



Ricerca di Sistema elettrico

Soluzioni tecnologiche efficaci, a basso costo e facilmente industrializzabili, per l'ottenimento di specchi autopulenti e/o a basso consumo di acqua di lavaggio

A. Castaldo, E. Gambale, G. Vitiello

Sviluppo di componentistica avanzata per impianti CSP: modifica delle proprietà di superficie per ottenere riflettori autopulenti

A. Castaldo, E. Gambale, G. Vitiello (ENEA)

Dicembre 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 – 1^a annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: Progetto 1.9 Solare Termodinamico

Linea di attività: LA 1.22 - *Sviluppo di componentistica avanzata per impianti CSP: studio di tecniche per modifica delle proprietà di superficie del vetro per specchi autopulenti*

Responsabile del Progetto: Alberto Giaconia, ENEA

Indice

SOMMARIO	4
1 <i>INTRODUZIONE</i>	5
2 <i>I CONCENTRATORI SOLARI</i>	6
2.1 SPORCAMENTO DEL CAMPO SOLARE	13
2.2 MISURA E MITIGAZIONE DELLO SPORCAMENTO	15
3 <i>RIVESTIMENTI AUTOPULENTI</i>	17
3.1 COATING SUPERIDROFILI	19
3.2 COATING SUPER-IDROFOBICI	23
3.3 RIVESTIMENTI AUTOPULENTI COMPATIBILI CON GLI SPECCHI SOLARI	24
4 <i>TECNICHE DI MODIFICA DELLA BAGNABILITÀ</i>	25
4.1 TECNICHE DI MODIFICA DELLA BAGNABILITÀ DI TIPO BOTTOM-UP	25
4.2 TECNICHE DI MODIFICA DELLA BAGNABILITÀ DI TIPO TOP-DOWN	27
4.3 TECNICHE DI MODIFICA DELLA BAGNABILITÀ DI TIPO ELETTRICO	29
5 <i>ANALISI DEI METODI EFFICACI, A BASSO COSTO E FACILMENTE INDUSTRIALIZZABILI PER OTTENERE RIVESTIMENTI AUTOPULENTI</i>	32
6 <i>CONCLUSIONI</i>	36
7 <i>RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI</i>	37
8 <i>ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI</i>	43

Sommario

La riduzione dei costi di manutenzione ordinaria degli impianti è un obiettivo determinante per l'affermazione della tecnologia solare a concentrazione. In particolare, il ripristino delle proprietà riflettenti degli specchi solari sottoposti a sporco richiede onerose procedure di lavaggio e metodi di salvaguardia rispetto alla corrosione dei metalli costituenti. Al fine di ridurre sia la frequenza dei cicli di lavaggio che l'acqua adoperata, risorsa preziosa nei siti desertici dove sono allocati gli impianti solari, è possibile modificare la superficie degli specchi con rivestimenti autopulenti. Perseguire questo obiettivo significa agire su un'importante proprietà superficiale degli stessi, che è la bagnabilità. Ciò è possibile sia nella direzione di incrementarla fino ad ottenere che l'acqua vi si deposita come una pellicola (rivestimento super idrofilo), sia in quella opposta di ridurla fino a promuovere un rapido scivolamento delle gocce dalla superficie degli specchi (rivestimento super idrofobico). Ed in entrambi i casi il focus del lavoro è realizzare un rivestimento autopulente progettato ad hoc.

I settori applicativi dei rivestimenti autopulenti sono molteplici: il tessile (abiti e tessuti in generale), l'automobilistico (vetri, specchi, fari, carrozzeria, interni), l'edilizio (vetri, facciate, porte, tetti, pergolati), l'agricoltura (vetri e coperture delle serre), l'arredamento (bagni, arredo cucina, mensole), l'ottica (fotocamere, specchi, telescopi, sensori ottici), il marittimo (protezione anticorrosione) e l'aerospaziale (superfici ghiaccio-fobiche). Questo articolato interesse si riverbera in una mole di pubblicazioni e brevetti nei più disparati settori, che costituisce l'enorme reservoir cui attingere, col serio limite dello scarso grado di successo commerciale dei prodotti formulati. Va sottolineato, infatti, che adoperare in maniera acritica (rispetto al prodotto finale) un rivestimento autopulente può rivelarsi controproducente laddove il rivestimento vada ad inficiare alcuni dei requisiti specifici di un prodotto.

Nel caso degli specchi solari vanno tenute in seria considerazione le peculiari proprietà ottiche richieste (alta riflettanza in tutto il range solare) e la loro stabilità in condizioni di esercizio. Chiaramente ogni modifica di una superficie con proprietà ottiche speciali deve essere compatibile con le suddette proprietà. Ciò può essere ottenuto sviluppando trattamenti e/o rivestimenti di tipo superidrofobico o superidrofilo, progettati ad hoc e mirati alla concomitante conservazione delle proprietà ottiche degli elementi riflettori.

In considerazione della differente natura e composizione degli specchi solari esistenti sul mercato e del tipo di sporco cui gli stessi vanno incontro, l'approccio adoperato in questo lavoro si basa sulla disamina critica dei metodi più efficaci di modifica della superficie, in termini di alte prestazioni, basso costo e facile scaling-up. Sono state descritte differenti tecniche sia di tipo top-down che bottom-up per la modifica della bagnabilità degli specchi solari in funzione dell'architettura dello specchio, della composizione chimica dello strato esposto alle intemperie e del tipo di sporco legato alla collocazione geografica. Al contempo, sono state individuate le soluzioni tecnologiche più convenienti in termini di integrazione nei processi attualmente esistenti di fabbricazione degli specchi e facilmente scalabili, come il SOL-GEL e/o lo sputtering reattivo, per fabbricare rivestimenti autopulenti, dotando i laboratori delle opportune strumentazioni laddove mancanti e predisponendoli alla fabbricazione di coating fotocatalitici di tipo superidrofilo, polimerici di tipo idrofobico e/o anfifobici trasparenti conduttivi con bagnabilità elettromodulabile.

In definitiva, il lavoro svolto rappresenta l'esplorazione critica (corredata di verifica sperimentale preliminare ed ottimizzazione di materiali e metodi) delle possibilità di intervenire efficacemente sull'abbattimento del costo di manutenzione degli specchi solari attraverso la deposizione di rivestimenti autopulenti mirati, senza intaccare le proprietà ottiche richieste ad uno specchio solare, ma anzi cercando di preservarne e ottimizzarne le prestazioni in esercizio.

1 Introduzione

Le più frequenti attività di “operazione e manutenzione” (O&M) sugli impianti solari a concentrazione sono rappresentate dalla misura periodica di riflettività degli specchi e dal loro lavaggio, poiché le prestazioni ottiche degli specchi influiscono direttamente sulla potenza termica fornita al ricevitore solare.

Generalmente, nei siti prescelti per la costruzione di impianti solari termodinamici, l’acqua rappresenta una risorsa preziosa ed il suo utilizzo per il lavaggio degli specchi deve essere limitato. Intervenire efficacemente sull’abbattimento del costo di manutenzione del campo solare (nello specifico, dello specchio solare) senza un significativo aggravio del costo dello stesso, rappresenta un obiettivo di interesse strategico nella direzione dell’abbattimento del costo del kWh prodotto.

Nell’ambito descritto, un obiettivo determinante per l’affermazione della tecnologia solare termodinamica è rappresentato dallo sviluppo di trattamenti e/o rivestimenti superficiali a basso costo per gli specchi solari, che ne facilitino le necessarie attività periodiche di pulizia, senza compromettere le proprietà ottiche. A tal fine la normale bagnabilità del riflettore può essere modificata seguendo tre diversi approcci: rendere la superficie molto idrofila, in modo tale da migliorare l’interazione con l’acqua di lavaggio e peggiorare l’adesione della polvere su di essa; rendere la superficie idrofoba, in modo da favorire la formazione di vere e proprie sfere d’acqua che rotolando portino via lo sporco in modo più efficace, oppure adoperare elettroceramiche con bagnabilità modulabile in funzione del voltaggio applicato. In tutti i casi, la riduzione di impiego d’acqua per il lavaggio degli specchi può risultare significativa.

Il presente lavoro illustra i risultati dell’analisi condotta nell’ambito della linea di attività LA1.22, finalizzata all’individuazione delle soluzioni potenzialmente più efficaci per la realizzazione di rivestimenti autopulenti per specchi solari.

Nello specifico il Capitolo 2 descrive la tecnologia dei concentratori solari, ossia le architetture, i prodotti commerciali, le innovazioni esistenti sulle formulazioni degli specchi e sulle problematiche di corrosione e rivestimento degli stessi. Il fine è quello di individuare i substrati sui quali applicare i rivestimenti autopulenti oggetto dell’attività sperimentale programmata nel corso del 2020. In altri termini, pensare al vetro come substrato su cui depositare i coating autopulenti è una semplificazione su piccola scala, che risulterebbe poco trasferibile al reale mercato degli specchi solari. Infatti, come noto nel campo tecnologico dei rivestimenti sottili, la crescita di questi materiali dipende in maniera stringente dal tipo di substrato. E’ stato pertanto necessario approfondire la letteratura brevettuale e scientifica del settore per individuare esattamente un “punto di partenza”.

Nel paragrafo 2.2 è stato affrontato il problema dello sporco degli specchi posti in opera nei campi solari situati nelle zone desertiche della Sun Belt e le soluzioni (ancora poco efficienti) testate in campo.

Il Capitolo 3 è focalizzato sui rivestimenti autopulenti esistenti descritti in letteratura, che traggono spunto dal cosiddetto “effetto loto” ed “effetto petalo di rosa” per modulare la bagnabilità di superfici artificiali nelle più disparate applicazioni (automotive, edilizia, fotovoltaico, tessile, elettronico, etc.) al fine di comprenderne la natura e progettarne una fabbricazione compatibile con l’applicazione nei concentratori solari. Nel Capitolo 4 vengono trattate in maniera sommaria (perché estranee al focus del presente lavoro) le tecniche sperimentali di fabbricazione di rivestimenti al fine di individuare nuove tecniche acquisibili in tempi brevi ed eseguire i test sperimentali propedeutici all’analisi e valutazione delle migliori soluzioni tecnologiche da proporre.

Il Capitolo 5, infatti, riporta l’analisi critica delle possibili soluzioni implementabili su specchi già commerciali, tenendo conto sia degli aspetti specificatamente tecnici, sia dell’attuale capacità realizzativa di ENEA (strumenti a apparecchiature a disposizione o rapidamente acquisite).

2 I concentratori solari

Gli specchi adoperati nei concentratori solari sono materiali altamente riflettenti con proprietà ottiche avanzate, grazie alle quali essi riescono a convogliare la luce del sole su opportuni elementi ricevitori, dove la radiazione concentrata viene convertita in calore sensibile di un fluido termico, allo scopo di produrre energia elettrica in impianti di grande taglia (come i *parabolic trough* o le torri solari), o calore in siti industriali [1]. Attualmente si stima che la potenza degli impianti solari termici a concentrazione (CSP) installati e tuttora operanti nel mondo sia di 4.845 GWe e l'Agencia Internazionale dell'Energia prevede che questa tecnologia entro il 2050 copra l'11% della potenza elettrica totale generata [2].

I principali requisiti di uno specchio solare sono un'alta riflettanza in tutto il *range* dello spettro solare (e non soltanto nel visibile come gli specchi da interni), un ridotto degrado delle prestazioni in condizioni di esercizio esterno per almeno 10 anni, e bassi costi di produzione.

Attualmente, gli specchi più diffusi in commercio sono a base di argento depositato su vetro, caratterizzati dalle più alte riflettanze speculari (superiori al 95%) nel range desiderato, lunga durata in campo (circa 20 anni), modesto degrado delle proprietà ottiche ed un elevato costo di produzione.

Sul mercato sono presenti delle possibili alternative quali specchi polimerici e/o metallici a base di alluminio, che sono più leggeri, flessibili, meno costosi, ma anche meno stabili nel tempo e meno performanti in termini di riflettanza speculare.

Il degrado delle performance ottiche di progetto è determinato dall'esposizione alle intemperie, allo sporco, all'umidità, alla radiazione ultravioletta, alle sollecitazioni meccaniche provenienti ad esempio dal vento e/o dai depositi di sabbia, e anche ad ambienti aggressivi (ad esempio atmosfere ricche di anidride solforosa proprie di alcuni siti industriali, oppure ambienti erosivi e/o salini, propri dei siti desertici).

Uno dei principali meccanismi di degrado è la corrosione del metallo riflettente, che nelle differenti formulazioni di prodotto viene tenuta in considerazione a fini preventivi.

In linea di massima gli specchi a base di argento, rispetto a quelli a base di alluminio si degradano maggiormente se esposti ad atmosfere contenenti gas solforati, come l'anidride solforosa, SO_2 , o l'acido solfidrico, H_2S [3] (tipiche di alcuni siti industriali).

Le architetture di specchio possibili sono due: la *front surface mirror* (FSM) e la *back surface mirror* (BSM), che si differenziano per il posizionamento dello strato riflettente sul substrato di vetro (cfr Fig.1). Negli FSM il vetro è, a tutti gli effetti, un substrato sul quale viene depositato lo strato riflettente ricoperto da un layer protettivo. Nei BSM il vetro è uno strato protettivo posto sul riflettore. Per le applicazioni convenzionali si adoperano tradizionalmente i BSM, in quanto la presenza del vetro soprastante protegge i coating metallici dalla corrosione, abrasione, ossidazione e sporco.

Per applicazioni speciali, come nei telescopi, è preferibile la FSM perché le riflessioni fantasma provenienti dal superayer possono dar fastidio (cfr Fig.2). In siffatta architettura come layer protettivo si adopera allumina, Al_2O_3 , per la sua durezza, stabilità e trasparenza.

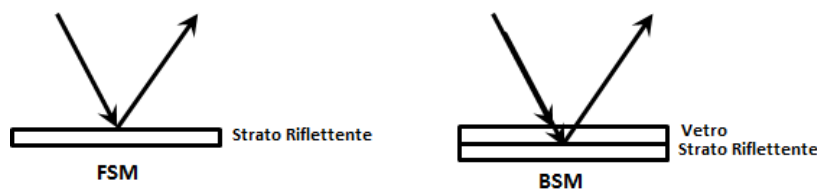


Figura 1. FSM (sx); BSM (dx).

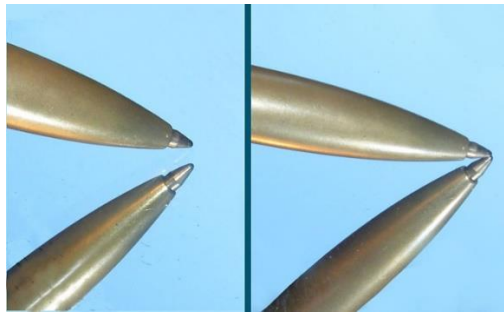


Figura 2. Confronto della riflessione da BSM e FSM.

In altri termini, dal punto di vista della prestazione ottica la FSM risulta migliore, mentre per problematiche di stabilità si ricorre spesso alla BSM.

Considerazioni sul vetro

Come precedentemente menzionato il vetro degli specchi può essere adoperato sia come substrato che come superstrato. Esso deve avere come requisito il minimo spessore per ridurre gli assorbimenti durante la trasmissione della luce solare. In commercio sono presenti diversi prodotti quali Soda lime, Ford, Schott B270, ASG Lustrag, Corning aluminosilicate 0317, Corning borosilicate 7809, vetro da microscopi, le cui proprietà sono state caratterizzate al variare dello spessore. Ciascun tipo di vetro ha mostrato vantaggi e svantaggi, commisurati al tipo di architettura dello specchio [4].

Nella configurazione FSM, il vetro funge da substrato e non ci sono speciali specifiche ottiche da soddisfare, mentre, nella configurazione BSM, esso deve avere un'elevata trasmittanza e ridotta assorbanza. A tale scopo, tipicamente si interviene sulla composizione chimica del vetro riducendo il contenuto di ossidi di ferro (II) e delle altre impurezze. Inoltre, occorre considerare la presenza di strati antiriflesso (per ridurre le perdite ottiche per riflessione) e di strati che ne migliorino la resistenza all'abrasione.

In particolare, minimizzando il contenuto di ferro totale, promuovendo condizioni di ossidazione degli ioni Fe (II) a Fe (III) e modulando i livelli di allumina e soda, il risultante vetro CGW-7809 con una trasmittanza di 0.91 rappresenta il miglior compromesso tra i prodotti commerciali in termini di costo, tempo di vita, proprietà ottiche ed espansione termica. In Figura 3, sono riportate le trasmittanze nell'intero range di interesse di alcuni vetri commerciali con differenti rivestimenti.

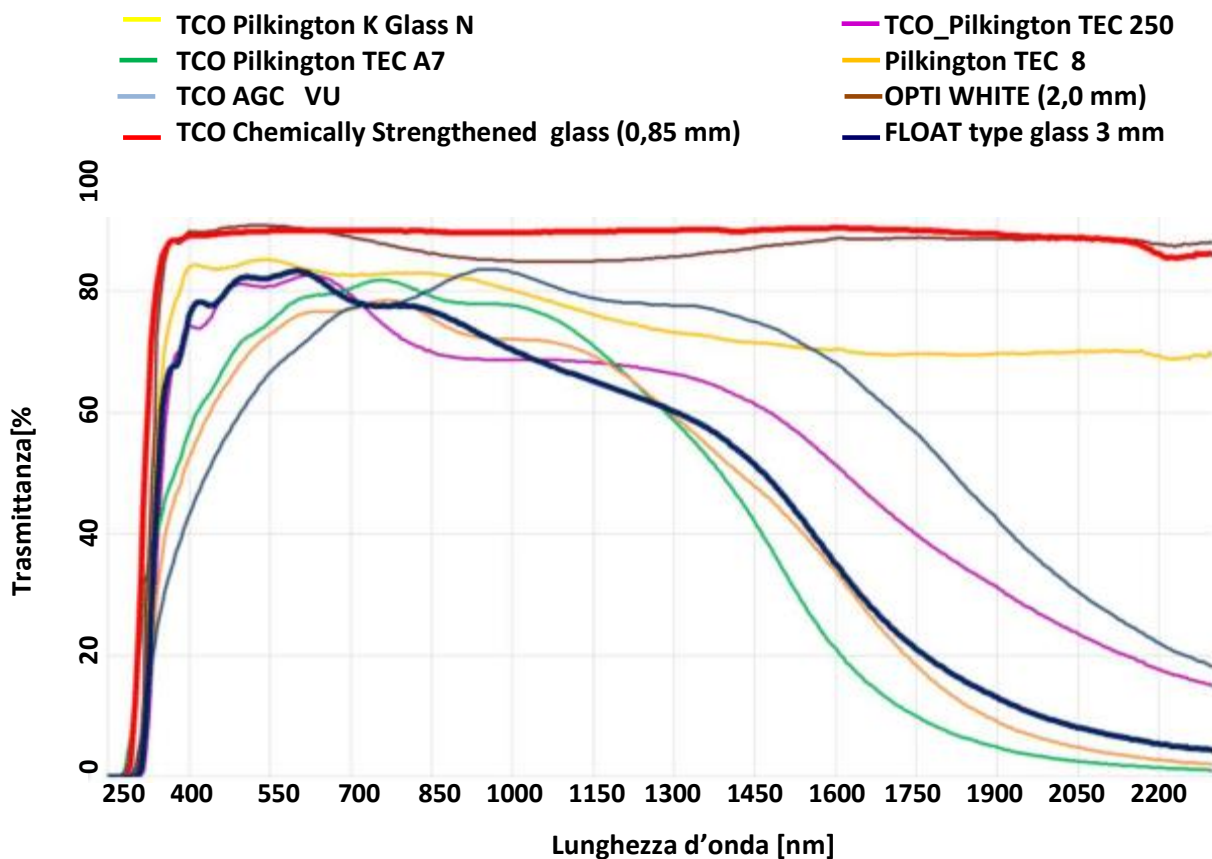


Figura 3. Trasmittanze nel range solare del vetro e di diversi coating riprodotto da J. Dziejdzic and Michał, Acta Physica Polonica A. n.132, (2017).

Specchi a base di argento

Gli specchi basati sull'argento possiedono riflettanza più alta (0.96-0.99) di quelli basati sull'alluminio (<0.90), però si riscontrano maggiori difficoltà nel far crescere l'argento su vetro rispetto all'alluminio (in termini di adesione al substrato) e, inoltre, maggior degrado (in termini di corrosione) per esposizione agli agenti atmosferici. Considerando che tradizionalmente l'argento per gli specchi veniva depositato per evaporazione, negli anni sono stati condotti diversi studi per migliorare l'adesione sul vetro e la stabilità all'aria a costi accessibili. Uno dei migliori risultati in questo senso è stato ottenuto dal NREL Institute [5], che ha sviluppato un sistema riflettore avanzato di tipo FSM, con argento depositato su vetro, protetto da uno spesso layer (micron) di allumina ottenuto per IBAD¹, il quale, esposto a test di degrado accelerato per tre anni, ha preservato una riflettanza emisferica del 95% (costo: 10,76 dollari al metro quadro [6]).

Di recente è stato pubblicato uno studio di Nwosu [7] nel quale, su 100 nm di Ag (depositato per evaporazione su un substrato di vetro da microscopio), vengono depositati mediante sputtering 50 nm di rame e 54 micron di una vernice a base di piombo (Cfr Fig 4). La riflettanza complessiva è risultata compresa tra 96 e 99 %.

¹ IBAD è acronimo di Ion Beam Assisted Deposition. E' una tecnica che coadiuva la deposizione sputtering, assistendo la deposizione con un bombardamento ionico aggiuntivo.

Vetro a basso contenuto di ferro (spessore da 1 a 4 mm)
Strato Riflettente (argento)
Strato Posteriore (Cu) e (Cu-less)
1° Strato: Vernice (contenuto in Pb tra il 20 e il 2.5 %)
2° Strato: Vernice (contenuto in Pb tra il 10 e il 1.0 %)
Strato Adesivo e Barriera
Adesivo (PS, spray)
Substrato (SS, Al)

Figura 4. Architettura di uno specchio BSM.

Gli specchi solari messi in opera in un impianto solare a concentrazione sono sottoposti a diversi fattori di stress di natura climatica che nel tempo ne comportano il degrado e la conseguente riduzione di efficienza globale di impianto. L'intensità e la gravità dei fenomeni erosivi dipendono dalle condizioni climatiche e geologiche del luogo dell'installazione ma anche dalla tipologia di superficie dello specchio [8].

La dipendenza degli effetti erosivi dalle specificità del luogo di installazione rendono difficile uno studio organico. Diversi studi sono stati effettuati per l'analisi degli effetti di abrasione al variare della velocità del vento e delle dimensioni del particolato per uno specifico luogo. Interessante è il lavoro di Karim [9] che, per specchi in vetro, ha registrato una perdita di riflettanza di specchi in vetro inferiore a 0.4% dopo un'esposizione outdoor di 240 giorni in un sito nei pressi dell'oceano e uno in pieno deserto. Le perdite maggiori sono state registrate per venti con direzioni normali alla superficie dello specchio.

Specchi a base di alluminio

Come precedentemente menzionato, l'alluminio ha una riflettanza minore dell'argento ma è più economico e più resistente alla corrosione.

Nella configurazione FSM viene depositato su vetro prevalentemente per evaporazione termica e ricoperto di ossido di silicio di varia stechiometria e di spessore fino a 300 nm. L'alluminio riesce a raggiungere lo 0.86 di riflettanza nelle formulazioni studiate da Almanza [10], che però risultano non particolarmente stabili alla corrosione. Le formulazioni di Martinez [11], sempre in architettura BSM sono ottenute evaporando alluminio e depositandovi uno strato di Al_2O_3 per sputtering. Questo tipo di specchi presenta una riflettanza pari a 0.86 e, in accordo a test di degrado, dovrebbe garantire una durata in uso di almeno 10 anni.

Leghe argento-alluminio prodotte per sputtering da due target puri sono state adoperate da Adams e collaboratori e risultano meno riflettenti dell'argento ma più stabili alla corrosione [12].

Specchi su metallo

Oltre a considerare il vetro come substrato esistono in letteratura diversi esempi di specchi depositati su substrati metallici. Chiaramente una simile architettura è di tipo FSM, ossia costituita da substrato metallico, layer riflettente e strato protettivo. Come substrati sono stati adoperati acciaio [13-15], alluminio [16-17], argento-alluminio [18], molibdeno [19].

In Figura 5 sono riportati alcuni marchi commerciali per specchi a base di alluminio. L'architettura di questi specchi prevede la presenza di ossidi protettivi accrescitori di riflettanza e strati anticorrosivi esposti come ultimo layer.

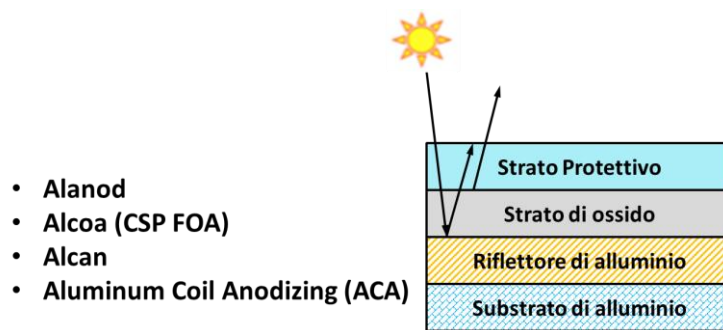


Figura 5. Architettura di uno specchio BSM a base di alluminio.

Specchi polimerici

Come substrati alternativi al vetro sono in uso anche i polimeri, sia rigidi che flessibili. Ovviamente anche nel caso di substrato polimerico il riflettore può essere sia argento che alluminio in differenti formulazioni, oppure filtri dielettrici interferenziali ad alta riflettanza solare. Le aziende che producono polimeri, come 3M, sono presenti anche sul mercato degli specchi. Ad esempio un prodotto è il 3M-ECP-300XP con 3M doublestick-spr come adesivo [20]. La riflettanza in questa configurazione è di 0.9 per 65 settimane, poi vanno soggetti a degrado prevalentemente da agenti UV, ecco perché un mercato fiorente è quello degli stabilizzanti rispetto alla radiazione ultravioletta. Nell'ambito degli specchi polimerici tante soluzioni creative per evitare il degrado sono state proposte nel corso del tempo, ad esempio l'utilizzo di un adesivo della Dupont (tedlar, un polivinilfluoruro) per sigillare le estremità [21]. Uno studio interessante riguarda la metallizzazione del PET in architettura con riflettore, film protettivo, ossido o nitruro di silicio [22]. La Dow-Chem ha presentato una formulazione interamente polimerica nella quale il problema della degradazione dello strato metallico è stato evitato a monte. Questa formulazione ha 0.9 di riflettanza e consta di 5000 layer coestrusi [23]. Anche nelle architetture polimeriche giocano un ruolo importante gli accrescitori di riflettanza, che sono dei doppi strati di allumina ed ossido di cerio [24].

Come materiale barriera si adoperano gli ossidi di alluminio, di tantalio, di ittrio, di silicio ed il fluoruro di magnesio. Come polimeri nel corso del tempo sono stati considerati gli acrilati, i siliconi, il poliacrilonitrile (PAN), i fluoropolimeri, i policarbonati, il PET. Come film protettivi sono stati valutati sia quelli organici, come i poliuretani, che quelli inorganici come il nitruro di silicio, il DLC (diamond like carbon), l'allumina.

Importanti sono i fluoropolimeri, tipo Tefzel TM da metallizzare. Il principale problema tecnologico è la ricerca di un adesivo idoneo all'esposizione prolungata agli agenti atmosferici [25].

In uno studio comparativo, è stata analizzata una serie di specchi polimerici commerciali: Flabeg, Miro2, Naugatuck, WSolarbrite95, Glaverbel, Eric Elettroverre. Tra questi il miglior prodotto risulta Flabeg, costituito da un layer riflettivo di argento su rame con una vernice protettiva sul lato posteriore [26].

