



Ricerca di Sistema elettrico

Analisi sperimentale delle caratteristiche
chimico-fisiche e delle proprietà di
adsorbimento dell'acqua di materiali
innovativi per l'essiccamento industriale.

M. Pentimalli - C. Alvani - M. Bellusci - A. La Barbera - F. Padella - F. Varsano

ANALISI SPERIMENTALE DELLE CARATTERISTICHE CHIMICO-FISICHE E DELLE PROPRIETÀ DI ADSORBIMENTO DELL'ACQUA DI MATERIALI INNOVATIVI PER L'ESSICCAMENTO INDUSTRIALE

M. Pentimalli - C. Alvani - M. Bellusci - A. La Barbera - F. Padella - F. Varsano

ENEA SSPT-PROMAS-MATPRO

Settembre 2017



Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

Area: Efficienza energetica e risparmio di energia negli usi finali elettrici e interazione con altri vettori energetici

Tematica di ricerca: Processi e macchinari industriali

Progetto: D3 Efficienza energetica nel settore industria

Obiettivo: B.1 Materiali innovativi per lo sviluppo di sistemi per il recupero energetico da cascami termici in ambito industriale

Responsabile del Progetto: Ing. Ilaria Bertini, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 PARTE SPERIMENTALE	6
2.1 MATERIALI ADSORBENTI PER L'ESSICCAMENTO INDUSTRIALE DELLA PASTA.....	6
2.2 METODI PER LA CARATTERIZZAZIONE CHIMICO FISICA DI BASE E DELLE PROPRIETÀ DI ADSORBIMENTO DI ACQUA.....	7
2.2.1 <i>Implementazione dell'apparecchiatura per l'acquisizione delle isoterme di adsorbimento di acqua.....</i>	8
3 RISULTATI.....	19
3.1 IL MOF MIL-100 (Fe) – SIGMA ALDRICH	19
3.2 IL MOF MIL-53 (Al) – SIGMA ALDRICH	23
3.3 IL MOF AL-FUMARATO – MOF TECHNOLOGIES.....	27
3.4 IL MOF CAU-10-H (Al) – MOF TECHNOLOGIES.....	31
3.5 IL MOF AL-FUMARATO – BASF	35
4 CONCLUSIONI	39
5 APPENDICE: MISURA SPERIMENTALE DELLE CURVE DI ADSORBIMENTO E DESORBIMENTO DI ACQUA PER IL GEL DI SILICE	42
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	44

Sommario

Le attività svolte durante la prima annualità hanno portato all'individuazione di un sistema di efficientamento del processo di essiccamento industriale della pasta mediante un ciclo termodinamico di recupero basato sull'uso di materiali adsorbenti innovativi. L'analisi dello stato dell'arte ha permesso la selezione di alcuni materiali avanzati con caratteristiche promettenti per la realizzazione dei letti adsorbenti del sistema di efficientamento. Dando seguito alle evidenze ottenute, durante la seconda annualità, è stata avviata la fase sperimentale di caratterizzazione dei materiali al fine di individuare quello/quelli con le caratteristiche più idonee per essere utilizzato/i come letto adsorbente in un sistema di essiccamento industriale, in particolare per la produzione della pasta. Lo studio dei materiali acquisiti ha comportato la necessità di eseguire una serie di caratterizzazioni chimico-fisiche di base, tra le quali quelle di stabilità termica che hanno confermato l'aspettato risultato positivo per tutti i materiali. Il comportamento rispetto all'adsorbimento di acqua, oggetto rilevante della presente attività, ha invece mostrato alcune criticità specialmente per due tipi di materiali tra quelli analizzati. È stato comunque possibile selezionare due materiali d'interesse per l'applicazione impiantistica per i quali avviare le caratterizzazioni sul sistema di prova scala banco, pure implementato durante la presente annualità in collaborazione con il partner universitario.

Il presente rapporto contiene la descrizione del lavoro sperimentale di analisi chimico-fisica effettuato sui materiali acquisiti e una valutazione comparativa delle loro proprietà ai fini dell'impiego impiantistico.

1 Introduzione

Nel corso della prima annualità (PAR2015) è stata definita una metodologia innovativa per il recupero di cascami termici nel processo di essiccazione industriale della pasta alimentare basata sull'utilizzo di materiali adsorbenti avanzati ad elevata superficie specifica.

Le attività condotte nel primo anno e descritte nel report RdS/PAR2015/057, hanno riguardato un primo screening da letteratura di una serie di materiali adsorbenti acqua e potenzialmente utilizzabili per l'efficientamento del processo di essiccamento industriale della pasta. Sulla base dei dati allo stato dell'arte sono state individuate le principali caratteristiche di diverse classi di materiali nell'ambito applicativo d'interesse. La correlazione di tali informazioni con i parametri di funzionamento e i vincoli del ciclo termico ad adsorbimento ideato hanno portato a restringere la selezione ad alcuni materiali con caratteristiche promettenti per la realizzazione dei letti adsorbenti del sistema di efficientamento. In particolare, sono stati selezionati sei materiali di cui cinque di tipo altamente innovativo appartenenti alla classe dei sistemi metallo-organici cosiddetti MOFs (Metal Organic Frameworks), e un materiale di tipo zeolite già utilizzato in applicazioni commerciali di deumidificazione. Nell'analisi è stata anche evidenziata la necessità di una selezione mirata del materiale adsorbente in condizioni di utilizzo, anche a causa delle differenze e/o della mancanza di informazione relativamente a quanto riportato in letteratura e alle necessità operative ipotizzate per il processo di efficientamento in studio.

Pertanto, nella presente annualità (PAR2016) si è dato avvio alle attività di caratterizzazione su scala laboratorio dei materiali individuati come candidati. E' stata eseguita la caratterizzazione chimico fisica di base allo scopo di verificare eventuali discostamenti tra i materiali acquistati dai diversi fornitori e rispetto a quanto riportato in letteratura, con particolare riguardo alle caratteristiche morfologiche e di stabilità termica. Per la valutazione sperimentale delle proprietà dei materiali in termini di adsorbimento dell'acqua è stato necessario implementare un'apparecchiatura dedicata all'acquisizione delle isoterme di adsorbimento e desorbimento di acqua nelle condizioni operative di temperatura e umidità relativa determinate dal ciclo termico di efficientamento.

Il presente rapporto descrive le attività sperimentali svolte con particolare enfasi riguardo gli aspetti applicativi per i quali è stata possibile la scelta di due materiali da avviare a una successiva fase di test in bulk, al fine di evidenziare la presenza di eventuali effetti di scala. I test saranno realizzati utilizzando il sistema di prova su scala banco pure realizzato nella presente annualità dal partner cobeneficiario dell'attività e per la cui descrizione si rimanda al report RdS/PAR2016/102.

2 Parte sperimentale

2.1 Materiali adsorbenti per l'essiccamento industriale della pasta

Il primo passo dell'attività è stato l'acquisizione dei materiali adsorbenti selezionati per lo sviluppo del sistema di essiccamento industriale della pasta. Le principali caratteristiche dei materiali candidati sono qui richiamate nella seguente tabella 2.1.

I campioni in forma di polvere sono stati acquistati tra quelli disponibili sul mercato nelle quantità utili alle successive validazioni sperimentali, sia per le caratterizzazioni chimico-fisiche di base sia per quelle di tipo impiantistico. I sistemi MOF MIL-100 (Fe) e MIL-53 (Al) sono stati acquistati dalla ditta Sigma-Aldrich (IT), i MOF Al-fumarato e CAU-10-H (Al) sono stati acquistati dalla ditta MOF Technologies Ltd (UK). Un altro campione del tipo Al-fumarato è stato gentilmente fornito in piccola quantità e per scopi di ricerca dalla BASF SE (Germany). Per il MOF MIL-100 (Al) pure selezionato, non è stato individuato nessun operatore di mercato in grado di fornirlo. Infine, la zeolite AQSOA-FAMZ05 prodotta da Mitsubishi Plastic AAA Save Energy/AAAmachine (Japan), essa pure individuata come confronto verso lo stato dell'arte commerciale, è stata dichiarata dal produttore, al contrario di quanto aspettato, non disponibile al commercio in forma di materiale attivo libero. In definitiva, come evidenziato nelle note di tabella 2.1, è stato possibile acquisire commercialmente e valutare i seguenti campioni:

MIL-100 (Fe) - SA; MIL-53 (Al) - SA; Al-fumarato - MT; CAU-10-H (Al) - MT; Al-fumarato - BASF.

Tabella 1.1. Materiali candidati ed acquisiti per lo sviluppo di un sistema di recupero di calore a ciclo misto nel processo di essiccamento industriale della pasta.

classe	materiale adsorbente	componenti	area specifica BET (m ² /g)	volume poroso (cm ³ /g)	α (p/p ₀) a T= 25°C		capacità di adsorbimento a T=25°C; p/p ₀ =0.9		T _{des} a p _{H2O} =1atm (°C)	note
					ads	des	q _{max} (g _{H2O} /g _{ads})	Δq (g _{H2O} /g _{ads})		
MOF	MIL-100 (Fe)	Fe; 1,3,5benzen- tricarbossilato	1500- 1900	0.8-1.0	0.31- 0.34	0.31- 0.29	0.7-0.8	0.7	80	✓ Aquisito da Sigma Aldrich
	MIL-100 (Al)	Al; 1,3,5benzen- tricarbossilato	1800- 2000	1.0-1.1	0.32- 0.34	0.30- 0.29	0.4-0.5	0.4	70-140	Non reperito commercialmente
	MIL-53 (Al)	Al; 1,4-benzen- dicarbossilato	1000- 1250	0.5-0.6	0.60- 0.70	0.22- 0.20	0.1-0.3	0.3	100-120	✓ Aquisito da Sigma Aldrich
	Al-fumarato	Al; fumarato	1000- 1300	0.5	0.21- 0.25	0.20- 0.22	0.4-0.5	0.4	100-120	✓ Aquisito da MOF-Technologies ✓ Campione gratuito a scopi di ricerca BASF
	CAU-10-H	Al; 1,3-benzen- dicarbossilato	500-600	0.2-0.3	0.15- 0.20	0.19- 0.17	0.3-0.4	0.3	140	✓ Aquisito da MOF-Technologies
Zeolite	AQSOA-FAM Z05	AIPO-5	210-330	-	0.38	0.28	0.2	0.2	-	Non disponibile alla vendita dal produttore

2.2 Metodi per la caratterizzazione chimico fisica di base e delle proprietà di adsorbimento di acqua

I materiali adsorbenti sono stati caratterizzati dal punto di vista strutturale mediante misure di diffrazione di raggi X (XRD). Allo scopo è stata utilizzata un'apparecchiatura Seifert PAD VI con radiazione MoK α equipaggiata con un monocromatore di LiF tipo Johann posizionato a valle del fascio diffratto. L'identificazione delle fasi nei diffrattogrammi è stata eseguita per confronto con dei pattern calcolati dai file di struttura cristallografica utilizzando il programma Mercury [1].

La stabilità termica dei materiali MOF è stata studiata mediante misure di tipo gravimetrico utilizzando la termobilancia analitica Perkin Elmer. I termogrammi sono stati acquisiti per ogni campione nella quantità di circa 5 mg in atmosfera inerte di argon nell'intervallo di temperatura compreso tra 30°C e 600°C utilizzando una velocità di riscaldamento di 5°C/min.

Le misure di adsorbimento di azoto a 77 K sono state eseguite utilizzando l'apparecchiatura Autosorb IQ della Quantachrome. Prima di ogni misura, i materiali sono stati preliminarmente sottoposti a un trattamento termico a 200°C in vuoto per 8 ore. I dati sono stati analizzati mediante l'applicazione dei modelli di BET [2] per il calcolo dell'area superficiale e mediante il metodo di Saito-Foley [3], per la valutazione della distribuzione dei micropori e del volume cumulativo microporoso.

Le proprietà di adsorbimento¹ d'acqua dei MOF sono state caratterizzate utilizzando un metodo di tipo termogravimetrico. Le misure sono effettuate in condizioni isoterme ponendo il materiale adsorbente

¹ Per facilitare la lettura di quanto segue si richiamano qui brevemente alcuni concetti riguardanti l'adsorbimento e le curve isoterme caratteristiche. Per una trattazione più estesa si rimanda al rapporto della precedente annualità RdS/PAR2015/058.

Con il termine adsorbimento si intende il fenomeno chimico-fisico del tutto generale con cui una o più specie chimiche si arricchiscono in concentrazione all'interfase tra due fasi distinte. L'adsorbimento è un fenomeno spontaneo, esotermico, accompagnato da una diminuzione dell'energia libera del sistema. Nell'interazione solido-gas le fasi coinvolte sono dette adsorbente (fase solida su cui avviene l'adsorbimento) e adsorbato (gas che viene adsorbito sull'adsorbente).

L'interazione tra la fase solida e il gas sovrastante avviene attraverso modalità che si differenziano a seconda dei tipi di legame che si instaurano tra le molecole di adsorbato e le molecole dell'adsorbente.

Le proprietà superficiali e di porosità di un materiale adsorbente possono essere ricavate attraverso la misura di curve isoterme di adsorbimento ottenute utilizzando un adsorbato gassoso altamente aspecifico nei confronti dell'adsorbente. Tipicamente si utilizza l'azoto N₂ e la misura viene effettuata alla temperatura di 77 K, ma l'analisi non è limitata all'azoto e si possono costruire isoterme di adsorbimento con gas differenti.

Con isoterma di adsorbimento si intende la relazione che, a temperatura costante, lega la quantità di gas adsorbito alla pressione di equilibrio.

Possiamo descrivere la quantità in moli di gas adsorbito ($n_{\text{adsorbito}}$) rispetto alla massa dell'adsorbente ($m_{\text{adsorbente}}$) come una funzione della pressione P, della temperatura T e della tipologia di adsorbente e di adsorbato $n_{\text{adsorbito}}/m_{\text{adsorbente}} = f(P, T, \text{adsorbente}, \text{adsorbato})$. A temperatura costante e per interazioni fortemente aspecifiche la relazione si semplifica in $n_{\text{adsorbito}}/m_{\text{adsorbente}} = f(P)_{T, \text{adsorbente}, \text{adsorbato}}$. Operando con gas al di sotto della loro temperatura critica (che rappresenta la temperatura massima a cui un fluido può condensare) la relazione assume caratteristiche generali ed è funzione solo della pressione relativa del gas adsorbito, come riportato nella seguente relazione:

$$\frac{n_{\text{adsorbito}}}{m_{\text{campione}}} = f\left(\frac{P}{P^0}\right)$$

dove P^0 rappresenta la pressione di condensazione del gas alla temperatura scelta.

A seconda della direzione in cui si raggiunge l'equilibrio tra le due fasi, somministrando o evacuando il gas, si può parlare rispettivamente di isoterme di adsorbimento o di desorbimento. Quando, ad una determinata pressione di equilibrio, la quantità di gas adsorbito in adsorbimento non corrisponde alla quantità di gas desorbito nella fase di desorbimento, le curve di adsorbimento e desorbimento non coincidono, mostrando una isteresi. Secondo la classificazione IUPAC, i comportamenti caratterizzanti i materiali adsorbenti sono riconducibili a sei principali isoterme di adsorbimento. Le forme delle isoterme danno una prima indicazione qualitativa sulla morfologia superficiale dei materiali. Data una isoterma di adsorbimento per uno specifico materiale, applicando vari modelli matematici è possibile valutare quantitativamente le caratteristiche dell'adsorbente in termini di area superficiale specifica, distribuzione delle dimensioni dei pori, superficie e volume dei pori.

Il comportamento di un materiale rispetto all'adsorbimento e desorbimento dell'acqua può essere ricavato quantitativamente dalle isoterme ottenute utilizzando come adsorbato l'acqua in forma di vapore.

Dalle isoterme è possibile ricavare l'*uptake* di acqua definito come quantità di acqua adsorbita o capacità di adsorbimento specifica, misurato in grammi (o cm³) di acqua adsorbita per grammi di materiale adsorbente, g/g (o cm³/g); l'*uptake* è riportato in funzione dell'umidità relativa p/p_0 (adimensionale), dove p_0 corrisponde alla pressione di saturazione del vapore d'acqua (*bulk*) alla temperatura di misura. L'uso della pressione relativa è molto utile perché consente di confrontare direttamente isoterme di adsorbimento misurate a temperature diverse.

(preventivamente essiccato) in presenza di un flusso costante di un'atmosfera contenente vapore d'acqua. All'aumentare/diminuire dell'umidità relativa il materiale adsorbe/desorbe acqua fino a raggiungere l'equilibrio, registrato gravimetricamente. Le variazioni di peso ottenute in corrispondenza dell'adsorbimento/desorbimento di acqua permettono di costruire sperimentalmente i diagrammi quantità di acqua adsorbita vs umidità relativa, che rappresentano le curve isoterme di adsorbimento/desorbimento di caratterizzazione dei sistemi in esame. Le misure sono state ottenute attraverso l'implementazione di una strumentazione termogravimetrica in cui l'ambiente di misura è stato posto in condizioni flusso stazionario di un'atmosfera a umidità relativa controllata e nota. L'implementazione del sistema ha comportato il superamento di alcune difficoltà operative, dovute alla configurazione inusuale necessaria allo scopo. Di seguito è riportata in dettaglio l'attività d'implementazione dell'apparecchiatura.

2.2.1 Implementazione dell'apparecchiatura per l'acquisizione delle isoterme di adsorbimento di acqua

La generazione di vapore d'acqua è stata ottenuta utilizzando il sistema VDM (Vapor Delivery Module), prodotto da Bronkhorst (mostrato in figura 2.1) e acquisito dal laboratorio ENEA per l'utilizzo comune con altre attività previste nell'ambito dell'obiettivo B del Progetto D3 Efficienza energetica nel settore industria. Lo schema di funzionamento del dispositivo è pure riportato nella figura 2.1. Il generatore di vapore "Vapor Delivery Module" è alimentato da due ingressi: l'ingresso "N₂" e l'ingresso di acqua denominato "H₂O liquido". L'ingresso "N₂" è alimentato mediante una bombola di azoto, l'ingresso "H₂O liquido" è alimentato da un serbatoio di acqua pressurizzata mediante azoto gassoso (figura 2.2). I flussi di azoto e acqua in ingresso sono controllati per mezzo di un "MFC" (Mass Flow Controller) e di un "LFC" (Liquid Flow Controller), rispettivamente. Il miscelamento di azoto e acqua avviene a monte della "camera termo controllata" nella quale l'acqua viene portata in fase gassosa (vedi figura 2.1). La risultante miscela di gas umida viene infine inviata al "processo", che nel caso presente è l'elemento di pesata di una termobilancia. Per evitare un'eventuale condensazione di acqua, il condotto che collega la VDM al processo, è stato coibentato utilizzando una resistenza termo-regolata. Per evitare un surriscaldamento della componentistica della termobilancia, un secondo flusso di azoto secco denominato "N₂ copertura" e controllato da un MFC dedicato, è convogliato direttamente alla strumentazione, ne attraversa l'elettronica e raggiunge il campione in misura. Il gas di copertura è immesso a temperatura ambiente. La temperatura effettiva del fluido di lavoro in ingresso al dispositivo di processo è quindi determinata dalla combinazione delle temperature del flusso in uscita dal VDM e del flusso di copertura e comunque verificata sperimentalmente mediante un'apposita termocoppia.

