



Ricerca di Sistema elettrico

Sviluppo di un composito a matrice polimerica
ad alto caricamento di MOF.
Prove di fattibilità e valutazioni esplorative.

M. Pentimalli - A. Aliboni - M. Bellusci - A. La Barbera
F. Padella - L. Pilloni - F. Varsano

SVILUPPO DI UN COMPOSITO A MATRICE POLIMERICA AD ALTO CARICAMENTO DI MOF.
PROVE DI FATTIBILITÀ E VALUTAZIONI ESPLORATIVE.

M. Pentimalli, A. Aliboni, M. Bellusci, A. La Barbera, F. Padella, F. Varsano (ENEA)

Dicembre 2018



Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2018

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

Progetto: Processi e macchinari industriali

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 CENNI SULLA CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA DEI MATERIALI E RICHIAMI SULL'ADSORBIMENTO DI GAS	6
2.2 SELEZIONE DEI POLIMERI DA UTILIZZARE QUALE MATRICE	7
2.3 SELEZIONE DELLA MATRICE POLIMERICA	11
2.4 SVILUPPO DEL COMPOSITO PVDF/MOF.....	17
3 CONCLUSIONI.....	23
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	24

Sommario

Nell'ambito del presente obiettivo B.1 è stato ideato un intervento di efficientamento energetico nel processo industriale di produzione della pasta mediante un ciclo termodinamico di recupero basato sull'uso di materiali adsorbenti innovativi. ENEA ha individuato due tipi di adsorbenti innovativi MOF (Metal Organic Framework) a base alluminio, il sistema Al-fumarato e il CAU-10-H. I materiali acquisiti dalla MOFTechnologies Ltd sono stati caratterizzati e hanno mostrato proprietà idonee all'utilizzo come letti adsorbenti del sistema a recupero energetico ideato per l'essiccamento della pasta. Allo scopo di valutare possibili soluzioni alternative al loro impiego in forma di letto fluido nel sistema di prova STEAM (Sistema Termico per Essiccazione d'Aria mediante Materiali adsorbenti avanzati), l'attività ENEA del terzo anno (PAR2017) è stata mirata a valutare alcune modalità di confinamento del MOF su supporti dimensionalmente stabili. Le prove preliminari precedentemente condotte utilizzando alcune diverse modalità di supporto hanno mostrato problematiche in termini di abbattimento di efficienza del materiale adsorbente e di sfaldamento delle particelle dal substrato. Tuttavia, poiché l'interesse per la stabilizzazione del materiale adsorbente ricade all'interno di una linea di ricerca che allo stato attuale ha notevole rilevanza tecnico-scientifica e comunque essendo la stabilizzazione delle particelle adsorbenti un vantaggio sostanziale per gli sviluppi futuri della tecnologia di efficientamento proposta, le attività trimestrali del PAR2018 sono state dedicate ad ulteriori indagini in tal senso. A tale scopo sono state condotte altre prove sperimentali finalizzate, piuttosto che al confinamento in varie modalità del letto di polvere su substrati, allo sviluppo di un nuovo materiale composito a matrice polimerica contenente il MOF particellato disperso all'interno quale fase attiva. L'obiettivo dell'attività condotta è verificare la possibilità di stabilizzare il materiale adsorbente per inglobamento in un'opportuna matrice minimizzando gli abbattimenti di efficienza registrati nelle prove già condotte e incrementando al contempo la resistenza rispetto allo sfaldamento.

Sul piano degli sviluppi impiantistici, ENEA ha svolto attività di supporto all'implementazione del dimostrativo STEAM nella versione finale ottimizzata.

Il presente rapporto riporta la descrizione delle prove di fattibilità sperimentali svolte per sviluppare un composito contenente i MOF selezionati come letti adsorbenti del sistema di essiccamento. In particolare, si descrive l'approccio utilizzato per la preparazione dei composti polimerici in forma di film e si riportano i risultati ottenuti dalle analisi di caratterizzazione morfologica.

1 Introduzione

Nell'ambito dell'obiettivo B1 "Materiali innovativi per lo sviluppo di sistemi per il recupero energetico da cascami termici in ambito industriale", durante il triennio di attività 2015-2017 è stata ideata una nuova metodologia di efficientamento energetico del processo di produzione industriale della pasta alimentare [1, 2, 3]. L'intervento è basato sull'impiego di materiali adsorbenti avanzati ed è finalizzato al recupero di cascami entalpici a bassa temperatura nella fase di essiccazione del processo di produzione della pasta. Adottando la soluzione tecnologica proposta, è possibile ottenere l'integrale recupero dei cascami entalpici del processo d'essiccazione realizzando un parziale trasferimento dei consumi termici dell'essiccatore verso quelli elettrici con una riduzione complessiva di circa il 50 % del consumo di energia primaria.

Nel corso delle attività ENEA, in base alle prove sperimentali condotte su scala laboratorio con esiti positivi rispetto agli scopi prefissati, ha selezionato i materiali innovativi da utilizzare come letti adsorbenti del ciclo di efficientamento. In particolare, sono stati individuati due materiali di tipo MOF (composti metallo-organici) a base alluminio, il CAU-10-H e l'Al-fumarato (prodotti dalla MOF Technologies Ltd), aventi caratteristiche idonee all'utilizzo impiantistico ideato [4].

In seguito i materiali individuati sono stati oggetto di una campagna di prove sperimentali in letto fluido eseguite utilizzando il sistema dimostrativo STEAM (Sistema Termico per Essiccazione d'Aria mediante Materiali adsorbenti avanzati) che è stato sviluppato in collaborazione con UTV (Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università di Roma Tor Vergata) per le prove su scala banco [5, 6]. I risultati ottenuti hanno confermato le prove di laboratorio mostrando che i materiali utilizzati in forma di letto fluido esibiscono proprietà di adsorbimento adeguate agli scopi impiantistici sia in termini di uptake sia in termini di cinetiche e, pertanto risultano di effettivo interesse tecnologico per l'applicazione oggetto di intervento.

Date le caratteristiche dei materiali in termini di morfologia e densità particellare ($0.1 - 0.5 \text{ g/cm}^3$), per minimizzare le problematiche legate al potenziale trascinamento della polvere, il letto fluido del sistema STEAM è stato dotato, fin dalla sua realizzazione nella prima versione, di un apposito sistema sifone/filtro. Questa soluzione ha consentito di mantenere il materiale confinato nella zona compresa tra letto fluido e filtro, evitando così contaminazioni indesiderate del circuito durante le prove sperimentali. D'altra parte, una gestione alternativa del materiale attivo in forma di letto fisso, comporterebbe un sostanziale vantaggio in termini di semplificazione del sistema STEAM e, quale ulteriore vantaggio, potrebbe avere rilevanti ricadute positive anche per lo sviluppo di sistemi similari in altri ambiti. Quindi, durante la terza annualità (PAR2017), ENEA ha studiato alcuni possibili metodi di confinamento del MOF in forma particellare. In particolare sono stati utilizzati tre diversi tipi di supporti dimensionalmente stabili, costituiti da un materiale polimerico fortemente idrofilico (Nafion), un supporto celluloso idrofilico e un materiale inerte idrofobico a base di polipropilene di tipo Tessuto-Non-Tessuto (TNT), rispettivamente [7]. Le prove sperimentali hanno tuttavia mostrato un abbattimento delle proprietà adsorbenti per i due sistemi su supporto idrofilico. Per il sistema costituito dal MOF su supporto idrofobico le proprietà di adsorbimento sono risultate mantenute ma si è osservato un problema di scarsa tenacità dovuto al distacco delle particelle adsorbenti dal supporto durante i cicli in conseguenza di un rigonfiamento reticolare non gestito dal substrato. Poiché la possibilità di stabilizzare il materiale adsorbente per sfruttarne le caratteristiche funzionali è e resta di grande interesse applicativo e comunque ricade all'interno di una linea di attività scientifico-tecnologica di notevole importanza, si è ritenuto di proseguire l'attività intrapresa ampliando lo studio sperimentale durante il trimestre di estensione (PAR2018). Allo scopo è stata esplorata la possibilità di fissare il materiale attivo mediante lo sviluppo di compositi a matrice polimerica ad alto caricamento di MOF.

I materiali di tipo MOF, data la loro natura intrinseca cristallina, mostrano dei limiti rispetto alle possibilità di una loro manipolazione e/o processabilità. Queste, infatti, sono piuttosto scarse se paragonate a quelle di altri materiali di tipo soft come, ad esempio, i polimeri organici. Per questo motivo ottenere materiali MOF in forma di film o di membrane costituisce un aspetto cruciale per favorire il passaggio verso una loro applicazione tecnologica. A oggi, nonostante il crescente aumento delle possibili applicazioni dei MOF, quest'area di studio è relativamente nuova. Alcuni lavori, ad esempio, sono stati dedicati allo sviluppo di strutture MOF mediante crescita direttamente su un substrato [8, 9], oppure membrane di MOF puri free-

standing [10]. Tuttavia questi sistemi hanno mostrato alcune problematiche intrinseche dovute principalmente al fatto che i substrati utilizzati devono essere stabili rispetto alle condizioni di crescita del MOF, che la scelta dei MOF è limitata a quelli che crescono in condizioni blande e inoltre spesso le membrane ottenute sono rigide e fragili. Un approccio alternativo per superare alcuni di questi aspetti consiste nell'inglobare le particelle di un MOF all'interno di una matrice polimerica in modo da stabilizzare il MOF in polvere attraverso l'immobilizzazione nel polimero [11, 12]. Le prove esplorative condotte nel trimestre del PAR2018 sono basate su questo tipo di approccio con l'obiettivo di sviluppare un composito MOF-polimero le cui proprietà funzionali siano le più vicine possibili a quelle del MOF originale avendo la parte polimerica, la sola funzione di matrice legante.