Tali specchi hanno un costo compreso tra i 17 e i 52 €/m².

Nelle Figure 6 e 7 sono riportate due principali architetture di specchi polimerici, quella tradizionale, rigida, e quella su substrati pellicolari laminati, nota col marchio ReflecTech.

Il successo di un materiale polimerico metallizzato dipende fortemente dalla riflettanza, dalla trasmittanza del polimero scelto al variare dell'angolo di incidenza e dalla geometria del concentratore solare. In Figura 8 è riportato lo schema di uno specchio polimerico Abengoa, contenente un ultimo layer autopulente a base di biossido di titanio. Un'attenta disamina degli specchi polimerici è presentata nel lavoro di Good e collaboratori [27].

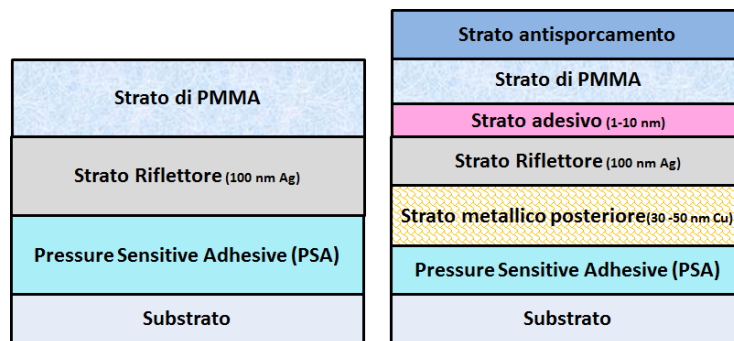


Figura 6. Architettura di uno specchio polimerico tradizionale.

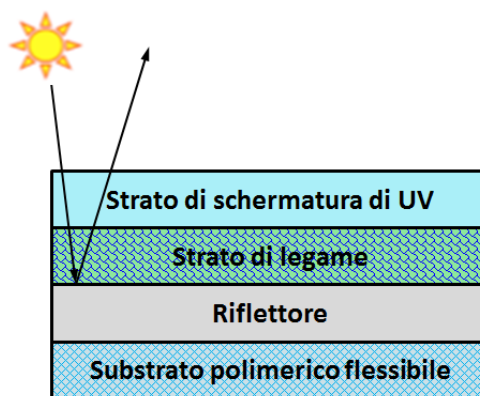


Figura 7 - Architettura di uno specchio polimerico innovativo. ReflecTech.

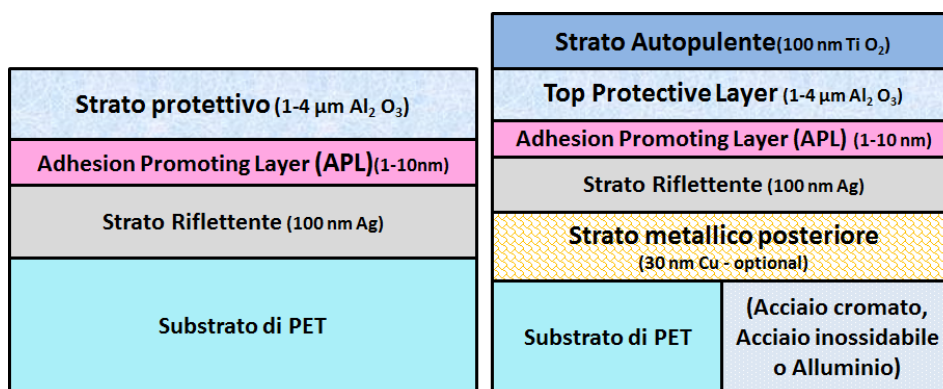


Figura 8 - Architettura specchi Abengoa.

In Tabella 1 vengono riportati sinteticamente i dati rilevanti di riflettanza e le formulazioni/architetture di tutte le combinazioni implementate negli specchi solari fino al 2019.

Tabella 1. Dati sintetici su configurazione e riflettanza di specchi utilizzati per applicazioni solari a concentrazione

Configurazione dello specchio	Riflettanza	Commenti
Specchio in lega di alluminio e argento	0.6 - 0.8	Questo tipo di specchio è stato prodotto per superare il problema della corrosione dell'argento, sebbene non abbia una riflettanza alta come l'argento puro [28].
Specchio in vetro a basso contenuto di ferro	0.896	La minimizzazione del contenuto di ferro ha migliorato la riflettanza dello specchio [29].
Vetro / adesivo / supporto laminato	0.93 - 0.95	In questo specchio è stato utilizzato il vetro Corning Microsheet [30].
Specchio protetto con resina siliconica	0.94 - 0.98	L'argento viene evaporato su vetro floating, quindi protetto da resina siliconica [31].
Specchio argento / vetro	≥ 0.97	La riflettanza è data nel range di lunghezze d'onda [300-700] nm. Utilizzabile per ambienti interni [32].
Argento / vetro Corning 0317 o 7809	0.97	Lo specchio è stato prodotto dalla decomposizione termica di soluzioni organometalliche [33].
Specchio argento / vetro ASRM	0.95	Lo specchio viene protetto con un rivestimento di allumina [34].
Pb-vernice / Cu / Ag / vetro	0.96 - 0.99	Film nanometrici di Ag e Cu sono stati applicati su un substrato di vetro da microscopio [35].
Argento / Vetro	0.941	La riflettanza è stata misurata con un'incidenza quasi normale e un angolo di accettazione di 17,5 mrad [36].
Argento / Polimero	0.91- 0.93	La riflettanza è stata misurata con un'incidenza quasi normale e un angolo di accettazione di 17,5 mrad [37].
Argento / Alluminio	0.939 - 0.954	La riflettanza è stata misurata con un'incidenza quasi normale e un angolo di accettazione di 17,5 mrad [38].
Strato barriera sol-gel/ argento / strato planarizzante sol-gel / substrato di acciaio	0.93	Una superficie ultrasottile è stata ottenuta utilizzando pellicole per sol-gel [39].
PMMA / Ag / Cu / adesivo / Al o acciaio inossidabile	> 0.9	La riflettanza è stata misurata dopo 2000 ore di esposizione, per diversi spessori dello strato di rame [40].
Specchio polimero argentato (3-M ECP-300XP)	> 0.9	Lo specchio ha mantenuto la riflettanza per 65 settimane agli agenti atmosferici [41].
Specchio polimerico argentato	> 0.9	Sono stati utilizzati fogli di polimeri argentati e polimeri estrusi argentati [42].
Specchio polimerico argentato	> 0.9	La riflettanza è stata misurata dopo un anno di esposizione all'aperto [43]
Specchio polimerico argentato	> 0.9	Lo specchio ha mantenuto la riflettanza per dieci anni in condizioni esterne [44].
Specchio polimerico argentato	> 0.9	Lo specchio ha mantenuto la riflettanza superando tre meccanismi di induzione della corrosione [45].
Specchio polimerico argentato	> 0.9	Il rivestimento protettivo di allumina è stato realizzato con la tecnica IBAD [46].
Specchio argentato / doppi strati accrescitori di riflettanza	0.993	La riflettanza è aumentata da 0.983 a 0.993 usando doppi strati accrescitori di riflettanza [47].
Specchio argentato / doppi strati accrescitori di riflettanza	> 0.95	I film sono stati depositati con la tecnica dell'evaporazione sotto vuoto [48].
SolarBrite95	0.92	Evoluzione di EverBrite95 [49].
Naugatuck	0.95	La riflettanza è diminuita da 0.95 a 0.92 dopo 5.5 anni di esposizione in Texas [50].

Configurazione Specchio	Riflettanza	Commenti
Alluminio / Vetro floating	0.883	Silani come via di passivazione chimica del metallo [51].
Alluminio / Vetro floating	0.82	Il film SiO è stato usato come superficie frontale [52].
Alluminio / Vetro floating	0.86	il film Si ₂ O ₃ è stato usato come superficie frontale [53].
Alluminio / Vetro floating	0.89	Il film SiO ₂ è stato usato come superficie frontale[54].
Alluminio / Vetro floating	0.85	Il film protettivo Al ₂ O ₃ è stato realizzato mediante sputtering [55].
Specchio protetto da SiyOx	0.86	Il film Si ₂ O ₃ è stato usato come superficie frontale per evaporazione di SiO in atmosfera di ossigeno prodotto per evaporazione con cannone elettronico [53].
Vetro /Al / SiO ₂ /Al / SiO ₂	0.81 - 0.82	Il doppio FSM è stato prodotto utilizzando il magnetron sputtering [54].
Vernice epossidica / Al / Vetro /Al / SiO ₂	0.8	La riflettanza degli specchi FSM e BSM è stata misurata in presenza di spot corrosivi [55].
Vetro / Al / SiO ₂ / Al / SiO ₂	0.8	Il doppio FSM ha vita più lunga del singolo [56].
Miro	0.886	Prodotto applicando un rivestimento a tre strati depositato su pellicole [57].
Miro2+	0.893	Miro2+ è stato prodotto applicando una lacca protettiva su Miro [58].
Miro/4270kk	0.89 a 0.9	Miro/4270kk è stato ottenuto adoperando un layer protettivo di fluoropolimero [59].
Specchio ReflecTech	> 0.9	Per produrre lo specchio è stato utilizzato un rivestimento resistente all'abrasione ottenuto per laminazione [60].
SMF1100	0.86	Lo specchio è stato prodotto attraverso il processo di laminazione in condizioni controllate [61].
Specchio in poliestere alluminizzato	0.895	La riflettanza è stata misurata con un'incidenza quasi normale e un angolo di accettazione di 17.5 mrad [62].
Specchio in alluminio dielettrico	> 0.9	I dielettrici sono stati depositati con il metodo RLVIP [63].
Specchio in alluminio rivestito con sol-gel	0.895	Protetto con strati alternati di TiO ₂ e SiO ₂ [64].

Dai dati raccolti in Tabella è possibile desumere alcune informazioni di carattere generale:

1. gli specchi a più alta riflettanza solare adoperano argento;
2. le configurazioni BSM sono le più durature ed implementano vetri low-iron sottili;
3. la ricerca è orientata a risolvere problematiche di durata in esercizio, quindi resistenza alla corrosione, all'abrasione, allo sporco, al fotodegrado;
4. gli specchi per impianti di piccola taglia più promettenti in commercio sono pellicole flessibili, adatte anche per il retrofitting di specchi esistenti;
5. i materiali che sono direttamente esposti alla luce e che quindi costituiscono l'ultimo layer delle varie formulazioni sono prevalentemente ossidi di allumina, ossidi di titanio o barriere per evitare il degrado da UV dei polimeri.
6. la tecnologia del magnetron sputtering è quella più adoperata per ottenere multilayer performanti.

2.1 Sporco del campo solare

Gli specchi solari sono uno dei componenti chiave della tecnologia solare a concentrazione, in quanto la loro qualità influenza direttamente l'efficienza ottica del collettore e, quindi, l'efficienza globale di impianto.

Per poter garantire un'elevata efficienza globale di impianto (in un parabolic-trough tipicamente l'efficienza di conversione dell'energia solare in energia elettrica è pari a circa 20-25% [65], è necessario mantenere una elevata riflettanza speculare dello specchio durante tutta la vita utile dell'impianto (circa 0.945 [66]): un'alta riflettanza iniziale è importante quanto il mantenimento di un valore elevato nel tempo.

Il valore iniziale di riflettanza di uno specchio degrada nel corso dell'esercizio dell'impianto a causa di due principali fattori: in primo luogo la degradazione irreversibile nel tempo dei materiali costituenti [67] e, in seconda istanza, lo sporco che si accumula sulla superficie durante l'esercizio e che può essere contenuto con operazioni di pulizia.

Lo sporco ha un grosso impatto sulla riflettanza degli specchi e negli anni è stato oggetto di numerosi studi, riportati nella tabella in Appendice B. L'analisi dei dati raccolti in tabella suggerisce alcune considerazioni:

1. Appare evidente che lo sporco è una materia estremamente complessa. La modellizzazione del fenomeno è di estremo interesse, ma ancora non esiste un modello matematico che consenta di valutare a priori il grado di sporco e la natura chimica del materiale che si deposita su una superficie in base alle coordinate geografiche e al periodo dell'anno. Approfondire questi studi è cruciale perché solo comprendendo a pieno come si deposita e si struttura lo sporco è possibile progettare le misure di mitigazione e valutare la convenienza economica dell'impianto in esercizio.
2. Moltissime referenze presentano un'analisi (anche molto dettagliata) del singolo impianto, analizzando gli effetti dello sporco e presentando tecniche di mitigazione non facilmente trasferibili.
3. I risultati delle prove sperimentali non sono comparabili. Vengono presentate misure di riflettanza (dell'intero specchio), trasmittanza (solo del vetro protettivo) o direttamente le stime di mancata producibilità energetica. Le prove outdoor hanno tempi molto differenti: si passa da poche decine di giorni, a mesi fino ad arrivare ad anni. Sono rari i confronti tra le prove outdoor rispetto a quelle effettuate in camera climatica. Anche per le prove indoor non c'è uniformità: ciascuno ha la propria procedura e i dati sono difficilmente confrontabili. A titolo di esempio, si consideri che sulla base di risultati sperimentali, si ritiene che lo sporco comporti una perdita giornaliera media dello 0.5% sulle performance ottiche [68]. Un recente studio, presentato alla conferenza ICCER del 2019 [69], registra perdite di efficienza ottica fino al 35% in una sola settimana di esercizio dell'impianto nella stagione secca.
4. La velocità di sporco è fortemente legata alle specifiche del sito (a titolo di esempio si considerino le quantità di polveri che si depositano ad unità di superficie in un anno riportate in Tabella 2), ma l'analisi della letteratura ha suggerito che la quantità di polvere non è direttamente proporzionale alle perdite dell'impianto sia in termini di produzione economica che in termini di degrado delle performance ottiche. Alcuni siti sono caratterizzati da sporadiche tempeste di sabbia, che causano un accumulo di polvere annuo molto elevato, ma mitigabili spostando gli specchi in posizioni diverse da quelle di esercizio oppure con saltuarie operazioni di pulizia. Altri misurano una quantità minore di polveri precipitate, ma magari di differente natura chimica che facilita la cementificazione della polvere sulla superficie richiedendo specifiche tecniche di pulizia.

Riteniamo che la comprensione della relazione tra le proprietà fisiche della polvere (dimensioni, forma, natura chimica) e le performance dei collettori solari sia potenzialmente la chiave di lettura per sviluppare sistemi di mitigazione e prevenzione validi.

Tabella 2. Accumulo di polvere per vari siti di interesse per campi CSP

Country	Location	Fallen dust tons/km ² /year
Iraq	Khur Al-Zubir	75.92
Iraq	Um Qasir	193.47
Oman	Al-Fahal	89
Saudi Arabia	Riyadh	392
Palestine	Dea Sea	45
Chad	North Dianena	142
Nigeria	Kano	137-181
Greece	Crete	10-100
USA	Arizona	54
USA	Nevada	4.3-15.7
USA	California	6.8-33.9
Libya	Libya	155
Marocco	Tan Tan	175
Marocco	Boujdour	219
Mauritania	Dakhla	191
Mali	Niger River	913-10446
Australia	Namoy Valley	16.9-58.2
China	Shapotu	372

2.2 Misura e mitigazione dello sporciamento

Misura dello sporciamento

È acclarato dalla letteratura [70], [71] che non esiste una procedura di misura per il “soling rate” degli specchi solari standardizzata o almeno largamente accettata.

Ci sono diverse proposte di indici che consentono di quantificare lo sporciamento.

Ad esempio Cantonia [72] definisce lo sporciamento in termini di perdite ottiche come:

$$\text{Soiling loss}[\%] = \left(1 - \frac{\rho_d}{\rho_o}\right) * 100$$

dove ρ_d è la riflettanza speculare misurata nello stato sporco e ρ_o è la riflettanza speculare nello stato pulito, misurate con uno spettrofotometro portatile direttamente sugli specchi del campo solare Green Energy Park in Marocco.

Jang [73], invece, propone un metodo gravimetrico per la misura del peso di polvere accumulata sullo specchio.

Procedure di pulizia

Come precedentemente menzionato, l’accumulo di polvere e sporco sugli specchi dei collettori solari a concentrazione causa assorbimento e scattering della componente solare diretta, riducendo la riflettanza e con essa le performance e le potenze prodotte dal campo solare: per ovviare a ciò, nei campi solari sono eseguiti periodicamente dei cicli di pulizia. Per comprenderne il peso economico, si tenga presente che tipicamente in un campo solare parabolic-trough nel sud della Spagna (50 MWe con accumulo a sali di 7,5h), la voce di spesa della pulizia dei collettori è la più alta tra le voci di esercizio e manutenzione [74].

Generalmente, le operazioni di pulizia in un campo CSP si basano su lavaggi con acqua pressurizzata, anche se l’acqua è una risorsa molto limitata nelle regioni in cui sono installati questi impianti. I metodi di pulizia possono variare dipendentemente dal sito geografico in cui è collocato l’impianto (crf Tab.3 dove è riportato l’accumulo di polvere nei vari siti in cui sono presenti impianti solari) e con il periodo dell’anno. A titolo di esempio, si considerino le specifiche utilizzate dal laboratorio di McDonnell Douglas Astronomics Company, che dichiara che per rimuovere i residui di polvere sui collettori solari viene utilizzato uno spray di acqua (30 – 100 psi) contenente detergenti anionici.

In letteratura ci sono diversi lavori che presentano procedure ottimizzate di pulizia [75]-79], in particolare Fernandez-Garcia [80] propone un'analisi costo/beneficio di diverse procedure di pulizia. Lo studio in outdoor, durato 2 anni, ha consentito di individuare "la migliore" procedura di pulizia con acqua demineralizzata e spazzamento, variando la pressione dell'acqua, la temperatura, la tipologia e l'intensità dello spazzamento.

Interventi di mitigazione

I metodi preventivi per mitigare gli effetti della polvere e dello sporco sugli specchi sono oggetto di studio fin dagli anni settanta e sono classificabili in due tipologie: upgrade della struttura portante del tracking o modifica della superficie degli specchi.

Le operazioni sui collettori solari sono molteplici:

- Prevenzione attraverso lo stowing del tracking CSP. Per evitare l'accumulo durante la notte o le tempeste di sabbia è opportuno prevedere una posizione di sicurezza degli specchi inseguitori.
- Prevenzione attraverso l'uso di spoiler. Introduzione sul bordo degli specchi di spoiler con un design aerodinamico studiato per indurre flussi di bordo turbolenti con lo scopo di rimuovere l'eventuale polvere accumulata.
- Prevenzione attraverso superfici vibranti. William [81] propone di inserire device che inducano vibrazioni sulla superficie.

La modifica della superficie degli specchi è estremamente più articolata e verrà descritta approfonditamente nei prossimi paragrafi, essendo il fulcro di questo lavoro. Riuscire ad apportare modifiche alla superficie degli specchi che siano in grado di affrontare il problema dello sporco rappresenta di certo un'evoluzione dei metodi preventivi in quanto non esclude che si possano anche adottare le altre operazioni meccaniche menzionate. Parimenti, se si riuscisse a produrre un rivestimento autopulente senza grossi aggravii sul costo dei riflettori si potrebbe abbattere in maniera significativa il costo del kWh prodotto. In particolare nel Capitolo 3, verranno chiarite le proprietà che connotano una superficie come autopulente. Nel paragrafo 3.3, in particolare, verranno analizzate le tipologie di superficie autopulenti con proprietà compatibili con gli specchi solari. Nel capitolo 4, verranno descritte le procedure sperimentali che consentono di modificare la superficie degli specchi per renderla autopulente, con attenzione rivolta all'individuazione di quelle da adoperare nel prosieguo dell'attività sperimentale.

3 Rivestimenti autopulenti

I rivestimenti autopulenti hanno ricevuto notevole attenzione nell'ultimo decennio sia nell'ambito della ricerca che delle applicazioni commerciali, per una serie di vantaggi connessi al loro utilizzo: la riduzione dei costi di mantenimento, la prevenzione della formazione di neve e ghiaccio, la protezione rispetto all'inquinamento ambientale. I settori applicativi di siffatti rivestimenti sono molteplici: il tessile (abiti e tessuti in generale), l'automobilistico (vetri, specchi, fari, carrozzeria, interni), l'edilizio (vetri, facciate, porte, tetti, pergolati), l'agricoltura (vetri e coperture delle serre), l'arredamento (bagni, arredo cucina, mensole), l'ottica (fotocamere, specchi, telescopi, sensori ottici), il marittimo (protezione anticorrosione) e l'aerospaziale (superfici ghiaccio-fobiche). Questo articolato interesse si è tradotto in una mole di pubblicazioni e brevetti nei più disparati settori [82]-[87].

Tuttavia, ciò che resta tuttora poco chiaro, è il grado di successo commerciale dei prodotti.

L'effetto autopulente è relazionato alla bagnabilità della superficie di un solido da un liquido, che generalmente è acqua.

Nel XIX secolo Thomas Young modellò il comportamento di una goccia d'acqua su una superficie piatta e liscia, comprendendo che dal bilancio delle energie libere superficiali solido-liquido, solido-gas e liquido-gas dipendeva la bagnabilità della superficie da parte dell'acqua. In particolare, se la superficie bagnata è energeticamente più favorevole di quella asciutta, allora l'angolo di contatto statico (θ_{CA}) è inferiore a 90° e la superficie è considerata idrofila. Se la superficie asciutta è energeticamente favorita allora l'angolo di contatto statico è maggiore di 90° ed essa è considerata idrofobica; inoltre la superficie è considerata super-idrofila se l'angolo è prossimo allo zero e super-idrofobica se è maggiore di 150° . Rivestendo una superficie piatta con materiali idrofobi, come i polimeri perfluorurati, si raggiungono angoli di contatto statici prossimi ai 130° e le superfici in questione possono essere definite "facili da pulire".

La proprietà da considerare, ai fini dell'effetto autopulente, è l'isteresi dell'angolo di contatto, definita anche θ_{CAH} ; essa è una caratteristica dinamica che indica di quanto occorre inclinare la superficie affinché l'acqua scivoli via. Più questo valore è prossimo allo zero e meno l'acqua aderisce alla superficie e quindi se ne allontana rotolando oppure scivolando. Chiaramente l'angolo di contatto dipende anche dalla rugosità superficiale, come schematizzato in Figura 9. Se la superficie è liscia il modello che descrive la bagnabilità è quello di Young; per un certo range di rugosità superficiale si applica il modello di Wenzel, al di sopra di un certo valore della rugosità l'acqua non riempie più le valli, che quindi intrappolano aria ed il modello fenomenologico da applicare è quello di Cassie-Baxter (bagnabilità in mezzi eterogenei).

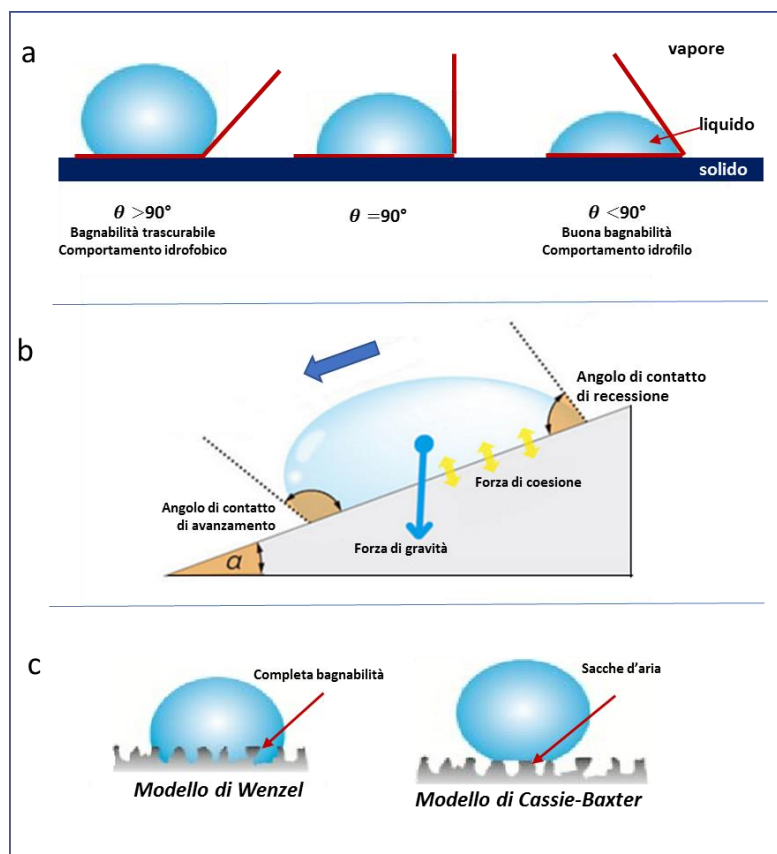


Figura 9. a) Classificazione del comportamento delle superfici al variare dell'angolo di contatto; b) Grandezze fisiche fondamentali per la definizione dell'angolo di contatto dinamico; c) Confronto tra il modello di Wenzel e quello di Cassie-Baxter.

Partendo da superfici idrofile, se si aggiunge una certa rugosità superficiale si può aumentare la bagnabilità, se invece si parte da superfici idrofobe la rugosità ha l'effetto opposto di ridurre la bagnabilità, perché l'acqua deve pagare un costo energetico troppo alto per seguire morfologia superficiale. Se, inoltre la strutturazione della superficie diventa molto spinta, anche l'acqua non riesce più a seguire la superficie del solido, che intrappola aria e quindi, sia che si parta da una sostanza idrofila che idrofoba, l'angolo di contatto statico diventa molto alto e la superficie può essere definita superamfifobica, ossia non bagnabile dai liquidi.

In sintesi, per la realizzazione di rivestimenti che conferiscano proprietà autopulenti ad una superficie, occorre considerare sia la composizione chimica che la struttura geometrica della superficie solida, nonché la natura del liquido che dovrà bagnarla. In generale, alti angoli di contatto statici e bassi angoli di contatto dinamici determinano scarsa bagnabilità. Non sempre un alto angolo di contatto implica un basso angolo di scivolamento. Ad esempio, Rios e collaboratori hanno dimostrato che il PTFE con un angolo di contatto di 112° ha un angolo di scivolamento più alto del silicone, che ne ha uno di 103° [88]. Una trattazione sistematica di questo argomento è riportata in appendice C.

Esistono tre tipi di superfici autopulenti:

- le **super-idrofile**, che sono in grado di "pellicolare" l'acqua che le bagna e farla rapidamente scivolare via;
- le **super-idrofobiche**, che sono in grado di far rotolare via gocce d'acqua pressoché sferiche (piccolissima area interfacciale ed altissimi angoli di contatto statici);
- le **super-omnifobiche**, che si comportano come le super-idrofobiche ma con tutti i tipi di liquidi.

Tra esse le super-idrofile possiedono come ulteriore caratteristica quella di essere in molti casi anche **fotocatalitiche**, ossia di catalizzare per effetto della radiazione elettromagnetica UV la degradazione delle molecole di sporco.

3.1 Coating superidrofili

Nei rivestimenti superidrofili ($\theta_{CA} < 5^\circ$) la superficie è pulita dall'effetto di ricoprimento dell'acqua, che non forma gocce ma si deposita come film sottile. Spesso a questa caratteristica si abbina la degradazione in anidride carbonica, CO_2 ed acqua delle sostanze organiche che costituiscono lo sporco (fotocatalisi) [89]. A differenza dei coating superidrofobi ispirati all'effetto loto, nel caso dei superidrofili ci si può ispirare alle piante carnivore, che possiedono superfici talmente scivolose da non consentire agli insetti di aderire per potersi salvare; e nel caso dei fotocatalitici si può menzionare l'analogia con il processo fotosintetico.

