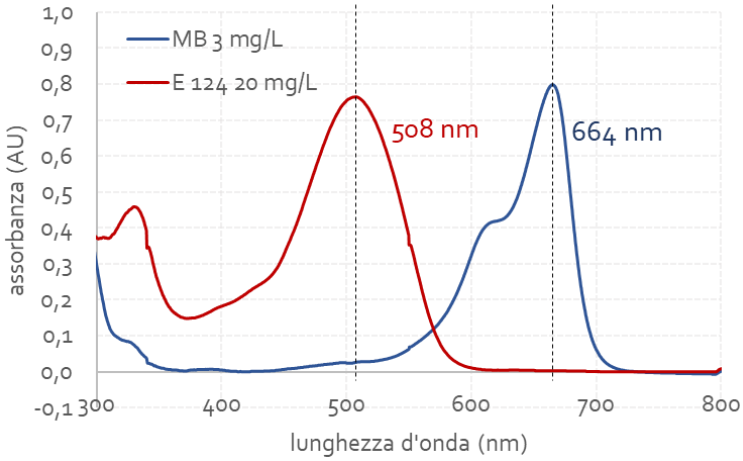


Figura 8.2 – Spettri UV-vis dei coloranti rosso E124 (20 mg/L) e MB (3 mg/L) con evidenziati i due massimi di assorbimento

Le concentrazioni di partenza (C_0) dei coloranti sono state fissate a circa 25 mg/L (42 µmol/L) per E124 e pari a circa 3,5 mg/L (12 µmol/L) per MB. La concentrazione dei coloranti è stata calcolata utilizzando i rispettivi coefficienti di estinzione molare Ɛ, rispettivamente pari a 20900 per E124 e a 74028 L x mol^{-1} x cm^{-1} per MB, dopo verifica della linearità della risposta Figura 8.3 (nel range 0-25 mg/L per E104 e 0-3,5 mg/L per MB).

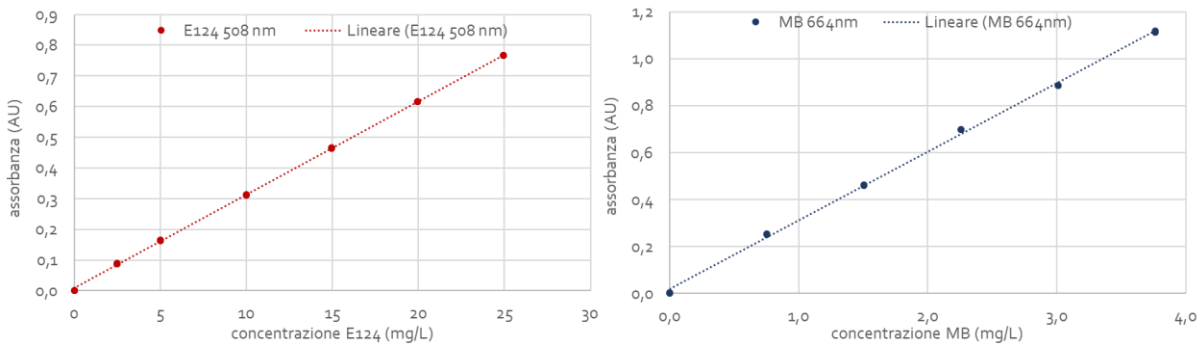


Figura 8.3 – Linearità delle risposte spettrofotometriche dei coloranti rosso E124 (0-25 mg/L) e MB (0-3,5 mg/L)

L'eventuale degradazione dei coloranti, sottoposti ad irraggiamento UV in assenza di fotocatalizzatori, è stata testata ed è stato accertato che, nelle condizioni utilizzate, il contributo della degradazione non dovuta ai fotocatalizzatori è trascurabile, come evidenziato nei grafici di Figura 8.4.

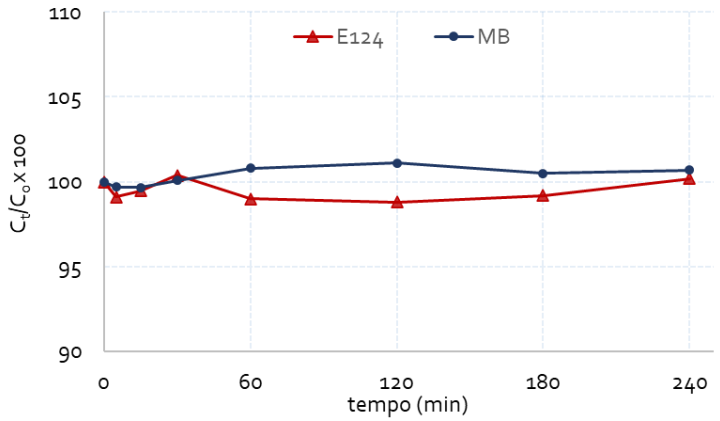


Figura 8.4 – Test di fotodegradazione in luce UV dei coloranti rosso E124 e MB in assenza di fotocatalizzatori

9 - ACRONIMI

Acronimo	Descrizione
LA	Linea di Attività
WP	Work Package
PDMS	Poli-Di-Metil-Silossano
PVDF	Poli-Viniliden-Di-Fluoruro
NP	Nano Particelle
IC	Cromatografia Ionica
ICP-OES	Spettroscopia di emissione al plasma induttivamente accoppiato
FTIR	Fourier-Transform Infra Red
H	Isteresi dell'angolo di contatto
AC	Angolo di Contatto
RO	Angolo di Roll-Off
NP	Nano Particelle
PDMS	Poli-Di-Metil-Silossano
PMHS	Poli-Metil-Idro-Silossano
SM	Stearil Metacrilato
vynTEOS	Vinil-trietossi-silano
SEM	Microscopio elettronico a scansione
RNP	Nano particelle reticolate
MB	Blu di metilene
ESDD	Equivalent Saline Deposit Density
NSDD	Non-Soluble Deposit Density