I principali parametri che si possono ricavare dalle isoterme di adsorbimento e che saranno evidenziati per i materiali qui considerati sono la capacità di adsorbimento di acqua e la pressione relativa $\alpha = p/p_0$ alla quale si raggiunge la metà della capacità di adsorbimento totale.

La capacità di adsorbimento, tranne che per i solidi microporosi altamente idrofobici, è direttamente correlata al volume poroso del solido adsorbente. Il parametro α cresce all'aumentare del livello di idrofobicità del solido poroso. Il vantaggio di utilizzare α come indicatore delle proprietà di adsorbimento di un materiale risiede nel fatto che i) α è indipendente dalla capacità di adsorbimento, ii) i valori di α sono normalizzati ($0 < \alpha < 1$), iii) α intercetta relativamente bene il valore della pressione relativa del punto di inflessione delle isoterme di adsorbimento sigmoidali (tipo IV e V).

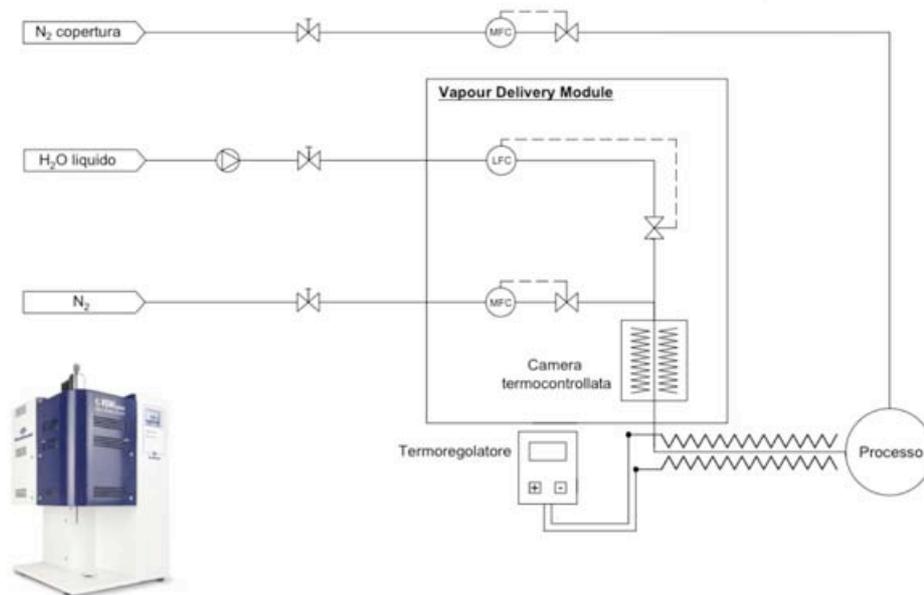


Figura 2.1. Generatore di vapore VDM e schema di funzionamento del sistema accoppiato con lo strumento di misura.

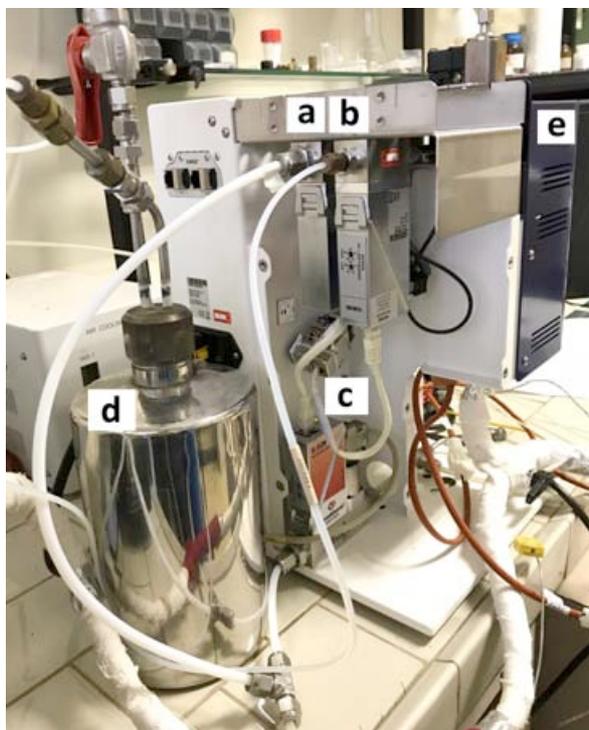


Figura 2.2. Sistema di generazione di vapore VDM, setup sperimentale: a) ingresso "N₂" azoto gassoso secco e relativo MFC; b) ingresso "H₂O liquida" e relativo LFC; c) Ingresso "N₂ copertura" azoto gassoso secco e relativo MFC; d) serbatoio di acqua pressurizzata mediante azoto; e) "camera termo controllata".

Il setup dell'apparecchiatura VDM utilizzata per le prove di adsorbimento richiede l'impostazione di un gas *carrier* in cui inserire il flusso di acqua evaporata e di un eventuale gas aggiuntivo, da noi utilizzato come gas di copertura per la protezione dell'elettronica dell'apparecchiatura. Allo scopo di ottenere i valori variabili di umidità relativa necessari alle caratterizzazioni, in condizioni di flusso volumetrico costante, si è provveduto a sviluppare una tabella di calcolo opportuna sulla base delle relazioni (2.1-2.6) come di seguito descritte.

L'umidità relativa RH di un sistema gas-acqua alla temperatura T è pari al rapporto tra la pressione parziale dell'acqua nel sistema p_{H_2O} e la sua pressione di saturazione $p_{H_2O}^0(T)$. In forma percentuale si ha (2.1):

$$RH(T) = (p_{H_2O} / p_{H_2O}^0(T)) * 100 \quad (2.1)$$

Alla pressione p e per ogni temperatura T il rapporto molare H₂O/Inerte X_{HN} è pari a:

$$X_{HN} = p_{H_2O}(T) / (p - p_{H_2O}(T)) \quad (2.2)$$

A ogni temperatura T, fissata l'umidità relativa di interesse, dalla combinazione della x_1 e della x_2 è calcolabile il flusso di acqua Φ_{H_2O} che deve essere immesso in un fissato flusso di gas inerte Φ_{inerte} per ottenere una data RH(T) in misura (2.3):

$$\Phi_{H_2O} = X_{HN} * \Phi_{inerte} \quad (2.3)$$

Per ottenere un flusso totale di gas umidificato costante a ogni valore di RH(T), come necessario per effettuare misure di adsorbimento dei campioni in polvere in condizioni omogenee è necessario imporre che il flusso totale Φ_T sia costante e pari ad un valore definito:

$$\Phi_T = \Phi_{H_2O} + \Phi_{inerte} + \Phi_{copertura} \quad (2.4)$$

Dalla combinazione delle equazioni 2.3 e 2.4 si ha:

$$\Phi_{inerte} + \Phi_{copertura} = \Phi_T * 1 / (X_{HN} + 1) \quad (2.5)$$

e

$$\Phi_{H_2O} = \Phi_T - (\Phi_{inerte} + \Phi_{copertura}) \quad (2.6)$$

La sottrazione del flusso di copertura dal flusso totale di gas inerte permette infine di individuare i singoli parametri d'impostazione del VDM.

Utilizzando le relazioni 2.1-2.6 è stato implementato un opportuno foglio di calcolo che, nota $\Phi_{copertura}$, e avente per input Φ_T per ogni desiderato valore di umidità relativa fornisce per output i singoli valori di Φ_{H_2O} e Φ_{inerte} da impostare. In tabella 2.2 è riportato un esempio del foglio di calcolo sviluppato, relativo a un flusso totale pari a 300 ml/minuto in condizioni normali, di cui un flusso di copertura costante pari a 75 nml minuto, per le differenti umidità relative in misura.

Tabella 2.2. Output dei parametri operativi da impostare sul VDM per ottenere le umidità relative desiderate alle condizioni di flusso costante e pari a 300 nml/min di cui 75 nml/min di copertura.

pH ₂ O/p*H ₂ O		100%		90%		80%		70%		60%		50%		40%		30%		20%		10%	
		Inerte Trasporto ml/min	Totale H ₂ O g/h	Inerte Trasporto ml/min	Totale H ₂ O g/h	Inerte Trasporto ml/min	Totale H ₂ O g/h	Inerte Trasporto ml/min	Totale H ₂ O g/h	Inerte Trasporto ml/min	Totale H ₂ O g/h	Inerte Trasporto ml/min	Totale H ₂ O g/h	Inerte Trasporto ml/min	Totale H ₂ O g/h	Inerte Trasporto ml/min	Totale H ₂ O g/h	Inerte Trasporto ml/min	Totale H ₂ O g/h	Inerte Trasporto ml/min	Totale H ₂ O g/h
T / °C	0	223.219	0.086	223.397	0.077	223.575	0.069	223.753	0.060	223.931	0.052	224.109	0.043	224.287	0.034	224.466	0.026	224.644	0.017	224.822	0.009
	5	222.413	0.125	222.672	0.112	222.931	0.100	223.189	0.087	223.448	0.075	223.707	0.062	223.965	0.050	224.224	0.037	224.483	0.025	224.741	0.012
	10	221.367	0.175	221.730	0.158	222.094	0.140	222.457	0.123	222.820	0.105	223.184	0.088	223.547	0.070	223.910	0.053	224.273	0.035	224.637	0.018
	15	219.851	0.248	220.366	0.223	220.881	0.198	221.396	0.174	221.911	0.149	222.426	0.124	222.940	0.099	223.455	0.074	223.970	0.050	224.485	0.025
	20	218.082	0.333	218.774	0.300	219.465	0.267	220.157	0.233	220.849	0.200	221.541	0.167	222.233	0.133	222.925	0.100	223.616	0.067	224.308	0.033
	25	215.626	0.452	216.564	0.407	217.501	0.361	218.438	0.316	219.376	0.271	220.313	0.226	221.250	0.181	222.188	0.136	223.125	0.090	224.063	0.045
	30	212.442	0.605	213.698	0.545	214.954	0.484	216.209	0.424	217.465	0.363	218.721	0.303	219.977	0.242	221.233	0.182	222.488	0.121	223.744	0.061
	35	208.356	0.802	210.020	0.722	211.685	0.642	213.349	0.561	215.013	0.481	216.678	0.401	218.342	0.321	220.007	0.241	221.671	0.160	223.336	0.080
	40	203.164	1.052	205.348	0.947	207.531	0.842	209.715	0.736	211.899	0.631	214.082	0.526	216.266	0.421	218.449	0.316	220.633	0.210	222.816	0.105
	45	196.630	1.367	199.467	1.230	202.304	1.094	205.141	0.957	207.978	0.820	210.815	0.683	213.652	0.547	216.489	0.410	219.326	0.273	222.163	0.137
	50	188.479	1.760	192.131	1.584	195.783	1.408	199.435	1.232	203.087	1.056	206.739	0.880	210.392	0.704	214.044	0.528	217.696	0.352	221.348	0.176
55	178.395	2.246	183.055	2.021	187.716	1.797	192.376	1.572	197.037	1.347	201.697	1.123	206.358	0.898	211.018	0.674	215.679	0.449	220.339	0.225	
60	166.021	2.842	171.919	2.558	177.817	2.273	183.715	1.989	189.613	1.705	195.511	1.421	201.409	1.137	207.306	0.853	213.204	0.568	219.102	0.284	
65	150.954	3.568	158.359	3.211	165.763	2.854	173.168	2.497	180.572	2.141	187.977	1.784	195.382	1.427	202.786	1.070	210.191	0.714	217.595	0.357	
70	132.736	4.446	141.963	4.001	151.189	3.557	160.416	3.112	169.642	2.667	178.868	2.223	188.095	1.778	197.321	1.334	206.547	0.889	215.774	0.445	
75	110.865	5.499	122.279	4.950	133.692	4.400	145.106	3.850	156.519	3.300	167.933	2.750	179.346	2.200	190.760	1.650	202.173	1.100	213.587	0.550	
80	84.778	6.756	98.800	6.081	112.822	5.405	126.845	4.730	140.867	4.054	154.889	3.378	168.911	2.703	182.933	2.027	196.956	1.351	210.978	0.676	
85	53.859	8.246	70.973	7.422	88.087	6.597	105.201	5.772	122.315	4.948	139.429	4.123	156.543	3.299	173.658	2.474	190.772	1.649	207.886	0.825	
90	17.423	10.002	38.181	9.002	58.939	8.002	79.696	7.001	100.454	6.001	121.212	5.001	141.969	4.001	162.727	3.001	183.485	2.000	204.242	1.000	
95	-25.262	12.059	-0.236	10.853	24.790	9.647	49.817	8.441	74.843	7.235	99.869	6.029	124.895	4.823	149.921	3.618	174.948	2.412	199.974	1.206	
100	#DIV/0!	#DIV/0!	-45.000	13.010	-15.000	11.564	15.000	10.119	45.000	8.673	75.000	7.228	105.000	5.782	135.000	4.337	165.000	2.891	195.000	1.446	

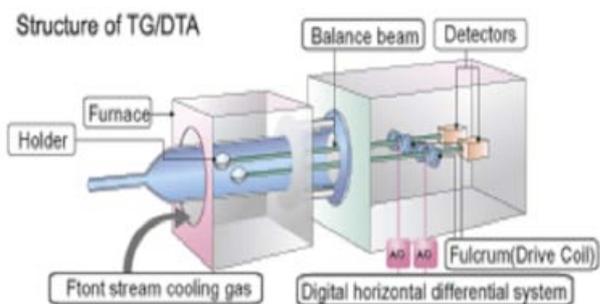
Definite le condizioni operative, la strumentazione di prima scelta per realizzare la sperimentazione basata sulle misure termogravimetriche è stata una termobilancia analitica. Le temperature inferiori ai 100°C del caso d'interesse risultano relativamente basse per questo tipo di analisi e la quantità di campione che è possibile analizzare è piccola (dell'ordine dei 5-10 mg) e tuttavia si è ritenuto che questi aspetti potessero essere ben compensati grazie alla estrema sensibilità strumentale. L'apparecchiatura utilizzata è la termobilancia Pyris Diamond TG/DTA (Thermogravimetric/Differential Thermal Analyzer), prodotta da Perkin Elmer e mostrata in figura 2.3 a. Il sistema è costituito da due moduli, l'unità di misura e settaggio contenente la fornace in cui sono alloggiati i campioni e l'unità di base per il processo dei segnali provenienti dall'unità di misura e per il controllo della sua temperatura. La termobilancia utilizza un meccanismo orizzontale per il bilanciamento del sistema differenziale di misura. La variazione di massa del campione alloggiato all'interno della fornace in uno dei due crogioli (*holder* in figura 2.3 b) rispetto alla massa del campione di riferimento alloggiato nell'altro crogiolo, è misurata secondo il sistema che segue. Le due aste della bilancia che sostengono i due porta campioni sono a loro volta indipendentemente supportate da un fulcro. Quando avviene la variazione di massa all'estremità dell'asta, il movimento è trasmesso dalla parte opposta tramite il fulcro ed è rilevato da un sensore ottico presente nel *detector*: un segnale è inviato dal *detector* al modulo di processo della termobilancia, il quale fornirà una corrente di feedback al *drive coil* (bobina di guida) sufficiente affinché le aste ritornino nella posizione bilanciata. In seguito alle variazioni di massa la corrente diretta verso la bobina di guida è convertita in un segnale di peso, registrata in funzione della temperatura e del tempo di misura e, tramite il software di gestione dei dati, riportata graficamente in forma di termogramma. In figura 2.3 c la fornace è mostrata nella configurazione aperta in cui sono visibili le aste che sostengono i crogioli in alluminio accessibili per il posizionamento del campione.

Per eseguire le misure di adsorbimento di acqua la termobilancia analitica sopra descritta è stata connessa con il generatore di vapore VDM, il sistema implementato è mostrato in figura 2.4 a. Per prevenire la presenza di eventuali "punti freddi", responsabili di variazioni indesiderate di temperatura all'interno dei condotti con conseguente condensazione del vapore sulle pareti interne degli stessi, i tratti dell'apparato sperimentale interessati dal passaggio del flusso di gas umido sono stati coibentati utilizzando delle resistenze termo-regolate. Il set up di figura 2.4 a prevede sia il riscaldamento del condotto che connette il sistema VDM alla termobilancia sia il riscaldamento del nodo di miscelazione a monte della fornace. La rappresentazione schematica di figura 2.4 b evidenzia i tratti del nodo di miscelazione coibentati attraverso l'utilizzo di resistenze termoregolate. Tale sistema ha permesso di mantenere la temperatura costante al di sopra di 110°C evitando così l'insorgere di fenomeni di condensazione di acqua nei condotti e sulle aste della bilancia. Infatti, le aste sono estremamente sensibili alle variazioni di massa e la condensazione di acqua in assenza di coibentazione provoca loro spostamenti discontinui che si ripercuotono negativamente sulla misurazione in corso. In figura 2.5 è mostrato un termogramma ottenuto per uno dei sistemi MOF in esame comprendente 5 variazioni di umidità relativa. Nelle condizioni di flusso utilizzate l'apparecchiatura mostra una deriva nella misura della massa. Questo effetto indesiderato può essere tenuto in conto e bilanciato sottraendo alla misura una linea di base acquisita in assenza di campione. Un secondo effetto negativo si nota nel rilevante incremento di massa visibile poco prima di 40 minuti in figura 2.5. Questo effetto è stato riscontrato essere dovuto al comportamento morfologico intrinseco dei materiali MOF analizzati, che si gonfiano in presenza di acqua anche con velocità molto alte. Nell'inserito di figura 4.5 si riportano le immagini di un campione di MOF tal quale come inserito nel crogiolo prima della misura e dello stesso campione che, dopo la misura in presenza di umidità, appare rigonfiato. Tale effetto, che frequentemente appare in modalità "esplosive", comporta uno squilibrio della bilancia tale da provocare un vero e proprio salto nel termogramma. Nelle condizioni sperimentali a elevato contenuto di umidità l'apparecchiatura non pare in grado di recuperare lo squilibrio indotto e di soddisfare, nei limiti dell'errore sperimentale, i requisiti richiesti per le analisi.