Nella prima fase dello studio, l'attenzione è stata focalizzata sulla scelta del polimero. È stato fissato il sistema MOF Al-fumarato come materiale modello su cui eseguire le prove e tre diversi tipi di polimero disponibili in commercio, due a basso costo, il polistirene (PS) e l'acrilonitrile-butadiene-stirene (ABS) e uno più costoso, il polivinilidene fluoruro (PVDF) già utilizzato in applicazioni simili [11]. È stata sviluppata una procedura sperimentale per preparare i compositi polimero/MOF in forma di film spessi. I film sono stati caratterizzati e in base ai risultati delle analisi è stato possibile selezionare un polimero come più idoneo agli scopi. In conseguenza delle prove preliminari, il polimero selezionato è stato utilizzato per sviluppare il composito ad alto caricamento di MOF. I compositi ad alto caricamento sono stati caratterizzati e i risultati sono discussi nel seguito.

Parallelamente, sul piano dell'attività di sviluppo impiantistico, ENEA ha anche svolto attività di supporto all'implementazione del dimostrativo STEAM nella versione finale ottimizzata. A tale scopo, per l'integrazione e/o la sostituzione di alcune parti del dimostrativo, è stato acquisito un kit di componentistica per regolazione temperatura, coibentazione e filtraggio.

2 Parte sperimentale

Nel presente capitolo si riporta la descrizione delle prove sperimentali di fattibilità per lo sviluppo di un materiale composito polimerico contenente un MOF adsorbente quale fase attiva. L'obiettivo è ottenere un composito le cui proprietà funzionali siano le più vicine possibili a quelle del MOF originale avendo la parte polimerica, la mera funzione di matrice legante.

Nel seguente paragrafo 2.1 sono brevemente richiamati alcuni concetti alla base della tecnica di adsorbimento di azoto a 77K che è stata utilizzata per valutare l'area superficiale specifica dei MOF inglobati nelle matrici polimeriche.

Nei tre paragrafi successivi è descritto il lavoro condotto per la scelta dei polimeri potenzialmente idonei agli scopi, le prove preliminari effettuate per selezionare la matrice polimerica e infine, lo sviluppo del composito ad alto caricamento di MOF.

2.1 Cenni sulla caratterizzazione morfologica dei materiali e richiami sull'adsorbimento di gas

Le caratteristiche funzionali di uptake e cinetiche di adsorbimento/desorbimento di acqua per le quali i MOF Al-fumarato e CAU-10-H sono stati selezionati agli scopi in oggetto, sono strettamente correlate alle proprietà morfologiche di tali materiali, in particolare all'area specifica superficiale. Per tale motivo, i materiali sviluppati nel presente lavoro sono stati valutati *in primis* mediante misure di adsorbimento di azoto a 77K. 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 report RdS/PAR2015/058 [2].

Con il termine adsorbimento si intende il fenomeno chimico-fisico 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, come nel caso dei campioni composti in esame, si utilizza l'azoto N₂ e la misura viene effettuata alla temperatura di 77 K.

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 ($n_{adsorbito}$) rispetto alla massa dell'adsorbente ($m_{adsorbente}$) come una funzione della pressione P, della temperatura T e della tipologia di adsorbente e di adsorbato

$$n_{adsorbito}/m_{adsorbente} = f(P, T, adsorbente, adsorbato)$$

A temperatura costante e per interazioni fortemente aspecifiche la relazione si semplifica in

$$n_{adsorbito}/m_{adsorbente} = f(P)_{T,adsorbente,adsorbato}$$

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:

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

dove P⁰ 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 di isoterme di adsorbimento o di desorbimento, rispettivamente. 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. Nel caso in esame, ad esempio, le isoterme misurate per i MOF sono di tipo misto I+II secondo IUPAC e sono tipiche di materiali microporosi (diametro pori <2 nm). Data una isoterma di adsorbimento per uno specifico materiale, applicando vari modelli matematici è possibile valutare quantitativamente le caratteristiche dell'adsorbente tra cui l'area superficiale specifica.

Le misure di adsorbimento di azoto a 77 K sono state eseguite sui materiali sviluppati utilizzando due diverse strumentazioni della Quantachrome. L'apparecchiatura Nova 2200e è stata utilizzata per effettuare valutazioni rapide dell'area specifica mediante applicazione del modello BET [13] su 5-7 punti sperimentali. L'apparecchiatura ad alta risoluzione Autosorb IQ è stata utilizzata per acquisire le isoterme di adsorbimento/desorbimento complete.

2.2 Selezione dei polimeri da utilizzare quale matrice

La prima parte dello studio è stata dedicata alla scelta dei polimeri aventi caratteristiche potenzialmente idonee per lo sviluppo del composito. Il primo criterio per la scelta è stato determinato dalle condizioni operative del ciclo di funzionamento del sistema di essiccamento basato sui materiali adsorbenti di tipo MOF. Nel sistema di efficientamento il materiale attivo MOF è sottoposto a cicli di adsorbimento e desorbimento di vapore d'acqua fino a valori di umidità relativa pari a circa 80%, di temperatura pari a circa 150 °C e pressione pari a circa 1 bar assoluto. Pertanto sono stati scelti materiali polimerici con capacità di adsorbimento d'acqua molto basse, con temperature di degradazione (o cedimento strutturale) al di sopra di 150 °C e proprietà meccaniche adeguate in termini di tenacità. Il secondo criterio di scelta è stato basato su considerazioni riguardanti la disponibilità e i costi dei materiali.

In base a tali considerazioni, sono stati scelti tre diversi tipi di polimero disponibili in commercio, due a basso costo, il polistirene (PS) e l'acrilonitrile-butadiene-stirene (ABS) e uno più costoso, il polivinilidene fluoruro (PVDF), già utilizzato in applicazioni simili. I polimeri scelti sono stati acquisiti da Versalis (PS e ABS) e Sigma-Aldrich (PVDF), rispettivamente.

Il polistirene e l'ABS sono materiali largamente utilizzati a livello industriale con condizioni di processo ben stabilite e costi bassi. Il polistirene (C_8H_8)_n è il polimero dello stirene con densità pari a 1.05 g/cm³. Il PS è inerte chimicamente rispetto a molti agenti corrosivi, è solubile nei solventi organici clorurati come, ad esempio, diclorometano e cloroformio, è solubile in trielina, in acetone e in alcuni solventi aromatici come benzene e toluene e tetraidrofurano. Il PS utilizzato ai nostri scopi è stato ottenuto mediante polimerizzazione in bulk e successiva estrusione in forma di pellet. Per le sue proprietà può essere lavorato per mezzo di termoformatura e stampaggio a iniezione e perciò trova vaste possibilità d'impiego in numerosi settori applicativi per creare oggetti, contenitori, modelli ecc. Il PS è un polimero aromatico termoplastico a struttura lineare che a temperatura ambiente si comporta come un solido vetroso. In figura 1 è mostrato l'andamento del termogramma DSC del polistirene dal quale si evidenzia la temperatura di transizione vetrosa intorno a 100 °C. Il materiale risulta termicamente stabile fino a 200 °C.

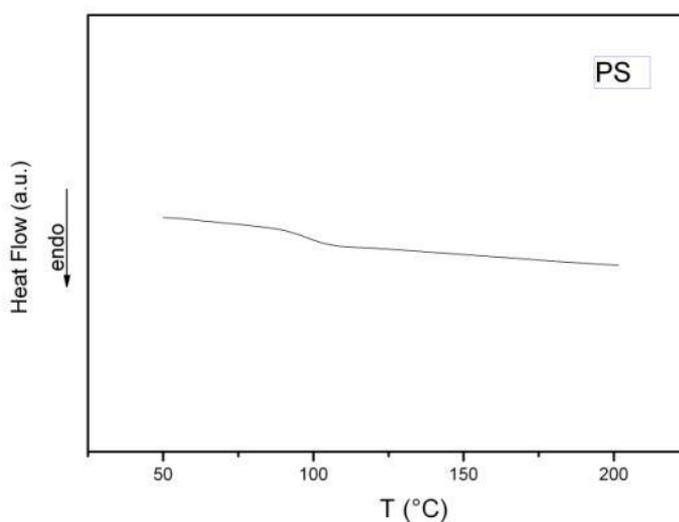
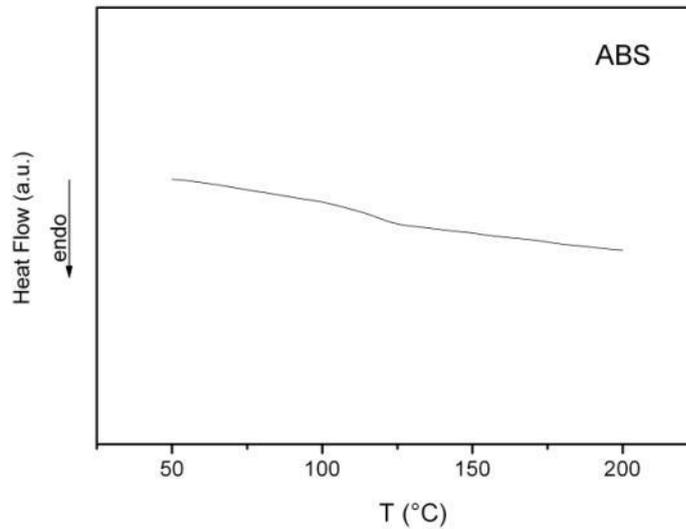


Figura 1. Termogramma DSC ottenuto per un campione di PS in forma di pellet.