Nella fattispecie, come schematizzato in figura 10, un semiconduttore in condizioni normali assorbe la luce con energia uguale o maggiore del suo bandgap, producendo carrier e^- ed h^+ nel suo stato eccitato. Prima della ricombinazione questi carrier migrano sulla superficie, dove, in particolare le lacune, determinano l'ossidazione delle molecole organiche assorbite, mentre gli elettroni si combinano con l'ossigeno atmosferico per dare radicali superossido, i quali a loro volta aggrediscono le molecole di sporco. Il risultato è una "combustione fredda", ossia la produzione di CO_2 ed acqua a partire da molecole organiche, a temperatura ambiente.

La super-idrofilicità è un'altra proprietà foto-indotta. Le lacune possono ossidare gli ossigeni reticolari del semiconduttore alla superficie del materiale, determinando vacanze di ossigeno. Queste possono essere colmate da acqua adsorbita, che rendono la superficie altamente bagnabile (non si formano gocce bensì pellicole d'acqua sulla superficie bagnata) e abbassando l'angolo di contatto.

Il semiconduttore fotocatalitico più noto è il biossido di Titanio, TiO_2 , detto anche titania. Le proprietà chimico-fisiche del TiO_2 dipendono dalla sua forma e dal metodo di preparazione, ne esistono infatti diversi polimorfi (anatasio, rutilo, brookite), tra i quali l'anatasio è quello a maggiori proprietà fotocatalitiche. La forma più comune è il rutilo, che ha un impacchettamento compatto, ha un bandgap di 3.2 eV (390 nm), nel vicino ultravioletto. L'anatasio è più raro, ha una struttura più aperta ed esibisce più alta attività fotocatalitica. Sono entrambi tetragonali. La brookite, fase ancor più rara, è ortorombica.

Dato che le proprietà fotocatalitiche del biossido di Titanio sono note da oltre 70 anni, in commercio ne esistono svariate formulazioni, per gli usi più disparati, tra i quali la catalisi dello splitting dell'acqua attraverso l'energia solare [90]-[94].

L'azienda americana Pilkington Glass commercializzò il primo vetro autopulente nel 2001, col marchio Active TM. Il coating autopulente era costituito da 20-30nm di anatasio nanocristallino depositati per CVD su vetro float di tipo soda-lime. La scelta dei nanocristalli era legata alla massimizzazione della trasparenza nel visibile. Active TM ha una riflettanza del 7%, un appannamento inferiore all'1% e soprattutto assorbe il 20% di UV che serve per i processi autopulenti. È robusto, resistente all'abrasione e non viene danneggiato dagli adesivi. In Giappone, dove furono scoperte le proprietà fotocatalitiche del biossido di Titanio, molte altre aziende cominciarono a commercializzare prodotti autopulenti. Tra esse merita una menzione la TOTO Ltd, che ha lanciato un centinaio di prodotti a base di ossido di titanio, commercializzandoli col marchio Hydrotech TM.

In Figura 10 sono, inoltre, riportati schematicamente i processi che avvengono quando una radiazione di opportuna lunghezza d'onda viene assorbita dal biossido di titanio.

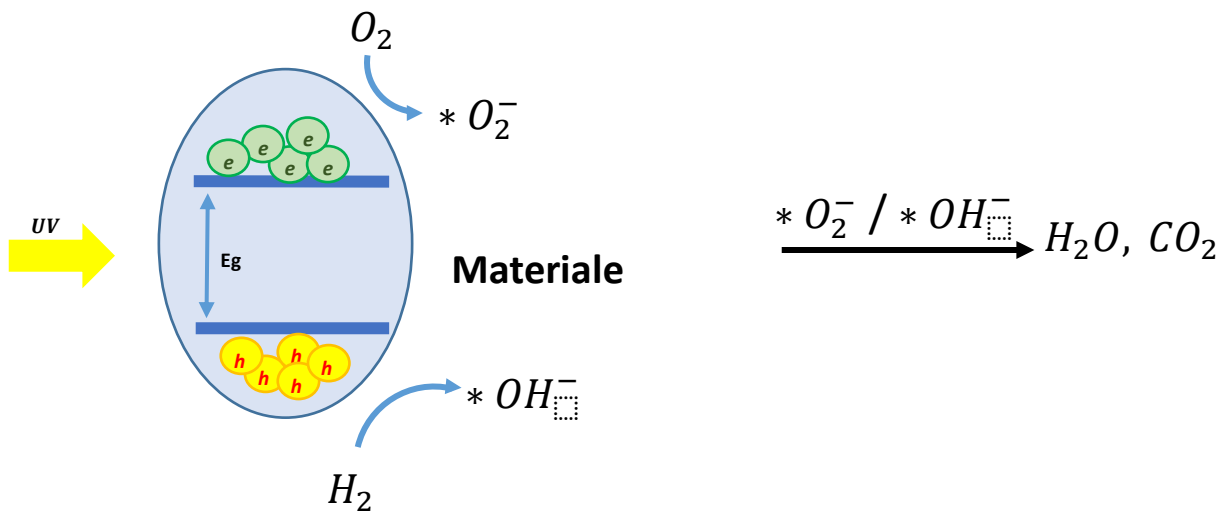
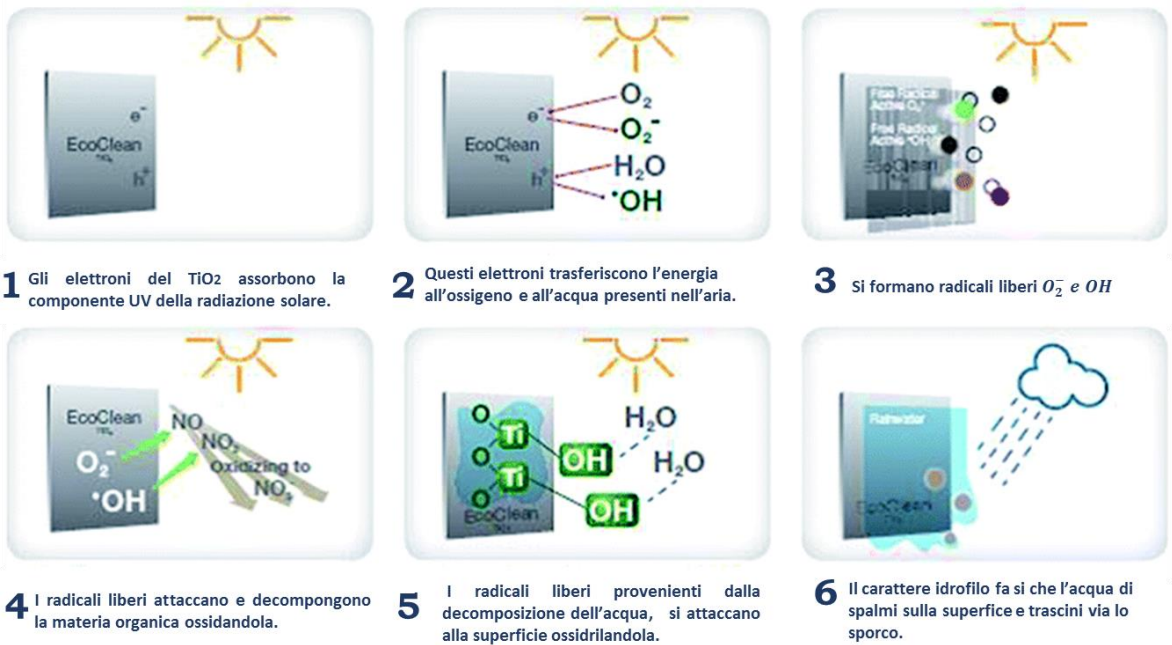


Figura 10. Schema dei processi che avvengono quando il biossido di titanio assorbe radiazione ultra bandgap (riprodotto da Ragesh et al J. Mater. Chem. A, 2014, 2, 14773–14797).

Le proprietà elettroniche, i livelli energetici della banda di valenza e di conduzione e l'attività fotocatalitica dei vari tipi di TiO_2 dipendono dalla struttura del semiconduttore che può andare da particelle di dimensioni macroscopiche fino alle dimensioni nanometriche (*cf* figura 11). Il lavoro di Inque e collaboratori [95] chiarisce che, passando da un semiconduttore TiO_2 di dimensioni bulk fino ad arrivare ad un'unità di singole specie di TiO_4 , si ha un aumento del valore di band gap. La struttura orbitale passa da una struttura a banda continua ad una discreta [96]. Questo fenomeno è definito "confinamento quantico" ed influenza le proprietà di assorbimento ed emissione della radiazione elettromagnetica delle nanoparticelle di semiconduttore; in particolare, si manifesta come uno shift verso il blu nello spettro di assorbimento al diminuire delle dimensioni delle nanoparticelle.

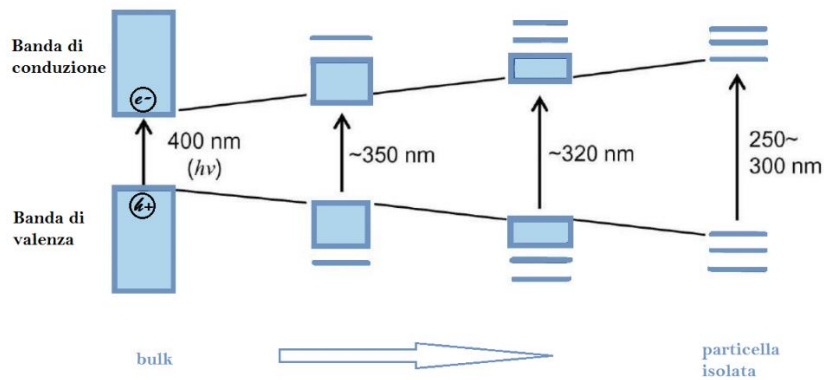


Figura 11. Modifica della struttura a bande passando dal materiale bulk alla particella isolata.

Per incrementare le performance fotocatalitiche del biossido di titanio si può aumentare lo spessore [97] (ma questo mal si concilia con la trasparenza e con i costi), aumentare il tempo di ricombinazione buca-elettrone o modificare la gap.

Per aumentare il tempo di ricombinazione, in modo da far sì che più carrier raggiungano la superficie, in letteratura sono presentate diverse possibili tecniche. Una di queste prevede di aumentare l'area superficiale disperdendo nanoparticelle di TiO_2 in matrici di silicio porose [98] o di zeoliti [99], inducendo un incremento della quantità di molecole adsorbite sulla superficie del catalizzatore. Questa configurazione favorisce sia il processo di trasferimento di carica, che il rallentamento del processo di ricombinazione buca-elettrone.

Un'altra soluzione per modificare la struttura elettronica del biossido di titanio è quella di distribuire nella matrice ceramica delle nanoparticelle.

Per modificare la gap in letteratura sono state proposte diverse metodiche, di seguito elencate.

- Introduzione di nanoparticelle metalliche che subiscono risonanza plasmonica di superficie [100-103]. Con la luce UV, le nanoparticelle di oro, Au, agiscono da trappola elettronica e facilitano la formazione di idrogeno, H_2 . Nella regione del visibile, la risonanza plasmonica superficiale permette il trasferimento elettronico dalla nanoparticella al biossido di titanio. La risonanza plasmonica dell' Au/TiO_2 si verifica in presenza di una radiazione nella regione della luce visibile a $\lambda = 560\text{nm}$.

In altri termini, nanoparticelle metalliche come oro o platino possono assistere la fotocatalisi, agendo come separatori di carica, cioè ospitando elettroni eccitati del semiconduttore nella banda di conduzione del metallo, in modo da evitare la ricombinazione. Da lì poi gli elettroni vengono più facilmente adoperati, perché la riduzione delle specie adsorbite è più facile sulla nanoparticella metallica. È stato anche osservato che la dimensione e l'effetto delle nanoparticelle di oro, Au, sono influenzate dal tenore di oro, dal metodo di preparazione del catalizzatore e dalle condizioni di pre-trattamento. Sulla stessa falsariga, per ridurre i costi ed avere funzione co-catalitica, Anandan e collaboratori [104] hanno sostituito le nanoparticelle di metalli nobili con il grafene, che ha un'alta conducibilità, alta area superficiale ed abilità a favorire il trasferimento elettronico dalla banda di conduzione del TiO_2 (essendo il suo potenziale redox meno negativo di quello dell'orlo di banda del TiO_2).

- Introduzione di nanoparticelle di metalli di transizione (vanadio, cromo, molibdeno, tungsteno, ferro, rutenio, rodio, nichel, palladio, platino, argento e oro) [105]-[107].

Sono stati adoperati metalli sia ad alto che a basso stato di ossidazione ed è stato rilevato che solo questi ultimi ($> +4$, come Mo^{5+} , Nb^{5+} , W^{6+}) influenzano positivamente l'attività fotocatalitica, in quanto aumentano la densità dei gruppi ossidrilici. I metalli fungono da trappola elettronica, promuovono la separazione di carica e prolungano la vita delle cariche, contrastando così il processo di ricombinazione della coppia buca-elettrone durante la migrazione dal bulk alla superficie del TiO_2 [108].

- Drogaggio con materiali non metallici come azoto, carbonio, boro, fluoro, zolfo e iodio.

I non metalli possono occupare i siti interstiziali o sostituire l'ossigeno nel reticolo del TiO_2 . L'occupazione dei siti interstiziali può comportare: una riduzione del valore di band gap; la formazione di un sottolivello energetico isolato sopra la banda di valenza del TiO_2 [109]; una sovrapposizione degli orbitali del non metallo a quelli dell'ossigeno formando delle bande ibride [110]. Questo cambiamento delle proprietà elettroniche fa sì che la foto-attività e la selettività del TiO_2 siano incrementate con l'adsorbimento della luce visibile [111].

- Accoppiamento con altri semiconduttori per formare un'etero-giunzione. Tale procedimento può incrementare l'effetto autopulente se, ad esempio, l'altro semiconduttore assorbe la luce visibile, come il solfuro di tungsteno, WS_2 , oppure il solfuro di cadmio, CdS [112].

La letteratura più recente evidenzia che la fotocatalisi e l'idrofilia non sono caratteristiche esclusive del TiO_2 [109]-[113].

Molti altri semiconduttori sono stati adottati come autopulenti, ad esempio ZnO , WO_3 , CdS , ZnS , Fe_2O_3 , tutti con efficienza fotocatalitica inferiore a quella del TiO_2 .

In Figura 12, sono riportati i bandgap e le energie dei bordi di banda rispetto al potenziale dell'elettrodo standard di alcuni semiconduttori tendenzialmente fotocatalitici. In pratica, per esplicitare attività fotocatalitica eterogenea, la banda di valenza deve essere ad energia più bassa di quella dell'adsorbato e la banda di conduzione ad energia più bassa del potenziale redox della specie accettrice di elettroni, in modo che quest'ultima vi possa trasferire elettroni.

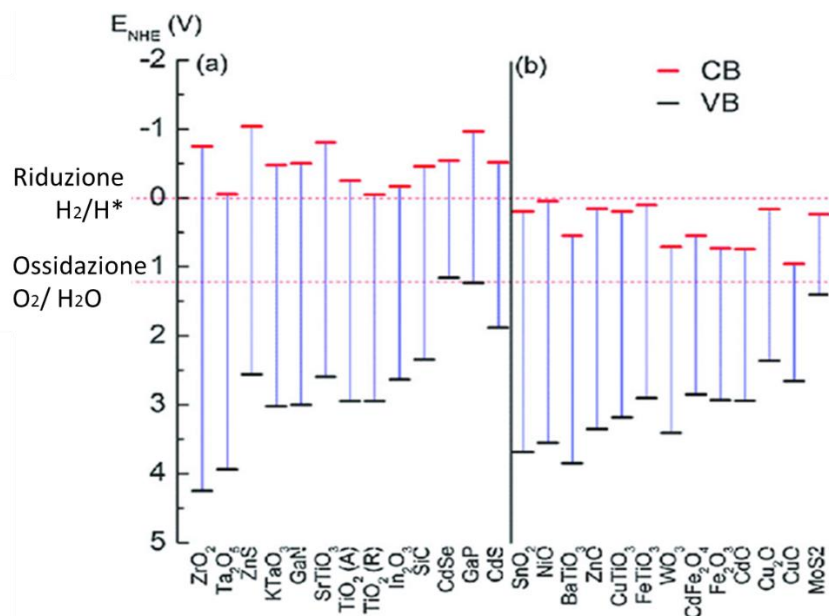


Figura 12. Valori assoluti dei livelli energetici della banda di conduzione (CB) e della banda di valenza (VB) di alcuni semiconduttori catalitici misurati rispetto allo standard NHE (Normal Hydrogen Electrode).

In sintesi, i fenomeni fotocatalitici e l'effetto autopulente dipendono dalla composizione esatta della superficie del rivestimento, dalla struttura cristallina e dal procedimento di pulizia adoperato.

Chiaramente, è opportuno eseguire il lavaggio con acqua in presenza di luce ultravioletta, quando è attivo il percorso foto-ossidativo (ambienti esterni, giornate soleggiate). Va, inoltre, sottolineato che una foto-ossidazione può estendersi anche a substrati organici, e dunque questo tipo di rivestimenti è ideale per vetro, ma non per polimeri, a meno di non predisporre, tra un eventuale substrato polimerico ed il

rivestimento, un graded organico-inorganico. E, comunque, importante evidenziare che la combinazione di fotocatalisi e foto-idratazione rende il biossido di titanio materiale di elezione per tutti i rivestimenti autopulenti su vetro attualmente esistenti sul mercato. Inoltre, malgrado un decennio di studi e svariati prodotti lanciati in diversi settori applicativi, la ricerca ancora oggi mira al miglioramento delle attività fotocatalitiche del biossido di titanio. Vi è una sorta di limite al successo commerciale di questi prodotti legato ad un approccio trasversale poco attento alle specificità dei singoli settori.

3.2 Coating super-idrofobici

Le superfici superidrofobiche sono caratterizzate da un angolo di contatto maggiore di 150° e un basso angolo di isteresi (minore di 5°). La biomimetica (studio consapevole dei processi biologici e biomeccanici della natura come fonte di ispirazione per il miglioramento delle attività e tecnologie umane) ha dimostrato che i fluorurati ($-\text{CF}_3$) o i fluorocarburi non sono l'unica opzione per ottenere superfici super-idrofobiche. È possibile prendere spunto dal fiore di loto, che pur fiorendo in acque stagnanti e sporche resta pulito ed asciutto. L' "effetto loto" è legato alla peculiare struttura superficiale, costituita da cuspidi micrometriche di altezza compresa tra i 10 e i 15 micron, distanziate tra loro con la stessa micrometrica periodicità e rivestite di cristalliti cerosi (idrofobici) di diametro nanometrico.

L'effetto autopulente è garantito sia dalla sostanza cerosa che dalla dimensionalità del sistema, che determina un elevato angolo di contatto e quindi lo stagliarsi di gocce sferiche, le quali, rotolando sulla superficie, conducono via polvere e contaminanti.

Svariate tecniche sono state adoperate per riprodurre l'effetto loto, trattando la superficie con agenti idrofobici (sostanze fluorurate, siliconi, alcani, oli minerali) o modificandola con un'opportuna testurizzazione: hierarchical structure costituita da una sovrapposizione di due rugosità, una delle quali su scala micro-nanometrica.

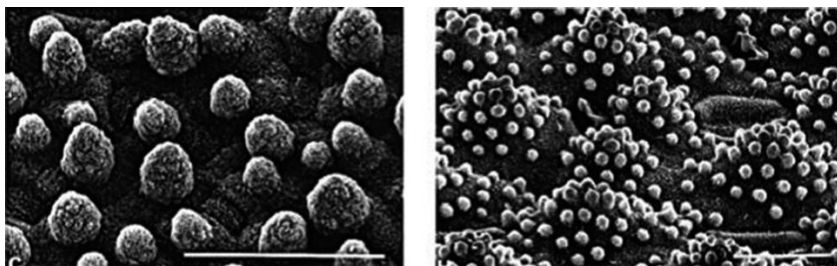


Figura 13. Angolo di contatto Immagini SEM di foglie di loto, *Nelumbo nucifera* (50 μm) a sinistra e *Hygroryza aristata* (20 μm) a destra, che evidenziano due tipiche morfologie.

Va sottolineato che a differenza del super-idrofilo, il materiale super-idrofobico è più complicato da implementare come sistema autopulente, proprio perché esso è legato alla combinazione di aspetti composizionali e strutturali.

Inoltre, la nano-strutturazione può essere oggetto di erosione e deterioramento e quindi l'effetto autopulente viene perso facilmente, a differenza dei sistemi naturali nei quali la rigenerazione è costantemente garantita nella crescita delle piante. Inoltre, posto che si riescano a creare particelle intrinsecamente super idrofobiche, nella fase di "ancoraggio" al substrato le particelle potrebbero perdere tale proprietà. Sarebbe pertanto necessario individuare un compromesso tra super-idrofobicità, stabilità e durata.

Altro aspetto da considerare è la possibile presenza di urti sulla superficie rivestita. Essendo la superidrofobicità legata alla rugosità superficiale e all'aria intrappolata nei vari micro-nano-pori, qualunque frizione o aumento di pressione localizzato può modificare questa proprietà.

Infine, considerando che il comportamento superidrofobico è legato all'elevata tensione superficiale di una goccia d'acqua su una superficie opportunamente strutturata, qualunque surfattante o olio, che riduca questa tensione superficiale, potrebbe vanificare l'effetto super-idrofobico.

Per tutti questi motivi, ad oggi non esistono prodotti commerciali autopulenti super idrofobici di vasta applicabilità. L'efficacia delle prestazioni autopulenti artificiali è il core business della ricerca in questo ambito.

Una delle più promettenti innovazioni tecnologiche riguarda la super-idrofobicità "volumetrica", che consiste nel creare coating porosi in 3D e non solo in superficie, in modo da formare regioni idrofobiche e regioni idrofile nel bulk del rivestimento, che nel complesso assume l'aspetto delle perle d'acqua, esponendo la parte idrofobica verso l'esterno. Coating di questo tipo sono stati messi a punto dai ricercatori dell'OAK Ridge National Laboratory e sono stati definiti "resine marmoree" [114].

3.3 Rivestimenti autopulenti compatibili con gli specchi solari

Per quanto riguarda più specificamente il settore degli specchi per applicazioni solari vanno fatte ulteriori osservazioni che circoscrivono l'applicabilità dei rivestimenti autopulenti.

Il principale meccanismo di sporco degli specchi, descritto nel paragrafo 2.1, è l'accumulo di polvere che determina una progressiva perdita della riflettanza solare, contribuendo alla significativa riduzione dell'energia concentrata sul fuoco del ricevitore. Come precedentemente menzionato, continue operazioni di lavaggio sono necessarie per ripristinare le prestazioni iniziali delle superfici riflettenti, con notevole dispendio di acqua, che nelle zone desertiche ha un elevato costo economico e una difficile reperibilità. In definitiva, preservare un'alta riflettività degli specchi di un impianto solare a concentrazione è una misura essenziale per abbattere i costi dell'energia elettrica prodotta. Un recentissimo studio di Azouzoute e collaboratori [115] sostiene che l'accumulo di polvere sui riflettori solari dell'impianto da 5MW di tipo Fresnel a Benguerir (Marocco) determini una perdita di energia elettrica del 22% al giorno in un periodo di due settimane di siccità.

Rivestimenti autopulenti sia di tipo super-idrofobico che super-idrofilo sugli specchi solari potrebbero essere introdotti per risolvere questo problema.

Va sottolineato che affinché le prestazioni solari siano preservate, i sistemi autopulenti per specchi solari devono rispondere a due importanti requisiti:

1. Trasparenza nel range 300-2500nm;
2. Rugosità superficiale su scala delle decine di nanometri (<100nm) per evitare lo scattering di Rayleigh e di Mie che inficerebbero il potere riflettente.

Gli studi sono davvero esigui. Uno studio comparativo molto recente [116] prende in considerazione due coating depositati su specchi solari: uno super-idrofilo (SH) a base di nanoparticelle di silice depositate attraverso il metodo SOL-GEL, e l'altro super-idrofobo (SP), sul quale in un successivo step viene aggiunto per evaporazione termica un fluoro-silano. L'attrazione della polvere, sia in un caso che nell'altro, è legata a forze di van der Waals (forze adesive) e diminuisce quando aumenta la rugosità superficiale, indipendentemente dalle funzionalità chimiche della superficie. Esponendo per 234 giorni gli specchi ricoperti (SH, SP) e non ricoperti alle condizioni ambientali di Oak Ridge, Tennessee (USA), che sono differenti da quelle desertiche, in quanto più umide, è stato possibile osservare un minore degrado della riflettanza speculare nei coating SH. Sia i coating SP che quelli SH funzionano meglio degli specchi non protetti. La differenza tra SP e SH è imputabile a processi di cementazione/incrostazione della sporcizia legati alla componente organica dei pollini, che tende ad accumularsi più facilmente sugli SP. Pare che i meccanismi di pulizia di tipo super idrofilo siano più efficaci nella zona geografica umida presa in considerazione nello studio, perché foto-catalizzano il degrado della componente organica, che quindi viene portata via dall'acqua insieme alle componenti solubili.

Lo studio evidenzia che i rivestimenti di specchi solari SH hanno maggiore capacità di autopulirsi e, quindi, maggiore efficienza di quelli SP, oltre al fatto di essere ottenibili in modalità più sicure (senza costosi step di post-fluorurazione).

4 Tecniche di modifica della bagnabilità

Le tecniche di modifica di una superficie per renderla autopulente sono trasversali e afferiscono alla deposizione e/o trattamento dei film sottili. Nei paragrafi seguenti saranno descritti come approcci bottom-up le deposizioni di nuovi layer, come approcci top-down le strutturazioni di layer esistenti attraverso etching di vario genere ed infine nel paragrafo 4.3 saranno trattate le modifiche della bagnabilità di tipo elettrico.

4.1 Tecniche di modifica della bagnabilità di tipo bottom-up

La modifica delle proprietà superficiali di un materiale può essere indotta attraverso la crescita/deposizione su di esso un film sottile².

Tutte le tecniche che consentono di ottenere *ex novo* film sottili possono essere incluse nella categoria di tecniche bottom-up.

I film sottili differiscono dai bulk per una serie di motivi: la struttura, la densità, lo stress, la natura quasi 2D e la forte influenza di fenomeni interfacciali sulle loro proprietà. In funzione del tipo di crescita i film sottili possono essere classificati come: nanomultilayers, nanocolonnari e nanocompositi (cfr figura 14).

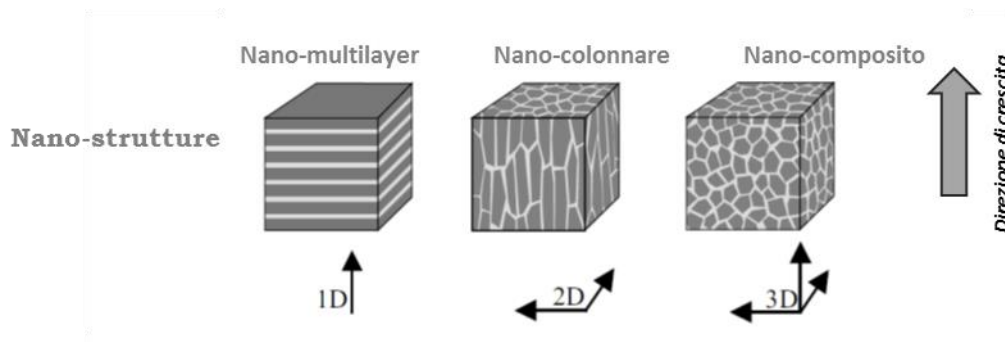


Figura 14. Film nanometrici.

Le tecniche di tipo bottom-up per ottenere un film sottile possono essere suddivise in tecniche da fase gassosa e tecniche di sintesi chimica da fase liquida.

In figura 15 è riportato uno schema per ottenere film sottili attraverso tecniche di deposizione da fase gassosa, che sfruttano anche la tecnologia del vuoto:

² Per film sottile si intende un materiale confinato in una delle tre dimensioni, in altri termini una superficie che ha lunghezze critiche maggiori dello spessore ed in quanto tale un'influenza decisiva sulle sue proprietà fisiche. La definizione di film sottile può essere anche dettata dalle applicazioni, nel senso che un film sottile è quello che si adopera per le sue proprietà superficiali, mentre un film spesso è adoperato per le proprietà del bulk.