(a)



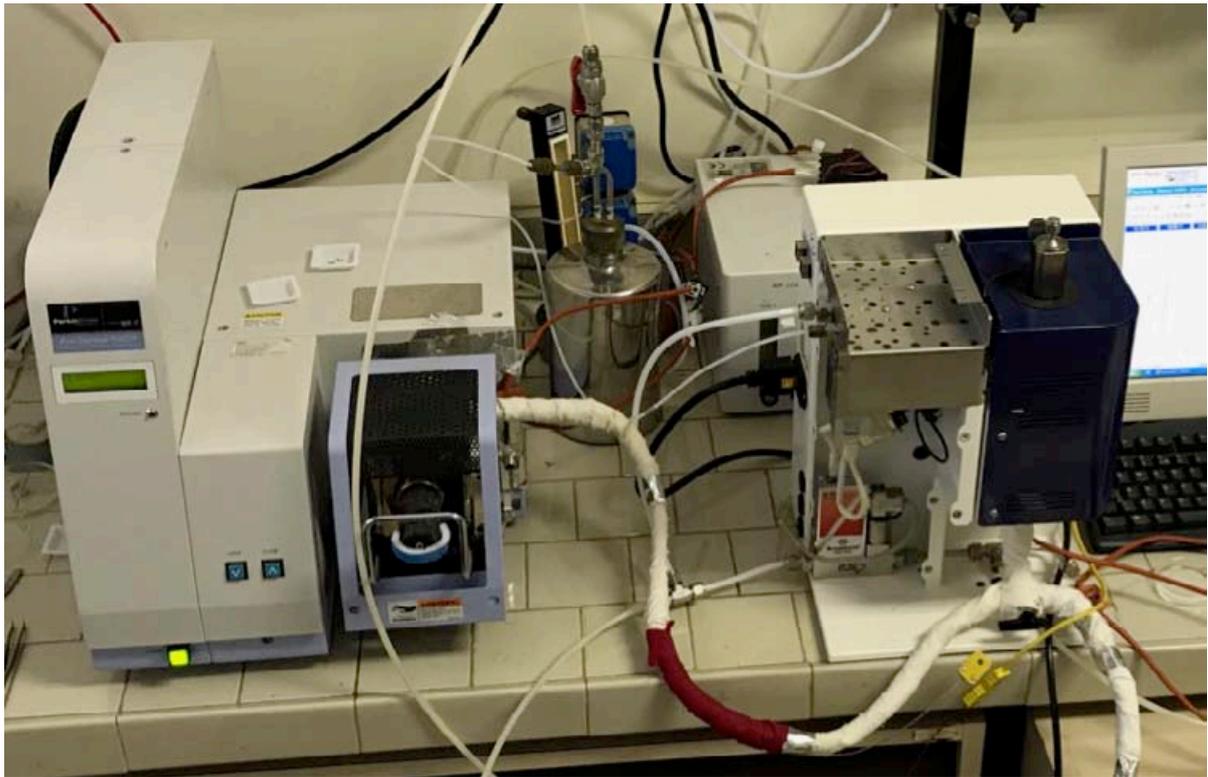
(b)



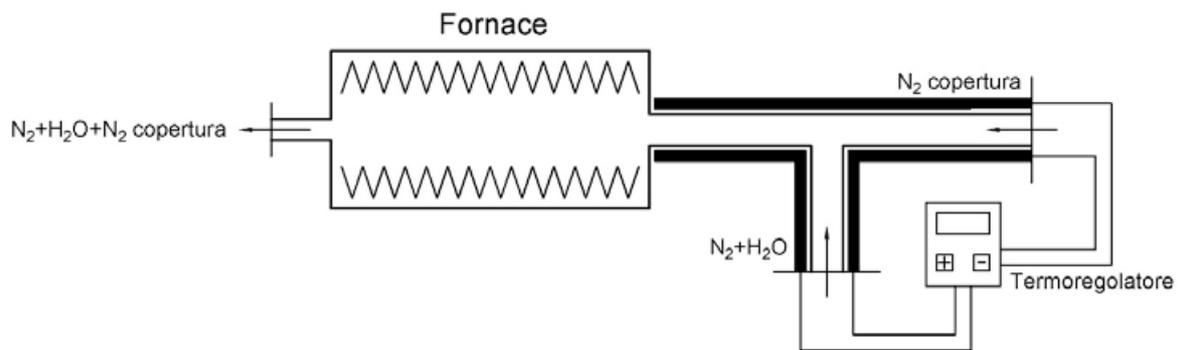
(c)



Figura 2.3. a) Pyris Diamond TG/DTA Perkin Elmer: unità di base (sinistra), unità di misura e fornace (destra); b) Schematizzazione di principio della bilancia termogravimetrica, configurazione di misura; c) le aste e i crogioli nella configurazione aperta fuoriescono dal nodo di miscelazione posto a monte della fornace.



(a)



(b)

Figura 2.4. Misure di adsorbimento di acqua mediante la termobilancia analitica: a) setup sperimentale; b) rappresentazione schematica del sistema di coibentazione del nodo di miscelazione all'ingresso della fornace della termobilancia, i tratti spessi sui condotti rappresentano le resistenze elettriche termoregolate.

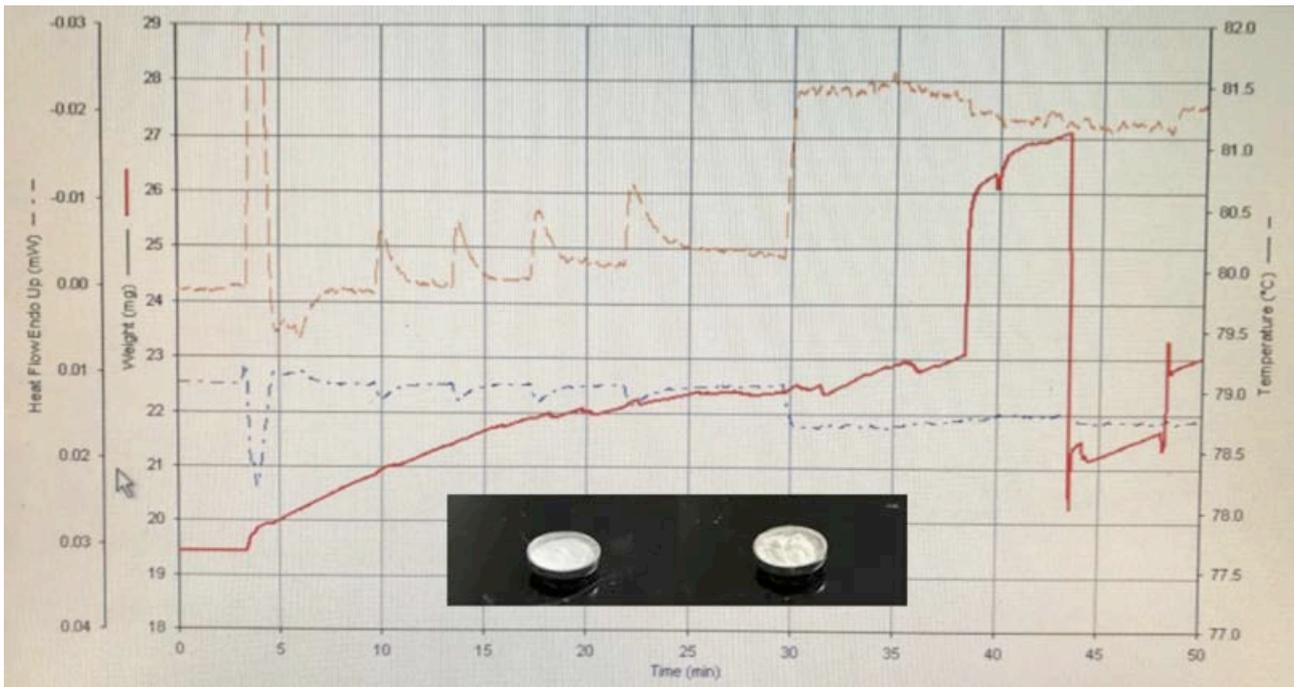


Figura 2.5. Esempio di termogramma rappresentativo delle misure in condizioni crescenti di umidità. L'effetto di rigonfiamento rapido del MOF in condizioni di alta umidità relativa induce il forte squilibrio poco prima dei 40 minuti. Inserto: immagine del campione MOF tal quale (sinistra), e dopo la misura in condizioni di alta umidità relativa (destra).

In figura 2.5 l'ascissa rappresenta il tempo mentre sulle ordinate si ha: massa (curva rossa), temperatura (arancione) e il calore scambiato tra fornace e MOF (blu). L'adsorbimento di acqua è valutato imponendo al campione un'umidità relativa che in ogni step è incrementata del 10%. Essendo l'adsorbimento un processo esotermico, la temperatura del campione aumenta e allo stesso modo il calore scambiato dal campione verso l'ambiente circostante risulta essere positivo (il software prevede una direzione positiva verso il basso per l'asse dei valori del calore scambiato dal campione). Negli istanti iniziali della prova si registra un forte picco della temperatura del campione per un problema legato alla sensibilità del controllore del flusso di acqua liquida (LFC) che viene limitato in tempi brevi, settando così la portata di acqua richiesta (questo problema si presenta solo all'attivazione del processo). Nell'intervallo temporale compreso tra 5 e 10 minuti, il campione è sottoposto ad un RH (*relative humidity*) del 10%; tra 10 e 14 minuti si ha RH=20%, tra 14 e 17 minuti si ha RH=30%, analogamente tra 17 e 22 minuti si ha RH=40% ed infine tra 22 e 29 minuti si ha RH=50%. Imponendo un valore di RH pari al 60%, dopo qualche minuto dall'istante di settaggio delle portate dei fluidi, si riscontra un salto irreversibile della massa, legato al fenomeno di rigonfiamento e "respirazione" (cosiddetto effetto *breathing*) del materiale. Il "non ritorno" alle condizioni che precedono il salto, è causa d'inaffidabilità delle misurazioni effettuate a valle del fenomeno.

Per aumentare l'affidabilità delle misure, in alternativa, si è provveduto all'adattamento allo scopo in interesse di un termo-analizzatore di umidità mostrato in figura 2.6. Il sistema HB43 prodotto da Mettler Toledo è basato anch'esso sul principio termogravimetrico, ma a fronte di una minore sensibilità assoluta, consente l'utilizzo di quantità rilevanti di campione, ponendo la sensibilità relativa all'interno di un errore dell'1-2 %. Il suo modulo riscaldante consiste in una lampada alogena.

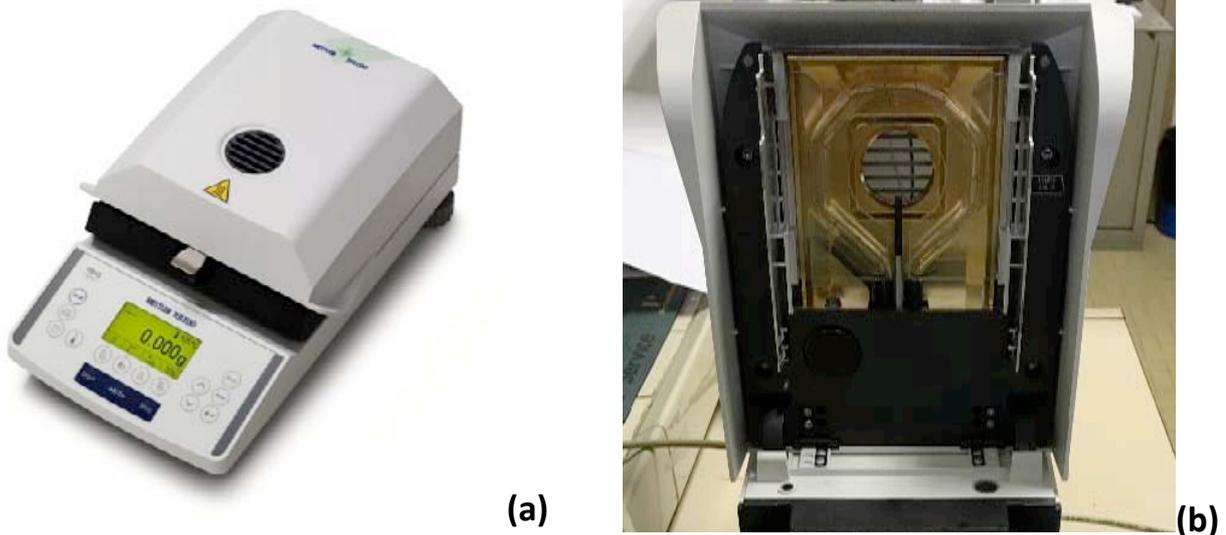


Figura 2.6. (a) Analizzatore di umidità HB43 Mettler Toledo; (b) particolare del modulo riscaldante, lampada alogena.

Essendo l'apparecchiatura aperta verso l'esterno, in quanto concepita per l'essiccamento dei campione, è stato necessario provvedere alla ideazione e costruzione di un dispositivo di isolamento del materiale in misura rispetto all'ambiente esterno, in maniera tale da poter creare dentro l'ambiente confinato, condizioni di umidità relative controllate. In figura 2.7 è mostrata una rappresentazione schematica dell'analizzatore comprendente le modifiche realizzate per l'isolamento. Il campione è isolato dall'esterno per mezzo di una campana di vetro che poggia su di un piatto metallico sotto il porta-campione. Per garantire l'omogeneità del riscaldamento il sistema di contenimento costituito dalla campana di vetro e dal piatto metallico sono stati verniciati di colore nero per massimizzare l'assorbimento di energia termica (figura 2.8 a). La continuità termica tra l'intercapedine e la base metallica è stata assicurata spalmando le superfici a contatto con un grasso silconico. Il controllo della temperatura è stato garantito utilizzando una termocoppia inserita nei pressi del campione e necessaria in aggiunta a quella interna del sistema che è in posizione lontana dal campione e fornisce un controllo grossolano.

Il riscaldamento del campione durante le misure è ottenuto affiancando in aggiunta alla lampada alogena in dotazione all'apparecchiatura una resistenza termo controllata posta nell'intercapedine sotto il campione (figura 2.8 b). Questa configurazione ha permesso di ottenere l'acquisizione delle analisi termogravimetriche fino a valori di umidità relativa dell'80%, valore sopra il quale non è stato possibile spingersi poiché la resistenza posta sotto il campione non può superare gli 85°C a garanzia dell'integrità dell'apparecchiatura.

Il problema del rigonfiamento dei campioni adsorbenti è stato affrontato ponendo i materiali da analizzare in portacampioni di alluminio a elevata superficie esposta su cui il materiale (in quantità di circa 120 mg) può essere bene distribuito come mostrato nell'insero della successiva figura 2.9 che mostra l'apparato coibentato nella configurazione utilizzata per le misure. Con questo sistema sono state ottenute le isoterme di adsorbimento e desorbimento dei campioni MOF in studio alle temperature di 65°C e 85°C, rispettivamente.

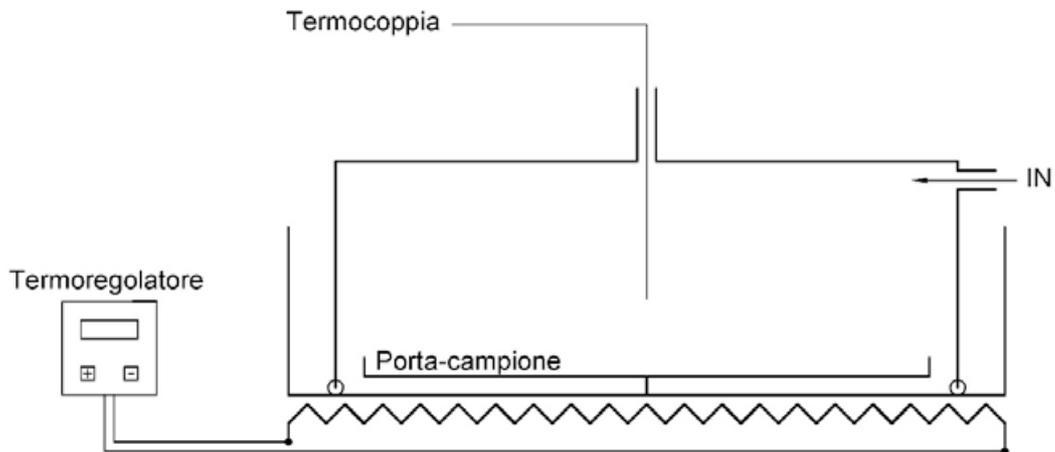


Figura 2.7. Rappresentazione schematica della configurazione dell'analizzatore. Il campione è isolato dall'ambiente esterno per mezzo di una campana di vetro. Una resistenza termoregolata è posta nell'intercapedine sotto il campione. La temperatura in prossimità del campione è controllata tramite una termocoppia esterna inserita dall'alto della campana.

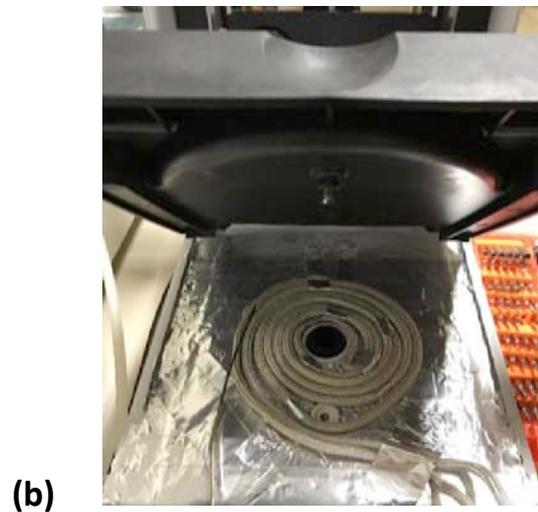


Figura 2.8. (a) Elementi del sistema di contenimento: campana di vetro e piatto metallico; sono visibili il tubo di ingresso (parte frontale) e il tubo in uscita (parte superiore); (b) resistenza termoregolata posizionata nell'intercapedine tra l'ambiente di misura e l'elettronica della bilancia.

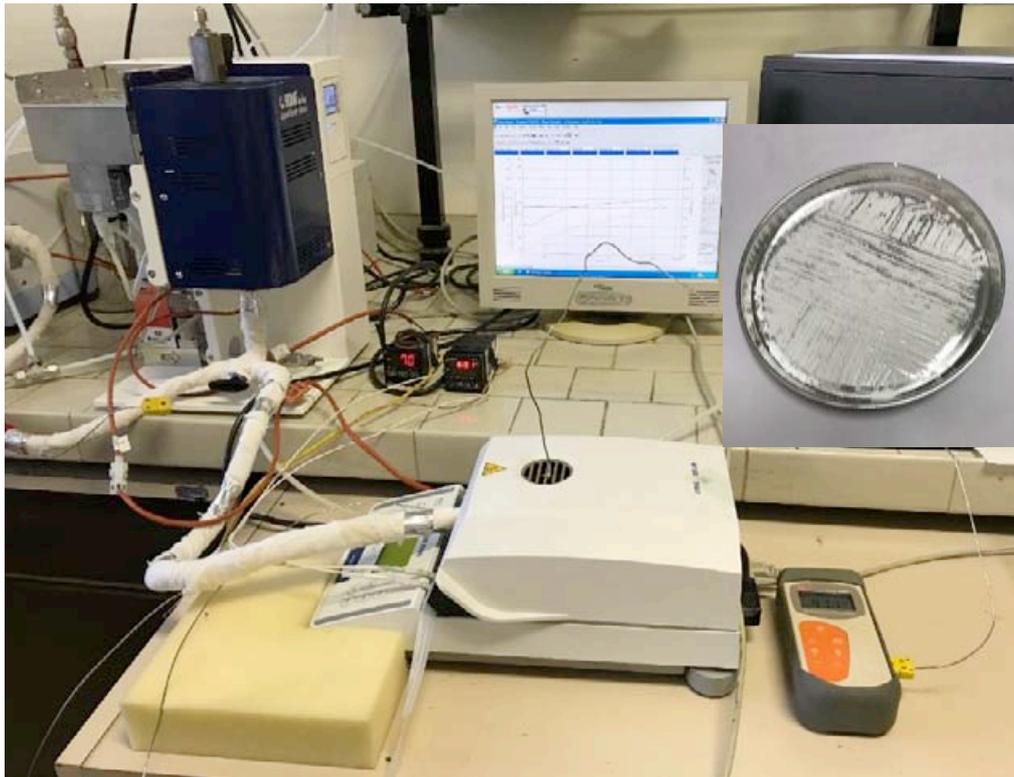


Figura 2.9. Misure di adsorbimento di acqua mediante l'analizzatore di umidità. Set up sperimentale. Insetto: portacampione in alluminio contenente circa 120 mg di MOF.