L'acrilonitrile-butadiene-stirene ($C_8H_8 \cdot C_4H_6 \cdot C_3H_3N$)_n è un polimero a blocchi amorfo termoplastico prodotto tramite polimerizzazione in emulsione o in massa di acrilonitrile e stirene in presenza di polibutadiene. L'ABS è caratterizzato da tre proprietà principali, scorrimento, resistenza al calore e resistenza agli urti. Lo stirene monomero conferisce all'ABS una buona processabilità, l'acrilonitrile la rigidità e la resistenza termica e chimica, mentre il butadiene rende il prodotto più tenace e resiliente, anche a basse temperature. Cambiando le proporzioni dei componenti dell'ABS e aggiungendo additivi specifici, si possono produrre diversi gradi, con proprietà particolari. L'ABS usato ai nostri scopi contiene circa il 10% in peso di componente butadienica e ha densità pari a 1.04 g/cm³. L'ABS resiste agli acidi acquosi, agli alcali, agli acidi cloridrico e fosforico concentrati, agli alcoli e agli oli animali, vegetali e minerali, ma subisce l'attacco degli acidi solforico e nitrico concentrati ed è sensibile alla radiazione ultravioletta; è solubile negli esteri, nei chetoni, nel 1,2-dicloroetano e nell'acetone. L'ABS può essere lavorato tramite i processi di stampaggio a iniezione ed estrusione e trova applicazione in numerosi settori applicativi. In figura 2 è mostrato l'andamento del

termogramma ottenuto mediante DSC per l'ABS per il quale si evidenzia una temperatura di transizione



vetrosa intorno a 115°C. Il materiale risulta termicamente stabile fino a 200 °C.

Figura 2. Termogramma DSC ottenuto per un campione di ABS in forma di pellet.

Il polivinilidene fluoruro è un polimero termoplastico ottenuto dalla polimerizzazione del monomero fluoruro di vinilidene un alogenuro alchilico di formula $CF_2=CH_2$. Il PVDF è un polimero semicristallino, atossico e presenta elevata resistenza chimica, in particolare ottima resistenza ad acidi, agenti ossidanti, alogeni, alcol, solventi clorati, idrocarburi alifatici, carburanti. È caratterizzato inoltre da elevata purezza (non contiene plastificanti, lubrificanti e additivi ignifughi), elevata resistenza e rigidità, elevata resistenza termica (150°C), buona termoplasticità, buona saldabilità, buone proprietà di isolamento elettrico. Tipicamente è utilizzato per realizzare membrane con diverse geometrie per specifiche applicazioni ad alto impatto (membrane polimeriche per celle a combustibile). Il PVDF utilizzato ai nostri scopi è in forma di polvere fine. In figura 3 è riportato il termogramma DSC ottenuto per il PVDF per il quale si osserva un picco di fusione nella regione compresa tra 165°C e 180°C. Il materiale risulta pertanto utilizzabile fino a 150 °C in maniera discontinua.

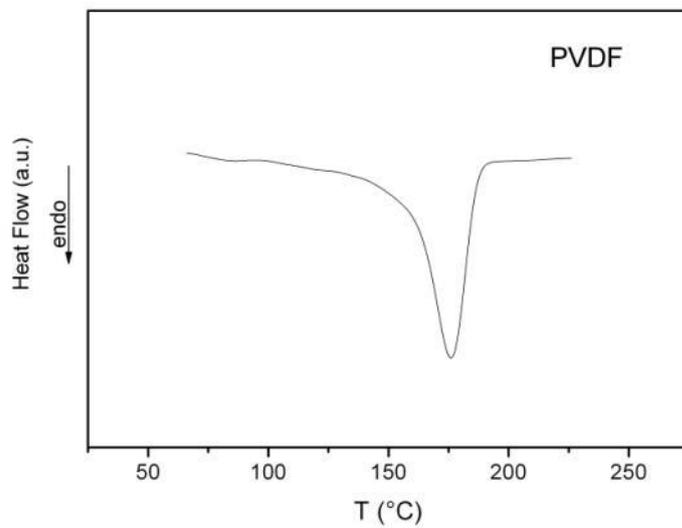


Figura 3. Termogramma DSC ottenuto per un campione di PVDF in polvere.

2.3 Selezione della matrice polimerica

Le prime prove sperimentali per lo sviluppo del composito sono state condotte, in continuità con quanto fatto durante la precedente terza annualità, scegliendo il MOF Al-fumarato come materiale modello. Fissando inizialmente la concentrazione di particelle adsorbenti pari al 50 % in peso di MOF nel composito, sono stati preparati tre campioni utilizzando i tre polimeri scelti, il polistirene, l'acrilonitrile-butadiene-stirene e il polivinilidene fluoruro.

Il metodo di preparazione del composito consiste in una serie di operazioni successive. In Figura 4 sono riportate alcune immagini che si riferiscono alla preparazione dei campioni in forma di film spessi.

Il primo step della procedura consiste nel solubilizzare il polimero in un opportuno solvente: per il PS e l'ABS è stato utilizzato il tetraidrofurano (THF), mentre per portare il PVDF in soluzione è stata usata la dimetilformammide (DMF). Le tre soluzioni sono state preparate sciogliendo 400 mg di polimero per 4 ml di THF nel caso di PS e ABS, mentre per il PVDF la soluzione è stata ottenuta utilizzando 2 g di polimero per 28 ml di DMF.

Preliminarmente alla preparazione del composito, il MOF in forma di polvere fine è stato seccato in stufa a 110°C per una notte e poi disperso in solvente mediante sonicazione per 10-15 min a temperatura ambiente. Il MOF da utilizzare per i compositi in PS e ABS è stato disperso in THF, un'altra aliquota da utilizzare per il composito in PVDF è stata dispersa in DMF.

Successivamente, alle tre soluzioni polimeriche è stato aggiunto il MOF disperso in solvente in modo da ottenere una miscela contenente la percentuale in peso di MOF del 50%. Dopo sonicazione della miscela per 15 minuti è stato ottenuto un inchiostro che è stato ulteriormente omogenizzato mediante macinazione in mortaio (Figura 4 A). L'inchiostro è stato raccolto e colato (casting) su un substrato preventivamente pulito con solvente e seccato (Figura 4 B, D, G). Sono stati utilizzati diversi tipi di substrato (alluminio, vetro e teflon), per valutare eventuali differenze nella fase di distacco dei film. I campioni preparati sono stati sottoposti a trattamento termico a 105°C in vuoto per una notte. Questa procedura permette di allontanare il solvente e ottenere il composito in forma di film spesso (Figura 4 C, E, F, I). Infine, i film sono stati distaccati dal substrato dopo una breve immersione in acetone (figura 4 H) e poi asciugati all'aria a temperatura ambiente per qualche ora. Nella fase di distacco dal substrato non sono state evidenziate differenze attribuibili alla natura del substrato. Il campione in polistirene ottenuto si presenta scarsamente omogeneo, è risultato fragile e si è parzialmente rotto durante il distacco (Figura 4 C). Il composito in ABS appare omogeneo e flessibile ed è stato facilmente staccato dal substrato (Figura 4 F). Analogamente il film in PVDF è risultato omogeneo e, come aspettato data la natura del polimero, molto compatto e ancora più flessibile del film in ABS (Figura 4 I). Lo spessore medio misurato per tutti i campioni preparati è dell'ordine di 300-400 micron.