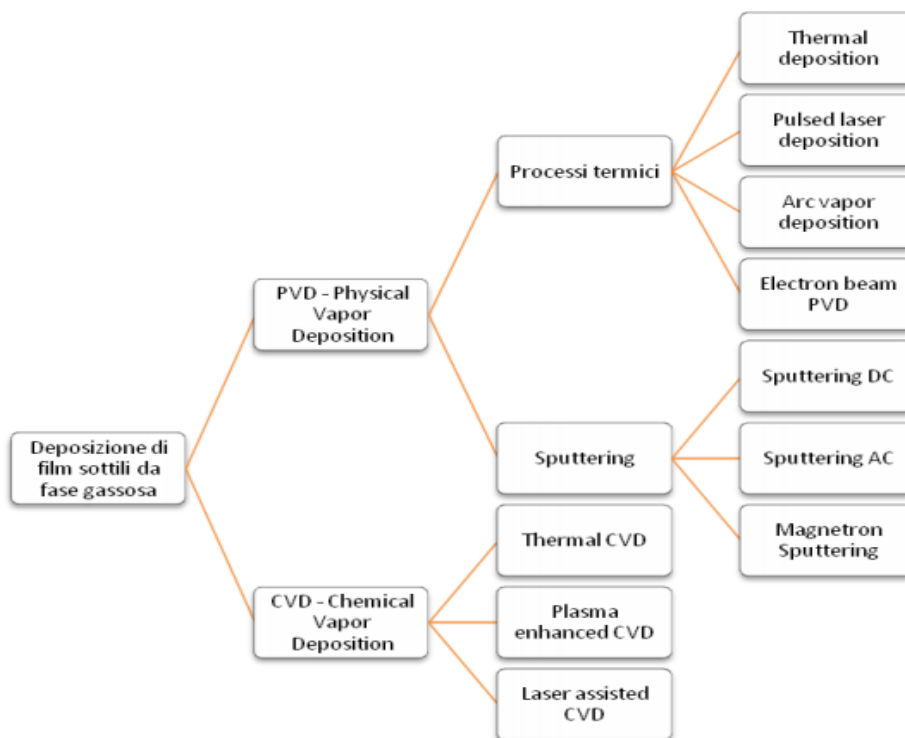


Figura 15. Classificazione dei metodi di deposizione di film sottili da fase gassosa.

Le tecniche di sintesi chimica di film sottili da fase liquida più adoperate sono le polimerizzazioni, il SOL-GEL, l'epitassia da fase liquida, l'epitassia da sali fusi e la decomposizione termica.

Ovviamente la scelta della tecnica è influenzata da vari fattori, come il materiale da depositare e le sue caratteristiche chimico-fisiche, il substrato ed i suoi limiti, le proprietà del film che si desidera ottenere, la velocità di deposizione (scalabilità del processo, costi, ecc.) e naturalmente la compatibilità con i laboratori esistenti in struttura e potenzialmente adoperabili o implementabili in tempi rapidi.

In particolare, il SOL-GEL è una delle tecniche selezionate per ottenere i rivestimenti autopulenti sia idrofobici che idrofilici da fabbricare nella seconda annualità per la sua versatilità ed economicità. In quanto non presente nel know-how del laboratorio SCIS di Portici ad esso viene dedicata una trattazione più dettagliata in appendice D. Lo studio della tecnica è stato infatti necessario a definire in tempi molto rapidi le apparecchiature da acquisire per per allestire una postazione specifica nel laboratorio chimico, al fine di svolgere le reazioni di idrolisi e condensazione che costituiscono il fulcro del processo. In particolare, è stata individuata ed in parte acquisita nel corso di questa annualità, quale dotazione minima, la seguente:

- piastre riscaldanti con agitatori magnetici;
 - evaporatore rotante;
 - titolatore volumetrico per monitorare la reazione con metodo Karl-Fisher;
 - tecniche di deposizione quali spin coating e spraying;
 - forni per essiccamento del gel;
- oltre alla vetreria e ai consumabili necessari a poter condurre reazioni chimiche in sicurezza.

4.2 Tecniche di modifica della bagnabilità di tipo top-down

Le tecniche che consentono di modificare la bagnabilità di una superficie per progressiva rimozione di materiale (top), inducendo una strutturazione della superficie nella direzione del substrato (down), possono essere classificate come tecniche di modifica di tipo TOP-DOWN.

Quasi ogni superficie solida, sia essa costituita da polimeri, composti inorganici, metalli e ossidi metallici, può essere resa più idrofobica attraverso un'opportuna strutturazione, in accordo con il modello di Cassie – Baxter descritto in Appendice C. Se la strutturazione diventa molto spinta e un liquido non riesce più a seguire la superficie, il solido intrappola aria e quindi, sia che si parta da una sostanza idrofila che idrofobica, l'angolo di contatto statico diventa molto alto e la superficie non è bagnabile dai liquidi.

Un patent [117] chiarisce le specifiche di rugosità di una superficie che garantiscono un comportamento super-idrofobico:

- i. il coefficiente di rugosità (definito come il rapporto tra l'area rugosa e quella liscia) deve superare un valore critico di 1.7;
- ii. la rugosità deve essere confrontabile con l'altezza dei picchi;
- iii. la distanza tra due picchi di asperità deve essere inferiore ai 20 μm .

Diverse tecniche consentono di ottenere una strutturazione: gli etching chimici [118], il plasma etching [119], la fotolitografia [120], l'embossing [121]. Chiaramente la scelta della tecnica dipende sia dal tipo di materiale che dalle dimensioni che si vogliono ottenere (cioè micro- o nano), o meglio dall'aspect ratio atteso. Per aspect ratio si intende il rapporto fra la dimensione più lunga e quella più corta di due dimensioni caratteristiche della morfologia presa in considerazione.

Etching chimico

L'etching chimico è una tecnica di scavo chimico, cioè effettuata adoperando reagenti chimici che risultano aggressivi nei confronti di una data superficie e quindi possono indurre una sua modifica, detta texturizzazione. Molto noti sono gli etching del vetro che si adoperano in ambito fotovoltaico per il *light trapping* [122].

Un processo di etching è caratterizzato essenzialmente da tre fattori: etch rate, selettività e direzionalità. Si definisce etch rate la quantità di materiale rimossa in un dato intervallo di tempo. Tale indicatore nel caso specifico dell'etching chimico è influenzato da numerosi fattori, tra cui la temperatura a cui avvengono le reazioni, la saturazione e le concentrazioni chimiche presenti all'interno del liquido. La selettività esprime l'abilità del processo di rimuovere solo alcuni elementi dalla superficie lasciando delle vacanze che possono avere una strutturazione nanometrica. La direzionalità indica invece rispetto quale direzione viene effettuata la rimozione di materiale. Il wet etching, di natura chimica, ha un comportamento di tipo isotropo.

Litografia

La litografia ottica è una delle metodologie più diffuse soprattutto in ambito industriale: è opportuno ricordare che questa tecnica ha un limite fondamentale nella dimensione minima del dispositivo da realizzare determinata dall'equazione di Rayl legata alla lunghezza d'onda della radiazione incidente (nella strumentazione più recente tipicamente è EUV, extreme-UV). Questo limite è superato dall'uso di altre tipologie di litografia: quella elettronica (EBL-Electron Beam Lithography), la litografia a fascio ionico (IBL-Ion Beam Lithography) e la litografia a raggi X (XL_Xray Lithography) che sfruttano fasci non luminosi. Sia la tecnologia EBL che pBW (litografia ionica con ioni di piccole dimensioni, tipicamente protoni) registrano limiti causati, a profondità diverse (a seconda della particella incidente), dallo scattering. La IBL con ioni grandi e lenti (FIB) ha di contro capacità di scavo contenute. Tutte le metodologie richiedono sorgenti di energia molto importanti: EBL $\sim 50\text{KeV}$, pBW $\sim 2\text{MeV}$, XrayL $\sim \text{KeV}$.

Plasma etching.

Il plasma etching è una delle tecniche più semplici che consentono di indurre una rugosità superficiale attraverso l'uso di un plasma. Detto anche *dry etching* è un attacco chimico ma assistito da plasma, in cui si usano plasmi sotto forma di scariche a basse pressioni.

Per avere alto aspect ratio si è reso necessario sviluppare plasmi con densità degli ioni molto elevate, tali cioè che gli ioni del plasma costituiscano una frazione significativa o addirittura la quasi totalità delle particelle presenti nella scarica.

La ragione di tale necessità è che le particelle cariche sono più facilmente indirizzabili nelle direzioni volute e, quindi, si ha un migliore controllo del profilo o di deposizione, o di attacco, a seconda del processo.

Le tecniche sviluppate sono:

RIE = Reactive Ion Etching [123]

MERIE = Magnetic Enhanced REactive Ion Etching

ICP = Inductively Coupled Plasma

Tutte queste tecniche sfruttano reattori ad alta densità di plasma (HDP) e basse pressioni. Inoltre, esse consentono di controllare la potenza dell'elettrodo sul quale poggia il materiale indipendentemente dalla sorgente, ottenendo il disaccoppiamento dell'energia degli ioni dal flusso di ioni (densità di plasma controllata dal generatore sorgente). Il risultato può essere sia isotropo che anisotropo a seconda della tecnica.

Hot embossing

Una tecnica di nanostrutturazione che si applica prevalentemente ai polimeri è la goffratura a caldo, che consente il patterning a caldo su un film polimerico termoplastico di micro-, nano-strutture (opportunamente progettate in fase di fabbricazione di un master) presenti sull'elemento goffrante.

La tecnica dell'embossing ha diverse varianti implementabili su scala preindustriale: plate to plate, roll to plate, roll to roll (schematizzate in figura 16).

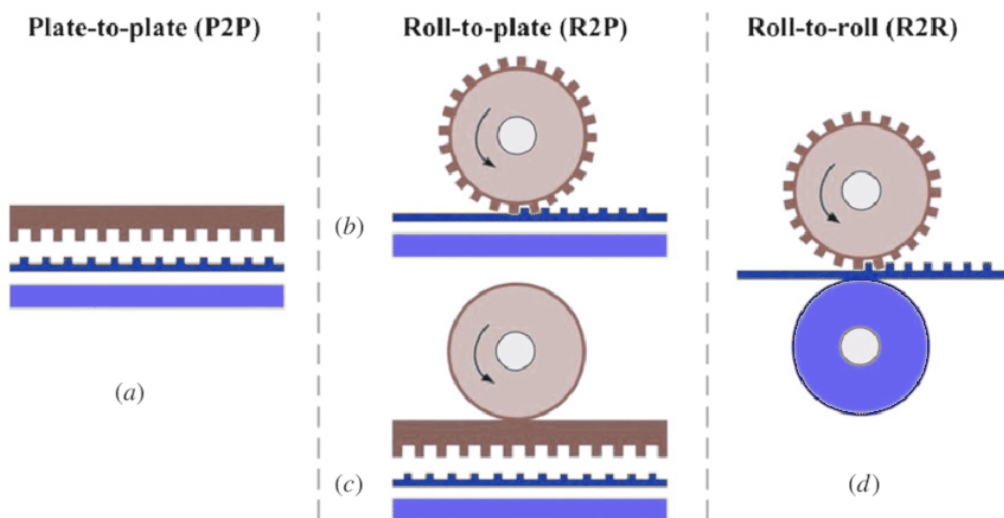


Figura 16. Varianti dell'hot embossing.

4.3 Tecniche di modifica della bagnabilità di tipo elettrico

La bagnabilità di una superficie solida può essere modificata applicando un potenziale attraverso un processo definito elettro-bagnabilità [124]. Questo processo dal punto di vista fisico è disciplinato dall'equazione di Lipmann-Young, che si applica a superfici dielettriche rigide e consiste nella modifica del profilo di una goccia di un liquido ionico sulla superficie di un solido dielettrico per effetto del campo elettrico applicato tra la goccia ed il substrato conduttivo sul quale è depositato il dielettrico [125], [126].

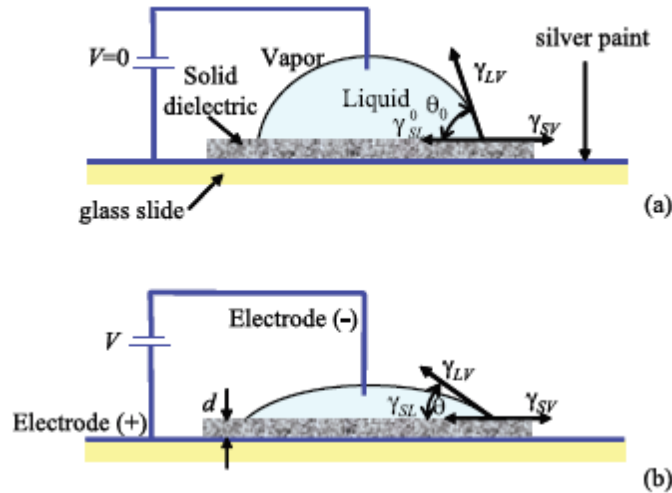


Figura 17. a) angolo di contatto di Young; b) angolo di contatto di Lipmann-Young e principio dell'elettro-bagnabilità.

In Figura 17 è rappresentato schematicamente il principio dell'elettrobagnabilità. Partendo dall'angolo di contatto statico del modello di Young e ricordando che esso scaturisce dall'equilibrio tra le energie interfaciali solido-liquido, liquido-vapore e solido-vapore, ogni modifica di queste energie può determinare una variazione del profilo della goccia e, quindi, della bagnabilità. In particolare, la riduzione della tensione interfaciale solido-liquido aumenta la bagnabilità. Ciò significa che la presenza di surfattanti, l'aumento di temperatura dei fluidi, la presenza di un campo elettrico, che determina accumulo di ioni idrati sulla superficie del solido, riducendo la tensione interfaciale solido-liquido, γ_{SL} , comportano una riduzione dell'angolo di contatto, secondo l'equazione:

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SL}^0 + \frac{1}{2}CV^2 \quad (\text{eq.1})$$

dove $C = \epsilon \cdot \epsilon_0 / d$ è la capacità per unità di area, d è lo spessore del film e V è il voltaggio applicato. In funzione della dipendenza di γ_{SL} da V , la dimensione dell'area bagnata aumenta portando ad una nuova posizione di equilibrio e l'angolo di contatto può essere descritto attraverso l'equazione 2:

$$\cos(\theta) = \cos(\theta_0) + \frac{\epsilon_0 \epsilon V^2}{2\gamma_{LV} d} \quad (\text{eq.2})$$

Affinché una superficie possa manifestare elettrobagnabilità devono essere soddisfatti dei prerequisiti:

- i. Alti angoli di contatto;
- ii. Materiali con elevati costanti dielettriche;
- iii. Film sottili con bassi spessori
- iv. Bassa tensione liquido-vapore.

L'elettrobagnabilità è indipendente dalla concentrazione ionica, a basse frequenze ($f < 1\text{kHz}$). Generalmente, nei test sperimentali, si adoperano soluzioni acquose con concentrazioni di NaCl comprese tra 0.1 e 1 mol/L ma può essere usata anche acqua demineralizzata.

L'unico limite alla riduzione dell'angolo di contatto è il valore di saturazione rispetto al potenziale [127]. Ciò si spiega invocando il potenziale di ionizzazione del fluido non bagnante alla linea di contatto delle tre fasi, oppure il fatto che il solido dielettrico non abbia un comportamento ideale. Il potenziale di saturazione è dato dalla seguente equazione:

$$V_{crit}^2 = 2d \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{LV} \cos(\theta_0)}{\epsilon_0 \epsilon} \quad (\text{eq.3})$$

Il fenomeno dell'elettrobagnabilità dipende soltanto marginalmente dal tipo di liquido, essendo invece prevalentemente dipendente dalle proprietà della superficie solida. Ecco perché, nelle applicazioni pratiche, gran parte dell'attività sperimentale è dedicata al tailoring delle superfici, volto a minimizzare il voltaggio richiesto per la modifica dell'angolo di contatto.

In altri termini, per ottenere elettrobagnabilità a bassi voltaggi occorrono materiali chimicamente inerti, (per garantire stabilità nel tempo e riproducibilità del fenomeno) che siano elettrizzabili a bassi potenziali. Due criteri importanti derivano dall'eq.2:

1. In corrispondenza di $V=0$, l'angolo di contatto deve essere il più alto possibile per avere un grosso margine di tuning;
2. Il layer dielettrico deve essere il più sottile possibile.

Entrambe questi requisiti possono essere soddisfatti da un polimero fluorurato idrofobico, tipo Teflon AF, oppure da un layer idrofobico, quale un monolayer di SiOx. Un parametro critico dell'isolante è la forza dielettrica. Materiali ad alta costante dielettrica esibiscono elettrobagnabilità a più basse tensioni. I materiali più spesso adoperati nell'EWOD (electro wetting on dielectrics) sono SiO₂ [128], Al₂O₃ [129], SiNx, ma esistono studi anche su TiO₂ [130] ed alcuni titanati e sull'ossido di tantalio, Ta₂O₅.

Finora l'elettrobagnabilità è stata considerata e modellata su superfici piatte e lisce. Sappiamo bene che per modulare la bagnabilità sia di una superficie idrofila che idrofoba si può sfruttare la strutturazione della superficie e, a seconda della rugosità superficiale, esistono altri modelli applicabili per determinare l'angolo di contatto. Ebbene, è stato dimostrato che applicando un campo elettrico ad una superficie rugosa è possibile determinare il passaggio dal modello di bagnabilità di Cassie-Baxter a quello di Wenzel. Krupenkin e collaboratori hanno studiato l'elettrobagnabilità di microstrutture SiO su wafer di silicio, a differenti dimensionalità, dimostrando che una volta promosso il regime di bagnabilità di Wenzel il processo è irreversibile [131].

Oltre al fenomeno dell'elettrowetting determinato dalle cariche interfacciali solido-liquido indotte dal campo elettrico è possibile iniettare carica sulla superficie solida di un vetro posto tra due elettrodi attraverso un campo elettrico DC. Controllando opportunamente potenziale, temperatura e tempo, la bagnabilità superficiale del vetro passa da idrofila a superidrofila e successivamente per riscaldamento può essere ripristinata. Ye e collaboratori [136] riportano che con potenziali compresi tra 200 e 600 V (campi elettrici: $2 \times 10^5 - 6 \times 10^6$ V/m) la bagnabilità del vetro resta inalterata e così la sua idrofilicità intrinseca. Se il potenziale passa a 700V allora la bagnabilità sia top che down cambia rapidamente ed esso diventa superidrofilo. In pratica il vetro sotto l'azione combinata di un campo elettrico e del riscaldamento cambia la sua bagnabilità in maniera reversibile. I fattori che influenzano questo fenomeno sono il campo elettrico, la temperatura ed il tempo di carica.

Le applicazioni dell'elettrobagnabilità sono molteplici, dal campo della microfluidica [132] alle nanotecnologie biomediche (e.g. elettrowetting di gocce di DNA e proteine in sistemi lab-on-chip [133], nella spettrometria di massa MALDI, etc.), dalle micro-lenti fluide [134] (lenti in cui il potere rifrattivo e la lunghezza focale dipendono dal potenziale applicato e quindi sono tunabili), alla soppressione dell'aberrazione cromatica attraverso la microcapillarità indotta elettricamente [135], dai display riflettivi [136] agli attuatori microelettromeccanici (MEMS) [137]. E per tutte le tipologie di applicazione sono stati dimostrati potenziali di pilotaggio inferiori al centinaio di Volt, con margini di riduzione fino ai 10-20 V, che rappresentano la frontiera della ricerca applicata nel settore.

Ad oggi, nel campo degli specchi solari, la tecnologia dell'elettrobagnabilità non è mai stata applicata. Si trova solo un esempio di schermi elettrodinamici introdotti da Mazumer e collaboratori [138] in un campo solare. Uno schermo elettrodinamico è un materiale dielettrico all'interno del quale sono posizionati degli elettrodi. Quando questi elettrodi sono attivati il 90% della polvere depositata sullo specchio può essere rimossa per levitazione. I materiali per gli elettrodi sono ossidi trasparenti e conduttori, tipo AZO, ITO, ossido di stagno drogato con fluoro, grafene, nanotubi di C. Nello studio di Mazumer vengono adoperati elettrodi rettangolari di dimensioni $50 \times 20 \mu\text{m}$, distanziati di circa $500 \mu\text{m}$ l'uno dall'altro e ricoperti da un dielettrico poliuretanico spesso $50 \mu\text{m}$.

Applicando un potenziale pulsato trifasico di 1 kV ed una corrente dell'ordine dei micro Amp e con una bassa frequenza (4Hz), le particelle di polvere sulla superficie del collettore solare vengono caricate elettrostaticamente e rimosse in assenza di acqua. La potenza tipica richiesta per un'operazione di pulizia di 2 minuti è inferiore ai $10\text{W}/\text{m}^2$ di area dello schermo elettrodinamico. Ciò significa che l'energia totale di un ciclo di pulizia può essere di molto inferiore all'energia prodotta dai collettori.

5 *Analisi dei metodi efficaci, a basso costo e facilmente industrializzabili per ottenere rivestimenti autopulenti*

La fabbricazione di rivestimenti autopulenti efficaci, a basso costo, facilmente industrializzabili e compatibili con l'ottica dei concentratori solari è una sfida notevole. Di rivestimenti autopulenti, sia super-idrofobici che super-idrofilici per i più diversificati settori (che vanno dal tessile all'aeronautico), la letteratura scientifica e brevettuale è estremamente ricca, non altrettanto il mercato. E la motivazione di questo gap (tra gli studi di base sugli autopulenti e quelli applicati a prodotti commerciali di successo) è probabilmente legata all'approccio di adoperare le stesse soluzioni (in termini di materiali) per tutte le applicazioni, senza considerarne la specificità e la compatibilità con i requisiti intrinseci del singolo prodotto/settore. Nel caso specifico dei rivestimenti autopulenti per specchi solari, sebbene il problema dello sporco sia molto sentito, la soluzione di aggiungere un rivestimento autopulente per diradare le operazioni di lavaggio, non è stata finora perseguita con successo ed anche in letteratura non esistono che pochissimi studi in questa direzione. La difficoltà principale è quella che per oggetti come i riflettori, sia andare a modificare la texture superficiale (come abbiamo spiegato si fa per creare superidrofobici) sia depositare nuovi layer, potrebbe compromettere la funzionalità ottica dello specchio. Inoltre, in particolar modo per le modifiche di strutturazione nanometrica della superficie, l'erosione effettuata dalla sabbia delle zone desertiche potrebbe vanificare (come in effetti è stato dimostrato) in tempi rapidissimi l'effetto della modifica.

Come descritto nel Capitolo 1, il mercato dei riflettori solari offre specchi piani e specchi curvi a base di vetro, a base metallica, e a base polimerica (affidenti alle due configurazioni FSM e BSM).

L'approccio che dirige le scelte sperimentali individuate e descritte in questo paragrafo si avvale della capacità di progettare l'intero filtro ottico che costituisce uno specchio solare, pur circoscrivendo il campo di indagine alla fabbricazione come autopulente del solo ultimo layer.

Questo significa che ogni soluzione proposta è stata individuata avendo eseguito test preliminari, volti a valutare attraverso quali routine di progettazione e/o set di indagini di laboratorio verificarne poi la compatibilità ottica, ossia un bilancio tra l'efficacia dell'effetto autopulente e le modifiche alle prestazioni ottiche dello specchio.

Al fine di individuare le diverse soluzioni tecnologiche che consentano di modificare le proprietà di superficie di specchi e renderli autopulenti, preservandone comunque le proprietà ottiche, risulta opportuno focalizzare l'attenzione su questi punti:

- individuazione del substrato, ossia della composizione chimica dell'ultimo layer da rendere autopulente;

- scelta del tipo di modifica rivolta ad ottenere un materiale super-idrofobico o super-idrofilo;

- valutazione della tecnica sperimentale da adoperare per fabbricare il rivestimento sul substrato individuato.

L'analisi effettuata evidenzia che il substrato da rendere autopulente (che è l'ultimo layer della formulazione, esposto all'aria) non è univoco, ma dipende dalla tipologia e dalla configurazione dello specchio. Nella maggior parte dei casi commerciali la configurazione dello specchio è BSM, e quindi sopra al coating riflettore è realizzato un vetro sottile a basso contenuto di ferro, che possiede la massima trasmittanza nel range solare (cfr fig. 3), al fine di lasciare il controllo ottico agli strati sottostanti. Per ridurre le perdite ottiche di back reflection, su tale vetro sono depositati per magnetron sputtering film sottili a basso indice di rifrazione con funzione di antiriflesso. Questi film diventano pertanto il substrato sul quale agire (per sostituzione e/o integrazione) al fine di conferire la proprietà desiderata di "self-cleaning". Nella restante parte dei casi (FSM) l'ultimo layer (che risulta il substrato) è un ossido, come l'allumina e l'ossido di silicio, oppure un polimero trasparente, generalmente un polimetacrilato.

Partendo da un ossido, ossia da un materiale polare, è possibile progettare un rivestimento che ne incrementi l'idrofilia, ad esempio a base di biossido di titanio, che per fotoattivazione trasformi le vacanze di ossigeno in legami ossidrilici (come spiegato nel paragrafo 3.1). Partendo, invece, da un polimero, che generalmente ha carattere idrofobico, la scelta migliore è quella di procedere ad una nanostrutturazione, che lo renda superidrofobico, prestando attenzione alla stabilità nel tempo di questa modifica.

Per conferire all'attività pianificata maggiore versatilità saranno perseguiti entrambi i filoni di ricerca, come dettagliato nel seguito.

Per quanto riguarda la valutazione della tecnica sperimentale da adoperare una volta individuati substrato ed obiettivo (super-idrofilo o super-idrofobico), si ritiene possibile procedere ad un confronto tra più tecniche, al fine di valutare dal punto di vista sperimentale il rapporto vantaggi/svantaggi. Chiaramente essendo consolidato in ENEA il know-how sulla progettazione e fabbricazione di rivestimenti di film ottici speciali, una delle tecniche designate è certamente la deposizione attraverso lo sputtering DC, RF anche in ambiente reattivo. L'altra tecnica scelta in quanto vantaggiosa in termini di costo e scalabilità e compatibile con i processi industriali di fabbricazione degli specchi solari è il SOL-GEL. A tal riguardo va sottolineato che, non essendo essa presente nel know-how specifico del laboratorio SCIS sono state fatte le necessarie valutazioni per allestire una postazione specifica nel laboratorio chimico, al fine di svolgere le reazioni di idrolisi e condensazione che costituiscono il fulcro del processo. In particolare è stata individuata ed in parte acquisita nel corso di questa annualità, quale dotazione minima, la seguente:

- piastre riscaldanti con agitatori magnetici;
- evaporatore rotante;
- titolatore volumetrico per monitorare la reazione con metodo Karl-Fisher;
- tecniche di deposizione quali spin coating e spraying;
- forni per essiccazione del gel;

oltre alla vetreria e ai consumabili necessari a poter condurre reazioni chimiche in sicurezza.

Nel Capitolo 4 sono stati descritti metodi e trattamenti per conferire ad un dato substrato diversa bagnabilità. Chiaramente, a seconda della specifica applicazione, esistono dei vincoli che rendono alcuni di questi trattamenti più vantaggiosi e/o facilmente implementabili. Esplorando la letteratura sul problema dello sporco di vetri esposti alle intemperie si riscontra un ricco filone di sviluppo di prodotti autopulenti per pannelli fotovoltaici. Il materiale di elezione è quasi sempre biossido di titanio, che ha proprietà super-idrofile fotoindotte (quindi necessita di minore quantità d'acqua per essere lavato di giorno) ed inoltre fotocatalizza, attraverso la radiazione ultravioletta, il degrado di molecole organiche di sporco, che vengono più facilmente lavate via. Sebbene si possa prendere spunto da molti di questi articoli scientifici, i prodotti esistenti sul mercato, specifici per i pannelli fotovoltaici, non possono essere adoperati acriticamente sugli specchi solari perché sono stati formulati rispondendo alla specifica ottica di preservare la trasmittanza del vetro del pannello a 1.1 eV (gap del silicio) con comportamento ottico antiriflettente nel restante range. Nel caso degli specchi solari vi sono considerazioni diverse da fare in base alla configurazione (BSM o FSM) che disciplina il range di trasmittanza da preservare, ossia la capacità di non interferire con le proprietà ottiche del riflettore.