3 Risultati

Nel presente capitolo sono riportati e descritti i risultati sperimentali delle misure di caratterizzazione chimico-fisica di base e delle proprietà di adsorbimento di acqua ottenute per ciascuno dei cinque campioni MOF analizzati.

3.1 Il MOF MIL-100 (Fe) – Sigma Aldrich

In figura 3.1 è riportato lo spettro di diffrazione X misurato per il campione MIL-100 (Fe) – SA. Il campione appare isostrutturale con quanto riportato in letteratura [4]. Per il materiale acquisito dalla Sigma Aldrich si evidenzia un allargamento dei picchi di diffrazione probabilmente ascrivibile alla presenza di disordine microstrutturale o alla presenza di domini cristallini di dimensione ridotte.

In figura 3.2 è riportato il termogramma ottenuto per il campione MIL-100 (Fe) – SA nell'intervallo di temperatura 30-800°C. Il materiale presenta una notevole perdita di peso a temperature inferiori a 100 °C. Il fenomeno è correlato alla sua capacità di adsorbimento di acqua e risulta notevole anche in condizioni ambientali, rasentando un 25% di perdita in peso. Il riscaldamento a temperature elevate evidenzia per il materiale la presenza di un processo di decomposizione che inizia a temperature poco superiori ai 320 °C.

Le isoterme di adsorbimento e desorbimento di N₂ a 77K del campione MIL-100 (Fe) – SA riportate in figura 3.3, presentano un andamento di tipo misto I+II secondo la classificazione IUPAC a indicare la presenza di microporosità. L'area superficiale specifica calcolata secondo il modello BET è pari a 413 m²/g e risulta notevolmente inferiore ai valori riportati in letteratura per analoghi sistemi per i quali l'area specifica supera i 1000 m²/g. La distribuzione delle dimensioni dei pori ottenuta applicando il metodo di Saito Foley e mostrata in figura 3.4, evidenzia un andamento di tipo polimodale con un picco centrato intorno a 0.5 nm e porosità di dimensioni maggiori. Il volume microporoso cumulativo a 2 nm è pari a 0.14 cm³/g e risulta molto inferiore ai corrispondenti valori da letteratura dell'ordine di circa 0.8-0.9 cm³/g.

Nella figura 3.5 sono riportate le isoterme di adsorbimento di acqua ottenute per il sistema MIL-100 (Fe) – SA alle temperature di 65°C e 85°C, rispettivamente. Le isoterme misurate alle due diverse temperature risultano quasi sovrapponibili, di forma a "s", con presenza d'isteresi, bassi valori di uptake per p/p₀ al di sotto del 20%, valori di α compresi nell'intervallo di interesse 20-60% e una massima capacità di adsorbimento del 64% a p/p₀ 80% per entrambe le isoterme.

In figura 3.6 è mostrato l'andamento dell'adsorbimento di acqua da parte del MOF MIL-100 (Fe) – SA in funzione del tempo durante un ciclo di carica a 65°C. Il campione secco posto in presenza di atmosfera con umidità relativa dell'80% raggiunge il 90% della sua massima capacità di adsorbimento in 26 minuti. Nella stessa figura 3.6 (destra) si riporta l'andamento del desorbimento di acqua in funzione del tempo durante un ciclo di scarica a 85°C. Il materiale preventivamente esposto a un'atmosfera con umidità relativa dell'80% impiega 30 minuti per desorbire l'acqua fino al 10% della sua massima capacità di carico.

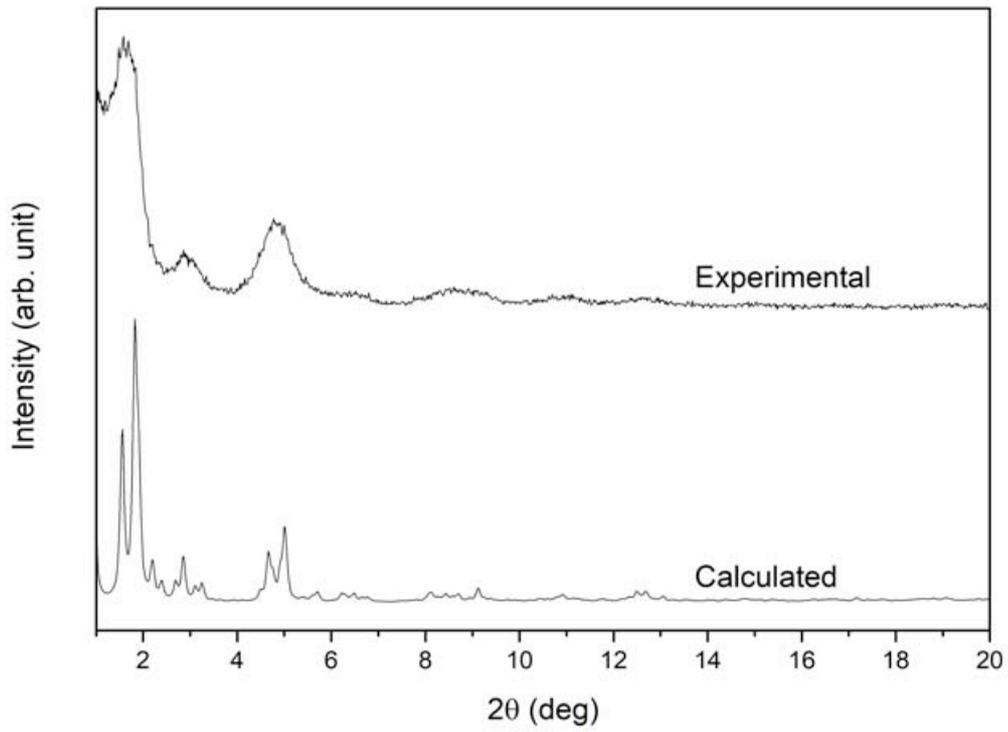


Figura 3.1. Analisi di diffrazione di raggi X per il MOF MIL-100 (Fe) – SA.

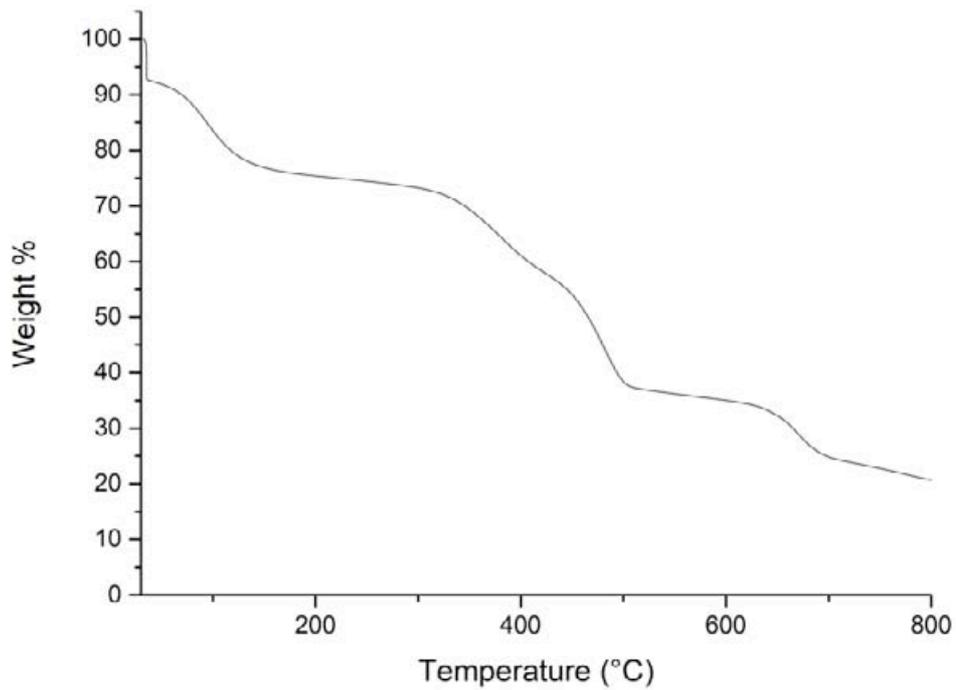


Figura 3.2. Analisi termogravimetrica per il MOF MIL-100 (Fe) – SA.

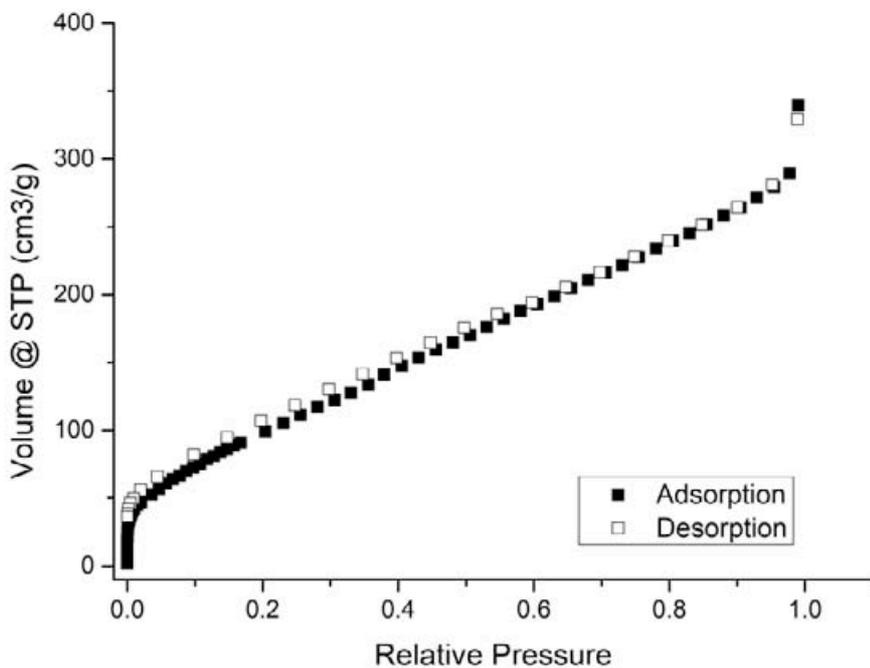


Figura 3.3. Isotherme di adsorbimento (simboli pieni) e desorbimento (simboli vuoti) di N_2 a 77K per il MOF MIL-100 (Fe) – SA.

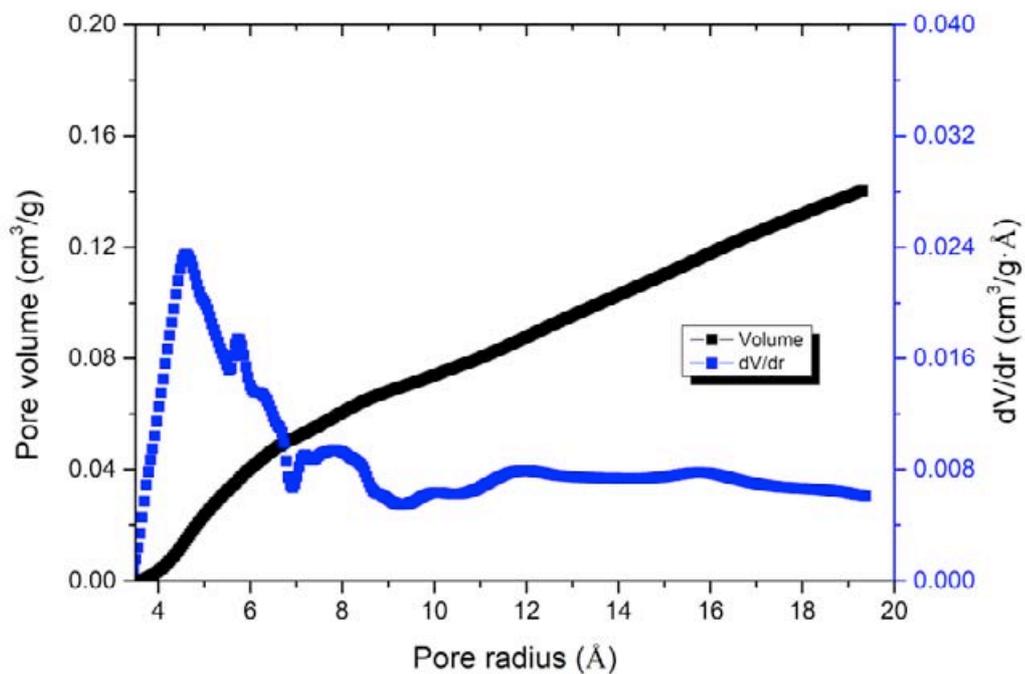


Figura 3.4. Distribuzione delle dimensioni dei pori e volume microporoso cumulativo calcolati secondo il modello Saito Foley per il MOF MIL-100 (Fe) – SA.

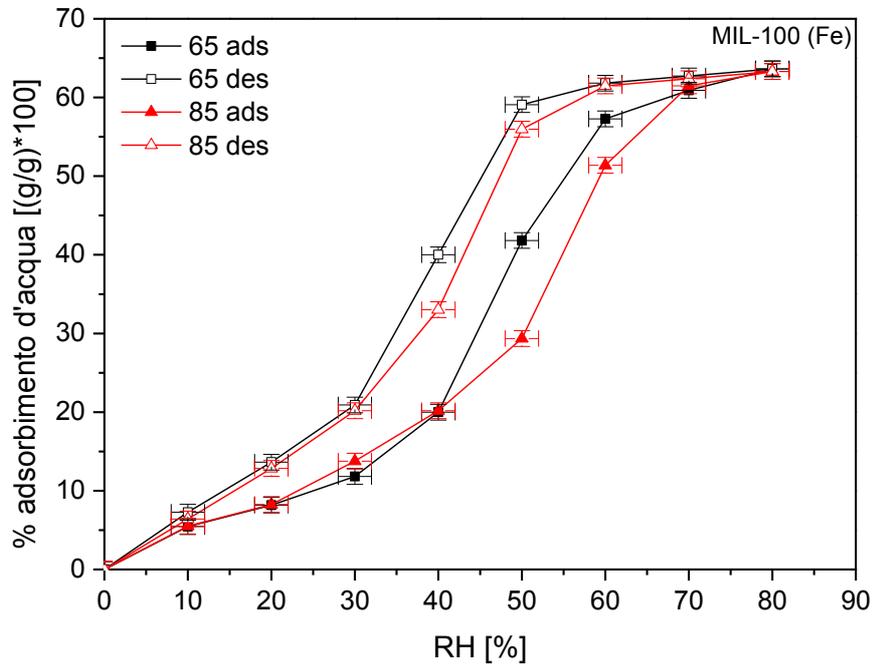


Figura 3.5. Isotherme di adsorbimento (simboli pieni) e desorbimento (simboli vuoti) di acqua alle temperature di 65°C e 85°C per il MOF MIL-100 (Fe)-SA.

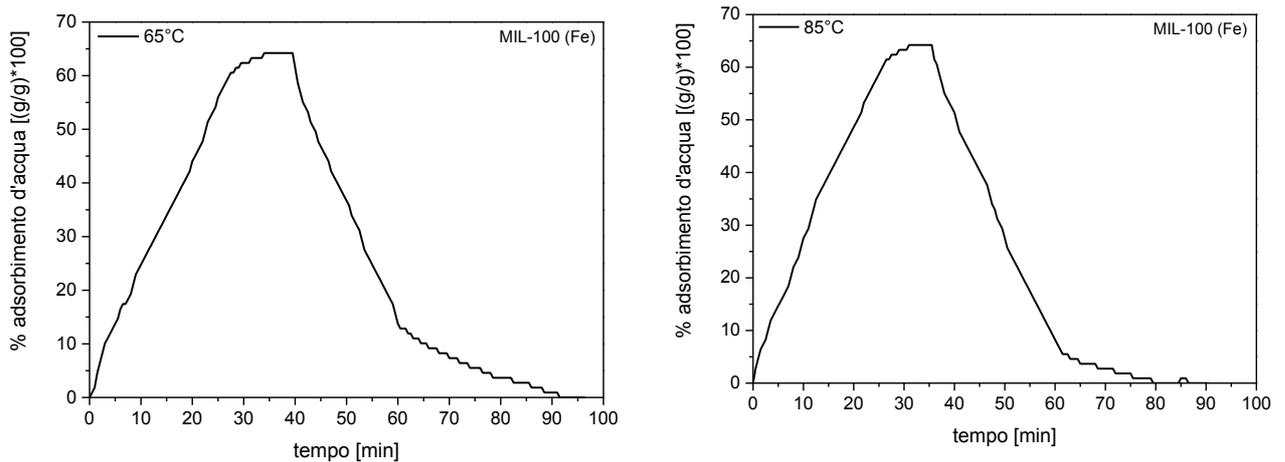


Figura 3.6. MIL-100 (Fe) –SA: sinistra) andamento dell'adsorbimento di acqua (carica) in funzione del tempo misurato a 65°C; destra) andamento del desorbimento (scarica) di acqua in funzione del tempo misurato a 85°C.

3.2 Il MOF MIL-53 (Al) – Sigma Aldrich

In figura 3.7 è riportato lo spettro di diffrazione X misurato per il campione MIL-53 (Al) – SA. Il materiale appare isostrutturale con quanto riportato in letteratura [5, 6]. Lo spettro di diffrazione misurato è compatibile con la presenza delle due forme cristalline ortorombica (ht) e monoclina (lt).

In figura 3.8 è riportato il termogramma ottenuto per il campione MIL-53 (Al) – SA nell'intervallo di temperatura 30-800°C. Il materiale presenta una lieve perdita di peso a temperature inferiori a 100 °C e risulta sostanzialmente stabile fino a circa 550°C, temperatura alla quale inizia un processo di degradazione.

Le isoterme di adsorbimento e desorbimento di N₂ a 77K del MIL-53 (Al) – SA riportate in figura 3.9, presentano un andamento di tipo misto I+II secondo la classificazione IUPAC a indicare la presenza di microporosità. L'area superficiale specifica calcolata secondo il modello BET è pari a 824 m²/g e risulta inferiore a quanto riportato in letteratura per analoghi sistemi che esibiscono valori tra 900 e 1200 m²/g. La distribuzione delle dimensioni dei pori ottenuta applicando il metodo di Saito Foley e mostrata in figura 3.10 evidenzia un andamento di tipo polimodale con un picco centrato intorno a 0.4 nm e porosità di dimensioni maggiori. Il volume microporoso cumulativo a 2 nm è pari a 0.33 cm³/g e risulta circa la metà del valore di letteratura.

Nella figura 3.11 sono riportate le isoterme di adsorbimento di acqua ottenute per il sistema MIL-53 (Al) – SA alle temperature di 65°C e 85°C, rispettivamente. Le isoterme misurate alle due diverse temperature sono pressoché sovrapponibili, di forma a “s schiacciata” con presenza d'isteresi, valori di uptake molto bassi in tutto l'intervallo di misura di p/p₀ e una massima capacità di adsorbimento del 20% a p/p₀ 80% per entrambe le isoterme.