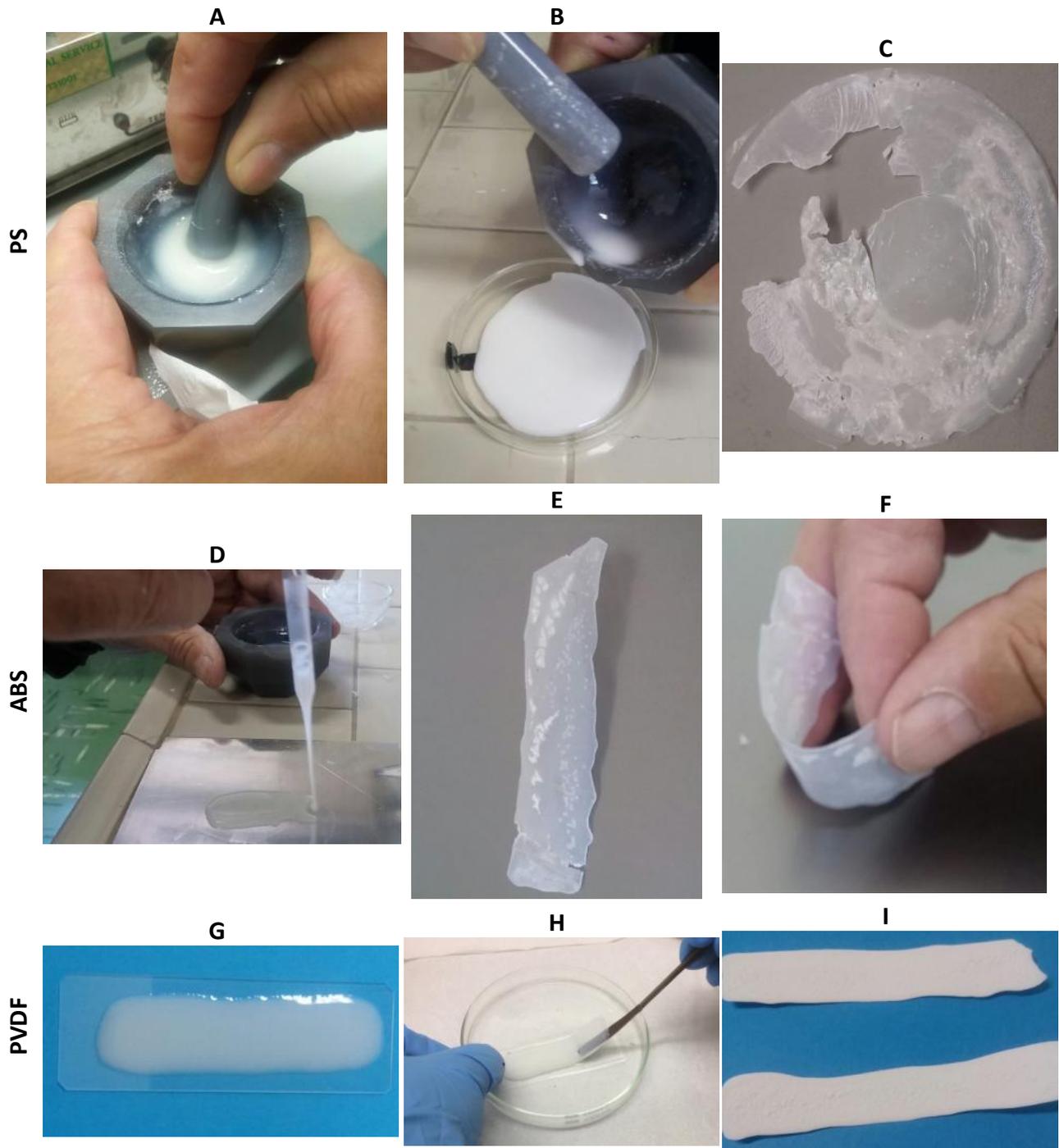


Figura 4. Alcune fasi della preparazione dei compositi polimero/MOF a base di PS: A) dispersione in mortaio; B) casting su vetro; C) rottura del film dopo distacco dovuta a fragilità del PS. ABS: C) casting su alluminio; D) il film è integro dopo distacco; F) il film si flette senza rompersi. PVDF: G) casting su vetro; H) distacco in acetone; I) i film sono omogenei e flessibili.

Per valutare le caratteristiche morfologiche dei compositi preparati, i tre campioni sono stati sottoposti ad analisi di adsorbimento di azoto a 77K (vedi paragrafo 2.1) e analisi mediante microscopia a scansione elettronica SEM. Allo scopo i film sono stati ritagliati in pezzetti di lato circa 3 mm e poi inseriti (circa 100-150 mg), nel bulbo di una cella di misura per le analisi di adsorbimento di gas (Figura 5 A).

I campioni per le osservazioni SEM sono stati preparati posizionando un frammento di film sulla superficie di un portacampione (stub) come mostrato in Figura 5 B. Lo stub è ricoperto da uno strato di materiale conduttivo a base grafitica la cui superficie adesiva è in grado di fissare il campione durante l'osservazione. Gli stub così preparati con i campioni da osservare sono posizionati su un portacampione e inseriti nella camera del microscopio.

A



B

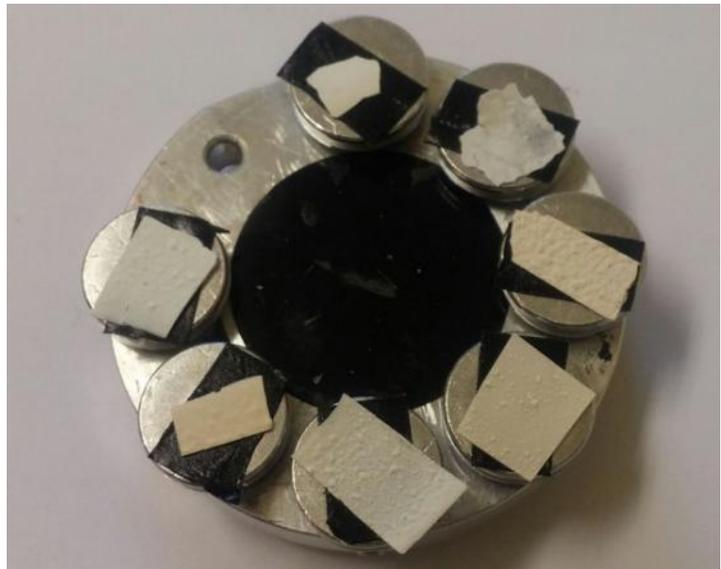


Figura 5. Composito polimero/MOF in forma di film. A) per le misure di adsorbimento di azoto a 77 K, il campione è ridotto in pezzetti di lato circa 3 mm e inserito nel bulbo di una cella in quarzo da 9 mm di diametro. B) Set di campioni di film compositi polimero/MOF preparati su stub per osservazione mediante microscopia elettronica a scansione SEM.

Preliminarmente a ogni misura di adsorbimento di gas, i campioni così preparati sono stati sottoposti a un trattamento termico sotto vuoto a 110 °C per una notte per eliminare eventuali contaminanti, principalmente costituiti da acqua fisisorbita o solventi residui dalla fase di preparazione. Per valutare l'area specifica superficiale sono state eseguite delle misure rapide acquisendo 5 punti sperimentali (volume di azoto adsorbito a condizioni standard vs pressione relativa), nel tratto di linearità dell'isoterma di adsorbimento di azoto a 77K. Essendo già noto che i materiali polimerici utilizzati non contribuiscono all'adsorbimento di azoto, nella valutazione dei dati sperimentali è stato tenuto conto del fatto che il peso dei campioni misurati era circa doppio rispetto al peso del MOF effettivamente contenuto. Quindi, applicando il modello BET [13] ai punti sperimentali è stata ottenuta una valutazione quantitativa dell'area

superficiale specifica dei tre campioni. In Figura 6A e Figura 6B sono riportati i risultati ottenuti applicando l'equazione BET. L'area specifica BET esibita dal composito PVDF-Al-fumarato è misurabile e risulta pari a circa 760m²/g (Figura 6A), cioè inferiore di circa il 30% rispetto a quella del MOF tal quale (1100 m²/g).

Per i compositi contenenti il MOF inglobato nelle matrici di PS e ABS l'area specifica risulta inferiore al limite di misura di 3 m²/g dello strumento. In Figura 6B sono riportati i risultati ottenuti applicando il modello BET su singolo punto.

Le analisi di microscopia elettronica sono state condotte sui tre film polimerici e, per riferimento è stato osservato un campione di MOF Al-fumarato in forma di polvere tal quale. Allo scopo, una piccola aliquota di MOF è stata preliminarmente dispersa per sonicazione in etanolo e poi fissata su uno stub. In Figura 7 A sono mostrate due immagini a basso (sinistra) e alto (destra) ingrandimento per il MOF tal quale. Le particelle di Al-fumarato sono costituite per la maggior parte da strutture a forma di bastoncini di lunghezza circa 600-700 nm e larghezza circa 80-90 nm. Nel campione composito a base di PVDF (Figura 7 B), le particelle di MOF sono inglobate nella matrice polimerica e una parte di esse fuoriesce dal film per una frazione delle sue dimensioni. Questo evidentemente fa sì che una corrispondente frazione della superficie del MOF nel composito resti comunque disponibile all'adsorbimento e spiega il valore di area specifica misurato per questo campione. Al contrario, per i compositi a base di PS e ABS (Figura 7 C, D), le particelle di MOF restano pressoché totalmente inglobate nel film polimerico e di conseguenza la superficie del MOF disponibile all'adsorbimento è pesantemente abbattuta e infatti è risultata non misurabile mediante adsorbimento di azoto a 77K.