Come già esplicitato nei paragrafi precedenti, uno specchio solare differisce dallo specchio per interni perché deve riflettere in tutto il range solare e non soltanto nel visibile. Questo significa che, nel caso del vetro come substrato, il rivestimento deve conservare la proprietà antiriflettente e lasciare il controllo ottico agli strati sottostanti; mentre nel caso degli specchi polimerici e/o metallici di configurazione FSM esso non necessariamente deve essere antiriflettente ed anzi si potrebbe pensare all'utilizzo della porzione ultravioletta della radiazione solare, che normalmente è tagliata dal vetro, per incrementare il range di riflettanza solare. Essendo il biossido di titanio dotato di elevata riflettanza nel range solare, in tutte le formulazioni per pannelli fotovoltaici esso viene mescolato con silice, al fine di modulare l'indice di rifrazione, preservando le proprietà fotocatalitiche. Parimenti, nelle altre applicazioni del biossido di titanio come rivestimento autopulente, in funzione dello specifico utilizzo sono stati messi a punto metodi volti a massimizzarne l'area superficiale per potenziare l'effetto autopulente, inducendo attraverso i metodi di produzione una porosità che inficerebbe le proprietà di uno specchio. Alla luce di queste considerazioni

risulta importante avviare una specifica sperimentazione mirata all'implementazione, su uno specchio solare, di un rivestimento fotocatalitico progettato *ad hoc*.

Individuati i substrati ed i metodi per modificarne la bagnabilità, a scelta delle soluzioni tecnologiche più efficaci e a basso costo deve soddisfare il vincolo di compatibilità dei processi di fabbricazione dei rivestimenti autopulenti con le facilities già presenti nelle linee produttive degli specchi solari.

A titolo di esempio si consideri uno specchio BSM con substrato di vetro sottile ricoperto di strato antiriflettente. Tipicamente il processo produttivo di questo specchio prevede due fasi: il deposito del riflettore metallico su un supporto di vetro mediante evaporazione e sputtering, il deposito dell'antiriflesso (e/o eventuali strati autopulenti) sul vetro sottile e l'assemblaggio del "sandwich" costituito dai due vetri ricoperti, in modo da offrire l'ultimo strato trasparente antiriflesso all'aria. In una simile architettura di processo si potrebbe pensare di sostituire e/o potenziare una delle fasi esistenti, ad esempio la deposizione per sputtering di un layer antiriflesso che sia anche autopulente. Diversamente, un trattamento chimico di texturizzazione della superficie, ugualmente valido per modificare la bagnabilità di un vetro, richiederebbe l'inserimento di altre fasi nel processo già industrializzato e quindi risulterebbe più dispendioso dal punto di vista economico. Nel caso di specchi FSM, invece, su substrati plastici, gli ultimi layer sono polimeri che subiscono processing roll to roll e quindi inserire uno strato ottenuto per SOL-GEL può risultare facilmente integrabile nelle linee produttive esistenti.

Per quanto riguarda la selezione del materiale la scelta ricade su film sottili inorganici multifunzionali (antiriflesso, autopulenti, barriera, schermi per fotodegrado, etc.) depositati tramite sputtering magnetron oppure organico-inorganici depositati per spinning. Lo scopo è quello di sostituire e/o potenziare il layer antiriflesso per i BSM con soluzioni che abbiano basso indice di rifrazione e siano o idrofobiche o idrofiliche e di rendere autopulenti i layer barriera per i FSM.

Sono state prese in considerazione dopo uno screening preliminare di fattibilità le seguenti opzioni:

- superfici idrofobiche di tipo laminare costituite da strati interferenziali metallo-dielettrico oppure dielettrico-dielettrico a base di ossidi e nitruri di uno stesso metallo, ad esempio AlN-Al₂O₃, SiO₂-SiNx, WO₃-W.

Previa valutazione dei target disponibili o acquisibili in tempi compatibili col progetto, la procedura sperimentale prevede la progettazione ottica dei multistrati e la fabbricazione attraverso un processo sequenziale pensato per essere trasferito su larga scala. I requisiti di progetto sono le proprietà ottiche desiderate e il vincolo sull'idrofobicità del layer esposto.

Partendo da uno stesso target metallico, attraverso lo sputtering reattivo è possibile ottenere ossidi e nitruri di diversa stechiometria e quindi diversa bagnabilità. In generale il legame M-N è più covalente del legame M-O e maggiore è il carattere covalente del legame, maggiore è l'idrofobicità. Vanno pertanto selezionati quei metalli sputterabili capaci di formare nitruri covalenti e ossidi trasparenti. La soluzione tecnologica di utilizzo di un unico target va nella direzione dell'economicità dell'intero processo.

- superfici idrofobiche polimeriche a basso indice di rifrazione, come i composti ibridi organico-inorganici commerciali da depositare per spinning o spraying, oppure ottenibili attraverso semplici e scalabili procedure di sol-gel.

I polimeri adoperati laddove è richiesta una performance superidrofobica sono generalmente fluorurati. Essendo le fluorurazioni processi impattanti dal punto di vista della sicurezza dei lavoratori esposti, l'obiettivo di questa attività è la ricerca di superfici polimeriche idrofobiche a basso indice di rifrazione, possibilmente non fluorurate. I requisiti che un polimero deve avere per ricoprire un riflettore solare sono la trasparenza nel range desiderato, la resistenza all'abrasione e al fotodegrado. Se si escludono i polimeri fluorurati le proprietà idrofobiche, come descritto nel paragrafo 3.2 sono conferite da una strutturazione (micro-o nano-) del materiale, che può essere ottenuta ad esempio attraverso l'utilizzo di tecniche di embossing, o fotolitografiche.

Nell'ambito della presente attività abbiamo testato le superfici silicee organiche dei polisilsesquiossani (POSS), i quali contengono gabbie silsesquiossaniche nanometriche disperse e/o legate in maniera covalente a polimeri di varia natura e quindi si connotano come compositi organico-inorganici, intrinsecamente strutturati. La selezione del rapporto tra contenuto di gabbie e matrice organica (formulazione del composito polimerico) determina le proprietà ottiche e quindi la compatibilità con il riflettore sottostante e sarà oggetto della futura attività sperimentale.

- superfici idrofiliche ultrasottili a base di cermet fotocatalitici con matrice di ossido di titanio drogato con metalli e/o grafene oppure a base di altri semiconduttori di opportuna gap.

Partendo dal biossido di titanio si intende provare a modificare la gap attraverso un opportuno drogaggio per ottenere proprietà catalitiche fotoindotte a più bassa energia (cioè sfruttando la luce visibile). Ciò potrebbe evitare un'eccessiva strutturazione della superficie, volta a massimizzare l'effetto catalitico della sola radiazione ultravioletta. Inoltre la presenza di droganti persegue anche l'obiettivo di allungare i tempi di ricombinazione dei carrier e quindi favorire l'effetto autopulente. A questo scopo saranno testati vari droganti, quali nanoparticelle metalliche, oppure grafene.

Come altri semiconduttori fotocatalitici alternativi all'ossido di titanio sono stati individuati l'ossido di zinco variamente drogato, l'ossido di tungsteno, l'ossido di tantalio, l'ossido di vanadio. E comunque in tutti questi casi l'idea è quella di ottenere un materiale composito, una sorta di cermet, la cui base ceramica sia costituita dal semiconduttore di opportuna gap e la cui parte metallica sia dispersa in maniera omogenea al fine di fabbricare materiali compositi trasparenti e autopulenti in quanto superidrofili e fotocatalitici.

- superfici elettrodinamiche contenenti grafene, oppure ZnO drogato, oppure altri ossidi trasparenti e conduttivi.

Come descritto in precedenza schermi elettrodinamici polimerici sono stati adoperati per limitare lo sporco di pannelli fotovoltaici. Essi sono costituiti da elettrodi trasparenti dispersi in matrici polimeriche anch'esse trasparenti. Allo stesso tempo, nel paragrafo 4.3, è stata trattata l'elettrobagnabilità, ossia la proprietà di modulare la bagnabilità di una superficie attraverso un campo elettrico. Il limite delle applicazioni finora riportate è di tipo dimensionale: occorrono tensioni troppo alte (> 70 V in AC) e l'efficacia è dimostrata soltanto in microfluidica. L'ambito di ricerca che si propone di esplorare è quello dei materiali con proprietà elettrodinamiche (che quindi si sporcano di meno) ed allo stesso tempo con elettrobagnabilità a basse tensioni. In siffatta maniera sarebbe possibile sia limitare lo sporco e quindi il numero delle operazioni di pulizia necessarie, che il volume di acqua richiesto.

6 Conclusioni

Il presente lavoro si pone come disamina critica dei metodi più efficaci di modifica della superficie dei riflettori solari adoperati negli attuali impianti CSP.

A partire dallo studio dello stato dell'arte degli specchi solari, delle architetture commerciali, dei possibili meccanismi di degrado delle proprietà ottiche e dello sporcamento, sono state individuate diverse soluzioni di modifica della bagnabilità della superficie dei riflettori, suffragate da una valutazione di compatibilità delle tecniche necessarie ad implementarle.

In particolare, è stato delucidato il comportamento autopulente di una superficie in termini di angolo di contatto statico e dinamico, suddividendo i rivestimenti in superidrofobici, superidrofilici e superamfifobici. In linea di principio, ciascuno di questi rivestimenti potrebbe consentire di ridurre l'acqua necessaria alle operazioni di pulizia, senza un significativo aggravio del costo dell'ordinaria manutenzione, e quindi raggiungere l'obiettivo di interesse strategico dell'abbattimento del costo del kWh prodotto.

Chiaramente, la deposizione di un rivestimento su un componente ottico avanzato, quale il riflettore solare, ha imposto considerazioni su come preservare le proprietà ottiche desiderate, oggetto di specifiche analisi strumentali, che sono state messe a punto su campioni di prova.

Inoltre, per ciascun tipo di rivestimento autopulente considerato, sono state eseguite considerazioni sulla "facilità" di realizzazione (in termini di prestazioni, costo e potenziale *scaling-up*) attraverso differenti tecniche sia di tipo top-down che di tipo bottom-up, in funzione dell'architettura dello specchio solare, della composizione chimica dello strato esposto alle intemperie e del tipo di sporcamento legato alla collocazione geografica. Tra queste tecniche sono state ritenute di particolare interesse la deposizione per magnetron sputtering nelle sue varianti anche reattive e la tecnica SOL-GEL. Sono state acquisite apparecchiature, tipo il titolatore di Karl Fisher, lo spin coater, agitatori magnetici operanti in temperatura e predisposti gli studi tecnici per le successive acquisizioni di macchine ritenute molto importanti per il prosieguo dell'attività, come il misuratore di angolo di contatto sia statico che dinamico, il fluorimetro RX, idonei target di sputtering, sprayer per depositare formulazioni sia inorganiche che polimeriche.

Entrando nello specifico dei materiali che sono stati scelti e realizzati in via esplorativa, l'approccio ritenuto scientificamente più promettente riguarda la modifica della gap del biossido di titanio attraverso un opportuno drogaggio, in modo da poterne sfruttare le proprietà superidrofile e fotocatalitiche non soltanto con la luce UV ma anche con parte dello spettro visibile. La sperimentazione successiva sarà volta a modulare gap ed indice di rifrazione dei materiali ottenuti sia per sputtering che per SOL-GEL.

Come rivestimenti idrofobici sono stati scelti i polisilsesquiossani, un'interessante classe di polimeri ibridi organico-inorganici, che contengono gabbie silicee di geometria poliedrica e quindi sono intrinsecamente nanostrutturati nel bulk e non solo in superficie, essendo anche trasparenti nel range visibile. Queste matrici polimeriche potrebbero essere adoperate anche per creare schermi elettrodinamici, previa introduzione di guest conduttivi, in modo da agire sul minore accumulo di polvere. Altro filone di ricerca individuato è quello dei rivestimenti elettrobagnabili, ossia materiali che modificano la bagnabilità in presenza di un campo elettrico.

In sintesi, sono state individuate soluzioni tecnologiche ritenute convenienti in termini di integrazione negli attuali processi di fabbricazione degli specchi e facilmente scalabili, come il SOL-GEL e/o lo sputtering reattivo, per fabbricare rivestimenti autopulenti fotocatalitici di tipo superidrofilico; polimerici di tipo idrofobico e/o amfifobici trasparenti conduttivi con bagnabilità elettromodulabile per intervenire efficacemente sull'abbattimento del costo di manutenzione degli specchi solari.

7 Riferimenti bibliografici

1. R. Almanza, A. Martinez, "Solar Mirror", Ch. 6 in Solar Power (2012).
2. "CST Technology roadmap" Report IEA (2014).
3. A.García-Segura, A.Fernández-García, M.J. Ariza, F. Sutter, L. Valenzuela, "Durability studies of solar reflectors Used in Concentrating Solar Thermal Technologies under corrosive Sulfurous Atmospheres", *Sustainability* 10 (2018) pp. 3008-3021.
4. H. Jamali, "Investigation and review of mirrors reflectance in parabolic trough solar collectors (PTSCs), *Energy Reports* (2019)
5. K.T. Kennedy, K. Terwilliger, and M. Milbourne, "Development and testing of solar reflectors". Presented at the 2004 DOE Solar Energy Technologies Program Review Meeting October 25-28, 2004 (Denver, Colorado) Conference Paper NREL/CP-520-36582 Reflectors January 2005.
6. Cfr [5].
7. C.N.Nwosu, "Fabrication and characterization of reflectors by physical vapour deposition of nanoscale thin films of Ag and Cu for concentrated solar thermal power applications", *Int. J. Energy Eng.*, n. 7 (2) (2017), pp. 39–50.
8. T. Sarver, A. Al-Qaraghuli, L.L. Kazmerski, "A comprehensive review of the impact of dust on the use of solar energy: history, investigations, results, literature, and mitigation approaches *Renew Sustain Energy Rev*, 22 (2013), pp. 698-733.
9. M.Karim, S.Naamane, C. Delord, A.Bennouna "Study of the Surface Damage of Glass Reflectors Used in Concentrated Solar Power Plants", *Energy Procedia* 69 (2015) pp. 106 – 115.
10. F.M. Almanza "Development of aluminium first surface mirrors for solar energy applications", *Solar Energy* 48 (5), 339-343.
11. I. Martinez, R. Almanza, M. Mazari, G. Correa "Parabolic trough reflector manufactured with aluminium first surface mirrors thermally sagged." *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 64,(2000) pp. 85-96.
12. C.W. Adams, "Co-sputtering of aluminum-silver alloy mirrors for use as solar reflectors", *Thin Solid Films*, 63 (1979), pp. 151–154.
13. M.Brogen "Optical properties durability and system aspects of a new aluminium-polymer-laminated steel reflector for solar concentrators", *Solar Energy Mater and Solar Cells*, 82 (3) (2004), pp. 387–412.
14. M. Yang, A.Gatto, N. Kaiser, "Highly reflecting aluminum-protected optical coatings ", *Appl. Opt.* 45 (1) (2006).
15. Cfr [10]
16. H.H.N Schissel, H. H. Neidlinger, A. W. Czanderna, "Silvered polymer reflectors", *Energy*, n.12 (3/4) (1987), pp. 197– 202.
17. Morales, a.J.A.A., "Performance and scalability of sol-gel front surface mirrors and selective absorbers", *J. Phys. IV* (1999), pp. 513.
18. Cfr [12].
19. J.B. Hass "Reflectance and preparation of front surface mirrors for use at various angles of incidence from the ultraviolet to the far infrared", *Phys. Thin Films* n.12, (1982), pp. 1-49.
20. 3M Solar Mirror Film 1100 Technical data 2012.
21. R. G. Jorgensen "Development and testing of abrasion resistant hard coats for polymer film reflectors." NREL 2010.
22. T.W. Jorgensen "Advanced reflector materials for solar concentrators" NREL 1994.
23. Cfr [16]
24. Cfr [16]
25. B.H.T Fend, "Comparative assessment of solar concentrator materials", *Solar Energy*, n. 74 (2003), pp. 149–155.
26. Cfr [19]
27. P. Good, T. Cooper, M. Quercia, N. Wiik, G. Ambrosetti, A. Steinfel, "Spectral reflectance transmittance, and angular scattering of materials for solar concentrators", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, n.144 (2016), pp. 509-522.

28. Cfr [12].
29. J.K. Goodyear, V.L. Lindberg "Low absorption float glass for back surface solar reflectors", *Solar Energy Materials*, n. volume 3 (1980), pp. 57–67.
30. Marion, R.H., "The use of thin glass reflectors for solar concentrators", *Solar Energy Mater*, n. 3 (1980), pp. 111–116.
31. W.E. Dennis, J.B. McGee, "Silicone resins protection of first surface reflectors", *Solar Energy Mater*, n. 3 (1980), pp. 285–300.
32. Silver/Glass Mirrors 1985, for Solar Thermal Systems, Colorado: Solar Energy Research Institute.
33. K.H. Guenther, "Recent advances in reactive low voltage ion plating deposition", *Optical Thin Films III*, 1323 (1990).
34. C. Kennedy, K. Terwilliger, M. Milbourne, "Development and Testing of Solar Reflectors" (2005) pp.509–522 United States, Web.
35. Cfr [7]
36. Cfr [27]
37. Cfr [27]
38. Cfr [27]
39. C.S Ashley, ST Reed, AR Mahoney. "Planarization of Metal Substrates For Solar Mirrors", n. 121 (Symposium H – Better Ceramics Through Chemistry III) (1988), 63.
40. G. Jorgensen, "Reflective coatings for solar applications", NREL (1993).
41. Cfr [13].
42. I. Susemihl, P. Schissel, "Specular reflectance properties of silvered polymer materials", *Solar Energy Mater*, n. 16 (5) (1987), pp. 403–421.
43. P. Schissel, G. Jorgensen, C. Kennedy, "Silvered polymer reflectors", *Energy*, n. volume 12 (3/4) (1987), pp. 197–202.
44. C. Kennedy, G. Jorgensen, "State-of-the-art low-cost solar reflector materials", NREL (1994).
45. Schissel, G.J.C.K.a.R.G.P., "Silvered-PMMA reflectors", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 33 (1994), 183–197.
46. C.E. Kennedy, R.V. Smilgys, D.A. Kirkpatrick, J.S. Ross Kennedy, "Optical performance and durability of solar reflectors protected by an alumina coating", *Thin Solid Films*, 304 (1997), pp. 303–309.
47. G. Hass, J.B. Heaney, W.R. Hunter, "Reflectance and preparation of front surface mirrors for use at various angles of incidence from the ultraviolet to the far infrared" *Phys. Thin Films*, n.12 (1982), pp.1–49.
48. M. Viswanathan, C.L. Nagendra, G.K.M. Thutupalli, "High efficiency front and rear surface silver reflectors", *Thin Solid Films*, n. 167 (1988), pp. 291–297.
49. Cfr [22]
50. Cfr [22]
51. W.E. Dennis, J.B. McGee "Silicone resins protection of first surface reflectors", *Solar Energy Mater*, 3 (1980), pp. 285–300.
52. R. Almanza, F. Munoz, M. Mazari, "Development of aluminum first surface mirrors for solar energy applications", *Solar Energy*, 48 (5) (1992), pp. 339–343.
53. R. Almanza, C. Jiefeng, G. Correa, M. Mazari., "Further option for solar concentrators: Aluminum first surface mirrors", *Solar Energy*, n. volume 54 (1995), pp. 333–343.
54. P. Hernandez, H. Cruz-Manjarrez, R. Almanza, "Multilayer Reflective Coating for Solar Energy Concentrators", vol.I (2007) pp. 1929-1933.
55. R. Almanza, P. Hernández, I. Martínez, M. Mazari, "Development and mean life of aluminum first-surface mirrors for solar energy applications", *Sol. Energy Mater Sol. Cells*, 93 (2009), pp.1647–1651
56. Cfr [55]
57. T. Fend, G. Jorgensen, H. Küster, "Applicability of highly reflective aluminum coil for solar concentrators" *Solar Energy*, n.68 (4) (2000), pp. 361–370.
58. J. C. Cheang Correa, "Use of linear magnetrons for the fabrication of aluminum first-surface solar mirrors", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, n.52 (1998.), pp. 231–238.

59. Cfr. [25]
60. G. Jorgensen, R. Gee, M. DiGrazia "Development and Testing of Abrasion Resistant Hard Coats for Polymer Film Reflectors" Conference: Presented at SolarPACES 2010, 21-24 September 2010, Perpignan, France.
61. C.K. Ho, J. Sment, J. Yuan, C.A. Sims, "Evaluation of a reflective polymer film for heliostats", *Solar Energy* n.95 (2013), pp.229–236.
62. Cfr [27]
63. K. H. Guenther, "Weather Resistant Aluminum Mirrors with Enhanced UV Reflectance", *Proc. Soc. Vac. Coaters Techcon 35* (1992), pp.165-168.
64. Morales, a.J.A.A., "Performance and scalability of sol-gel front surface mirrors and selective absorbers", *J. Phys. n. 4* (1999), pp. 513.
65. V. Siva Reddy, S.C. Kaushik, K.R. Ranjan, S.K. Tyagi, "State-of-the-art of solar thermal power plants—A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (2013), pp. 258-273.
66. F. Sutter, A. Fernández-García, J. Wette, T.J. Reche-Navarro, L. Martínez-Arcos, "Acceptance criteria for accelerated aging testing of silvered-glass mirrors for concentrated solar power technologies", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 193 (2019), pp. 361-371.
67. A. García-Segura, A. Fernández-García, M.J. Ariza, F. Sutter, L. Valenzuela, "Durability studies of solar reflectors: a review" *Energy Rev.*, n. 62 (2016), pp. 453-467
68. F. Wolfertstetter, C. Sansom, P. King, S. Wilbert, A. Fernandez, "Soiling and condensation model applied to CSP solar", field Wascop deliverable: 3.2. Project report: EU Horizon 2020 No. 654479, (2018).
69. A. Azouzoute, A. A. Merrouni, M. Garoum, El G. Bennouna, "Soiling loss of solar glass and mirror samples in the region with arid climate" *Energy Reports* (2019).
70. T. Lorenz, E. Klim, K-AWeiss, "Soiling and Anti-soiling Coatings on Surfaces of Solar Thermal Systems - Featuring an Economic Feasibility Analysis", *Energy Procedia*, n. 48 (2014), pp.749–756.
71. K. Brown, T. Narum, N. Jing, "Soiling test methods and their use in predicting performance of photovoltaic modules in soiling environments", *Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, 2012.
72. R. Cantonia, K. Rignallb, "Kingdom of the sun: a critical, multiscale analysis of Marocco's solar energy strategy", *Energy Res.Soc.Sci.*, 51 (2019), pp.20-31.
73. G. G. Jang, D. B. Smith, F. A. List, D. F. Lee, A. V. Ievlev, L. Collins, J. Parke, G. Polizos, "The anti-soiling performance of highly reflective superhydrophobic nanoparticle-textured mirrors Nanoscale", 10 (2018), pp.14600-14612.
74. M. Geyer, U. Herrmann, A. Sevilla, J.A. Nebrera, A. Gomez Zamorza, "Dispatchable solar electricity for summery peak loads from the solar thermal projects", *Andasol-1 and Andasol-2, SolarPACES 2006*, 20-23 June, Seville; 2006.
75. R.S. Berg, "Heliostat dust build and cleaning studies", SAND78-0510. Albuquerque: Sandia Nat Lab; (1978).
76. K.D. Bergeron, J.M. Freese, "Cleaning strategies for parabolic-trough solar-collector fields; guidelines for decisions", SAND81-0385. Albuquerque: Sandia Nat Lab; 1981
77. A. Fernández-García, M.E. Cantos-Soto, J. León, R. López-Martín, "Optimization of some key aspects of CSP plants maintenance", *Solar PACES (2010)*, 21-24 September, Perpignan.
78. A. Fernández-García. "Medida de reflectividad, velocidad de ensuciamiento y estrategia de limpieza de un campo solar de colectores cilindro parabólicos". 1st ed. Madrid: CIEMAT; 2012.
79. T. Sarver, A. Al-Qaraghuli, L.L. Kazmerski, "A comprehensive review of the impact of dust on the use of solar energy: History, investigations, results, literature, and mitigation approaches". *Renew. and Sust. Energy Rev.* n. 22 (2013) pp. 698-36.
80. A. Fernández-García, L. Álvarez-Rodrigo, L. Martínez-Arcos, R. Aguiard, J.M. Márquez-Payése, "Study of different cleaning methods for solar reflectors used in CSP" *Plants Energy Procedia* 49 (2014), pp. 80 – 89.
81. R.B. Williams, R. Tanimoto, A. Simonyan, "Vibration characterization of self-cleaning solar panels with piezoceramics actuation". Collection of technical paper. Proceeding of the 48th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC structures, structural dynamics and material conference (2007) pp. 512-20.

82. D. Arigano, A. Lievre, T. Michael, J. Richard: US Patent 5,767,206 (1998).
83. J.R. Smith and N.N. Gart: US patent 5,736,249 (1998).
84. J.R. Smith and N.N. Gart: US patent 6,084,020,2000.
85. J.R. Smith and N.N. Gart: US patent 6,120,849,2000.
86. J.R. Smith and N.N. Gart: US patent 6,153,304,2000.
87. E. Arpac, H.Krug, P. Mueller, P.W. Oliveira, H. Schmidt, S. Sepeur, B. Werner: US patent 6,291,070,2001.
88. G. Guichard, G. Mignani, P. Olier: US Patent 6,491, 981, 2002.
89. P. F. Rios, H. Dodiuk, S. Kenig, S. McCarthy, A. Dotan, "The effect of nanostructure and composition on the hydrophobic properties of solid surfaces". *J Adhes. Sci Technol* n.20 (2016), pp.563–587.
90. A. Mills, S. Le Hunte, "An overview of semiconductor photocatalysis" *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistr*, n.108 (1997) pp. 1-35.
91. A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, "TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and applications", BKC, Tokio 1999.
92. R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi e T. Watanabe, "Light-induced amphiphilic surfaces". *Nature*, n. 388, (1997) pp. 431-433.
93. A. Fujishima e X. Zhang, "Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches". *C. R. Chim.*, n.9 (2006), pp.750-760.
94. B. Sun, P. Smirniotis, *Catal. Today*, n.88, (2003), pp.49.
95. T. Inque, A. Fujishima, S. Konishi, H. Kenicki, "Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders". *Nature* 277, (1979) pp.637–638.
96. A. Hagfeldt, M. Gratzel, "Light-induced redox reactions in Nanocrystalline Systems", *Chem.Rev.* n.95 (1995), pp.49-68.
97. Cfr [93].
98. M. Signoretto, E. Ghedini, V. Trevisan, C.L. Bianchi, M. Ongaro, G. Cruciani, "TiO₂-MCM-41 for the photocatalytic abatement of NO_x in gas phase" *Applied Catalysis B: Environmental*, n.95 (2010) pp.130–136.
99. M. Anpo, "Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on highly dispersed Ti-oxide catalysts as a model of artificial photosynthesis", *Journal of Co₂ Utilization*, 1 (2013), pp.8-17.
100. A. Corma, H. García, Titania Supported Gold Nanoparticles as Photocatalyst. *Phys. Chem. Chem.Phys.* 2011, 13, pp.886–910.
101. V. Amendola, R. Pilot, M. Frascioni, O. Maragò, "Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review". *Journal of Physics: Condensed Matter* 29 (2017), 203002.
102. S. Linic, P. Christopher, D.B. Ingram, "Plasmonic-Metal Nanostructures for Efficient Conversion of Solar to Chemical Energy" *Nat. Mater.* 10 (2011), 911–921.
103. T.N. Wenzel "Surface roughness and contact angle" *J. Phys. Colloid Chem.*, 1949, 53, 1455.
104. S. Anandan, T.N. Rao, M. Sathish, D. Rangappa, I. Honma, M. Miyauchi, "Superhydrophilic Graphene-Loaded TiO₂ Thin Film for Self-Cleaning Applications" *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013), 1, pp.207-212.
105. J.C. Colmenares, M.A. Aramendía, A. Marinas, J.M. Marinas, F.J. Urbano. "Synthesis, characterization and photocatalytic activity of different metal-doped titania systems". *Applied Catalysis A: General* 306 (2006), pp. 120-127.
106. A. Corma, H. Garcia, "Photocatalytic reduction of CO₂ for fuel production: Possibilities and challenges" *Journal of Catalysis* n.308 (2013), pp.168-175.
107. K. Koci, L. Obalova, Z. Lacny, "Photocatalytic reduction of CO₂ over TiO₂ based catalysts" *Chemical Papers*, n.62 (2008), pp.1–9.
108. S. S. Chhatre et al, *Langmuir*, 2009, 25 (23) pp.13625-32.
109. J. Pengfei, M. Takeuchi, T.M. Cuong, J. Zhang, M. Matsuoka, M. Anpo, "Recent advances in visible light-responsive titanium oxide-based photocatalysts", *Research of Chemical Intermediates*, 36 (2010), pp.327.
110. R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt, A.J. Freeman, "Electronic and optical properties of anatase TiO₂" *Physical Review B*, 61 (2000) pp.7459-7465.