Nella figura 3.12 è mostrato l'andamento dell'adsorbimento di acqua da parte del MOF MIL-53 (Al) – SA in funzione del tempo durante un ciclo di carica a 65°C. Il campione secco quando posto in presenza di atmosfera con umidità relativa dell'80%, raggiunge il 90% della sua massima capacità di adsorbimento in 26 minuti. Nella stessa figura 3.12 (destra) si riporta l'andamento del desorbimento di acqua in funzione del tempo durante un ciclo di scarica a 85°C. Il materiale preventivamente esposto a un'atmosfera con umidità relativa dell'80% impiega 43 minuti per desorbire l'acqua fino al 10% della sua massima capacità di carico.

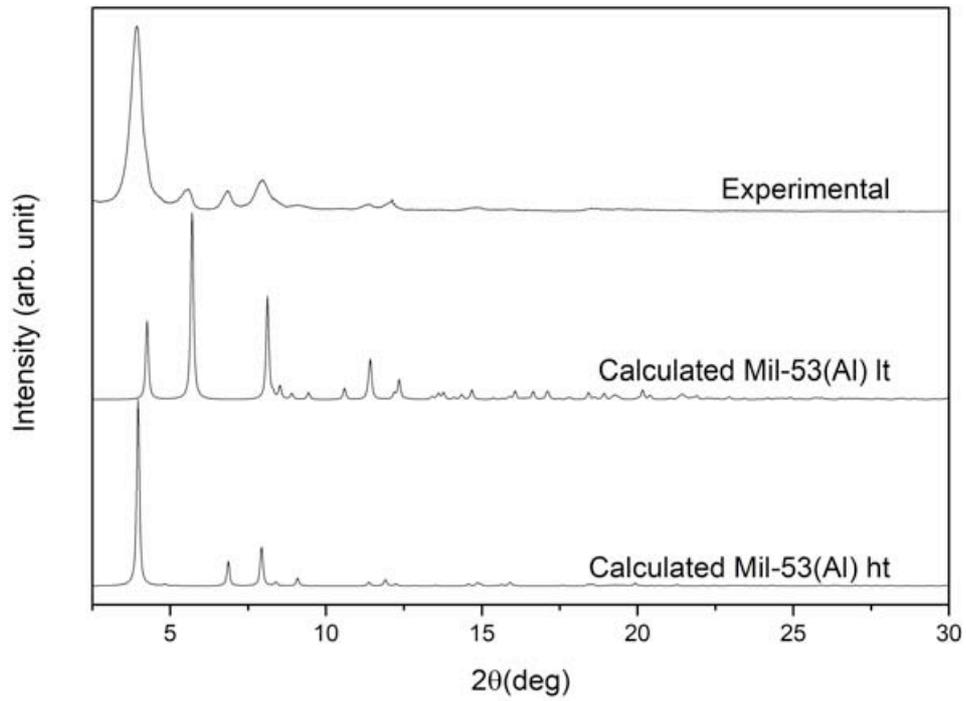


Figura 3.7. Analisi di diffrazione di raggi X per il MOF MIL-53 (Fe) – SA.

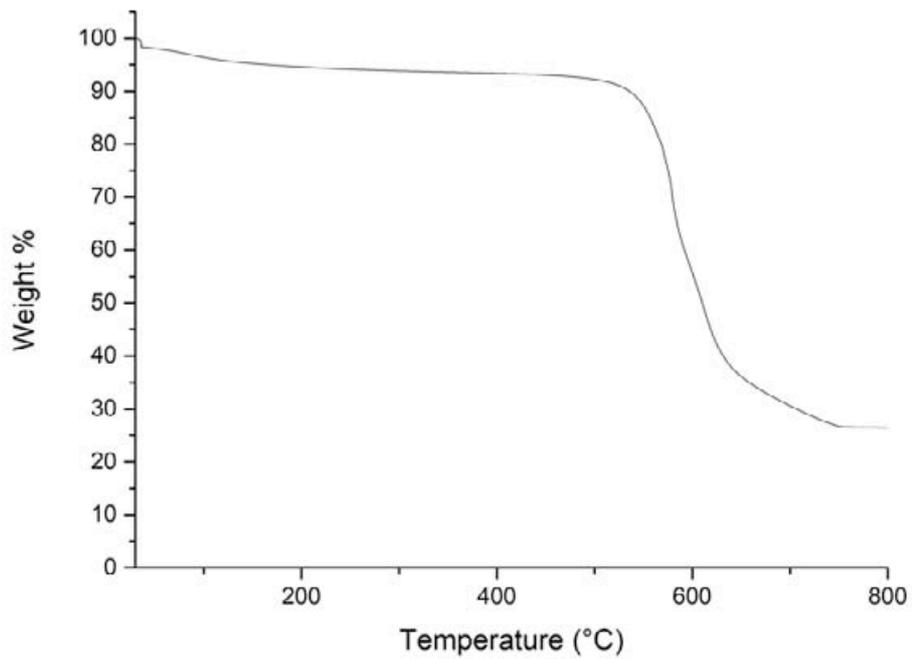


Figura 3.8. Analisi termogravimetrica per il MOF MIL-53 (Fe) – SA.

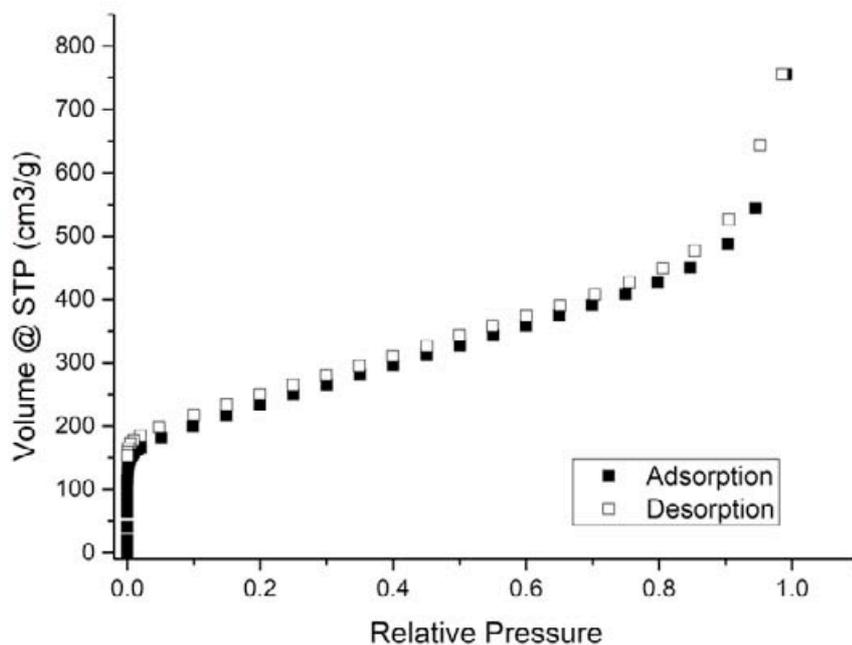


Figura 3.9. Isotherme di adsorbimento (simboli pieni) e desorbimento (simboli vuoti) di N_2 a 77K per il MOF MIL-53 (Al) – SA.

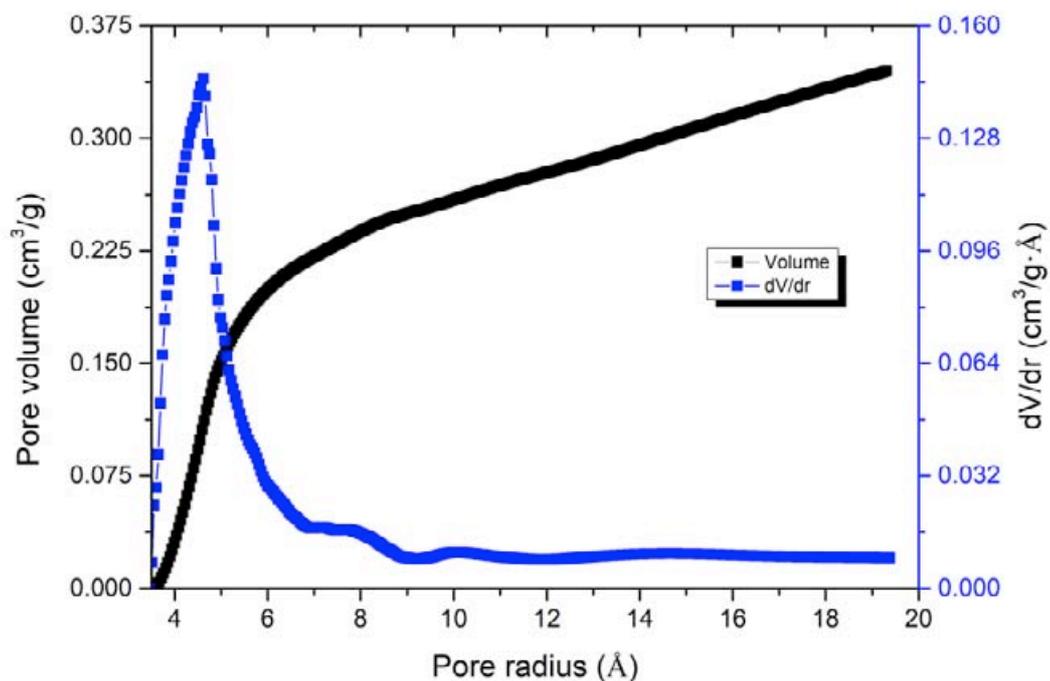


Figura 3.10. Distribuzione delle dimensioni dei pori e volume microporoso cumulativo calcolati secondo il modello Saito Foley per il MOF MIL-53 (Al) – SA.

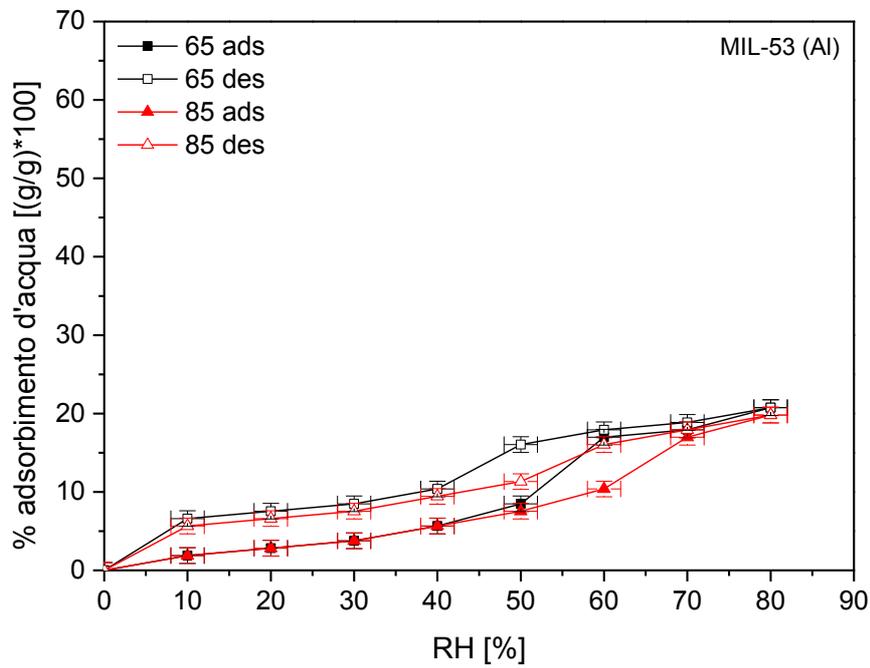


Figura 3.11. Isotherme di adsorbimento (simboli pieni) e desorbimento (simboli vuoti) di acqua alle temperature di 65°C e 85°C per il MOF MIL-53(Al)-SA.

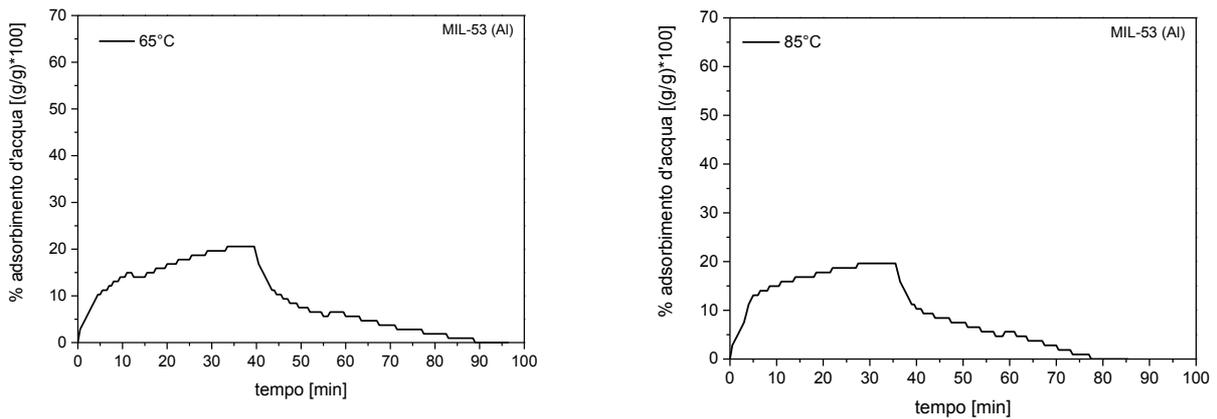


Figura 3.12. MIL-53 (Al) –SA: sinistra) andamento dell’adsorbimento di acqua in funzione del tempo misurato a 65°C durante un ciclo di carica da 0 a 80% di umidità relativa; destra) andamento del desorbimento di acqua in funzione del tempo misurato a 85°C durante un ciclo di scarica da umidità relativa 80% a 0.

3.3 Il MOF Al-fumarato – MOF Techonologies

In figura 3.13 è riportato lo spettro di diffrazione X misurato per il campione Al-fumarato-MT. Il materiale è isostrutturale con analoghi sistemi descritti in letteratura [7, 8].

In figura 3.14 è riportato il termogramma misurato nell'intervallo di temperatura 30-800°C. Il materiale presenta una lieve perdita di peso a temperature inferiori a 100 °C dovuta al desorbimento dell'umidità e rimane stabile fino a circa 420°C temperatura alla quale inizia a decomporre.

Le isoterme di adsorbimento e desorbimento di N₂ a 77K del MOF Al-fumarato-MT sono riportate in figura 3.15 e presentano un andamento di tipo misto I+II secondo la classificazione IUPAC a indicare la presenza di microporosità. L'area superficiale specifica calcolata secondo il modello BET è pari a 1162 m²/g in accordo con la letteratura. La distribuzione delle dimensioni dei pori ottenuta applicando il metodo di Saito Foley e mostrata in figura 3.16 presenta un picco principale centrato intorno a 0.4 nm. Il volume microporoso cumulativo a 2 nm è pari a 0.349 cm³/g in accordo con la letteratura.

Nella figura 3.17 sono riportate le isoterme di adsorbimento di acqua misurate per il campione a 65°C e 85°C, rispettivamente. Le isoterme misurate sono di tipo IV a "s" e si presentano sufficientemente distanti alle differenti temperature con uno scalino molto netto nelle fasi di incremento/decremento del contenuto di acqua e valori di α che nell'intervallo di umidità relativa 40%-70%

In figura 3.18 è mostrato l'andamento dell'adsorbimento di acqua da parte del MOF Al-fumarato-MT in funzione del tempo durante un ciclo di carica a 65°C. Il campione secco posto in presenza di atmosfera con umidità relativa dell'80% raggiunge il 90% della sua massima capacità di adsorbimento in 9 minuti. Nella stessa figura 3.18 (destra) si riporta l'andamento del desorbimento di acqua in funzione del tempo durante un ciclo di scarica a 85°C. Il materiale preventivamente esposto a un'atmosfera con umidità relativa dell'80% impiega 21 minuti per desorbire l'acqua fino al 10% della sua massima capacità di carico.

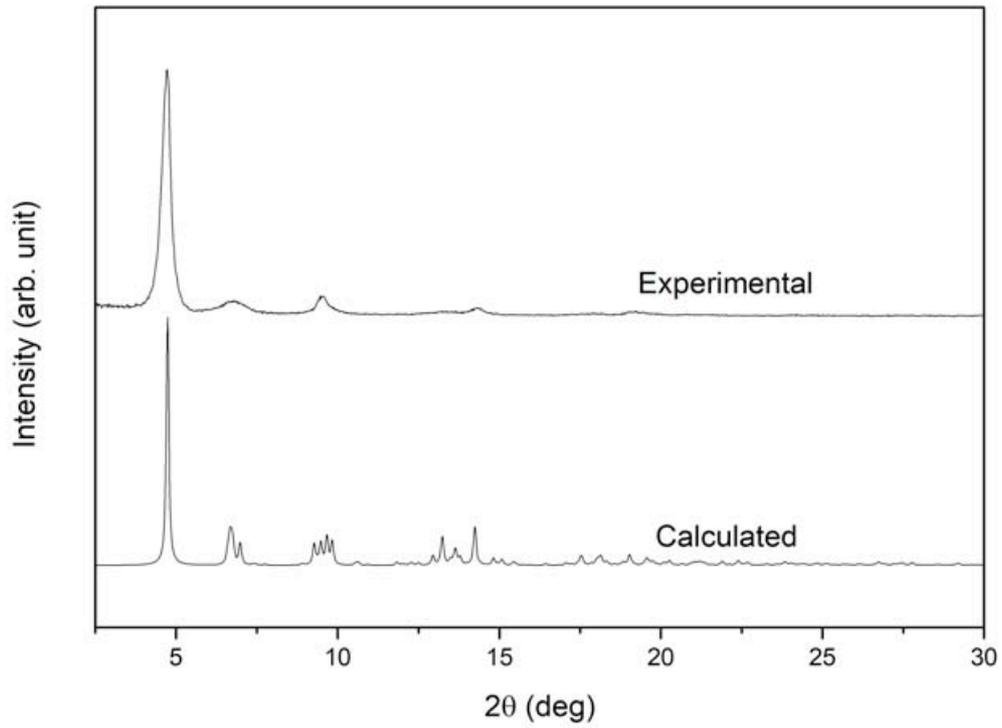


Figura 3.13. Analisi di diffrazione di raggi X per il MOF Al-fumarato -MT.

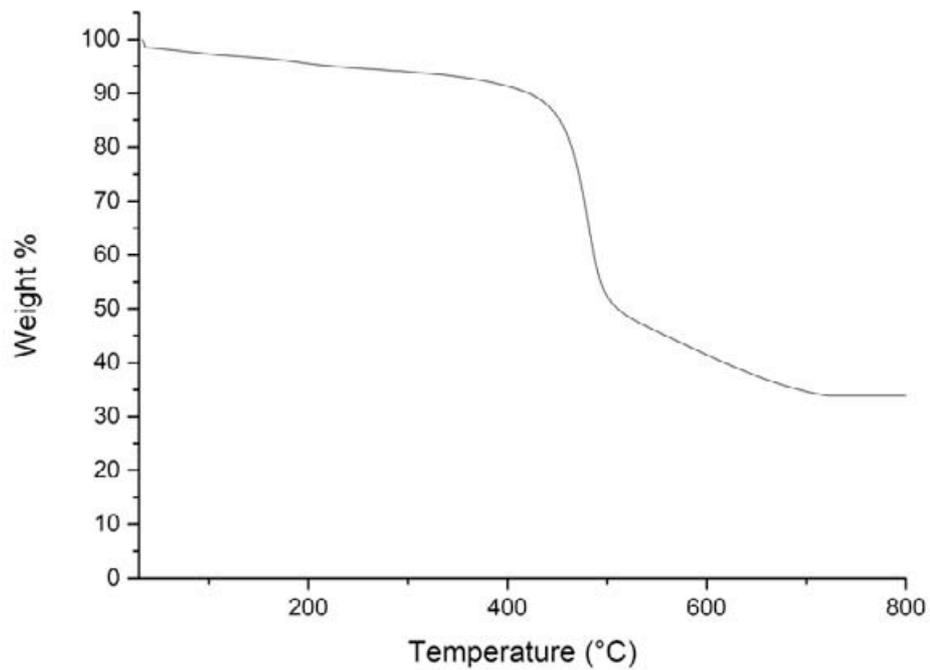


Figura 3.14. Analisi termogravimetrica per il MOF Al-fumarato -MT.