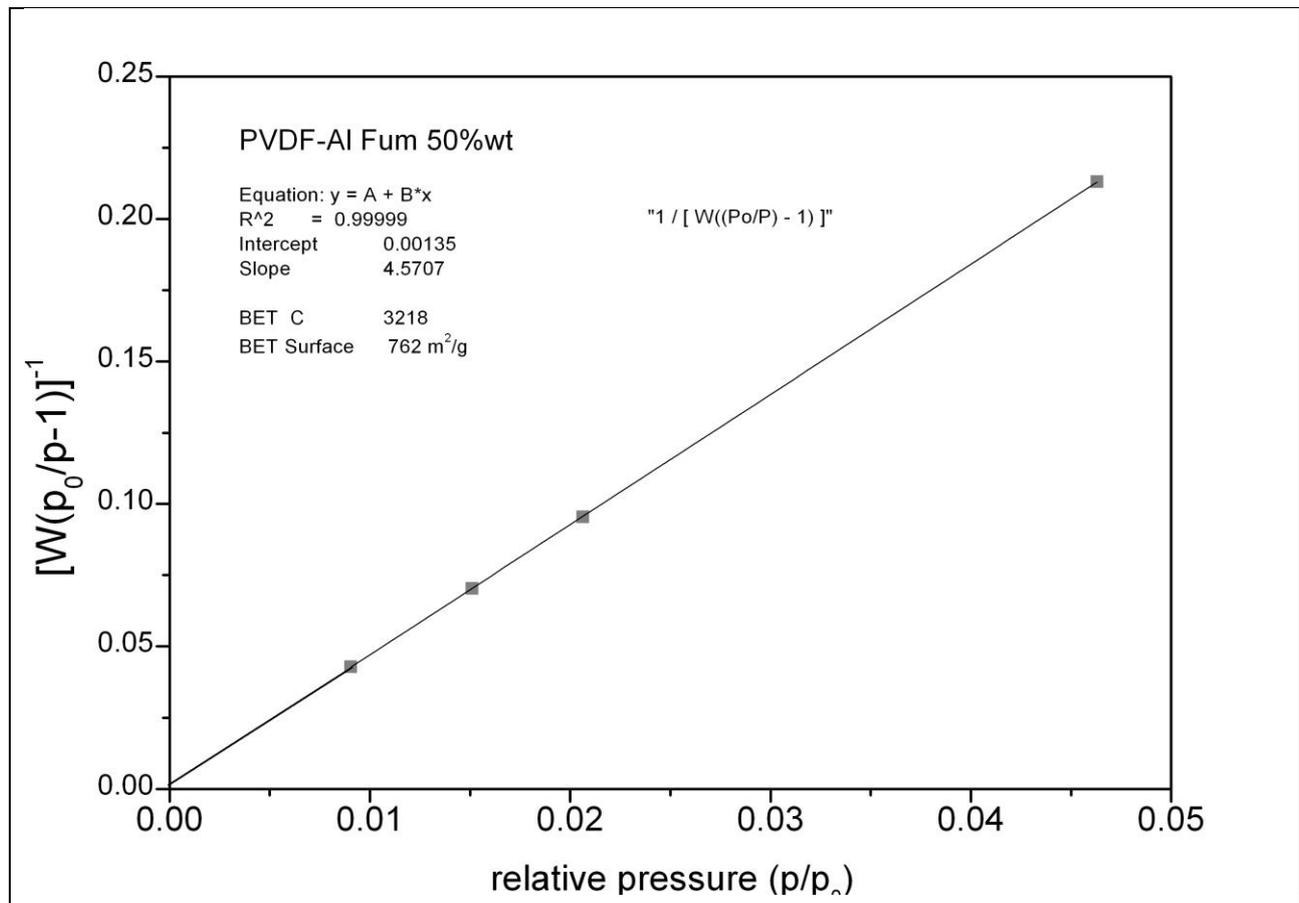


Figura 6. A) Plot di BET ottenuto per il film composito PVDF/Al-fumarato contenente il 50% di MOF. Il plot è stato ricavato applicando l'equazione BET (multi-point) all'isoterma sperimentale di adsorbimento di azoto misurata a 77 K.

Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2012, Quantachrome Instruments
version 11.02



Analysis		Report	
Operator:	quantachrome	Date:	2018/12/10
Sample ID:	PS_Alflum	Operator:	quantachrome
Sample Desc:	degas 110C 3h	Filename:	PS_Alflum.qps
Sample weight:	0.19624 g	Comment:	isoterma completa 30pti ads
Outgas Time:	0.0 hrs	Sample Volume:	0.05755 cc
Analysis gas:	Nitrogen	Outgas Temp:	0.0 C
Press. Tolerance:	0.100/0.100(ads/des)	Bath Temp:	273.0 K
Analysis Time:	104.0 min	Equil time:	60/60 sec (ads/des)
Cell ID:	99	End of run:	2018/12/10 18:39:02
		Equil timeout:	240/240 sec (ads/des)
		Instrument:	Nova StationA

Single Point Surface Area

Data Reduction Parameters Data

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K	Liquid Density:	0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013	Cross Section:	16.200 Å²		

Single Point Surface Area Data

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((P/Po) - 1)]	Slope	Surf. Area [m²/g]
3.47780e-02	0.2167	1.3306e+02	3826.0295	0.9102

Quantachrome® ASiQwin™- Automated Gas Sorption Data
Acquisition and Reduction
© 1994-2013, Quantachrome Instruments
version 3.01



Analysis		Report	
Operator:	User	Date:	2018/11/19
Sample ID:	ABS_Alflum_4	Operator:	User
Sample Desc:	BET 9pti	Filename:	18_11_19_ABS_Alflum_4.qps
Sample Weight:	0.1974 g	Comment:	composito MOF70wt% mortaiioTHF casting Al
Approx. Outgas Time:	12.7 hrs	Instrument:	Autosorb iQ Station 1
Analysis gas:	Nitrogen	Final Outgas Temp.:	250 °C
Analysis Time:	0:39 hr:min	Non-ideality:	6.58e-05 1/Torr
Analysis Mode:	Standard	Bath temp.:	77.35 K
VoidVol. Mode:	He Measure	Cold Zone V:	8.64729 cc
		Extended info:	Available
		CellType:	9mm w/o rod
		VoidVol Remeasure:	off
		Warm Zone V:	10.5223 cc

Single Point Surface Area

Data Reduction Parameters Data

Adsorbate	Thermal Transpiration: on	Eff. mol. diameter (D):	3.54 Å	Eff. cell stem diam. (d):	4.0000 mm
	Nitrogen	Temperature	77.350K	Liquid Density:	0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013	Cross Section:	16.200 Å²		

Single Point Surface Area Data

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((P/Po) - 1)]	Slope	Surf. Area [m²/g]
3.03293e-01	0.5921	5.8825e+02	1939.5446	1.7956

Figura 6. B) Report dei risultati ottenuti applicando il modello BET (single point) ai dati sperimentali di adsorbimento di azoto a 77 K misurati per i film compositi PS/Al-fumarato e ABS/Al-fumarato contenenti il 50% in peso di MOF.

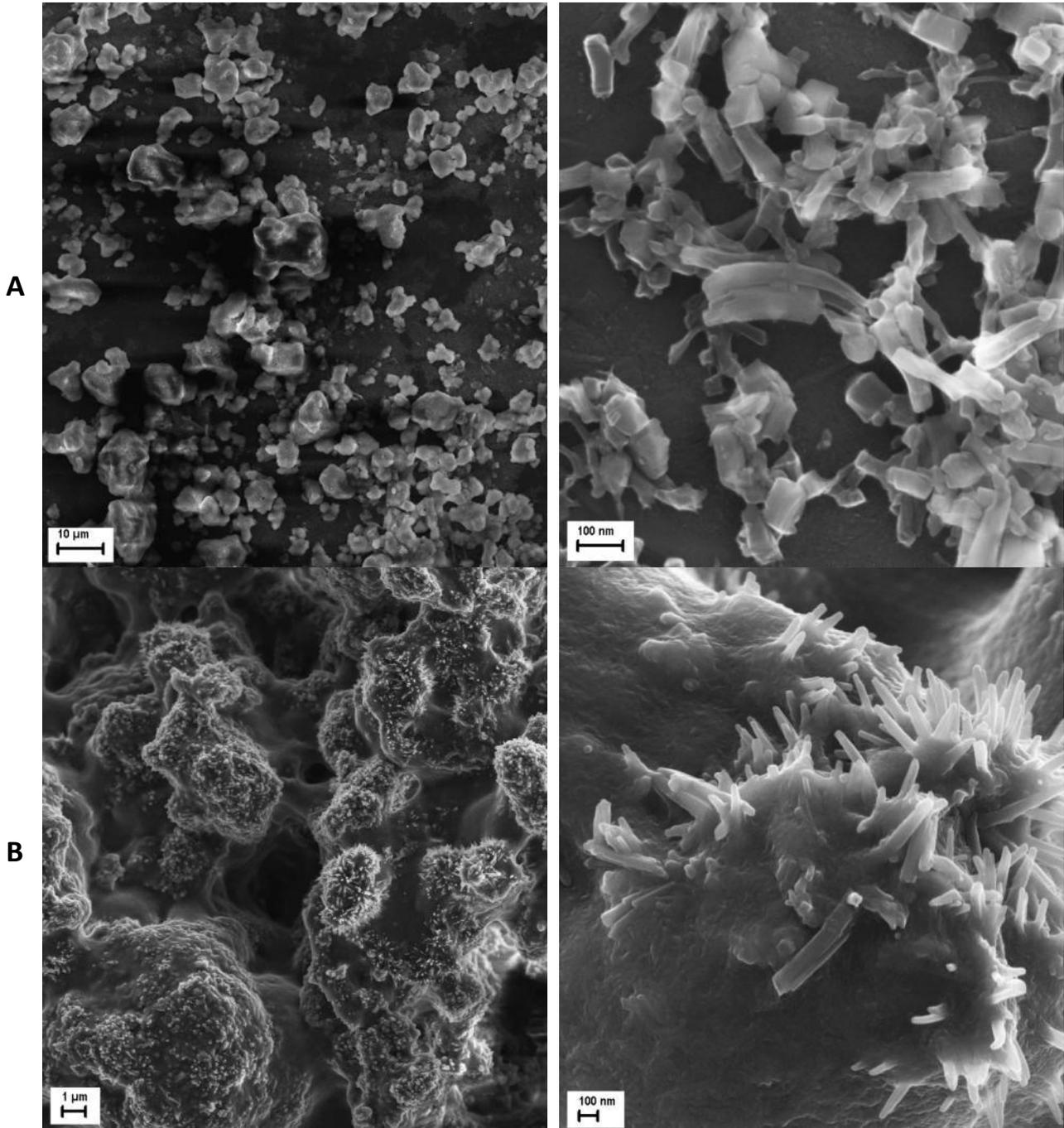


Figura 7. Immagini SEM a basso (sinistra) e alto (destra) ingrandimento ottenute per (A) il MOF Al-fumarato tal quale in forma di polvere; (B) il composito PVDF/Al-fumarato in forma di film contenente il 50% in peso di MOF;