111. Davide Janner et al., «Design, Synthesis, and Structure-Property Relationships of Er³⁺-Doped TiO₂ Luminescent Particles Synthesized by Sol-Gel», *Nanomaterials*, n.8 (1) (2018), pp.20
112. Muthiah et al *Langmuir*, 2010, 26 12483-487.
113. J.T Simpson et al US Patent 20140065368 del 6703/2014.
114. R. Ciriminna, A. Fidalgo, V. Pandarus, F. Beland, L. M. Ilharco, e M. Pagliaro, «The Sol-Gel Route to Advanced Silica-Based Materials and Recent Applications», *Chemical Reviews*, 2012.
115. A. Azouzoute et al, *AIP Conference Proceedings* 2123, 020090 (2019).
116. G. G. Yang, D. B. Smith et al "Transparent superhydrophilic and superhydrophobic nanoparticle textured coatings comparative study of anti-soiling performance" *Nanoscale Adv.* 1, (2019) pp.1249.
117. D. Arigano, A. Lievre, T. Michael, J. Richard: US Patent 5,767,206 (1998).
118. K. Jodai "Wet Etching Processes and Equipment" in *Flat Panel Display Manufacturing*, Book Editor(s): Jun Souk Shinji Morozumi Fang-Chen Luo Ion Bitz © 2018 John Wiley & Sons Ltd
119. V. M. Donnelly and A. Kornblit "Plasma etching: Yesterday, today, and tomorrow" *J. Vac. Sci. Technol. A* 31(5) (2013) pp. 0734-2101.
120. A. Pimpin, W. Srituravanich "Review on Micro- and Nanolithography Techniques and their Applications" *ENGINEERING JOURNAL*, 16 (1) (2012) pp. 38-55.
121. L. Peng et al "Micro hot embossing of thermoplastic polymers: a review" *Journal of Micromechanics and Microengineering*, n.24, (2014) 013001 23pp.
122. P. Campbell, "Light trapping in textured solar cells" *Solar Energy Materials* n.21 (1990), pp. 165-172.
123. F. Karouta "A practical approach to reactive ion etching" *Journal of Physics D: Applied Physics*, n.47, (2014), pp. 233501.
124. F. Mugele, J.C. Baret, "Electrowetting: From basics to applications." *J. Phys. Condens. Matter*.n. 17, (2005), R705-R774.
125. Lipmann, *Ann. Chim. Phys.*5, 1875.
126. F.M.Francisca, D. Fratta, H. F. Wang, "Electrowetting on mineral and rock surfaces", *Geophysical Research Letters* n.35, L06402
127. J.H. Li, Tian, H.M.; Shao, J.Y.; Ding, Y.C.; Chen, X.L.; Wang, L.; Lu, B.H. "Decreasing the Saturated Contact Angle in Electrowetting-on-Dielectrics by Controlling the Charge Trapping at Liquid-Solid Interfaces". *Adv. Funct. Mater.* (2016), 26, pp. 2994-3002.
128. J.H. Lee, J.H. Kim, J.Y. Mirzaei, A. Wu, P. Kim, H.W. Kim, S.S. "Electrowetting on dielectric (EWOD) properties of Teflon-coated electrosprayed silica layers in air and oil media and the influence of electric Leakage". *J. Mater. Chem. C* 6 (2018), pp. 6808-6815.
129. J.H. Chang, Choi, D.Y.; Han, S.; Pak, J.J. "Driving characteristics of the electrowetting-on-dielectric device using atomic-layer-deposited aluminum oxide as the dielectric". *Microfluid Nanofluid* (2010), 8, pp. 269-273.
130. Z.B. Pan, Zhai, J.W.; Shen, B. "Multilayer hierarchical interfaces with high energy density in polymer nanocomposites composed of BaTiO₃@TiO₂@Al₂O₃ nanofibers". *J. Mater. Chem. A* (2017), 5, pp. 15217-15226.
131. T.N. Krupenkin, Taylor J A, Schneider T M and S. Yang "From rolling ball to complete wetting: the dynamic tuning of liquids on nanostructured surfaces" *Langmuir* 20, (2004) 3824.
132. X. Ye, D. Cai, Y.Guo, J.Hou *AIP Adv.* 8, 125225 (2018).
133. M.W.J Prins, Welters, W.J.J.; Weekamp, J.W. "Fluid control in multichannel structures by electrocapillary pressure" *Science* 291, (2016) pp. 277-280.
134. E. Samiei, Tabrizian, M.; Hoorfar, M. "A review of digital microfluidics as portable platforms for lab-on-a-chip applications" *Lab Chip* 16 (2016) pp. 2376-2396.
135. L. Wang, Duan, J.; Zhang, B.; Wang, W. "Polydimethylsiloxane as dielectric and hydrophobic material in electro-wetting liquid lens" *Proc. SPIE* 2016, 9685, 96850O.
136. J. Heikenfeld Zhou, K. Kreit, E. Raj, B; Yang, S. Sun, B. Milarcik, A. Clapp, L. Schwartz, "Electrofluidic displays using Young-Laplace transposition of brilliant pigment dispersions". *Nat. Photon.* N.3 (2009) pp. 292-296.

137. M. Torabinia, A. Farzbod, H. Moon, "Electromechanical model to predict the movability of liquids in an electrowetting-on-dielectric microfluidic device." J. Appl. Phys. n.123, (2018) pp. 154902.
138. M. Mazumer et al, "Development of Self-Cleaning Solar Collectors for Minimizing Energy Yield Loss Caused by dust deposition", Proc.ASME 2013

8 Abbreviazioni ed acronimi

PAR	Piano Annuale di Ricerca
BSM	Back Surface Mirror
CPS	Concentrating Solar Power
FSM	Front Surface Mirror
NIR	Near Infra Red
R	Reflectance
SEM	Scanning electron microscope
SH	Super-hydrophobic
SP	Super-hydrophilic
SS	Solar Simulator
T	Transmittance
UV	Ultra Violet
VIS	Visible
PVD	Physical Vapor Deposition

Appendice A: Aziende che producono gli specchi

Di seguito viene riportata una lista non esaustiva di aziende produttrici di specchi per applicazioni in diversi settori (principalmente solare a concentrazione e astronomia).

Reflex S.p.A.

<http://www.reflexsolare.com>

La Reflex S.p.A. è parte di un gruppo di aziende, tra cui la Società Vetraria Biancadese, che produce specchi sin dal 1958. Reflex ha sviluppato una nuova generazione di specchi ultrasottili (1 mm di spessore) per pannelli parabolici riflettenti aventi una durabilità stimata oltre i 20 anni.

Almeco Group

<https://www.almecogroup.com>

Almeco Group ha sviluppato la gamma di superfici speculari Vega Energy con riflettanza anche superiore al 95% e, in particolare, due serie di prodotti commerciali con caratteristiche differenti tra loro.

Le superfici Vega Energy SP (SP 195, SP295, SP198 e 298) sono costituite da alluminio pre-anodizzato con un rivestimento multistrato, ottenuto con processo PVD, che utilizza un film sottile di argento puro al 99.99%, ricoperto da due materiali trasparenti, uno a basso e l'altro ad alto indice di rifrazione. Questi prodotti sono consigliati per specchi interni o ambienti protetti ed hanno una riflettanza $\geq 92\%$ per SP195 e SP295 e $\geq 95\%$ per 198 e 298.

Con uno strato superiore di rivestimento resistente agli agenti atmosferici, altamente trasparente e protettivo, si ottiene la gamma di superfici Vega energy WR: WR 193 e WR293 con $R\% \geq 89\%$

Le superfici speculari Vega Energy SWR sono realizzate sempre su alluminio pre-anodizzato e sono assimilabili alle WR, cioè protette dallo speciale rivestimento resistente agli agenti atmosferici, ma al posto dell'argento hanno uno strato di alluminio. Ciò ovviamente comporta una minore riflettanza. Infatti i prodotti SWR686 si attestano su valori di $R\% \geq 84\%$.

L'azienda Almeco garantisce che il degrado delle performance ottiche in 10 anni è inferiore al 3%.

ARCHITETTURA: (Strato con elevato indice di rifrazione- Strato con basso indice di rifrazione-Strato PVD riflettente di argento o alluminio puro 99.99% - Strato lega - substrato di alluminio anodizzato).

SkyFuel

<http://helioscsp.com>

SkyFuel, Inc., progetta e produce sistemi avanzati per la generazione di elettricità e vapore a livello industriale ed ha recentemente completato i test di efficienza del nuovo collettore DSP® SkyTrough ad ampia apertura. Il collettore ha raggiunto un'efficienza globale pari al 76% e pertanto rappresenta un prodotto di grande interesse nell'ambito dello sviluppo di sistemi parabolici lineari ad alta efficienza e basso costo.

Il collettore DSP® di SkyFuel misura 7.6 metri all'apertura e 150 metri di lunghezza, un aumento della superficie comparabile del 65% rispetto all'attuale suo collettore commerciale SkyTrough.

Le prestazioni degli elementi ottici di SkyTrough sono state misurate a Golden, Colorado. Il collettore solare SkyTrough è un nuovo design a basso peso che sfrutta un film riflettore brevettato, sviluppato congiuntamente da SkyFuel e NREL, con marchio ReflecTech® Mirror.

Tale film riflettore possiede le seguenti caratteristiche:

1. Stabilità alla luce ultravioletta (UV) validata attraverso test accelerati e test in tempo reale all'aperto.
2. Stabilità meccanica e resistenza all'umidità attraverso prove di immersione in acqua per delaminazione e "tunneling".
3. Resistenza meccanica agli eventi di vento forte (valori compatibili con le misure anemometriche tipiche di sei siti atti ad ospitare concentratori su larga scala).
4. Minor peso e resistenza alla rottura che riduce i costi di trasporto e installazione e consente una maggiore flessibilità di progettazione delle geometrie dei concentratori.

5. Costo iniziale inferiore rispetto agli specchi di vetro curvo.

Per verificare la resistenza agli agenti atmosferici, i campioni di riflettori sono stati sottoposti a condizioni controllate più severe rispetto agli ambienti esterni reali. NREL infatti possiede numerose infrastrutture di prova per i riflettori solari, quali un simulatore solare (SS), una camera di esposizione accelerata che sottopone i materiali a cicli alternati di luce e condensa a temperature elevate (QUV), e diverse Camere di esposizione WeatherOmeter® (WOM), che consentono test accelerati su campioni di riflettori. Inoltre, i campioni di pellicola riflettente ReflecTech® sono stati sottoposti a test di esposizione ad agenti atmosferici esterni accelerati ACUVEX®. Sono stati eseguiti anche test di immersione per testare la resistenza del film riflettente ReflecTech® ad un tasso elevato di umidità. I risultati dei test hanno consentito di confrontare le prestazioni del film ReflecTech® con prodotti adoperati nel settore cinematografico (pellicole) come ECP-300 e ECP-305 + di 3M, che soffrivano di "tunneling", un problema per cui lo strato riflettente d'argento si delamina dal film polimerico in presenza di umidità, cosa che non accade per ReflecTech®.

In sintesi NREL ha collaborato con SkyFuel per sviluppare un innovativo materiale specchio, costituito da fogli polimerici che incorporano strati d'argento molto sottili ReflecTech®, con una riflettanza speculare del 94% (in corrispondenza di un angolo di accettazione di 25 mrad a 660 nm) e una riflettanza emisferica ponderata del 93%.

La mancanza di pesanti specchi di vetro nello SkyTrough rende l'intero sistema più leggero ed economico, consentendo l'uso di un telaio in alluminio, con conseguente ulteriore risparmio. SkyTrough è anche infrangibile e semplice da installare, con un'ottica molto accurata. Si stima che SkyTrough dovrebbe ridurre del 35% il costo d'installazione.

Media Lario S.r.l. (Italy)

<https://www.medialario.com>

Media Lario progetta e produce specchi per telescopi spaziali. I sistemi ottici dei telescopi sono spesso caratterizzati dalla necessità di specchi leggeri di forma unica con prestazioni ottiche impegnative. Media Lario ha sviluppato tecnologie per questa applicazione, incluso il processo brevettato di specchio elettroformato in cui le strutture degli specchi sono caratterizzate da leggerezza ed elevata resistenza.

VON ARDENNE

<https://www.vonardenne.biz>

È l'azienda che rifornisce l'AURA (Associazione internazionale delle Università per la Ricerca Astronomica) degli specchi per i telescopi. Tali specchi sono costituiti da film sottili di metalli nobili ultrariflettenti depositati per sputtering. Si tratta, dunque, dell'azienda che viene ritenuta leader nel mercato degli specchi solari performanti. Infatti laddove sono localizzati tali telescopi, l'azienda possiede piattaforme per ridepositare i coating sugli specchi che vengono interamente prelevati e riquilificati.

GUARDIAN GLASS

<https://www.guardianglass.com>

L'azienda è uno dei più grossi colossi mondiali nel campo del vetro per svariati usi e si occupa anche di specchi, sia rifornendo i produttori di superfici riflettenti col vetro ultrachiaro a basso contenuto di ferro Guardian UltraClear®, sia proponendo specchi dielettrici per display (Guardian Dielectric Mirror: DM 60/40 and DM30/70).

Oltre alle aziende produttrici di specchi, è importante citare le aziende che realizzano vernici finalizzate all'incremento di lucentezza e/o alla "protezione" degli specchi (resistenza all'abrasione e agli agenti atmosferici). A titolo esemplificativo di seguito si riporta una breve descrizione dell'azienda Fenzi.

Fenzi

<https://www.fenzigroup.com/it/specchi-solari>

L'azienda produce vernici per proteggere gli specchi_solari. Tali vernici vanno applicate attraverso un forno ad infrarossi, prima dell'installazione degli specchi. Questo significa che non sono ideali per il *retrofitting* di specchi solari già posizionati.

Appendice B: Effetti della polvere sulle prestazioni dei dispositivi solari termici

Riferimento	Posizione	Tipo di dispositivo Solare	Periodo di Studio	Risultati chiave	Commenti e condizioni
Hottel e Woertz [1]	Boston, MA, USA	Collettori solari termici	3 mesi	Degradazione massima durante il periodo di prova del 4.7%	Un fattore di correzione di 0.99 (per un angolo di inclinazione 45°)
Dietz [2]	NY, USA	Campioni di vetro	3 mesi	Riduzione del 5% della radiazione solare trasmessa a causa dello sporcamento.	
Garg [3]	India	Collettori solari (vetro e coperture in plastica)	30 giorni	Per vetro, riduzione trasmittanza del 30% per la posizione orizzontale e 2% per le posizioni verticali. Maggiore riduzione è stata trovata per la plastica.	Un fattore di correlazione di 0.92 è stato dedotta dallo studio (angolo di inclinazione 45°); fattore di correlazione più elevato per plastica che per vetro
Sayigh [4]	Arabia Saudita	Collettori solari	25 giorni	Riduzione della raccolta di calore del 30% dopo 3 giorni.	
Pettit, Freese, e Arvizu [5]	New Mexico, USA	Specchio solare	1 mese	Lo spettrofotometro portatile usato per misurare la perdita della riflettanza speculare dovuta all'accumulo di polvere è limitato a una singola lunghezza d'onda.	Metodo per determinare la perdita di riflettanza media solare da una singola misurazione a 500 nm.
Blackmon and Curcija [6]	California & New Mexico, USA	Eliostato	6 mesi	Lavare l'eliostato a spruzzo è una procedura implementabile. Pioggia e neve potrebbero pulirlo efficacemente.	
Berg [7]	New Mexico, USA	Eliostato	5-6 settimane	Il lavaggio con spruzzo d'acqua ad alta pressione può recuperare il 95% di perdita di riflettanza.	Sistema mobile (automatizzato)
Freese [8]	New Mexico, USA	Specchi	7 mesi	Il vento può causare una leggera diminuzione della riflettanza. Lo scioglimento della neve e della pioggia sono efficaci per la pulizia della polvere.	Correlazioni utili con vento, pioggia; esperimenti sui cicli di pulizia
Nimmo, Saed [9]	Arabia Saudita	collettori solari e moduli fotovoltaici (vetro)	6 mesi	Riduzione del 26% e del 40% rispettivamente dell'efficienza del collettore solare e dei pannelli fotovoltaici.	Condizioni di asciutto
Roth, Pettit [10]	New Mexico, USA	Specchi		Degrado della riflettanza in funzione della dimensione/dispersione delle particelle. Le particelle piccole (< 1 µm) sono la fonte di dispersione più significativa.	Efficacia segnalata di rivestimenti superficiali e polarizzazione elettrostatica per la mitigazione. Studi in galleria del vento.
Pettit, Freese [11]	New Mexico, USA	Specchi	10 mesi	Scattering ad opera delle particelle di polvere.	Studio sui meccanismi di adesione della polvere.
Zakhidov, Smanzhanov [12]	USSR	Specchi	Esperimento	Il forte vento con polvere provoca danni alla superficie dello specchio.	Morfologia polvere/dati sulle dimensioni
Roth [13]	New Mexico, USA	Specchi	Fino a 10 mesi	Perdite di riflettanza in funzione della lunghezza d'onda della luce incidente e dimensione/distribuzione delle particelle.	Differenze nella distribuzione delle particelle tra il giorno e la notte a causa della natura solubile delle particelle. Dati morfologici. Forze di adesione.

Riferimento	Posizione	Tipo di dispositivo Solare		Risultati chiave	Commenti e condizioni
Bethea [14]	Texas, USA	Concentratore solare	Esperimento	La riflettività dovrebbe diminuire del 2.4% all'anno a causa delle condizioni di tempesta di polvere.	Studi simulati. Sviluppo accelerato dei test di durata.
Sayigh [15]	Kuwait	Vetro, plexiglass, acciaio inossidabile, specchi	38 giorni	Riduzione della trasmittanza 64%, 48%, 38%, 30% e 17%) rispettivamente per gli angoli di inclinazione 0°, 15°, 30°, 45° e 60°.	Topografia delle particelle di polvere, valutazione delle dimensioni della polvere.
Said [16]	Arabia Saudita	Collettori solari e fotovoltaici moduli (vetro)	1 anno	Riduzione del 7% al mese per i pannelli fotovoltaici e dal 2.8% al 7% per i collettori solari.	
Deffenbaugh [17]	6 siti - USA	Collettori solari parabolici		Test di esposizione a lungo termine per la valutazione delle perdite di riflettanza e trasmittanza. Sviluppato un metodo di previsione basato sulla modellizzazione dei risultati. La frequenza di lavaggio e i tassi di degradazione ottica sono utilizzati come input primari per modellare le osservazioni a lungo termine.	Utilizzato vari siti per stabilire l'indipendenza di metodologia per qualsiasi posizione specifica. (Oregon, Georgia, Texas (2), Ohio, California, New Mexico)
Al-Alawy [18]	Baghdad, Iraq	Superficie orizzontale (Vetro)	9 anni	Una percentuale più elevata di polvere accumulata porta ad una riduzione di energia del 50% o più.	Buone correlazioni con la velocità del vento e gli accumuli di polvere; buona base di radiazione solare giornaliera e oraria utilizzata per i modelli.
Nahar and Gupta [19]	India	Collettori solari	18 mesi	La riduzione annuale della trasmittanza per cicli di pulizia quotidiani è stata del 4,26%, 2,94%, 1,36% e per il ciclo di pulizia settimanale è stata del 15,06%, 9,88%, 3,28% per vetro con angoli di inclinazione di 0°, 45° e 90°, rispettivamente.	I dati sollevano preoccupazioni riguardo all'installazione di grandi impianti solari senza includere rigidi piani di pulizia.
Hassan and Sayigh [20]	Kuwait	Vetro	38 giorni	Riduzione della Trasmittanza del 64%, 48%, 38%, 30% e 17% per gli angoli di inclinazione rispettivamente di 0°, 15°, 30°, 45° e 60°.	Accade a tutte le lunghezze d'onda
El-Nashar[21]	United Arab Emirates	Collettore Tubo sottovuoto	1 anno	La percentuale mensile del declino della trasmittanza del vetro è stagionale: 10% in estate e 6% in inverno. Riduzione del 70% delle prestazioni del collettore se lasciato senza pulizia per un anno.	Dati orari e mensili acquisiti,
Offer, Zangvil [22]	Israele	Specchi	1 settimana in maggio 1990	Riduzioni della riflettanza superiori al 90%	Test nel deserto, compresi i dati sulla tempesta di polvere
Mastecbayeva and Kumar [23]	India	Vetro	30 giorni	La trasmittanza è scesa dall'87.9% al 75.8% nel periodo di 30 giorni	

Approfondimento sulla polvere

Uno studio teorico e fenomenologico completo che descrivere i modelli fisici rilevanti relativi al "ciclo di vita" delle particelle di polvere, ovvero dalla loro generazione alla deposizione e all'adesione/rimozione dai collettori solari è presentato da Picottia [32] e schematizzato in Figura 1.

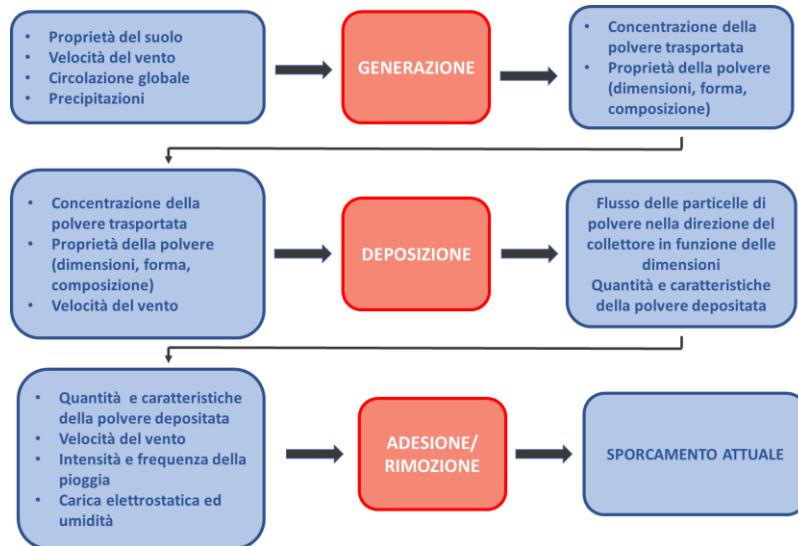


Figura 1 – Schema del life cycle della polvere e dei parametri coinvolti nei singoli stadi [32].

Nella letteratura scientifica esistono diverse definizioni di "polvere" a seconda del campo di studi. In questo lavoro, ci riferiremo alla definizione geologica di polvere, intesa come particelle solide inorganiche derivanti dall'erosione delle rocce [33].

Non c'è accordo sulle dimensioni che dovrebbero avere le particelle per essere considerate polveri. Sarver [34] identifica come polvere tutte le particelle con diametro $<500 \mu\text{m}$, mentre altri autori considerano solo le particelle di diametro inferiore ai $100 \mu\text{m}$ (a titolo di esempio si consideri il lavoro di Friedlander [35]). In ambito geologico è prassi definire sabbia le particelle di diametro compreso nel range $[62.5 \div 2000] \mu\text{m}$ e polvere quelle con diametro $<62.5 \mu\text{m}$.

Per quanto concerne la composizione della polvere, essa varia in base alle coordinate geografiche. Nelle aree più antropizzate, la polvere è tipicamente costituita da particelle inquinanti. Nelle aree a vocazione agricola la polvere è costituita tipicamente da particelle di fertilizzanti, polvere portata dal vento e residui vegetali. La componente organica trovata negli ambienti urbani ed agricoli si comporta sulle superfici su cui si deposita come un collante per le altre forme di sporco [36]. Nelle regioni desertiche le componenti dominanti sono il quarzo e la silice [37]. In questa sezione discuteremo alcuni aspetti delle particelle di polvere focalizzando l'attenzione sulle polveri delle regioni aride che sono le aree maggiormente interessate ad accogliere impianti solari a concentrazione.

La dimensione delle particelle di polvere e la loro forma sono importanti per la modellizzazione matematica. In letteratura è consolidata la modellizzazione dei processi di deposito della polvere attraverso la teoria dello scattering delle particelle. Per modellizzare lo scattering della luce sulle particelle di polvere è cruciale conoscerne dimensioni e forme.

Ad esempio, Young [38] ha modellizzato gli effetti della polvere sulla luce trasmessa. La dimensione e la forma dei grani è stata misurata attraverso immagini SEM. Uno studio di grande rilevanza è quello di Birykov [39]-[42], che ha valutato la distribuzione delle dimensioni delle particelle con diversi approcci microscopici: questo studio propone una procedura per l'analisi delle polveri per un dato sito. Birykov ha stabilito che la sabbia del deserto di Negev è costituita per il 90% di particelle di dimensioni comprese tra i

5-60 µm. Inoltre, ha formulato una relazione matematica che lega il coefficiente di adesione alla quantità di polvere depositata.

I meccanismi di deposito della polvere coinvolgono differenti fattori quali i processi di deposito della polvere sulla superficie, i meccanismi di adesione iniziali, eventuali modifiche dei meccanismi di adesioni a seguito di processi di condensazione o reazioni chimiche, alterazioni della superficie (agenti atmosferici e accumulo di contaminanti).

Questi processi avvengono in concomitanza e molto spesso sono interagenti, aggiungendo notevoli gradi di complessità alla modellizzazione. A titolo di esempio, si consideri che i meccanismi di adesione iniziali (su specchi puliti) dipendono dalla natura chimico-fisica della superficie, dalla conducibilità, dalle proprietà ottiche, dalla temperatura, dalla movimentazione meccanica nonché dalle caratteristiche micro- o nano-metriche.

I fenomeni di adesione sono fondamentali per definire i meccanismi di rimozione poiché le forze che legano le particelle alla superficie sono in competizione con i meccanismi di rimozione esterni, siano essi naturali (pioggia, vento, gravità) che artificiali. Le particelle di polvere depositate sulle superfici sono soggette a una grande varietà di interazioni:

- Le *forze elettrostatiche* sorgono tra loro quando sono presenti cariche.
- Le *forze capillari* hanno una grande importanza per alti valori di umidità relativa o se la superficie è coperta da pellicole d'acqua.
- Le *forze di van der Waals* sono sempre presenti e sono generalmente considerate la causa principale dell'adesione delle particelle sulla superficie in condizioni asciutte [43].