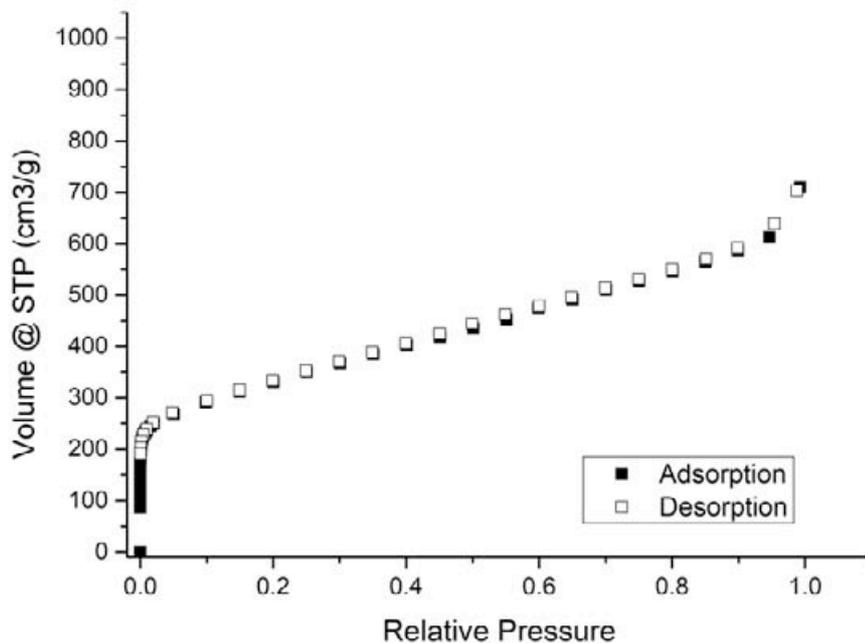


Figura 3.15. Isotherme di adsorbimento (simboli pieni) e desorbimento (simboli vuoti) di N_2 a 77K per il MOF Al-fumarato-MT.

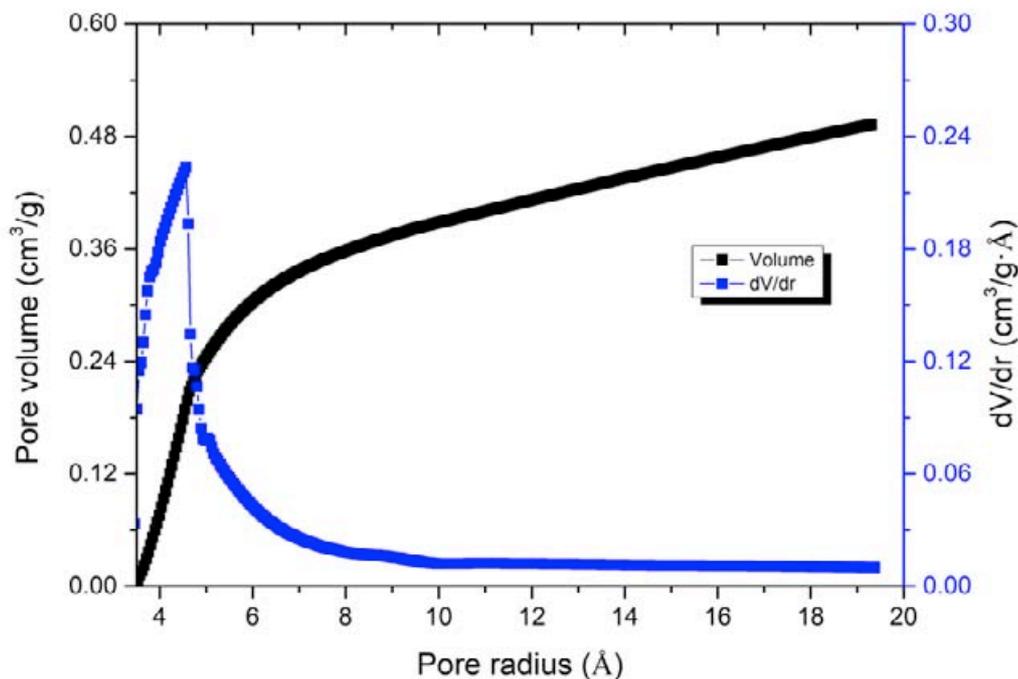


Figura 3.16. Distribuzione delle dimensioni dei pori e volume microporoso cumulativo calcolati secondo il modello Saito Foley per il MOF Al-fumarato -MT

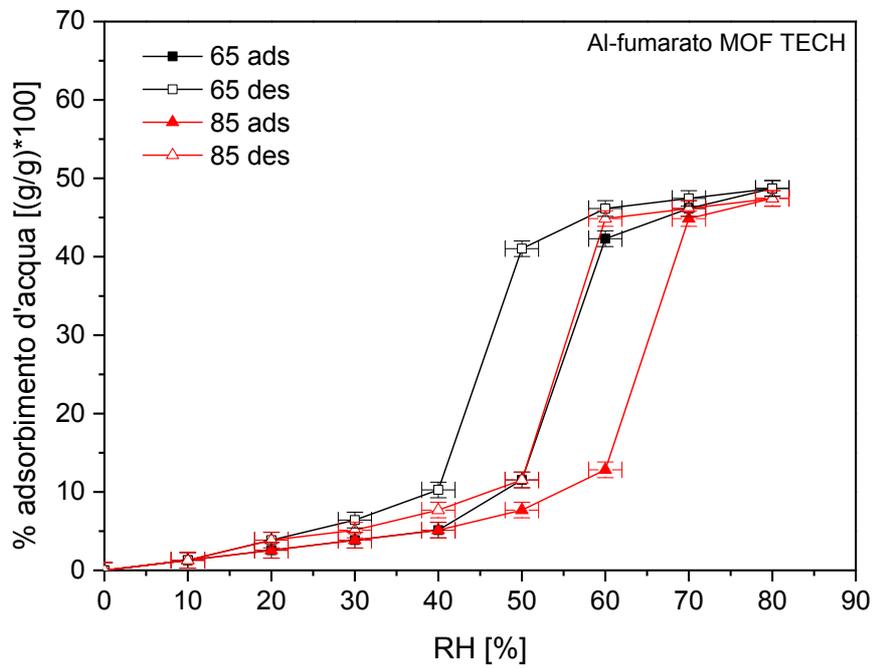


Figura 3.17. Isotherme di adsorbimento (simboli pieni) e desorbimento (simboli vuoti) di acqua alle temperature di 65°C e 85°C per il MOF Al-fumarato –MT.

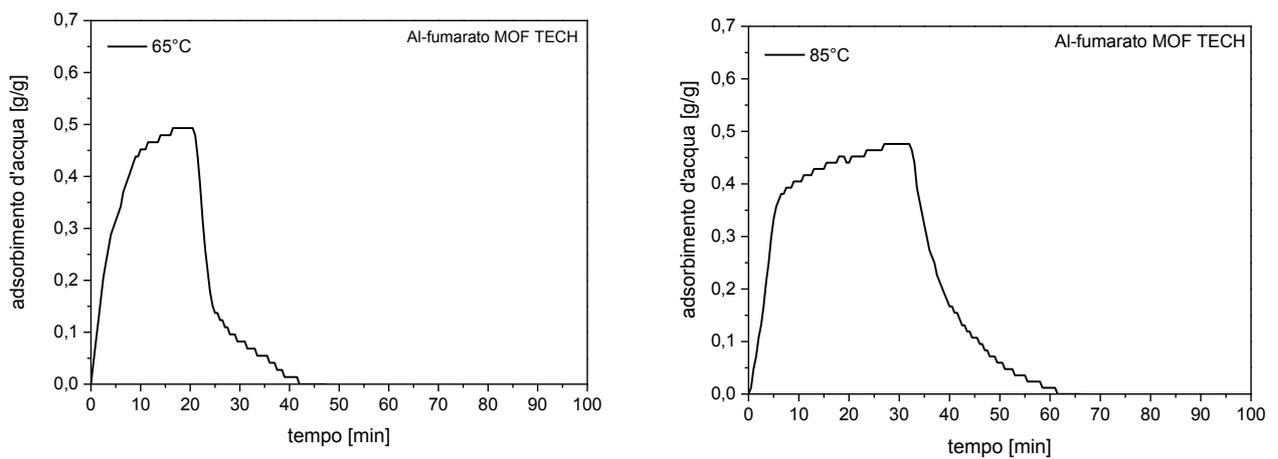


Figura 3.18. Al-fumarato –MT: sinistra) andamento dell'adsorbimento di acqua in funzione del tempo misurato a 65°C durante un ciclo di carica da 0 a 80% di umidità relativa; destra) andamento del desorbimento di acqua in funzione del tempo misurato a 85°C durante un ciclo di scarica da umidità relativa 80% a 0.

3.4 Il MOF CAU-10-H (Al) – MOF Technologies

Lo spettro di diffrazione X misurato per il campione CAU-10-H-MT è riportato in figura 3.19. Il materiale è isostrutturale con analoghi sistemi descritti in letteratura [9].

La figura 3.20 mostra il termogramma misurato nell'intervallo di temperatura 30-800°C. Il materiale presenta una prima perdita di peso dovuta al desorbimento dell'umidità e rimane stabile fino a circa 500°C prima di iniziare a decomporre confermando la caratteristica di elevata stabilità termica riportata in letteratura [10].

Le isoterme di adsorbimento e desorbimento di N₂ a 77K del CAU-10-H-MT riportate in figura 3.21 sono di tipo misto I+II secondo la classificazione IUPAC a indicare la presenza di microporosità. L'area superficiale specifica calcolata secondo il modello BET è pari a 735 m²/g lievemente superiore ai valori di letteratura che non superano i 500-600 m²/g. La distribuzione delle dimensioni dei pori ottenuta applicando il metodo di Saito Foley e mostrata in figura 3.22 è di tipo polimodale con presenta un picco principale centrato intorno a 0.6 nm. Il volume microporoso cumulativo a 2 nm è pari a 0.30 cm³/g in accordo con la letteratura.

Le isoterme di adsorbimento di acqua misurate a 65°C e 85°C sono riportate nella figura 3.23. Le curve sperimentali mostrano un andamento a "s" e si presentano sufficientemente distanti alle differenti temperature con uno scalino molto netto nelle fasi di incremento/decremento del contenuto di acqua e valori di α che nell'intervallo di umidità relativa 40%-70%.

Nella figura 3.24 è mostrato l'andamento dell'adsorbimento di acqua da parte del MOF CAU-10-H-MT in funzione del tempo durante un ciclo di carica a 65°C. Il campione secco posto in presenza di atmosfera con umidità relativa dell'80% raggiunge il 90% della sua massima capacità di adsorbimento in 7 minuti. Nella stessa figura 3.24 (destra) si riporta l'andamento del desorbimento di acqua in funzione del tempo durante un ciclo di scarica a 85°C. Il materiale preventivamente esposto a un'atmosfera con umidità relativa dell'80% impiega 26 minuti per desorbire l'acqua fino al 10% della sua massima capacità di carico.

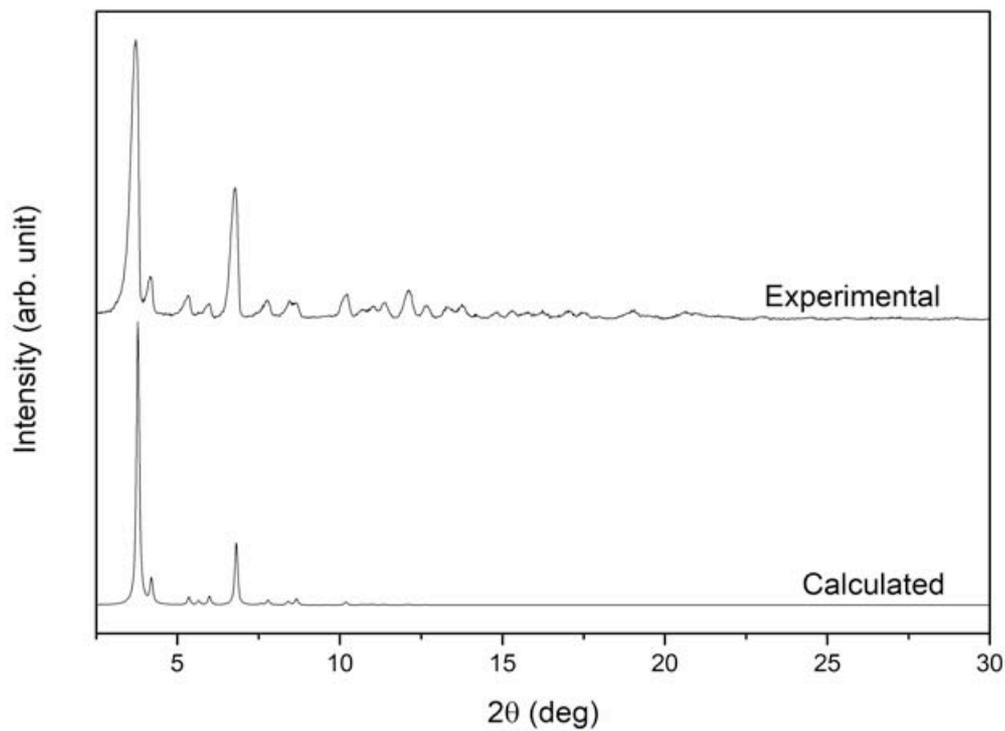


Figura 3.19. Analisi di diffrazione di raggi X per il MOF CAU-10-H (Al)- MT.

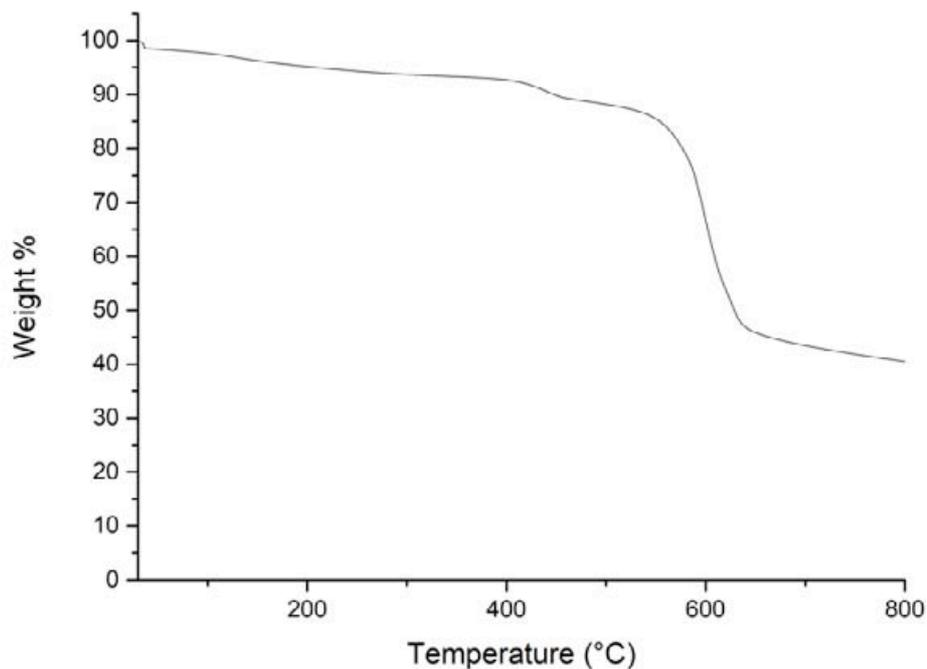


Figura 3.20. Analisi termogravimetrica per il MOF CAU-10-H (Al)- MT.

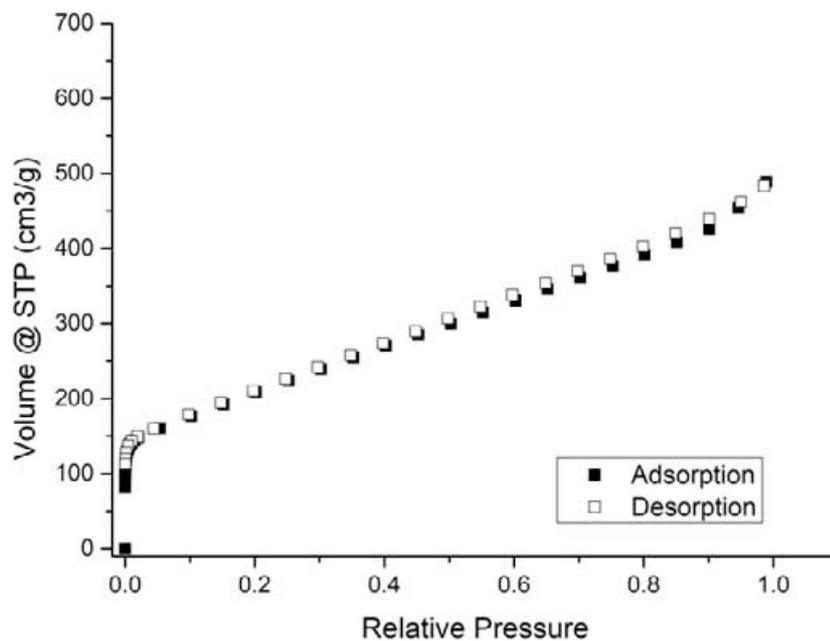


Figura 3.21. Isotherme di adsorbimento (simboli pieni) e desorbimento (simboli vuoti) di N_2 a 77K per il MOFCAU-10-H (AL)-MT.