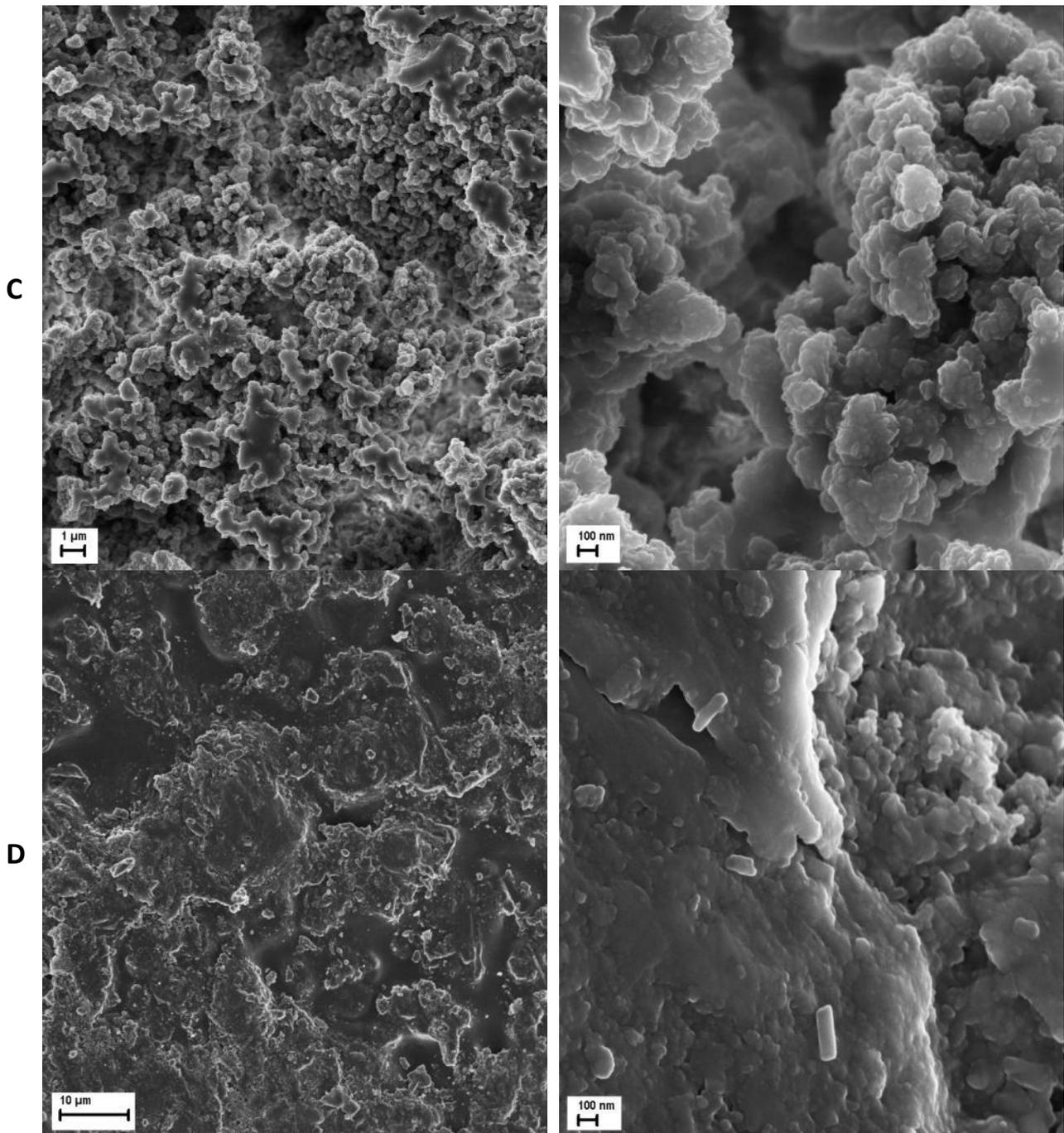


Figura 7. Immagini SEM a basso (sinistra) e alto (destra) ingrandimento ottenute per (C) il composito PS/Al-fumarato in forma di film contenente il 50% in peso di MOF; (D) il composito ABS/Al-fumarato in forma di film contenente il 50% in peso di MOF.

2.4 Sviluppo del composito PVDF/MOF

In conseguenza delle prove preliminari effettuate adoperando tre diverse matrici, il polimero PVDF è stato selezionato come adeguato per lo sviluppo del composito contenente il MOF. Pertanto, utilizzando lo stesso approccio sperimentale descritto nel paragrafo precedente, sono stati preparati nuovi compositi PVDF/MOF in forma di film. In particolare, sono stati preparati nuovi campioni a più alto caricamento di MOF, un film PVDF/Al-fumarato al 67% in peso di MOF e, per confronto, un film PVDF/CAU-10-H ottenuto caricando la stessa quantità percentuale dell'altro MOF selezionato agli scopi di progetto.

I due compositi sono stati caratterizzati mediante analisi di diffrazione di raggi X (XRD), analisi di adsorbimento di azoto a 77K e mediante osservazioni al microscopio elettronico SEM.

In figura 8 e figura 9 sono mostrati i diffrattogrammi XRD dei due film dai quali si evidenzia come le caratteristiche strutturali originali dei due tipi di MOF siano mantenute in seguito alla stabilizzazione in matrice di PVDF.

Per il film PVDF/CAU-10-H contenente il 67% di MOF, l'area BET è risultata inferiore al limite di rivelazione dello strumento.

Per il campione PVDF/Al-fumarato contenente il 67% di MOF è stata misurata sperimentalmente l'isoterma di adsorbimento/desorbimento di azoto a 77K mostrata in Figura 10. L'andamento dell'isoterma è di tipo I+II e risulta qualitativamente coerente con quello del MOF Al-fumarato tal quale. Applicando il modello BET, l'area superficiale specifica è pari a circa $950 \text{ m}^2/\text{g}$, cioè inferiore di circa il 10% rispetto al valore di riferimento del materiale libero, pari a $1100 \text{ m}^2/\text{g}$.

La morfologia del MOF CAU-10-H tal quale in forma di polvere è mostrata in Figura 11 A. Le analisi SEM mostrano che il MOF CAU-10-H è costituito da particelle di forma cubica a loro volta costituite da un insieme di foglietti impilati. Per il composito contenente il CAU-10-H al 67% si osserva che la matrice polimerica ingloba le particelle del MOF ricoprendole pressoché completamente.

Le osservazioni SEM sul film PVDF/Al-fumarato al 67% evidenziano che le particelle di Al-fumarato, generalmente a forma di bastoncini di lunghezza circa 600-700 nm e larghezza circa 80-90 nm, sono inglobate nella matrice polimerica per una frazione minima della loro lunghezza e si dispongono radialmente sulla superficie del film. Per tale campione, in Figura 11 B sono riportate due immagini esemplificative ottenute a diverso ingrandimento che evidenziano la particolare morfologia "ad anemone" che caratterizza il film.