La forza di adesione totale è la somma delle varie forze derivanti dalle diverse interazioni. Tuttavia, è necessario valutare attentamente la possibile interazione tra gli elementi considerati poiché la presenza di un film d'acqua migliora il ruolo della forza capillare, ma a sua volta può schermare gli effetti elettrostatici [44] e anche le forze van der Waals [45].

Come affermato da Cuddihy [46], i processi di cementazione, causati dalla dissoluzione di componenti solubili delle particelle depositate da goccioline d'acqua e umidità possono migliorare l'adesione delle particelle sulle superfici.

Sono molteplici gli studi sulle forze di adesione di particelle di differenti dimensioni su superfici diverse [47],[48]). Le forze di adesione dipendono dalla superficie topografica, la forma delle particelle, la dimensione e la tendenza a formare agglomerati. Corn ha dimostrato che l'adesione delle particelle aumenta proporzionalmente con l'incremento del diametro e le capacità pulenti diminuiscono con le dimensioni perché, a parità di flusso di acqua, la pressione esercitata su ciascuna particella diminuisce con le dimensioni diventando minore della forza di attrazione intermolecolare.

Uno studio interessante è stato proposto da Musselman [49] che ha analizzato gli effetti di un sistema spray a base di liquido per rimuovere le particelle da una superficie. L'intensità della forza generata dalla frizione tra il fluido e la particella è definita dalla relazione:

$$F_d = C\rho \frac{V^2}{2} A$$

dove C è il coefficiente di trascinamento, che dipende dalla forma e dalle dimensioni del grano, dalla rugosità della superficie e da altri fattori; ρ è la densità del fluido, V è la velocità locale del fluido in prossimità della particella e A è l'area del grano.

L'equazione si complica notevolmente se si introduce un'espressione di velocità che meglio rappresenta il modello reale: la velocità non è uniforme, né in modulo a causa degli effetti di prossimità con la superficie, né in direzione a causa del flusso non collimato.

Le analisi sia teoriche che sperimentali riportate in letteratura [50], mostrano come il metodo di pulizia con spray è estremamente complesso e coinvolge un grosso numero di parametri da ottimizzare per trovare la più efficace procedura di pulizia.

Fondamentali sono i processi di dispersione delle polveri intesi come i fenomeni di completa incorporazione di una polvere in un mezzo liquido: il prodotto finale consiste in particelle fini distribuite in

tutto il mezzo. La dispersione coinvolge un numero di fasi distinte, ciascuna basata su consolidati principi fisici.

Se consideriamo la definizione di Parfitt e Barnes [51], le polveri possono essere distinte in tre tipi:

- particelle primarie;
- aggregati, cioè insiemi di particelle primarie con superficie molto minore di quella ottenibile dalla somma delle superfici di ogni singola particella;
- agglomerati, insiemi di particelle e aggregati uniti ai loro apici e con superficie non molto differente da quella ottenibile dalle singole particelle.

La granulazione è il processo fisico in cui le particelle primarie si uniscono in una di maggior volume ma diminuendo la propria superficie laterale; in processi di questo tipo è necessario un liquido che bagni le particelle, per attrarle a vicenda e permetterne il reciproco contatto

Per una polvere così definita le fasi di dispersione sono 4:

1. incorporazione della polvere nel liquido;
2. bagnatura;
3. rottura dei clusters;
4. possibile flocculazione.

BIBLIOGRAFIA

1. H. C. Hottel, B.B Woertz, "The performance of flat plate solar heat collectors", ASME Transactions, n. 64 (1942), pp. 91–104.
2. A.G.H. Dietz "Diathermanous materials and properties of surfaces", McGraw-Hill (1963), pp. 59–86. Zarem AM, Erway DD, New York.
3. H. P. Garg, "Effect of dirt on transparent covers in flat-plate solar energy collectors", Solar Energy, n. Volume 15 (1974), pp. 299–302.
4. A. A. M. Sayigh, "Effect of dust on flat plate collectors" In: Proceedings of the international solar energy society congress, Sun, 1978, pp. 960–4.
5. R. B. Pettit, J.M. Freese, D.E. Arvizu., " Specular reflectance loss of solar mirrors due to dust accumulation", In: Proceedings of the institute of environment sciences seminar on testing solar energy materials and systems," Sandia national laboratory, (1978), pp. 164–8.
6. J.B. Blackmon, Curcija M., " Heliostat reflectivity variations due to dust buildup under desert conditions", Seminar on Testing Solar Energy Materials and Systems, (1978), pp.169–83.
7. R.S. Berg, "Heliostat dust buildup and cleaning studies", report 78-0510, March 1978, Sandia laboratory, pp. 1–34.
8. J. M. Freese, "Effects of outdoor exposure on the solar reflectance properties of silvered glass mirrors." Sandia laboratory report SAND 78-1649; Proceedings of the international solar energy meeting, (1979) p. 1340–4.
9. B. Nimmo, Saed SAM, "Effects of dust on the performance of thermal and photovoltaic flat plat collectors in Saudi Arabia: preliminary results", Alternative Energy Sources, n. 2 (1979), pp. 145–52.
10. E.P. Roth Pettit R.B., "Effect of soiling on solar mirrors and techniques used to maintain high reflectivity", Solar Materials Science, n. 6 (1980), pp. 199–227.
11. R.B. Pettit, J.M. Freese, "Wavelength dependent scattering caused by dust accumulation on solar mirrors", Solar Energy Materials, n. 3 (1980), pp. 1–20.
12. R.A. Zakhidov, A. Ismanzhanov, "Investigation of abrasive action of atmospheric particles on the reflectance of mirrors", Applied Solar Energy (English translation of Geliotekhnika), n. 16 (1980), pp. 43–7.
13. E.P. Roth, A.J. Anaya, "Effect of natural soiling and cleaning on the size distribution of particles deposited on glass mirrors". Journal of Solar Energy Engineering 102 (1980), pp.248–56.

14. R.M. Bethea, E.G. Collier, J.D. Reichert, "Dust storm simulation for accelerated life testing of solar collector mirrors", *Journal of Solar Energy Engineering*, n. Volume 105 (1983), 329–35.
15. A.A.M. Sayigh, Al-Jandal S, Ahmed H. "Dust effect on solar flat surfaces devices in Kuwait", In: *Proceedings of the international symposium on thermal application of solar energy*, Hakone, Japan, 1985, pp. 95–100.
16. S. Said, "Effects of dust accumulation on performances of thermal and photovoltaic flat-plate collectors", *Applied Energy*, n. 37 (1990), pp. 73–84.
17. D.M. Deffenbaugh, S.T. Green, S.J. Svedeman, "Effect of dust accumulation on line-focus parabolic trough solar collector performance", *Solar Energy*, 36 (1986), pp.139–46.
18. I.T. Al-Alawy, "Wind and other factor requirements to solar energy applications in Iraq", *Solar & Wind Technology*, 7 (1990), pp. 597–600.
19. N.M. Nahar, J.P. Gupta, "Effect of dust on transmittance of glazing materials for solar collectors under arid zone conditions of India", *Solar & Wind Technology*, 7 (1990), pp. 237–43.
20. A. Hasan, A.A.Sayigh, "Effect of sand and dust accumulation on the light transmittance, reflectance, and absorbance of the PV glazing". *Renewable energy: technology and the environment: Proceedings of the 2nd world renewable energy congress (1992)*, pp.461–6.
21. A.M. El-Nashar, "Effect of dust accumulation on the performance of evacuated tube collectors", *Solar Energy*, n. Volume 53 (1994), pp.105–15.
22. Z.Y. Offer, A. Zangvil, "Reduction of solar mirror reflectivity by airborne particle accumulation in an arid region", *Applied Solar Energy*, 33(4) (1997), pp.37–42.
23. G.A. Mastekbayeva, S. Kumar, "Effect of dust on the transmittance of low density polyethylene glazing in a tropical climate". *Solar Energy* 68 (2000), pp.135–41.
24. S.Biryukov, "Simultaneous microscopic study of dry deposition of dust and its washout by rains", *Journal of Aerosol Science*, 30 (1999), pp.577–8.
25. S.A.Biryukov, "Degradation of reflectivity of parabolic mirror caused by dust on its surface", *Journal of Aerosol Science*, 31 (2000), pp.985–6.
26. A.A. Hegazy, "Effect of dust accumulation on solar transmittance through glass covers of plate-type collectors", *Renewable Energy*, 22 (2001), pp. 525–40.
27. A.M. El-Nashar, "Effect of dust deposition on the performance of a solar desalination plant operating in an arid desert area", *Solar Energy*, 75 (2003), pp. 421–31.
28. H.M. Badran, "Mirror cleaning and reflectivity degradation at 1300 and 2300 nm above sea level at Mt. Hopkins, Arizona", *Nuclear Instrumentation and Methods in Physics Research*, 524 (2004), pp.162–170.
29. Cfr. 81 A.M. El-Nashar, "Effect of dust deposition on the performance of a solar desalination plant operating in an arid desert area", *Solar Energy*, 75 (2003), pp.421–31.
30. I.M. Al-Helal, A.M. Alhamdan, "Effect of arid environment on radiative properties of greenhouse polyethylene cover", *Solar Energy*, 83 (2009), pp.790–8.
31. D.C. Miller, S.R. Kurtz, "Durability of Fresnel lenses: a review specific to the concentrating photovoltaic application", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95 (2011), pp.2037–68.
32. G. Picottia, P. Borghesania, M.E. Cholettea, G. Manzolin, "Soiling of solar collectors – Modelling approaches for airborne dust and its interactions with surface", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 81 (2), (January 2018), pp. 2343-2357.
33. J.F. Kok, E.J.R. Parteli, T.I. Michaels, D.B. Karam, "The physics of wind-blown sand and dust", *Rep Prog Phys*, 75 (10) (2012), pp. 106901.
34. T. Sarver, A. Al-Qaraghuli, L.L. Kazmerski, "A comprehensive review of the impact of dust on the use of solar energy: History, investigations, results, literature, and mitigation approaches". *Renew and Sust Energy Rev* 22 (2013) pp. 698-36
35. S.K. Friedlander, "Fundamentals of Aerosol Dynamics", *Dust and Haze (2nd Edition)*, Capitolo 1 (2000), pp.94–124.
36. R.E. Cabanillas, H. Munguia, "Dustacculation effect on efficiency on Si photovoltaics modules", *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 3 (2011), pp.0431114.

37. R.A. Bagnold, "The physics of blown sand and desert dust", London Methuen and Co Ltd , (1965)
38. R.P. Young, "Low scatter mirror degradation by particle contamination", *Optical Engineering*, v. 15 (1976), pp. 516-20.
39. S.A. Biryukov, "Degradation of optical properties of solar collectors due to the ambient dust deposition as a function of particle size", *Journal of Aerosol Science*, 27 (1996), S37–8.
40. S.A. Biryukov, "An experimental study of the dry deposition mechanism for airborne dust", *Journal of Aerosol Science*, 27 (1996), S77–8.
41. S. Biryukov, D. Fainman, A. Goldfeld, "An optical system for the quantitative study of particulate contamination on solar collector surfaces", *Solar Energy*, 66 (1999), pp.371–8.
42. G. Ahmadi, "Mechanics of particle adhesion and removal", *Particle adhesion and removal*, Scrivener Publishing (2015), 81-104. K.L. Mittal, R. Jaiswal (Eds.).
43. A. Khachatourian, H.-K. Chan, A.J. Stace, E. Bichoutskaia, "Electrostatic force between a charged sphere and a planar surface: "a general solution for dielectric materials", *J Chem Phys*, 140 (7) (2014), pp. 74107.
44. S. Beaudoin, P. Jaiswal, A. Harrison, J. Laster, K. Smith, M. Sweat, M. Thomas, "Fundamental forces in particles adhesion." In *Particle Adhesion and Removal*, Mittal, K. L., Jaiswal, R., Eds., Scrivener: Beverly, MA (2015); 1–79.
45. Cfr [43]
46. E.F. Cuddihy, "Surface Soiling: Theoretical Mechanisms and Evaluation of Low-Soiling Coatings," *Proceedings of the Flat-Plate Solar Array Project Research Forum on Quantifying Degradation (December 6-8,1982, Williamsburg, Virginia)*, JPL Publication 83-52, JPL Document 5101-231, DOE/JPL-1012-89, 379-396, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, California.
47. M. Corn, "The Adhesion of Solid Particles to Solid Surfaces II", *Journal of the Air Pollution Control Association*, n.11:12 (1961), pp. 566-584.
48. A.D. Zimon, "Adhesion of Dust and Powder", 2nd edn. Consultants Bureau, New York (1982), pp. 61–62.
49. R.P. Musselman, T.W. Yarbrough, "Shear stress cleaning for surface dearticulation". *Journal of Environmental Sciences*, n. 30(1) (1987), pp.51-56.
50. M.Joppa, H. Köhler, F. Rüdiger, J. P. Majschak, J. Fröhlich, "Prediction of Cleaning by Means of Computational Fluid Dynamics: Implication of the Pre-wetting of a Swellable Soil", *HEAT TRANSFER ENGINEERING* 2020, 41 (2) (2019), pp.178–188.
51. G.D. Parfitt, H.A. Barnes, "The dispersion of fine particles in liquid media", *Mixing in the process industries*, capitolo 6, Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, 2000

Appendice C: bagnabilità

La bagnabilità è una delle più importanti proprietà chimico-fisiche di una superficie. Differenti livelli di bagnabilità indicano comportamenti diversi della superficie. I casi limite di questa fenomenologia sono la bagnabilità completa (complete wetting), in cui un film liquido copre uniformemente la superficie formando un film, oppure la condizione di superficie completamente asciutta (complete drying), in cui il liquido forma una goccia quasi sferica che tocca la superficie in un'area piccolissima.

In questa sezione verranno presentate le grandezze fisiche fondamentali nello studio della bagnabilità (quali la tensione superficiale, l'angolo di contatto statico e quello dinamico di avanzamento, di ritiro e la relativa isteresi) e i modelli fisici di Wenzel e Cassie.

Si definisce bagnabilità la capacità che ha un liquido di mantenere il contatto con una superficie solida ovvero l'attitudine del liquido di bagnare completamente o parzialmente la superficie su cui è appoggiato.

La teoria termodinamica dell'adesione che si basa sull'ipotesi che l'adesione tra due materiali sia generata dall'interazione tra le molecole, permette di stabilire che la bagnabilità è determinata dall'equilibrio tra le forze di adesione e di coesione. Le forze di adesione sono le forze che si generano da molecole differenti, mentre le forze di coesione sono determinate tra le particelle elementari di una stessa sostanza per tenerle unite.

Il lavoro termodinamico di adesione è definito come il lavoro ad unità di superficie necessario per separare irrimediabilmente due corpi (generalmente è dell'ordine di 10^{-2} J/m²). Le forze di adesione hanno un raggio confrontabile con le distanze intermolecolari.

Nel caso dell'interfaccia tra solido (S) e liquido(L), il lavoro termodinamico di adesione, W_{SL} , è dato dall'equazione Dupré:

$$W_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL}$$

Dove γ_S e γ_L sono le energie superficiali del solido e del liquido separate nel vuoto e γ_{SL} è l'energia superficiale dell'interazione. Il lavoro di adesione caratterizza la variazione energetica che si registra quando solido e liquido sono messi a contatto.

La bagnabilità di un liquido su una superficie solida è quantificabile attraverso il Coefficiente di Spreading S (o di spandimento) definito come:

$$S_{SL} = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma_{LG} \quad \text{eq.1}$$

Se $S > 0$ (forze di adesione > forze di coesione), la goccia si spande e il liquido bagna. Se, invece, $S \leq 0$, (forze di adesione < forze di coesione), la goccia tende alla sua posizione di equilibrio e il liquido non bagna il solido. Ne risulta pertanto che la bagnabilità è favorita dalle alte energie libere superficiali del solido e dalle basse energie libere del liquido.

In altri termini, un liquido si spande su un solido se la sua tensione superficiale è minore della tensione superficiale del solido.

La misura di bagnabilità attraverso le energie superficiali (eq.1) non è di facile esecuzione, risulta opportuno definire una grandezza fisica diversa che consenta di avere informazioni anche indirette sulla bagnabilità di un liquido su solido.

A tale scopo, il sistema Solido (S), Liquido (L) e Gas (G, l'atmosfera) può essere considerato come un sistema a tre fasi (un approccio che ricorda i diagrammi di stato) che si incontrano lungo una linea definita di contatto (come schematizzato in fig.1). Definito $\vec{\gamma}_{ij}$ il vettore tensione superficiale tra la fase i e la fase j che agisce ortogonalmente all'elemento di superficie \vec{dS} , l'equazione di bilancio delle forze all'equilibrio è:

$$\vec{\gamma}_{LS} + \vec{\gamma}_{SG} + \vec{\gamma}_{LG} = 0 \quad \text{eq. 2}$$

Si definisce linea di contatto la linea chiusa di intersezione tra le tre interfacce solido-liquido, solido-vapore e liquido-vapore, ovvero il bordo dell'area di superficie bagnata dalla goccia di liquido. L'osservabile fisica

che quantifica il wetting di una superficie è l'angolo di contatto (θ). L'angolo di contatto tra una goccia di liquido e la superficie bagnata è definito come l'angolo interno tra la superficie e il piano tangente alla goccia nel punto di contatto (Figura 1).

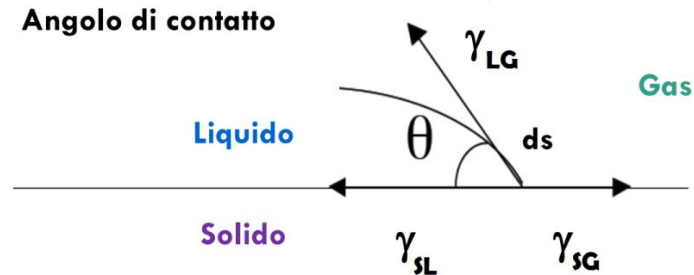


Figura 1 Schema di definizione dell'angolo di contatto.

Si dimostra che nella condizione ideale di superficie piana, liscia ed omogenea, l'angolo di contatto non dipende dal volume. Nel dettaglio, per diametri inferiori alla lunghezza capillare la componente gravitazionale è trascurabile, per diametri superiori, invece, si dimostra che è la forma della goccia a dipendere dal volume non l'angolo di contatto.

La proiezione dell'equazione di equilibrio lungo la superficie del solido fornisce l'equazione di Young, che consente di definire l'angolo di contatto θ :

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad \text{eq.3}$$

Si definisce angolo di contatto statico, l'angolo di contatto all'equilibrio su una superficie orizzontale piana e liscia. Il valore di θ permette di classificare le superfici: in tab.1 è riportata una sintesi.

Tabella 1 Classificazione delle superfici in termini al variare dell'angolo di contatto

Angolo di contatto	Definizione di superficie
$\theta \leq 90^\circ$	Idrofila
$90 < \theta \leq 150^\circ$	Idrofoba
$\theta > 150^\circ$	Super idrofoba

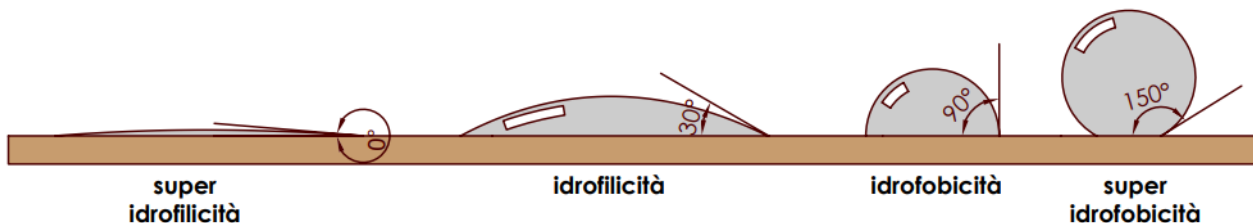


Figura 2 Angolo di contatto e classificazione della superficie.

In un'ipotesi maggiormente realistiche di una goccia depositata su una superficie orizzontale piana (in senso macroscopico) e ruvida su cui possono essere presenti difformità e difetti sia chimici che fisici, esistono diversi modelli che comportano correzioni alla definizione dell'angolo di contatto.

Il modello di Wenzel ipotizza che la rugosità sia tale da consentire al liquido di bagnare interamente la superficie. La relazione di equilibrio che ne risulta è nota come Legge di Wenzel, che definisce un angolo di contatto apparente:

$$\cos\theta_W = r * \cos\theta \text{ (eq.4)}$$

dove r è il rapporto tra l'area totale realmente bagnata e la proiezione della goccia sul piano geometrico della superficie ed è sempre >1 . Pertanto ne risulta che se $\theta \leq 90^\circ$, la rugosità comporta la diminuzione dell'angolo di contatto (superfici più idrofile). Se $\theta > 90^\circ$, la rugosità comporta un aumento dell'angolo di contatto e, quindi, superfici più idrofobe.

Il modello di Cassie prevede che la goccia si adagi sui picchi delle asperità superficiali. Il modello di Cassie schematizza la rugosità come una superficie eterogenea costituita dal solido e dalla componente gassosa rimasta intrappolata. Si determinano due interfacce: una solido-liquido (SL) e l'altra liquido-gas (LG). L'angolo di contatto statico definito dall'equazione di Cassie è dato dall'eq.5:

$$\cos\theta_c = f_{SL}\cos\theta_{SL} + f_{LG}\cos\theta_{LG} \text{ (eq.5)}$$

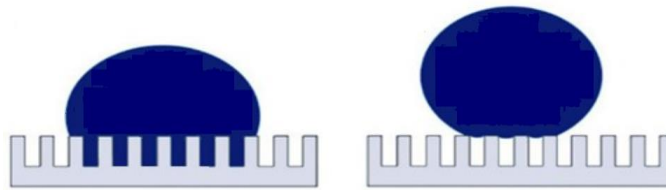


Figura 3. Schematizzazione dei modelli di Wenzel e Cassie per gocce su superfici rugose. a) Modello di Wenzel: la goccia bagna penetra completamente

Il regime di Cassie è caratterizzato da un grande angolo di contatto, un piccolo angolo di isteresi e di conseguenza la superficie sarà caratterizzata da una bassa adesione all'acqua. L'angolo di contatto, oltre che dalle proprietà chimico-fisiche della superficie, dipende da come viene deposita goccia sulla superficie. Se da un lato le ipotesi del modello di Wenzel sono difficili da soddisfare, il modello di Cassie non riesce a fornire, oltre a grandi angoli di contatto, anche elevate isteresi come si verifica nelle superfici naturali (come quella del petalo di rosa) o in superfici artificiali opportunamente costruite. A differenza del modello originale, si suppone che le grandi scanalature vengano raggiunte dal liquido, mentre quelle più piccole presentino uno strato di vapore che le mantiene asciutte. Quest'ultima condizione facilita un grande angolo di avanzamento, mentre le zone bagnate concorrono ad un piccolo angolo di ritiro. Nel complesso quindi si ottiene una grande isteresi dell'angolo di contatto.

Nell'ipotesi di superficie inclinata, nell'istante t in cui la goccia si posa sul solido, le tensioni superficiali non sono in equilibrio e in condizioni di superficie liscia ed omogenea, la goccia scivolerebbe come un corpo rigido. Nel caso di superficie reale si possono osservare una molteplicità di valori dell'angolo di contatto che corrispondono ai minimi relativi della funzione sommatrice delle tensioni superficiali.

E'prassi definire un angolo di contatto dinamico (Dynamic contact angle, DCA) o apparente, l'angolo di contatto raggiunto a partire dalla situazione di equilibrio nell'istante immediatamente precedente all'evoluzione della linea di contatto. Tale evoluzione della linea di contatto può avvenire o per scivolamento (sliding) della goccia su una superficie inclinata, oppure per un progressivo aumento o diminuzione del volume della goccia su superficie orizzontale. In entrambi i casi si definisce angolo (dinamico) di avanzamento l'angolo di contatto nell'istante immediatamente precedente ad un aumento dell'area bagnata dalla goccia, e angolo (dinamico) di recessione l'angolo di contatto nell'istante immediatamente precedente ad una diminuzione dell'area bagnata dalla goccia.

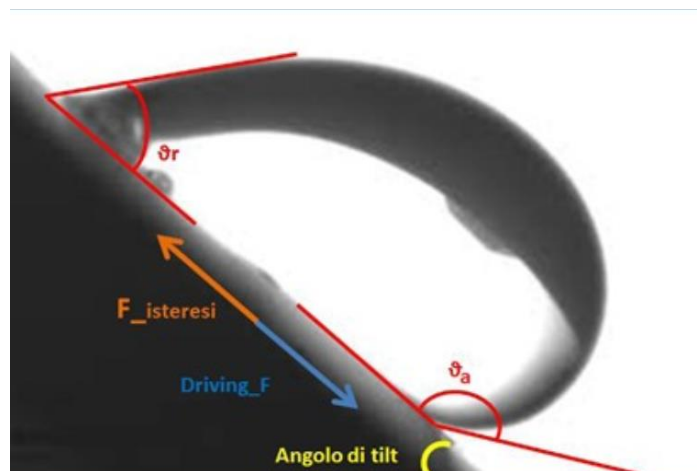


Figura 4. L'isteresi dell'angolo di contatto è un parametro di tipo dinamico: fornisce informazioni sulla mobilità della goccia sulla superficie in esame.

La differenza tra l'angolo di contatto di avanzamento e quello di recessione è detta isteresi dell'angolo di contatto $\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$. Per superfici ideali $\Delta\theta = 0$, per quelle ideali $\Delta\theta > 0$. Se $\Delta\theta$ assume valori bassi ($\theta_a \gg \theta_r$ e $\Delta\theta \sim \theta_a$), la goccia rimane facilmente incollata alla superficie (effetto petalo di rosa, associato al modello di Wenzel). Se $\Delta\theta$ assume valori bassi ($\theta_a \sim \theta_r$ e $\Delta\theta \sim \theta_a$) vuol dire che la goccia scivola facilmente lungo la superficie (effetto foglia di loto, associato al modello di Cassie).

Sulla base di quanto esposto, esistono due tipi di superfici con proprietà di bagnabilità speciali:

Superidrofiliche: Angolo di contatto $0.5^\circ < \theta < 5^\circ$;

Superidrofobiche: Angolo di contatto $\theta > 150^\circ$ e basso angolo di isteresi $\Delta\theta$

Metodologie di Misura della tensione superficiale

In commercio esistono differenti apparecchiature che consentono di misurare indirettamente l'energia di superficie di un solido per definirne la bagnabilità. Essi si basano sui differenti modelli fisici che consentono di misurare indirettamente l'energia libera.

Generalmente le procedure sperimentali prevedono la misura diretta dell'angolo di contatto statico e poi attraverso modelli matematici opportuni la valutazione della tensione superficiale.

I vari meccanismi con i quali avviene la bagnatura di una superficie solida da parte di un liquido sono alla base delle varie metodologie sperimentali utilizzabili per la caratterizzazione della bagnabilità e dell'angolo di contatto. Tali meccanismi sono:

- spandimento (spreading). Il fenomeno di spandimento, detto anche spreading, consiste nel depositare una goccia di liquido su una superficie solida. Si considera la superficie solida perfettamente orizzontale, planare, chimicamente omogenea ed in equilibrio con la fase vapore. All'equilibrio, la linea trifase individua l'angolo di contatto nel punto di incontro tra le interfacce solido-liquido e solido-vapore.

- risalita capillare (capillary rise). Quando un tubo capillare viene immerso in un liquido si ha la risalita di quest'ultimo attraverso il capillare a causa delle forze di adesione tra il liquido e le pareti. Anche in questo caso si ha una linea trifase in corrispondenza della quale si ha la formazione di un angolo di contatto. Se tale angolo di contatto è minore di 90° allora la superficie del liquido assume forma concava con la formazione del cosiddetto menisco

- condensazione (condensational). Questo approccio della bagnatura considera la formazione di gocce, o di un film liquido, su una superficie solida. La velocità di questo fenomeno di adsorbimento del liquido sul solido è legato alla bagnabilità del solido stesso, ossia più il fenomeno è rapido più il solido è bagnabile.