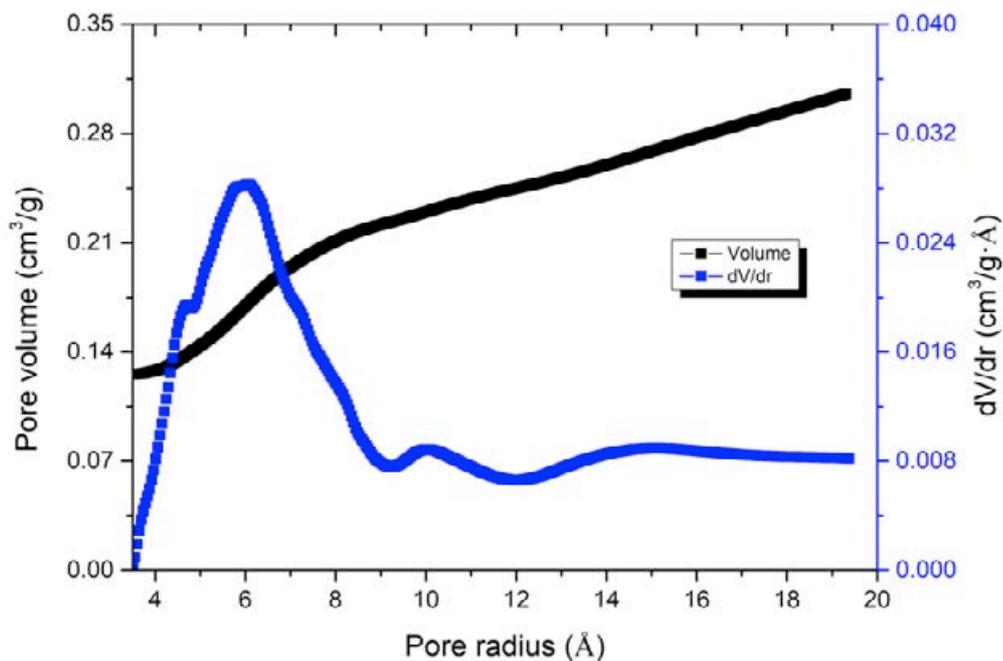


Figura 3.22. Distribuzione delle dimensioni dei pori e volume microporoso cumulativo calcolati secondo il modello Saito Foley per il MOF CAU-10-H (Al)- MT.

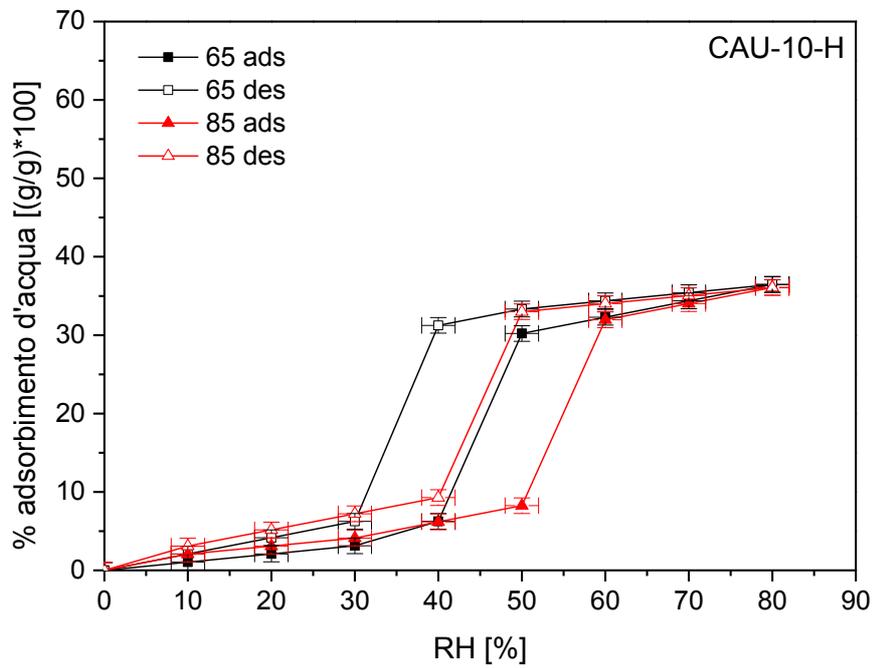


Figura 3.23. Isotherme di adsorbimento (simboli pieni) e desorbimento (simboli vuoti) di acqua alle temperature di 65°C e 85°C per il MOF CAU-10-H (AL)-MT.

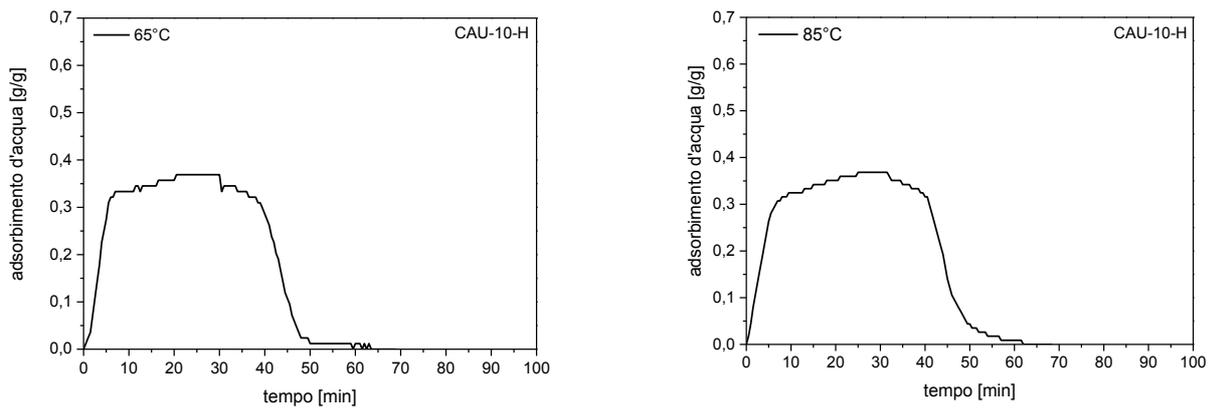


Figura 3.24. CAU-10-H (AL)-MT: sinistra) andamento dell'adsorbimento di acqua in funzione del tempo misurato a 65°C durante un ciclo di carica da 0 a 80% di umidità relativa; destra) andamento del desorbimento di acqua in funzione del tempo misurato a 85°C durante un ciclo di scarica da umidità relativa 80% a 0.

3.5 Il MOF Al-Fumarato – BASF

Lo spettro di diffrazione X misurato per il campione Al-fumarato reperito da BASF è riportato in figura 3.25 e mostra che anche questo campione è isostrutturale con analoghi sistemi descritti in letteratura [7, 8].

In figura 3.26 è riportato il termogramma misurato nell'intervallo di temperatura 30-800°C. Oltre alla lieve perdita di peso a temperature inferiori a 100 °C dovuta al desorbimento dell'umidità, sebbene da letteratura si trovino valori di stabilità termica anche più elevati, il campione BASF rimane stabile fino a circa 420°C temperatura alla quale inizia a decomporre.

Le isoterme di adsorbimento e desorbimento di N₂ a 77K del MOF Al-fumarato-BASF sono riportate in figura 3.27 e presentano un andamento di tipo misto I+II secondo la classificazione IUPAC a indicare la presenza di microporosità. L'area superficiale specifica calcolata secondo il modello BET è pari a 1163 m²/g in accordo con la letteratura. La distribuzione delle dimensioni dei pori ottenuta applicando il metodo di Saito Foley e mostrata in figura 3.28 presenta un picco principale centrato intorno a 0.4 nm e il volume microporoso cumulativo a 2 nm è pari a 0.48 cm³/g in accordo con la letteratura.

Nella figura 3.29 sono riportate le isoterme di adsorbimento di acqua misurate per il campione BASF a 65°C e 85°C, rispettivamente. Le isoterme di tipo IV a "s" sono distanti alle differenti temperature con uno scalino molto netto nelle fasi d'incremento/decremento del contenuto di acqua e valori di α che nell'intervallo di umidità relativa 30%-60%.

Nella figura 3.30 è mostrato l'andamento dell'adsorbimento di acqua da parte del MOF Al-fumarato-BASF in funzione del tempo durante un ciclo di carica a 65°C. Il campione secco posto in presenza di atmosfera con umidità relativa dell'80% raggiunge il 90% della sua massima capacità di adsorbimento in 7 minuti. Nella stessa figura 3.30 (destra) si riporta l'andamento del desorbimento di acqua in funzione del tempo durante un ciclo di scarica a 85°C. Il materiale preventivamente esposto a un'atmosfera con umidità relativa dell'80% impiega 19 minuti per desorbire l'acqua fino al 10% della sua massima capacità di carico.

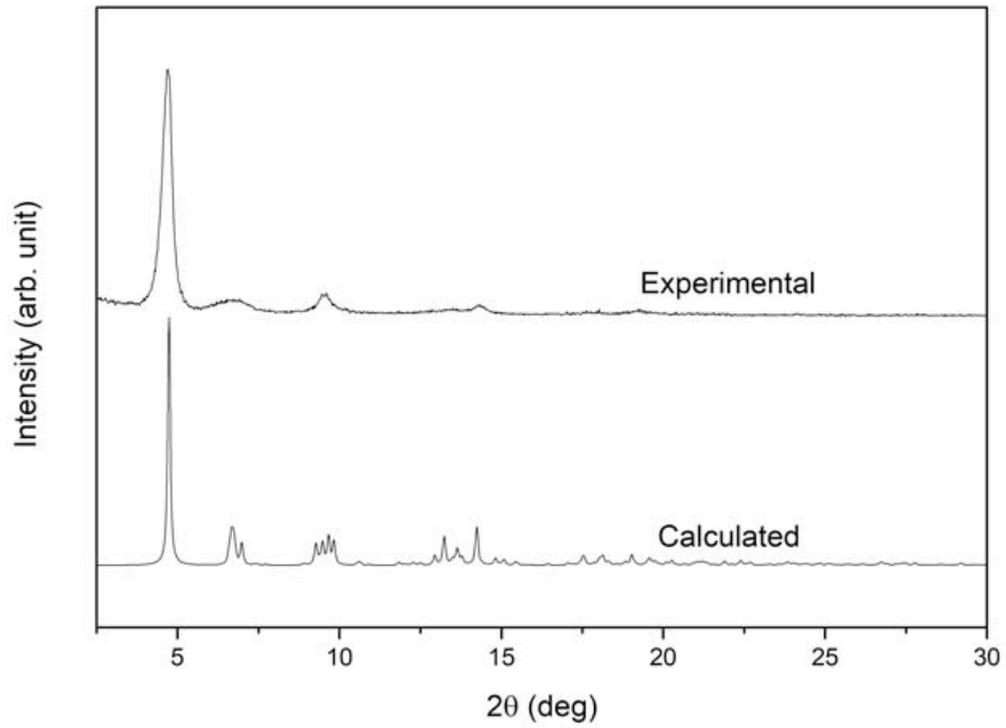


Figura 3.25. Analisi di diffrazione di raggi X per il MOF Al-fumarato – BASF.

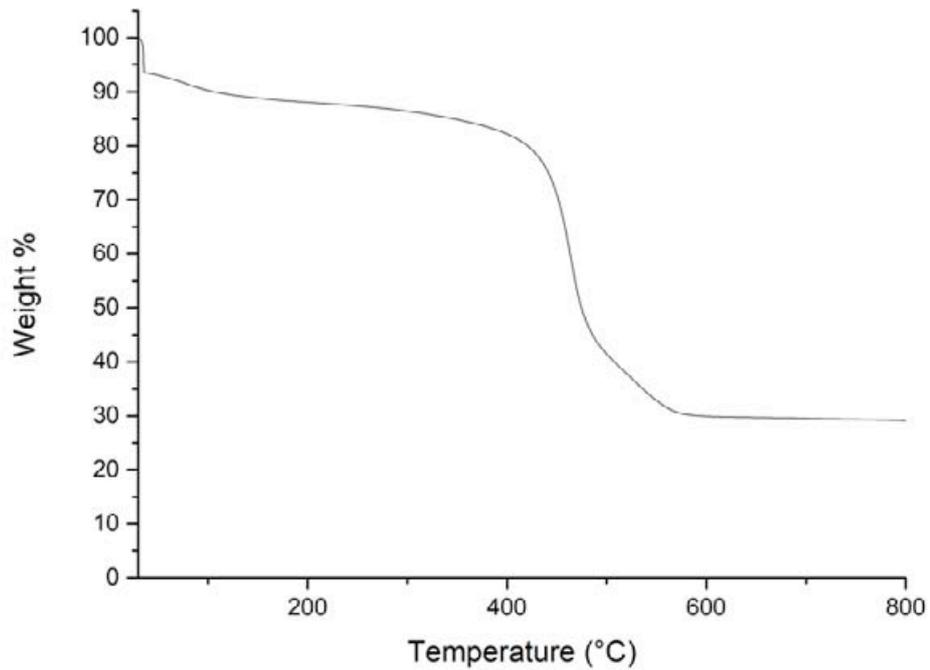


Figura 3.26. Analisi termogravimetrica per il MOF Al-fumarato – BASF.

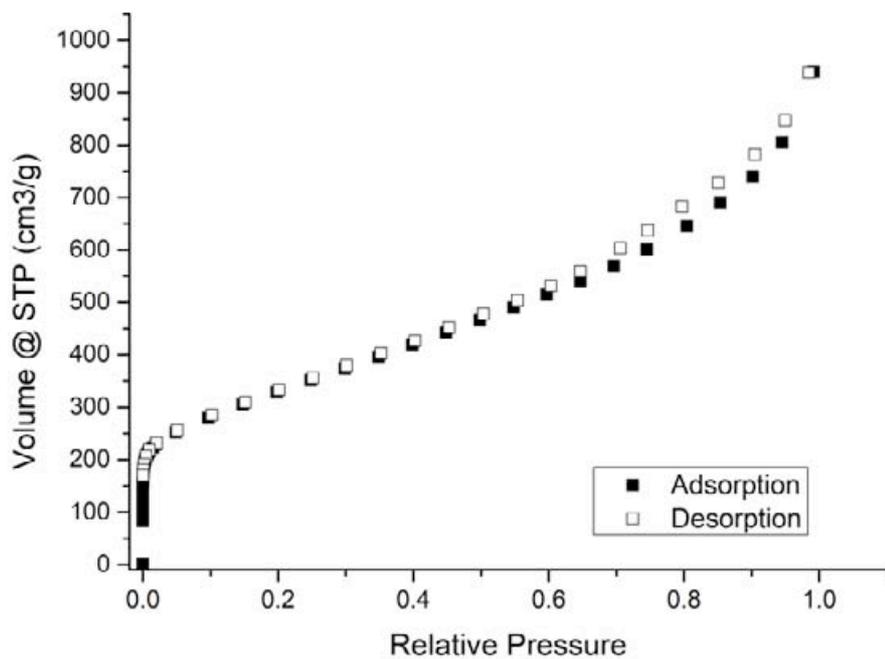


Figura 3.27. Isotherme di adsorbimento (simboli pieni) e desorbimento (simboli vuoti) di N_2 a 77K per il MOF Al-fumarato – BASF.

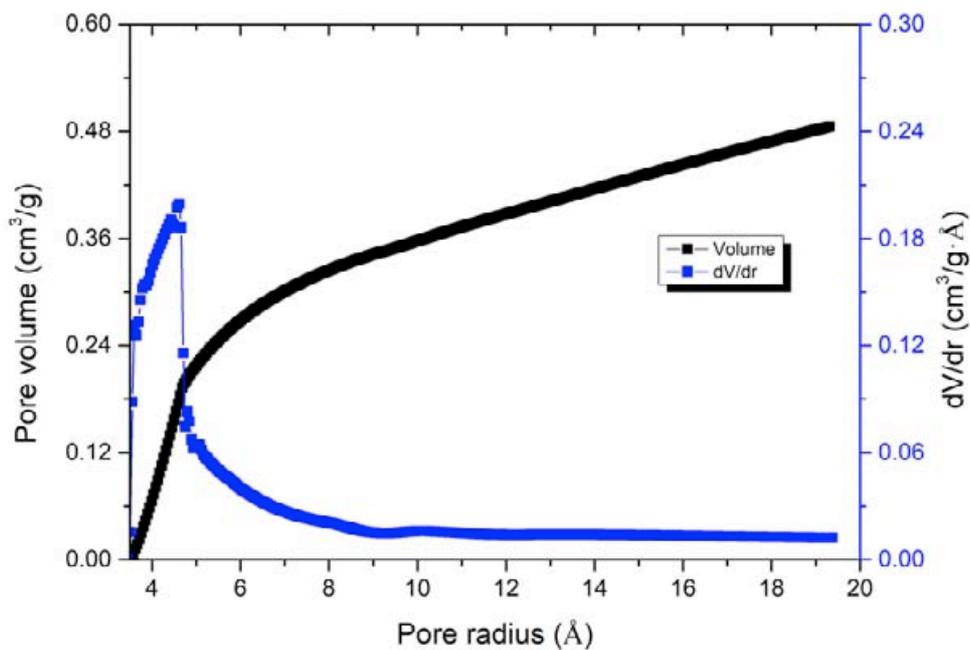


Figura 3.28. Distribuzione delle dimensioni dei pori e volume microporoso cumulativo calcolati secondo il modello Saito Foley per il MOF Al-fumarato - BASF

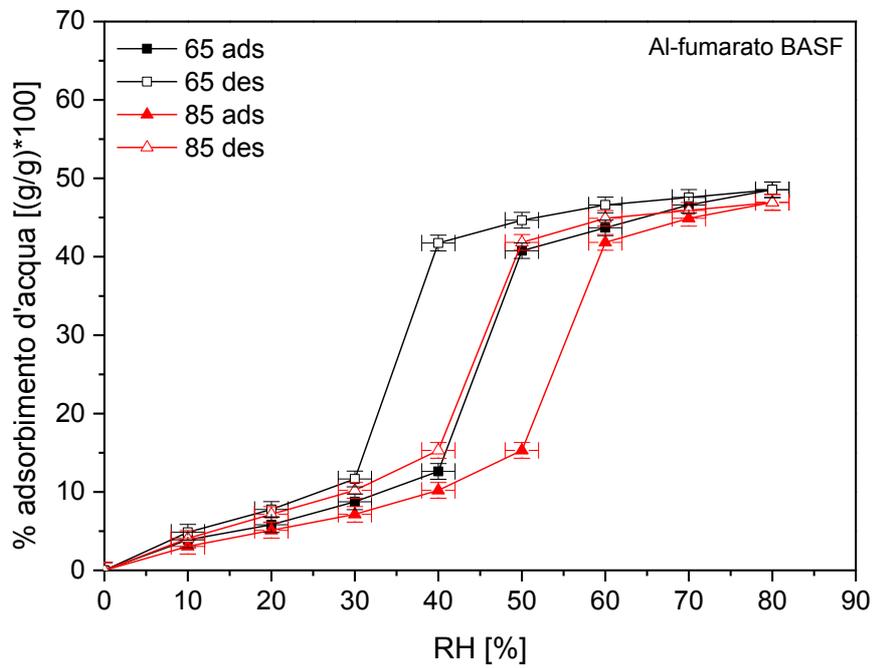


Figura 3.29. Isotherme di adsorbimento (simboli pieni) e desorbimento (simboli vuoti) di acqua alle temperature di 65°C e 85°C per il MOF Al-fumarato – BASF.