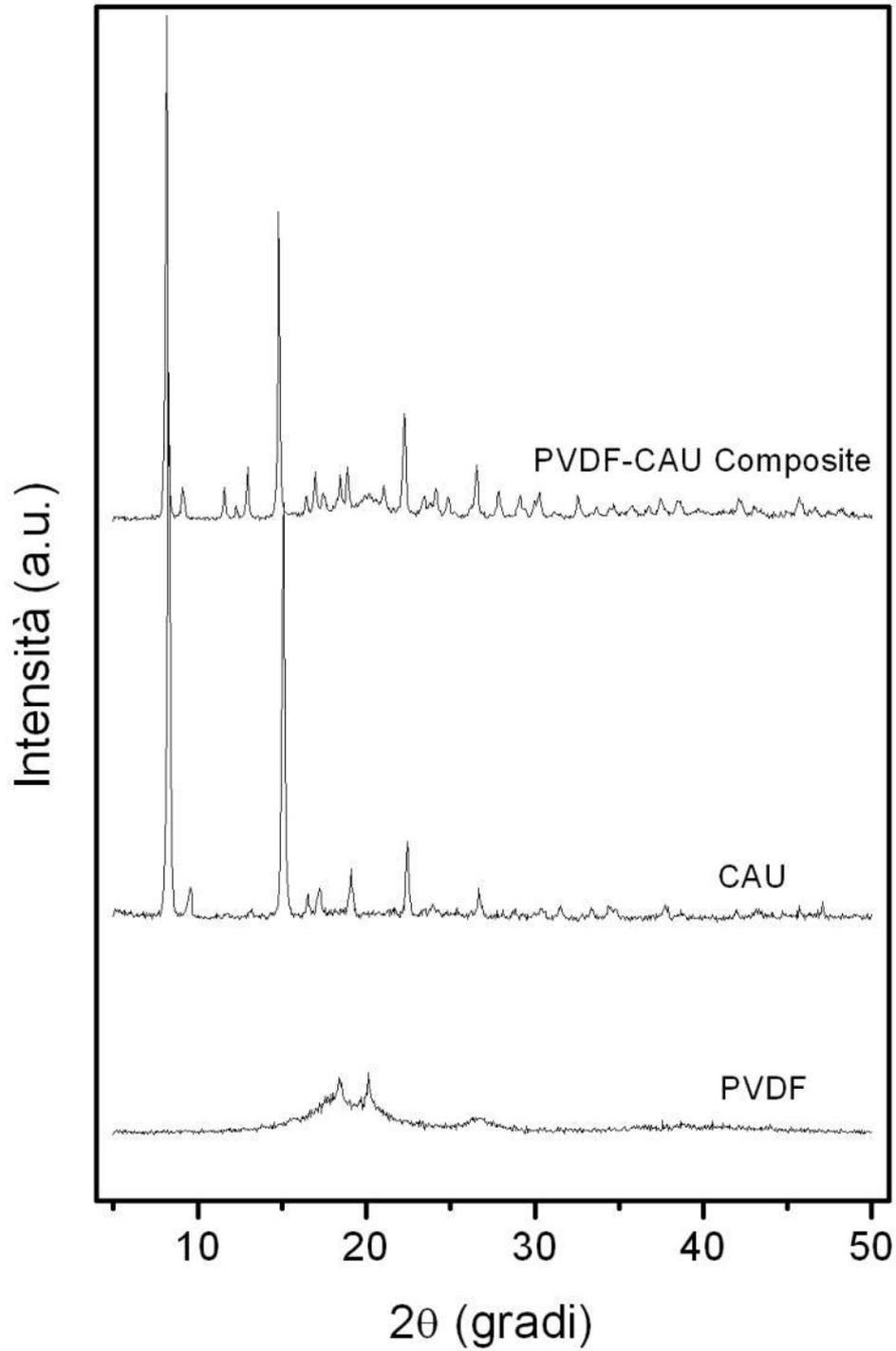


Figura 8. Analisi di diffrazione di raggi X per il film composito PVDF/CAU-10-H caricato al 67%. Per confronto sono riportati i diffrattogrammi del polimero PVDF e del MOF CAU-10-H, rispettivamente.

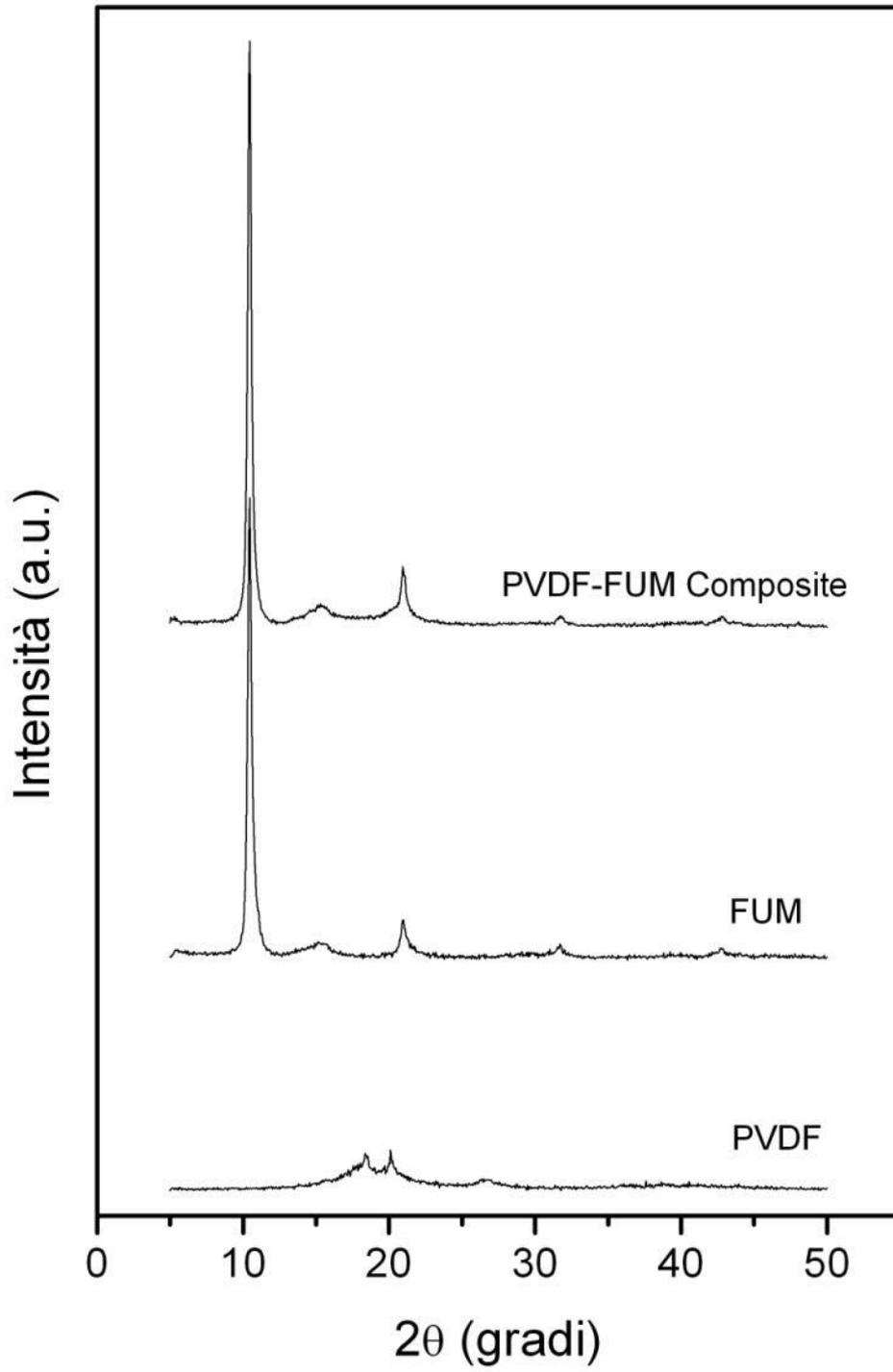


Figura 9. Analisi di diffrazione di raggi X per il film composito PVDF/Al-fumarato caricato al 67%. Per confronto sono riportati i diffrattogrammi del polimero PVDF e del MOF Al-fumarato, rispettivamente.

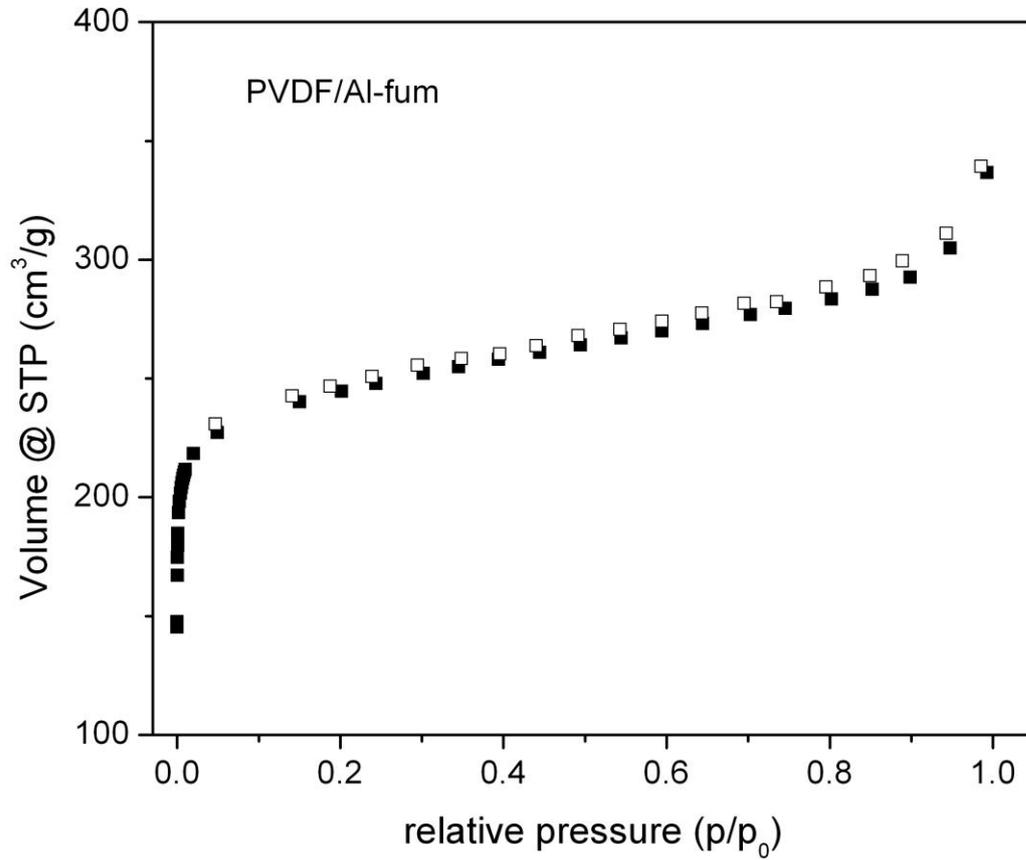


Figura 10. Isotherma di adsorbimento (simboli pieni) e desorbimento (simboli vuoti) di azoto a 77K per il film composito PVDF/Al-fumarato caricato al 67%.