- immersione (immersional). Tale fenomeno consiste nell'immersione completa di un solido in un liquido. In tal modo viene sostituita l'interfaccia solido-vapore con un'interfaccia solido-liquido. A tale sostituzione è

associata una variazione di energia libera di Gibbs di immersione che può essere misurata attraverso tecniche micro-calorimetriche.

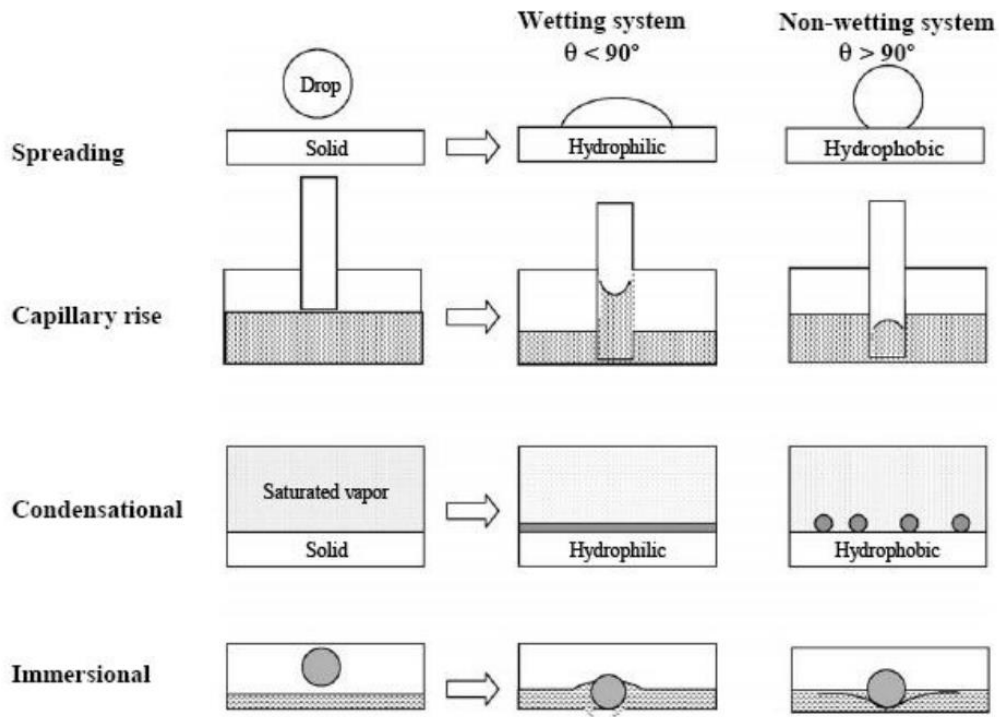


Figura 5. Schema dei processi di bagnatura.

Qualora la superficie non soddisfi l'ipotesi di omogeneità i metodi microscopici sono poco validi. E'prassi utilizzare metodi indiretti tipicamente classificabili in metodi a singola particella e metodi a letto (bulk) di particelle. In questa sezione descriveremo brevemente i metodi a singola particella perché sono quelli su cui si basano le strumentazioni di misura più diffuse in commercio.

Metodi Basati su singole particelle

Goccia sessile La goccia singola fatta cadere sulla superficie viene fotografata al microscopio. Mediante opportuni software di elaborazione grafica si traccia la tangente e si misura l'angolo di contatto.

E.S.E.M. (Environmental Scanning Electron Microscopy) Il metodo E.S.E.M. è una microscopia a Scansione Elettronica, che ha però il vantaggio di poter scansionare qualsiasi materiale, sia esso conduttore o meno, senza dover ricorrere ad un vuoto troppo elevato. Il campione può essere osservato in ambiente con pressione, temperatura e umidità controllata; modificando la pressione e ottenendo la condensazione del vapore è possibile valutare l'angolo delle goccioline d'acqua formate sulla superficie del solido.

A.F.M. (Atomic Force Microscopy) È una tecnica di recente sviluppo, che permette di misurare l'angolo di contatto per particelle grandi fino a $5\mu\text{m}$ con grande precisione. Permette inoltre la misura di angolo di avanzamento e di recessione; purtroppo si può utilizzare solo con particelle sferiche e lisce.

Particella Flottante Questo metodo è stato utilizzato in prima battuta da Neumann e Good (noto anche come metodo di profondità di immersione di una particella). L'idea è che una particella possa essere in equilibrio su di una superficie (come quella tra liquido e vapore): la forza di tensione superficiale deve eguagliare, in questo caso, la forza gravitazionale. L'utilizzo di questa tecnica richiede una notevole precisione, soprattutto nella misura dell'angolo di immersione, cosa alquanto difficile per particelle molto fini.

Metodi matematici

Tipicamente uno strumento di misura di angolo di contatto è corredato di software che consentono di implementare il metodo che meglio descrive la natura chimico-fisica delle forze di adesione tra la superficie di cui si intende investigare la bagnabilità e il liquido. In letteratura sono descritti molti metodi, di seguito approfondiremo quelli ritenuti interessanti per il proseguo di questa attività di ricerca.

In questa sezione discuteremo brevemente dei metodi di Zisman, Fowkes, Extended Fowkes, Owen-Wendt-Rabel-Kaelble (componente dispersa e polare), teoria Acido/base (Van Oss and Good), Schultz 1 e 2, Wu, Equazione di stato (Neuman), calcolo del Wetting Envelope.

L'equazione di Young (eq.3), consente una misura indiretta della tensione superficiale del solido e ha una formulazione semplice. La difficoltà nasce dal fatto che l'equazione ha quattro incognite: la tensione superficiale del liquido, l'angolo di contatto (misurato sperimentalmente), la tensione dell'interfaccia solido-liquido e la tensione del solido.

Il metodo Zisman propone di determinare la tensione superficiale solido-liquido introducendo il concetto di tensione superficiale critica. Usando una serie omologa di liquidi, tipicamente gli n-alcane si registra empiricamente una relazione lineare tra il $\cos\theta$ e γ_{LG} :

$$\gamma_{SL} = \sigma_c(\cos\theta + 1) \quad eq.6$$

Graficando le misure dell'angolo di contatto di molti liquidi sulla stessa superficie, si ottiene una curva con un andamento lineare. Estrapolando il valore per $\cos\theta=1$ (condizione di completa bagnatura), si definisce la tensione superficiale critica. Questo valore coincide con la tensione superficiale del solido solo se il liquido bagnante (condizione che garantisce l'andamento lineare dell'eq .6) e il solido sono apolari.

In seguito al lavoro di Zisman si svilupparono due principali scuole di pensiero: la prima considerava la tensione superficiale tenendo conto di equazioni di stato e la seconda considerava l'energia superficiale come somma di diversi contributi.

Metodo delle equazioni di stato. Una delle equazioni di stato è quella proposta da Antonow. La legge di Antonow lega queste tre grandezze per un sistema solido-liquido in modo molto semplice:

$$\gamma_{SL} = |\gamma_{Lvuoto} - \gamma_{svuoto}|$$

Un'altra equazione di stato può essere ottenuta dalla legge di Berthelot che esprime il lavoro di adesione interfacciale (W_{SL}) uguale alla media geometrica del lavoro di coesione del solido (W_{SS}) e il lavoro di coesione del liquido (W_{LL}) $W_{SL} = \sqrt{W_{SS} * W_{LL}}$. Si evidenzia che l'equazione di Berthelot è parzialmente giustificata dalla teoria di London sulle interazioni intermolecolari, mentre invece l'equazione di Antonow che non è adeguatamente basata su un approccio scientifico non è molto usata. La validità delle due teorie per stimare la tensione superficiale del solido è stata valutata usando gli angoli di contatto sperimentali di un gran numero di liquidi sullo stesso materiale solido.

Il contributo decisivo per il calcolo delle tensioni superficiali dei solidi fu apportato da Fowkes che ipotizzava che le tensioni superficiali fossero da attribuirsi ad interazioni di dispersione (contributo di London) associabili esclusivamente alle forze di Wan der Waals legate alla fluttuazione istantanea della carica elettrica delle molecole.

Owens, Wendt, Rabel e Kaelble introdussero anche una componente polare che contribuiva al valore della tensione superficiale e che conteneva le interazioni dipolo-dipolo (come le forze di Keesom, ponti a idrogeno), le interazioni dipolo-dipolo indotto (Forze di Debye) e le interazioni tra gruppi polari forti.

L'idea di partizionare l'energia libera di superficie in componenti individuali si basa sul concetto che la quantità γ_{SL} è determinata da differenti interazioni interfacciali che dipendono dalle proprietà del liquido e dal solido che si intende investigare. Egli infatti postulò che l'energia superficiale totale può essere espressa come somma di differenti componenti di energia superficiale, ognuna delle quali si riferisce ad una specifica tipologia di forza intermolecolare: l'energia superficiale dispersa, energia polare, legami ad idrogeno,

energia di induzione, e acido/base (Ipotesi di Berthelot). Secondo Fowkes la componente di dispersione dipende dalle interazioni di London derivanti dalle fluttuazioni del dipolo elettronico. Queste interazioni avvengono comunemente nella materia, in particolare si generano dall'attrazione tra atomi e molecole adiacenti. Le forze di London dipendono dal tipo di attrazione mutua degli elementi della materia e non dipendono da altri tipi di interazioni. Le rimanenti interazioni di Van der Waals (i.e. Keesom, Debye) sono considerate da Fowkes come contributo dovuto alla componente dell'energia superficiale legata alle forze di induzione. Fowkes analizzò materiali nei quali le interazioni di dispersione (componente dispersa dell'energia superficiale) erano le uniche forze interagenti tra i materiali e i liquidi usati. In questo caso l'energia superficiale del materiale è uguale alla sola componente dispersa. Considerando questo sistema, Fowkes determinò l'energia superficiale corrispondente all'interfaccia solido-liquido secondo la seguente media geometrica:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^D \gamma_L^D} \quad \text{eq.7}$$

Il metodo di Fowkes implementato da Kruss determina la frazione dispersiva e quella polare con step successivi.

Sostituendo il valore di γ_{SL} nell'equazione di Young, si ottiene l'equazione dell'angolo di contatto (eq.8)

$$\cos\theta = 2\sqrt{\gamma_S^D} \frac{1}{\sqrt{\gamma_L^D}} - 1 \quad \text{eq.8}$$

Riportando su grafico le misure di $\cos\theta$ in funzione di $1/\sqrt{\gamma_L^D}$, mediante una regressione lineare si può

stimare $\sqrt{\gamma_S^D}$.

In un secondo step, all'eq.7 si aggiunge il termine polare e diventa:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\left(\sqrt{\gamma_S^D \gamma_L^D} + \sqrt{\gamma_S^P \gamma_L^P}\right) \quad \text{eq.9}$$

La procedura di interpolazione è ripetuta, utilizzando $\sqrt{\gamma_S^D}$ come termine già noto. La procedura ha un terzo step, analogo ai precedenti, introducendo il contributo dei legami ad idrogeno al calcolo dell'energia di legame.

Il metodo di Owens-Wendt- Rabel - Kaelble si fonda sulle stesse ipotesi del metodo di Fowkes, ma il calcolo viene eseguito in un unico passaggio.

Esplicitando tutti i contributi (sia dispersivi che polari) nell'eq. di Young, Rabel propose una forma che consentisse di effettuare un'unica regressione matematica

$$\underbrace{\frac{(1 + \cos\theta)\gamma_L}{2\sqrt{\gamma_L^D}}}_{y} = \underbrace{\sqrt{\gamma_S^P} \sqrt{\frac{\gamma_L^P}{\gamma_L^D}}}_{m} + \underbrace{\sqrt{\gamma_S^D}}_n \quad \text{eq. 10}$$

$y = m x + n$

Il coefficiente angolare della retta è funzione della componente polare dell'energia superficiale, mentre l'ordinata dell'intercetta è funzione della componente dispersa. Poiché nell'equazione sono presenti due incognite (γ_D e γ_P) riguardanti il solido, è necessario misurare gli angoli di contatto di almeno due liquidi

differenti sulla stessa superficie e quindi mettere a sistema le due equazioni ottenute. Nella misurazione dell'energia superficiale libera, si possono utilizzare diverse combinazioni di liquidi, assicurandosi però che ve ne sia uno polare e uno disperso.

Questo approccio risulta particolarmente valido per lo studio di solidi fluorurati che hanno una bassa energia superficiale.

Il metodo di Wu si contrappone sia a quelli di Fowkes e di Owens-Wendt-Rabel-Kaelble, in quanto considera la componente dispersiva e polare della tensione superficiale come una media armonica (e non geometrica).

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 4 \left[\frac{\gamma_S^D \gamma_L^D}{\gamma_S^D + \gamma_L^D} + \frac{\gamma_S^P \gamma_L^P}{\gamma_S^P + \gamma_L^P} \right] \quad \text{eq.11}$$

Elaborando l'equazione di Young con la definizione di γ_{LS} fornita dall'eq. 11, si ottiene una curva di secondo grado. L'interpolazione ovviamente fornirà due possibili set di soluzioni che andranno analizzate per determinare la soluzione fisicamente accettabile. Questo approccio metodologico è valido con superficie ad elevata energia superficiale quali vetro, ossidi e grafite.

Tuttavia, nonostante ci sia una piccola differenza tra i valori di energia interfacciale calcolati con l'equazione di Wu e quella di Owens-Wendt, l'approccio di Wu non viene comunemente impiegato negli studi di bagnabilità ed energia superficiale.

Per superfici ad alta energia si utilizza anche il metodo di Schultz che è implementato generalmente in due versioni.

Alla base del metodo c'è l'assunto che i solidi con alta energia superficiale sono generalmente completamente bagnati pertanto non è possibile misurare l'energia superficiale con un sistema convenzionale di misura di angolo di contatto.

Il modello di Van Oss-Chaudhry-Good è quello che consente di determinare, attraverso la misura dell'angolo di contatto, la componente acida e basica dell'energia superficiale. Questo modello si basa sulla ben nota teoria acido/base di Lewis. Secondo la teoria di Lewis un acido è una sostanza capace di accettare un doppietto elettronico da un'altra specie chimica, mentre una base è una sostanza capace di donare un doppietto elettronico ad un'altra specie chimica.

Il legame che si instaura quando reagiscono una base ed un acido di Lewis è detto legame covalente dativo. Le interazioni acido/base sono interazioni a corto raggio, circa 3 Angstrom, mentre l'altra componente (chiamata di Lifshitz-Van der Waals (LW)) tiene conto di tutte le interazioni a lungo raggio (i.e. London, Debye, Keesom).

Questo modello richiede che la tensione superficiale del liquido debba essere più grande della tensione superficiale critica del solido.

Il metodo di Schultz è il metodo per il calcolo solo per solidi ad alta energia di superficie. I solidi con elevata energia di Gibbs sono completamente bagnabili quindi non si può usare una la tipica procedura di misura dell'angolo di contatto che prevede l'aria come ambiente fluido di misura. Per studiare questi sistemi la misura è effettuata sostituendo l'aria con un liquido opportuno che può essere più pesante del liquido bagnante nel metodo Schultz 1 (goccia fatta di acqua e mezzo circostante olio) o viceversa più leggero nel metodo Schultz 2 (goccia di olio immersa in acqua).

BIBLIOGRAFIA

1. D. Quéré, "Wetting and roughness", Annual Review of Materials Research 38 (1) (2008), 71–99
2. P. Thanarath Pisuchpen, Navarun Chaim-ngoen, Narupol Intasanta, Pitt Supaphol, and Voravee P Hoven. "Tuning hydrophobicity and water adhesion by electrospinning and silanization". Langmuir 27(7) (2011), 3654–3661
3. H. Z. Kock-Yee Law, Surface Wetting, Characterization, contact angle and fundamentals, Springer 2016.

4. B.J. Carroll, "The accurate measurement of contact angle, phase contact areas, drop volume, and Laplace excess pressure in drop-on-fiber systems", *Journal of colloid and interface science*, 1976 – Elsevier
5. T.S. Meiron, A. Marmur, I.S Saguy, "Contact angle measurement on rough surfaces", *Journal of colloid and interface science*, 2004 - Elsevier
6. Lazghab M., K. Saleh, I. Pezron, P.Guigon e L. Komunjer. *Wettability assessment of finely divided solids*. *Powder technology*, (2005) 157, 79-91.

Appendice D: Metodo SOL-GEL

Il SOL-GEL è uno dei metodi più economici per realizzare rivestimenti sottili di oggetti vicini alla forma finita. Esso consiste nella gelificazione di una dispersione liquida di opportuna composizione attraverso una reazione di idrolisi seguita da condensazione [1].

In chimica-fisica, il SOL è un sistema colloidale³ in cui la fase dispersa è solida mentre quella disperdente è, generalmente, liquida. I SOL sono definiti mono- o poli-dispersi a seconda che le dimensioni delle particelle solide siano omogenee o eterogenee. A seconda della natura chimica della fase disperdente, inoltre, si hanno idrosol, organosol, ecc. Il gel è un sistema colloidale, di apparenza simile a un solido elastico, costituito da due fasi: una liquida, in quantità di gran lunga prevalente e una solida, presente in concentrazione generalmente non eccedente l'1-2%. Quando un SOL reagisce per idrolisi e condensazione, si forma un gel bifasico o multifasico, che consiste in un reticolo solido tridimensionale poroso, circondato da una fase liquida continua (wet gel) e generato dal successivo cross-linking di tipo covalente tra le particelle [2]-[7].

Per attuare il processo SOL-GEL occorre definire tre passaggi:

- composizione (in termini di scelta dei reagenti);
- reazione (prevedere, studiare e controllare la gelazione);
- evoluzione (aging, drying, stabilizzazione, densificazione).

Il SOL è un sistema dinamico, in continua trasformazione e, a seconda delle esigenze, può risultare necessario rallentare o accelerare l'evoluzione. Il controllo della crescita in soluzione insieme ai post-trattamenti termici, determinano le proprietà del prodotto finale, come il grado di porosità o le proprietà meccaniche.

A titolo esemplificativo in figura 1, è riportato lo schema del processo di formazione del gel.

³ collòide in chimica è un sistema costituito dalla dispersione di una sostanza colloidale solida (S), liquida (L) o gassosa (G) (fase dispersa) in un'altra (fase disperdente), anch'essa allo stato solido, liquido o gassoso).

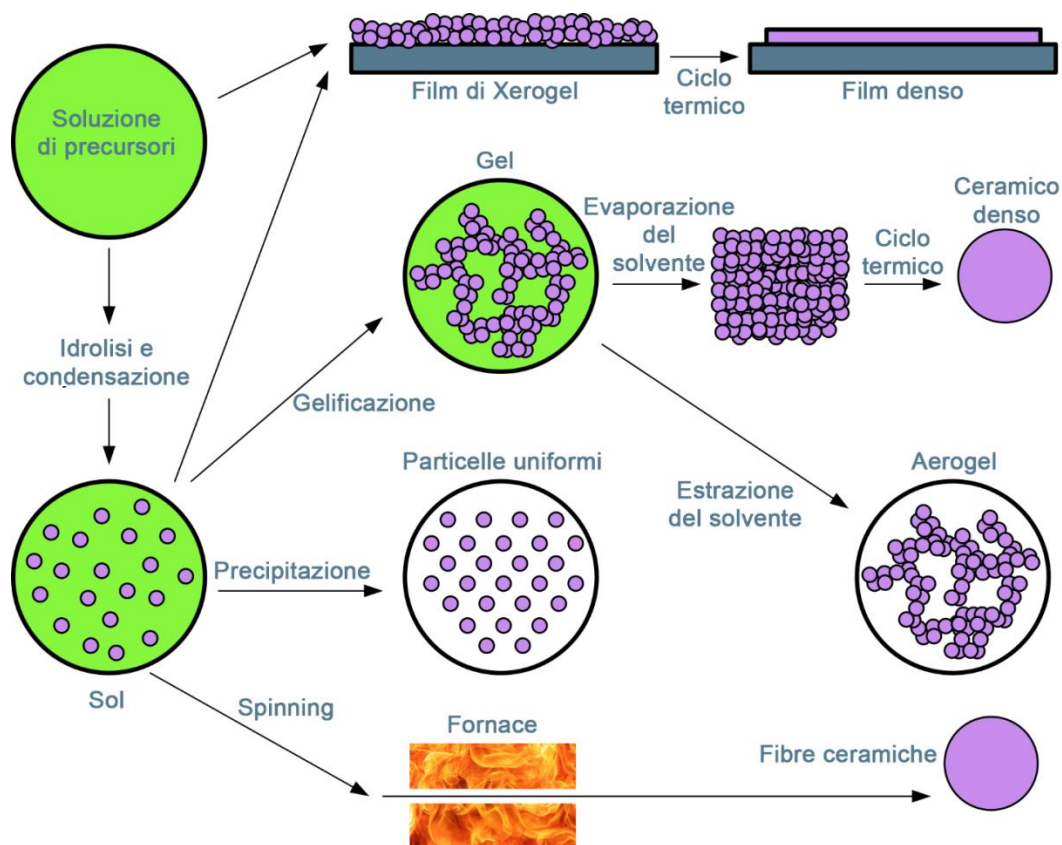
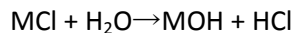


Figura 1. Sequenza del processo di formazione di un gel di silice con rappresentazione schematica della microstruttura del materiale alla fine di ogni tappa fondamentale.

A differenza di un precipitato e di un flocculato, che risultano dall'insieme di singoli aggregati, un gel è costituito da strutture tridimensionali coerenti, originate da un aumento delle dimensioni del componente solido disperso, che invece di precipitare si legano insieme formando un reticolo tridimensionale continuo all'interno del quale rimane imprigionato il liquido. Il passaggio del sistema da sol a gel (gelificazione) può essere più o meno rapido in funzione delle condizioni adottate; da queste dipendono anche la struttura e le caratteristiche del gel che si forma. La trasformazione SOL-GEL viene utilizzata sempre di più in diversi campi, per esempio per preparare ossidi metallici a granuli molto fini impiegati nel settore dei prodotti ceramici e dei pigmenti o in campo nucleare, per ottenere film di ossidi e di metalli estremamente sottili e uniformi su substrati diversi (vetro, ecc.); analoghi risultati non sono ottenibili con la stessa facilità attraverso altre tecnologie.

I prodotti ceramici e i materiali nucleari si ottengono spesso per sinterizzazione a elevata temperatura di ossidi metallici che debbono essere possibilmente preparati in granulometrie fini e omogenee; questa operazione, che può essere effettuata per macinazione spinta, presenta diverse difficoltà dovute alla durezza dei materiali di partenza, allo sviluppo di polveri irritanti e dannose, all'impossibilità di evitare impurezze derivanti dai materiali dei mulini e dei corpi macinanti. Sono questi gli inconvenienti superati dall'impiego del sistema SOL-GEL, che si svolge a temperatura ambiente, in fase liquida e senza apprezzabile consumo d'energia meccanica, e fornisce direttamente granuli di forma sferica, regolare, omogenea, di diametro di pochi micron. Per la preparazione degli ossidi si parte da composti inorganici od organici, solubili, dei rispettivi metalli: cloruri, nitrati, alcossidi (questi ultimi di formula generale $M(OR)_n$, dove M = metallo e R = radicale dell'alcool usato: metilico, etilico, propilico). I composti per idrolisi liberano l'acido o l'alcool usati per preparare i composti di partenza e danno idrossidi che si disperdono in acqua fornendo un sol:



Gli idrossidi a loro volta perdendo molecole di acqua danno strutture con catene lineari del tipo $-\text{M}-\text{O}-\text{M}-$ e queste poi possono collegarsi trasversalmente con altre (se il metallo di partenza contiene più ioni alogeno o gruppi alcossidi e per idrolisi dà idrossidi con più $-\text{OH}$).

La gelificazione del sol e la formazione dei granuli sferici si ottengono riducendo il SOL sotto forma di goccioline, agitando meccanicamente la dispersione e facendo aumentare la concentrazione dell'idrossido fino a renderlo insolubile in acqua, così che le goccioline di SOL si trasformano in granuli di gel.

Ciò si può realizzare agitando con velocità costante la dispersione e sottraendo parte dell'acqua (a tal fine oltre che all'evaporazione si può ricorrere all'aggiunta di un solvente miscibile con l'acqua) in modo che l'acqua rimanente sia insufficiente a disperdere l'idrossido presente nelle goccioline di SOL, che così gelificano. Il gel così formato può essere facilmente separato dal liquido presente, venendo poi essiccato e calcinato, dando l'ossido desiderato.

Il sistema si presta a importanti variazioni: così si possono ottenere miscele intime di due o più ossidi, per esempio miscelando le soluzioni dei due o più alcossidi rispettivi; si possono preparare granuli formati da strati successivi, uniformi e di diversa natura, per ricoprire, per esempio, particelle di ossido con uno strato omogeneo di grafite (i granuli di ossido si portano a contatto di idrocarburi gassosi – metano, acetilene, ecc. – in modo da ricoprirli e assorbirli; nella successiva calcinazione i gas si decompongono lasciando un deposito carbonioso trasformabile in grafite). Con sistemi analoghi si possono rivestire i granuli di ossidi con un metallo o un diverso componente, cosa che può risultare utile nella preparazione di catalizzatori. Il nucleo centrale viene a essere il supporto e lo strato esterno la sostanza catalitica; la regolarità delle dimensioni e della forma dei granuli costituisce una caratteristica importante per formare nei reattori strati catalitici con estesa superficie attiva e con permeabilità ai gas reagenti pressoché uguale in tutti i punti della massa. Si possono anche ottenere strati vetrosi di un certo spessore partendo da soluzioni di silani del tipo $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$, dai quali, per idrolisi di uno o più gruppi alcossidi e successiva policondensazione, si ottengono strutture lineari o reticolate.

Un altro campo in cui la tecnologia SOL-GEL sta conoscendo larga applicazione è la produzione di pigmenti per l'industria delle vernici: si possono infatti ottenere pigmenti in forma di granuli sferici, di pochi micron o decine di micron, con variazioni molto limitate delle dimensioni, che assicurano alle vernici costanza di caratteristiche. In questo modo pigmenti di biossido di titanio si possono ottenere partendo da cloruro di titanio. I rivestimenti ottenibili per SOL-GEL trovano applicazione nel campo dell'ottica per la facilità con cui vengono depositati, la purezza, l'omogeneità su larga scala, la possibilità di adattare l'indice di rifrazione al materiale da realizzare ed il basso costo del processo. In particolare, possono essere adoperati per modulare la bagnabilità del vetro, proteggerlo contro la corrosione, l'abrasione, il graffio, lo sporco.

BIBLIOGRAFIA

1. Van Nostrand, «Sol-gel Technology», Van Nostrand's Scientific Encyclopedia, vol. 3, Glenn D. Considine & Peter H. Kulik, pagg. 1–11, 2008.
2. R. Ciriminna, A. Fidalgo, V. Pandarus, F. Beland, L. M. Ilharco, e M. Pagliaro, «The Sol–Gel Route to Advanced Silica-Based Materials and Recent Applications», Chemical Reviews, 2012
3. L. C. Klein, Sol-gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics and specialty shapes. Noyes Publications, 1988.
4. John D. Mackenzie, «Applications of sol-gel process», Journal of Non-Crystalline Solids, Amsterdam, North Holland, pagg. 162–168, 1988.
5. H. Schimdt, «Chemistry of material preparation by the sol-gel process», Journal of Non-Crystalline Solids 100, North-Holland, Amsterdam, 1988.
6. S. P. Sajjad, «Sol-Gel process and its application in nanotechnology», Journal of Polymer Engineering and Technology, pagg. 38–41, 25-giu-2005.

7. K. J. Shea e D. A. Loy, «A Mechanistic Investigation of Gelation. The Sol-Gel Polymerization of Precursors to Bridged Polysilsesquioxanes», *Accounts of Chemical Research*, vol. 34, n. 9, (2001).