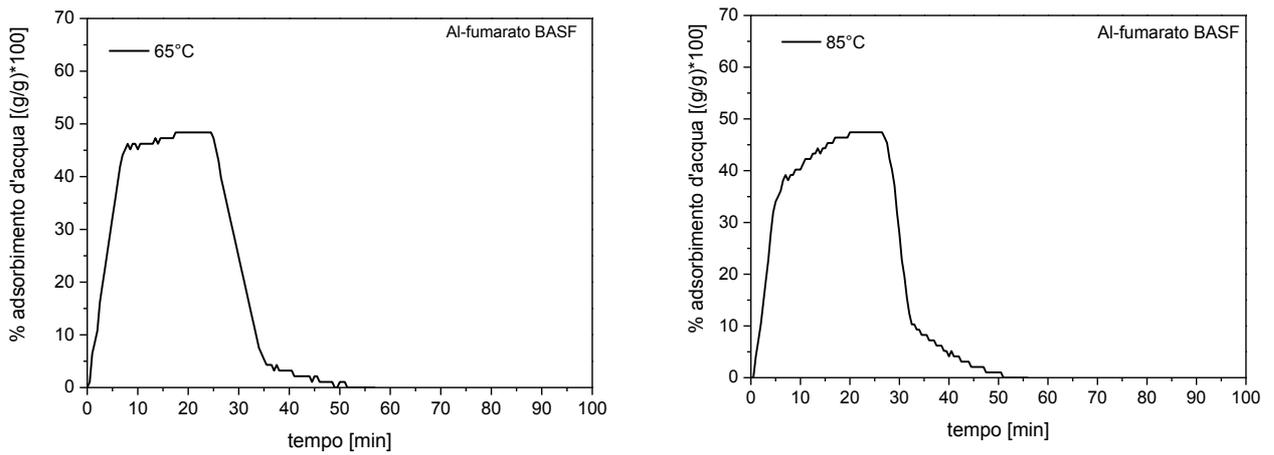


Figura 3.30. Al-fumarato – BASF: sinistra) andamento dell'adsorbimento di acqua in funzione del tempo misurato a 65°C durante un ciclo di carica da 0 a 80% di umidità relativa; destra) andamento del desorbimento di acqua in funzione del tempo misurato a 85°C durante un ciclo di scarica da umidità relativa 80% a 0.

4 Conclusioni

Dal punto di vista delle proprietà applicative desiderate, tutti i materiali mostrano stabilità termica sufficiente alle condizioni operative definite per il processo in esame. Rilevante appare, quindi, mettere a confronto il comportamento dei materiali rispetto all'adsorbimento e desorbimento dell'acqua. La scelta delle differenti temperature di adsorbimento e desorbimento, seppure in un range relativamente stretto (65 e 85 °C) è stata effettuata allo scopo di evidenziare i comportamenti più o meno favorevoli dei materiali rispetto alla loro deidratazione che, ricordiamo, avviene a temperature maggiori di quelle di adsorbimento. Il semplice aumento di temperatura, infatti, porta con sé un decremento dell'umidità relativa RH %, dovuta al contemporaneo aumento della pressione di saturazione dell'acqua. Se il decremento di RH % così ottenuto è in grado di abbattere il contenuto di acqua "catturata" dal materiale (espresso in massa di acqua adsorbita per unità di massa di adsorbente) si ha un immediato rilascio della stessa in atmosfera e quindi una sua immediata disponibilità per una successiva fase di condensazione. Al contrario, la presenza di comportamenti isteretici verso valori di RH % minori tra il desorbimento a temperatura elevata e l'adsorbimento a minore temperatura (con spostamento della curva di scarica verso valori minori di quella di carica) può ostacolare una facile scarica del materiale, inficiandone in misura più o meno rilevante l'utilizzabilità finale.

In figura 3.31 per ogni MOF analizzato sono riportate le curve di adsorbimento ottenute a 65 °C e quelle di desorbimento ottenute a 85 °C, rispettivamente. In tabella 3.1 sono riportati i dati significativi delle caratterizzazioni all'adsorbimento di acqua.

In accordo con i dati di letteratura, il MIL-100 (Fe) - SA presenta un'isoterma di adsorbimento di forma a "s", bassi valori di uptake per p/p_0 al di sotto del 20%, valori di α compresi nell'intervallo di interesse 20-60% e una massima capacità di adsorbimento del 64% a p/p_0 80% per entrambe le isoterme. Tuttavia la presenza d'isteresi tra il desorbimento a 85 °C ($\alpha \approx 0.4$) e l'adsorbimento a 85 °C ($\alpha \approx 0.5$) fanno intuire già a questo stadio delle problematiche connesse al processo di rigenerazione in fase di operatività impiantistica, nonostante l'apparentemente alta capacità di adsorbimento assoluta esibita. Le cinetiche di carica/scarica di acqua stimate e riportate in tabella 3.1, inoltre, non risultano particolarmente vantaggiose.

Particolarmente negativo il comportamento del sistema MIL-53 (Al) - SA sia per forma delle isoterme di adsorbimento e desorbimento (isteresi verso valori minori di RH % alla temperatura più alta con $\alpha \approx 0.3$ in scarica e $\alpha \approx 0.45$ in carica) sia per il valore di uptake massimo, comportamento aggravato da cinetiche di carica/scarica decisamente sfavorevoli.

L'analisi dei rimanenti sistemi è positiva per tutti e tre i campioni misurati con una lieve migliore capacità prestazionale in termini di caricamento massimo dei materiali di tipo Al-fumarato. Le isoterme a "s" non mostrano isteresi tra carica e scarica alle differenti temperature e sono nette nelle fasi di incremento/decremento del contenuto di acqua. I valori di α sono pari a $\alpha \approx 0.55$ per il sistema Al-fumarato della MOF Technologies ed $\alpha \approx 0.45$ per il sistema Al-fumarato BASF, il che lascia intuire delle differenze dei materiali probabilmente derivanti da diverse modalità di sintesi e/o purificazione. Il sistema CAU-10-H (Al) della MOF Technologies ha un valore di α pari a ≈ 0.45 . Le cinetiche di carica/scarica risultano vantaggiose rispetto agli altri materiali e comunque adeguate per l'applicazione oggetto della presente attività.

Complessivamente i valori migliori sono mostrati per il materiale Al-fumarato acquisito dalla BASF. Tuttavia non si può fare a meno di sottolineare che pur essendo un materiale altamente efficiente non ha una reale commercializzazione essendo stato fornito in via informale solo per scopi di ricerca scientifica. D'altra parte, la ditta irlandese MOF Technologies Ltd, piccola azienda innovativa e dinamica e fornitrice del secondo sistema Al-fumarato e del CAU-10-H (Al) appare comunque allo stato sufficientemente stabile e motivata per affrontare in prospettiva anche produzioni su scala significativa. Pertanto i due materiali forniti dalla ditta irlandese saranno avviati alla caratterizzazione in bulk utilizzando il banco di prova realizzato con la collaborazione del partner universitario.

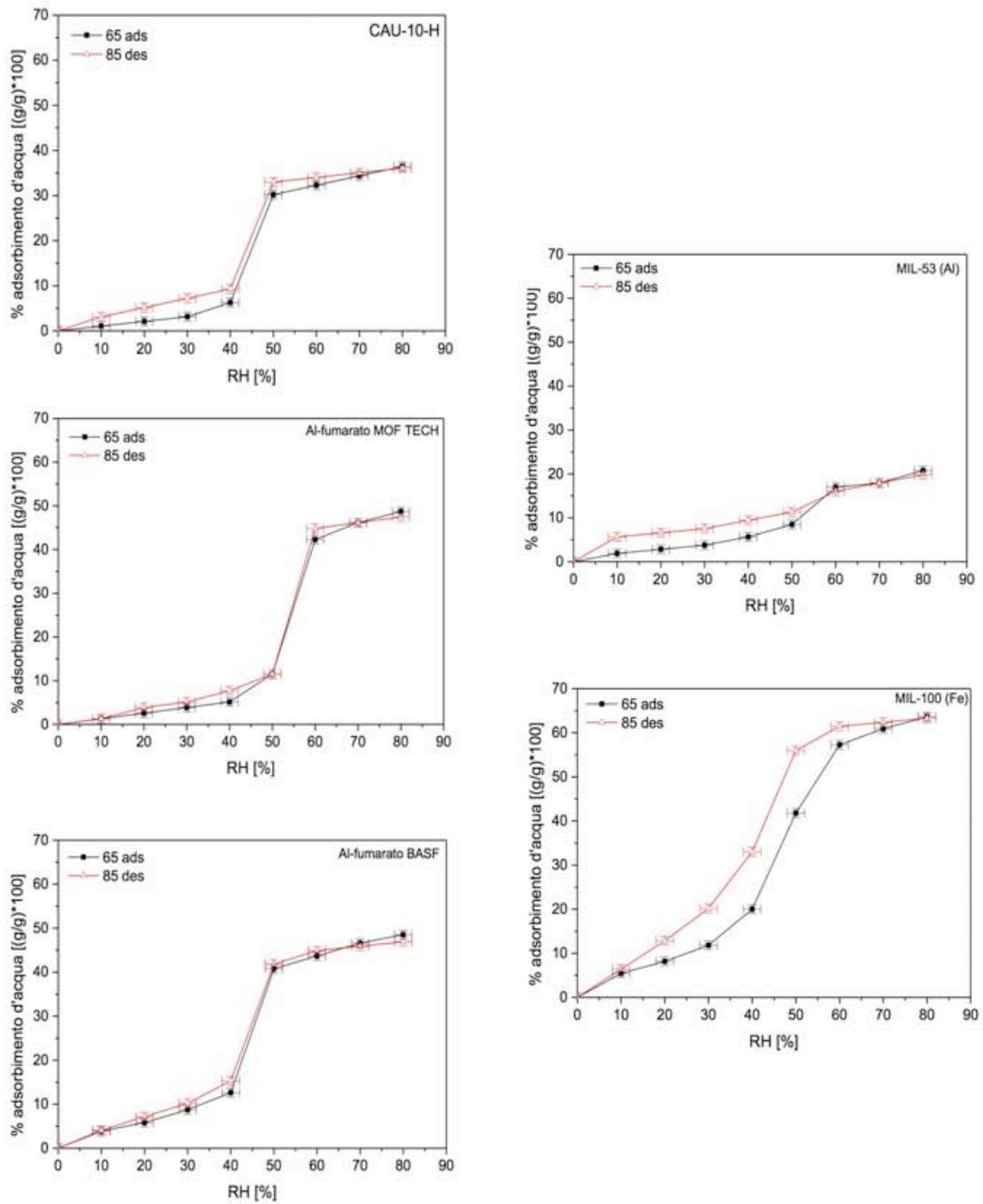


Figura 3.31. Isotherme di adsorbimento di acqua a 65°C e desorbimento a 85°C misurate per i materiali MOF.

Tabella 3.1. Analisi sperimentale delle isoterme di adsorbimento di acqua dei materiali MOF adsorbenti a differenti temperature operative. Per ogni materiale si riportano i valori di massima capacità di adsorbimento percentuale, di α percentuale (con $\alpha=p/p_0$ nel passaggio materiale desorbito - materiale adsorbito) e dei tempi di carica e scarica riferiti rispettivamente al 90% e 10% dell'uptake massimo. I dati in neretto sono relativi ai due MOF selezionati per i test in bulk.

materiale adsorbente *	capacità di adsorbimento @ $p/p_0=0.8$ [(g _{H2O} /g _{ads})*100]		α (100*p/p ₀)				tempo di carica **		tempo di scarica ***	
			adsorbimento		desorbimento		t_{c90} [min]		t_{s10} [min]	
	@ 65°C	@ 85°C	@ 65°C	@ 85°C	@ 65°C	@ 85°C	@ 65°C	@ 85°C	@ 65°C	@ 85°C
MIL-100 (Fe) - SA	64±5	63±5	45±1	51±1	36±1	39±1	26±1	25±1	38±1	30±1
MIL-53 (Al) - SA	21±2	20±2	52±1	59±1	40±1	42±1	26±1	19±1	44±1	43±1
Al-fumarato - MT	49±5	47±5	54±1	63±1	45±1	54±1	9±1	13±1	20±1	21±1
CAU-10-H (Al) - MT	36±5	36±5	45±1	54±1	35±1	44±1	7±1	13±1	27±1	26±1
Al-fumarato - BASF	48±5	47±5	44±1	53±1	34±1	43±1	7±1	12±1	18±1	19±1

* Le misure sono state eseguite su circa 100 mg di campione; ** Intervallo di tempo necessario per raggiungere il 90% dell'uptake massimo in fase di adsorbimento;

*** Intervallo di tempo necessario tra il valore massimo di uptake ed il suo 10% in fase di desorbimento.

5 Appendice: misura sperimentale delle curve di adsorbimento e desorbimento di acqua per il gel di silice

Nella presente appendice si riportano le isoterme di adsorbimento e desorbimento di acqua ottenute per un materiale di riferimento mediante il set up sperimentale già utilizzato per l'analisi del comportamento dei materiali di tipo MOF. Scopo delle misure è fornire materiale di supporto per le successive fasi di validazione in bulk sul sistema di prova scala banco.

Come materiale di riferimento è stato scelto il gel di silice, un materiale adsorbente di uso comune e caratteristiche note. Il materiale commerciale (Disidry Silicagel fornito da Aerodyne snc) in forma di granuli è stato ridotto in polvere mediante macinazione in mortaio e distribuito uniformemente sulla superficie del portacampione di alluminio dell'analizzatore di umidità, in maniera simile a quanto già operato per i materiali innovativi MOF. Preventivamente alle misure i campioni sono stati sottoposti per 30 minuti ad un flusso di aria secca alla temperatura di misura.

Le isoterme di adsorbimento e desorbimento di acqua riportate in figura A.1, sono state ottenute alle temperature di 65°C e 85°C per valori di umidità relativa RH compresi tra il 10% e l'80% (massimo valore di umidità relativa raggiungibile con il setup di misura). L'andamento delle curve di adsorbimento cresce linearmente all'aumentare dell'umidità relativa fino a RH 60% per entrambe le misure. Per valori maggiori di umidità relativa a 65°C si evidenzia un'iniziale tendenza alla saturazione. La massima capacità di adsorbimento misurata a RH 80% è pari al 32% a 65°C e al 41% a 85°C, rispettivamente. Le curve di desorbimento presentano un'isteresi per entrambe le temperature indagate. Le caratteristiche misurate sono coerenti con quanto riportato in letteratura per il gel di silice [11, 12].

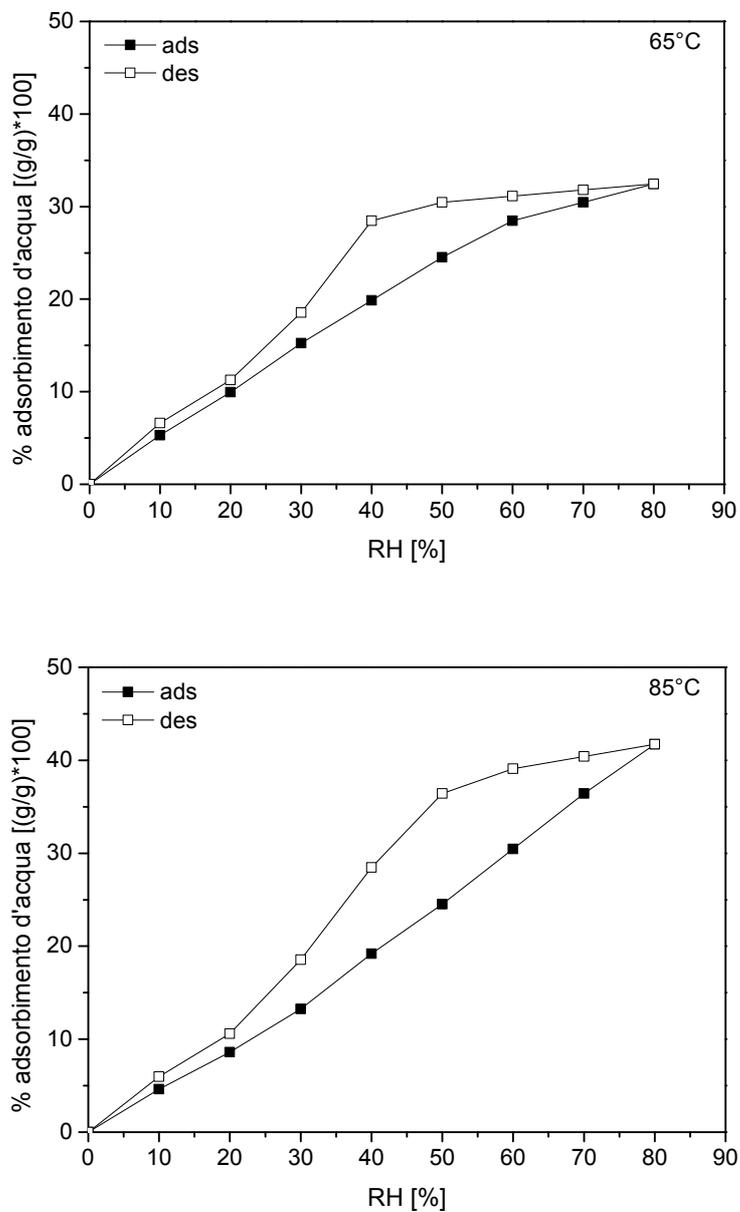


Figura A.1. Isotherme di adsorbimento e desorbimento di acqua per il gel di silice misurate a 65°C e 85°C utilizzando il setup sperimentale con l'analizzatore di umidità.

6 Riferimenti bibliografici

1. <https://www.ccdc.cam.ac.uk/solutions/csd-system/components/mercury>
2. S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*, J. Am. Chem. Soc. 60 (2) (1938) 309–319.
3. A. Saito, H. Foley, *Argon porosimetry of selected molecular sieves: experiments and examination of the adapted Horvath-Kawazoe model*, Microporous Mater. 3 (1995) 531-542.
4. P. Küsgens, M. Rose, I. Senkovska, H. Fröde, A. Henschel, S. Siegle, S. Kaskel, *Characterization of metal-organic frameworks by water adsorption*, Microporous Mesoporous Mater. 120 (2009) 325–330.
5. T. Loiseau C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration*, Chem. - Eur. J. 10 (2004) 1373–1382.
6. D. Xuan-Dong, H. Vinh-Thang and S. Kaliaguine, *MIL-53 (Al) mesostructured metal-organic frameworks*, Microporous and Mesoporous Materials (141), 2011, 135-139.
7. J. A. Coelho, A. M. Ribeiro, F. P. Ferreira, S. M. P. Lucena, A. E. Rodrigues and D. C. S. de Azevedo, *Stability of an Al-Fumarate MOF and Its Potential for CO₂ Capture from Wet Stream*, Ind. Eng. Chem. Res. 2016, 55, 2134–2143.
8. E. Elsayed, R. AL-Dadah, S. Mahmoud, A. Elsayed, P. A. Anderson, *Aluminium fumarate and CPO-27(Ni) MOFs: Characterization and thermodynamic analysis for adsorption heat pump applications*, Applied Thermal Engineering 99 (2016) 802–812.
9. H. Reinsch, M. A. van der Veen, B. Gil, B. Marszalek, T. Verbiest, D. de Vos, and N. Stock, *Structures, Sorption Characteristics, and Nonlinear Optical Properties of a New Series of Highly Stable Aluminum MOFs*, Chem. Mater. 2013, 25, 17–26.
10. M. F. de Lange, T. Zeng, T. J. H. Vlught, J. Gascon and F. Kapteijn, *Manufacture of dense CAU-10-H coatings for application in adsorption driven heat pumps: optimization and characterization*, Cryst. Eng. Comm., 2015, 17, 5911–5920.
11. R.T. Yang, *“Adsorbents: fundamentals and applications”*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2003.
12. X. Zheng, T.S. Ge, R.Z. Wang, *“Recent progress on desiccant materials for solid desiccant cooling systems”*, Energy 74 (2014) 280-294.