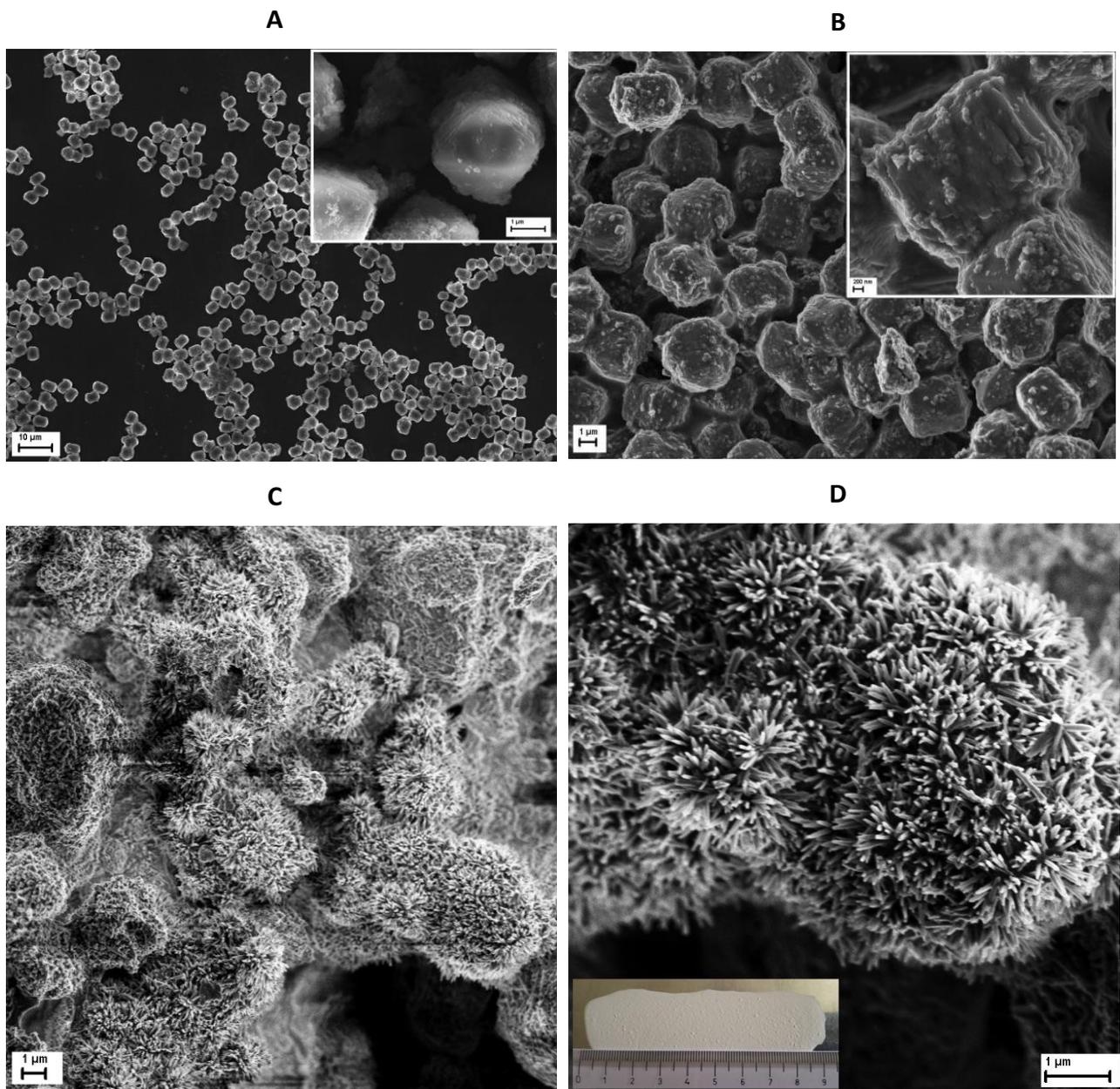


Figura 11. Immagini SEM ottenute per (A) il MOF CAU-10-H tal quale in polvere; (B) il composito PVDF/CAU-10-H caricato al 67%; (C) e (D) il PVDF/Al-fumarato caricato al 67%. Nell'inserto in D è mostrato il materiale composito in forma di film spesso, come preparato per casting su metallo.

3 Conclusioni

Durante il trimestre di estensione PAR2018 è stata condotta un'attività esplorativa per sviluppare un nuovo materiale composito particellato basato sui materiali innovativi di tipo MOF selezionati come materiali adsorbenti attivi del sistema di efficientamento energetico dell'essiccamento industriale della pasta ideato nell'ambito dell'obiettivo b1.

Allo scopo è stata sviluppata una procedura sperimentale per preparare dei compositi polimero-MOF in forma di film. Utilizzando tale procedura sono stati inizialmente preparati tre tipi di composito contenenti il 50% in peso di MOF inglobato in tre diversi tipi di polimero, il polistirene PS, l'acronitrile-butadiene-stirene ABS e il polivinilidene fluoruro PVDF scelti per le loro caratteristiche chimico-fisiche potenzialmente idonee all'inglobamento delle particelle adsorbenti e al loro impiego nelle condizioni operative previste dall'applicazione. Le analisi di caratterizzazione morfologica hanno permesso di selezionare la matrice a base di PVDF come più adatta agli scopi in quanto l'abbattimento misurato delle proprietà originali del MOF nel sistema composito è risultato minimo.

In conseguenza delle prove preliminari il polimero PVDF è stato utilizzato per preparare sviluppare un composito PVDF/MOF ad alto caricamento di MOF. Oltre al MOF Al-fumarato anche il CAU-10-H è stato utilizzato per confronto. Le analisi di caratterizzazione SEM hanno mostrato che il MOF CAU-10-H caricato al 67% in matrice di PVDF è completamente inglobato nel film polimerico e perde le sue proprietà adsorbenti caratteristiche. Per tale campione si è registrato un totale abbattimento dell'area superficiale specifica, che risulta non misurabile mediante le analisi di adsorbimento di azoto a 77K. L'abbattimento sostanziale delle proprietà del CAU-10-H nel composito indica che il metodo di stabilizzazione in matrice di PVDF non è idoneo per questo tipo di MOF.

Al contrario, per il composito in PVDF contenente il MOF Al-fumarato al 67% si è riscontrata una minima diminuzione dell'area superficiale specifica rispetto a quella del MOF tal quale. Le osservazioni condotte mediante microscopia SEM hanno evidenziato che le particelle di Al-fumarato, sono inglobate nella matrice polimerica per una frazione minima della loro lunghezza e si dispongono radialmente sulla superficie del film. Tale comportamento derivante dalla morfologia dell'Al-fumarato e, presumibilmente, dalla scarsa affinità chimica tra questo tipo di MOF e il PVDF, fa sì che la maggior parte della superficie attiva del MOF resti disponibile all'adsorbimento. La riduzione di area superficiale misurata per tale composito è dell'ordine del 10% del valore atteso e può essere considerata accettabile per mantenere le buone caratteristiche funzionali di adsorbimento di acqua del MOF. Pertanto si ritiene che il composito PVDF-Al-fumarato contenente il 67% di MOF in peso, sia un materiale candidabile per una più specifica ottimizzazione in matrice di PVDF, ai fini del suo utilizzo in un letto fisso adsorbente utile per il sistema di efficientamento energetico proposto nella presente attività.

4 Riferimenti Bibliografici

1. G.L. Guizzi, M. Manno, A. Zaccagnini, M. Salvatori, *Metodologie innovative per il recupero di cascami termici a bassa temperatura nel settore agroalimentare mediante materiali adsorbenti avanzati*, Report RdS/PAR2015/058.
2. M. Pentimalli, C. Alvani, M. Bellusci, A. La Barbera, F. Padella, F. Varsano, *Materiali adsorbenti innovativi per l'efficientamento energetico di processi nell'industria agroalimentare*, Report RdS/PAR2015/057.
3. S. Bellocchi, G.L. Guizzi, M. Manno, M. Pentimalli, M. Salvatori, A. Zaccagnini, *Adsorbent materials for low-grade waste heat recovery: Application to industrial pasta drying processes*, Energy 140 (2017), 729-745.
4. 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*, Report RdS/PAR2016/101.
5. G.L. Guizzi, M. Manno, A. Zaccagnini, M. Salvatori, S. Bellocchi, *Apparato sperimentale per la caratterizzazione di letti adsorbenti innovativi in cicli aperti per il recupero di cascami termici in processi di essiccamento industriale*, Report RdS/PAR2016/102.
6. G.L. Guizzi, M. Manno, A. Zaccagnini, M. Salvatori, S. Bellocchi, *Caratterizzazione sperimentale di letti di materiali adsorbenti innovativi in cicli aperti e upgrading dell'apparato dimostratore sperimentale*, Report RdS/PAR2017/008.
7. M. Pentimalli, C. Alvani, M. Bellusci, A. La Barbera, F. Padella, F. Varsano, *Studio sperimentale di metodi di confinamento di materiali MOF da utilizzare come letti adsorbenti in sistemi per l'essiccamento industriale*, Report RdS/PAR2017/007.
8. J. R. Li, J. Sculley, H. C. Zhou, Chem. Rev. 2012, 112, 869–932.
9. J. Gascon, F. Kapteijn, *Metal-Organic Framework Membranes—High Potential, Bright Future?*, Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 1530–1532.
10. M. Darbandi, H. K. Arslan, O. Shekhah, A. Bashir, A. Birkner, C. Woll, *Fabrication of free-standing ultrathin films of porous metal-organic frameworks by liquid phase epitaxy and subsequent delamination*, Phys. Status Solidi RRL 2010, 4(8-9), 197–199.
11. M. S. Denny, Jr. and S. M. Cohen, *In Situ Modification of Metal-Organic Frameworks in Mixed-Matrix-Membranes*, Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 9029–9032.
12. J. C. Moreton, M. S. Denny, Jr. and S. M. Cohen, *High MOF loading in mixed-matrix-membranes utilizing styrene/butadiene copolymers*, Chem. Commun. 2016, 52, 14376-14379.
13. S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*, J. Am. Chem. Soc. 60 (2) (1938) 309–319.