

POLITECNICO DI TORINO

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria dei Materiali**

Tesi di Laurea Magistrale

Studio di formulazioni contenenti liquidi ionici stampabili mediante tecnica DLP per la cattura della CO₂.



Relatore

Prof. Marco Sangermano

Correlatore

Prof. Candido Pirri

Candidato

Lorenzo Mendola

Dicembre 2017

*A voi,
che da lassù vi prendete cura di me.*

Indice

Scopo del lavoro di tesi

1. <u>Il Riscaldamento Globale</u>	7
1.1. Cos'è il riscaldamento globale.	7
1.2. Effetto serra.	8
1.3. Conseguenze del riscaldamento globale.	11
1.4. Previsioni future.	13
1.5. Bibliografia.	15
2. <u>Sistemi di cattura della CO₂.</u>	16
2.1. <u>Processi di cattura dell'anidride carbonica</u>	16
2.1.1. Cattura in Pre-Combustione	
2.1.2. Cattura in Post-Combustione.	
2.1.3. Cattura nella combustione Oxyfuel.	
2.1.4. Confronto tra le diverse tecnologie.	
2.1.5. Cattura nella combustione Chemical Looping.	
2.2. <u>Metodo di cattura</u>	20
2.2.1. Assorbimento.	
2.2.2. Adsorbimento.	
2.2.3. Membrane.	
2.2.4. Processi criogenici.	
2.3. <u>Liquidi ionici</u>	29
2.3.1. Struttura e proprietà generali.	
2.3.2. Meccanismi di interazione con la CO ₂ .	
2.3.3. Utilizzo per la cattura dell'anidride carbonica.	
2.4. <u>Stoccaggio e Utilizzo della CO₂ catturata.</u>	36
2.4.1. Sequestro geologico.	

2.4.2. Sequestro Oceanico.	
2.4.3. Sequestro per carbonazione minerale.	
2.4.4. Utilizzo nel settore chimico.	
2.4.5. Altri utilizzi.	
<u>2.5. Bibliografia.</u>	<u>39</u>
<u>3. Sistemi di cattura dell'anidride carbonica.</u>	<u>42</u>
3.1. Introduzione.	42
3.2. Passato e Presente.	44
3.3. Tecniche AM.	44
3.3.1. Stato Solido.	
3.3.2. Stato Polverulento.	
3.3.3. Stato Liquido.	
3.4. Elementi delle formulazioni liquide.	51
3.5. Bibliografia.	53
<u>4. Fotopolimerizzazione.</u>	<u>54</u>
4.1. Introduzione.	54
4.2. Fotopolimerizzazione radicalica.	55
4.3. Fotoiniziatori e Fotosensibilizzanti.	56
4.4. Vantaggi e Criticità.	57
4.4.1. Vantaggi.	
4.4.2. Criticità.	
4.5. Bibliografia.	61
<u>5. Materiali e Metodi.</u>	<u>61</u>
5.1. Materiali.	62
5.2. Ottenimento delle formulazioni.	67
5.3. Ottenimento dei campioni.	68
5.3.1. Stampa tridimensionale.	
5.3.2. Realizzazione tramite stendi-film.	

5.4. Metodi analitici.	69
5.4.1. Spettroscopia Infrarossa.	
5.4.2. Fotoreologia.	
5.4.3. Analisi DMTA.	
5.4.4. Analisi termiche.	
5.4.5. Prove di permeabilità.	
5.4.6. Misure dell'angolo di contatto.	
5.4.7. Prove di assorbimento dell'anidride carbonica.	
5.5. Bibliografia.	78
 6. Risultati.	 79
6.1. Possibilità di stampa.	79
6.2. Reattività dei liquidi ionici in fase di polimerizzazione.	82
6.3. Caratterizzazione termica e meccanica delle formulazioni.	88
6.4. Cattura dell'anidride carbonica.	92
6.5. Interazione con l'umidità.	97
6.6. Bibliografia.	100
 7. Conclusioni	 101

Ringraziamenti

Scopo del lavoro di tesi

Il riscaldamento globale è al giorno d'oggi un fatto ormai constatato e riconosciuto dalla maggior parte della comunità scientifica, dal momento che le conseguenze drammatiche che ne derivano, come innalzamento dei livelli dei mari, scioglimento dei ghiacciai, aumento della frequenza di eventi climatici catastrofici, sono evidenti. Proprio per contrastare questi possibili sconvolgimenti che rischiano di mettere in pericolo la vita sul nostro Pianeta, negli ultimi decenni la ricerca ha permesso di muovere i primi passi per cercarne una soluzione. La causa principale del riscaldamento globale è imputabile all'effetto serra ed in particolare alle emissioni di natura entropica di anidride carbonica. Per mitigare l'effetto serra una delle strategie proposte è legata alla possibilità di imprigionare l'anidride carbonica limitandone l'eccessivo rilascio in atmosfera. La cattura della CO₂ attualmente sfrutta differenti sistemi, ma la ricerca punta a possibilità sempre più efficienti. In questo contesto, l'impiego dei liquidi ionici per la cattura di CO₂ è sicuramente una delle opzioni più interessanti, come dimostrato dall'abbondante letteratura su questo approccio. La volontà è quella di poter unire a una tematica così pressante, una tecnologia innovativa come l'Additive Manufacturing. Questa tecnica, infatti, permetterebbe di apportare notevoli vantaggi come il diretto contatto tra la fase progettuale e quella applicativa oltre alla possibilità di ottenere con facilità geometrie complesse, difficilmente ottenibili con i processi produttivi tradizionali. Si è deciso, dunque, di studiare diversi sistemi a contenitori liquidi ionici valutando inizialmente la possibilità di ottenere manufatti con tecnica DLP. Le diverse formulazioni sono state in seguito caratterizzate sfruttando differenti tecniche ed infine è stata valutata la loro capacità di interazione con l'anidride carbonica in sistemi bi e tridimensionali.

Il fine di questo lavoro di tesi è quello di sviluppare nuovi materiali in grado di assorbire l'anidride carbonica e che siano contemporaneamente stampabili 3D. Questi saranno poi la base, attraverso un'ingegnerizzazione delle forme stampante, di nuovi filtri ad elevate complessità per una più efficiente cattura della CO₂, sia in visione di un successivo sequestro, sia per un riutilizzo come co-reagente per eventuali reazioni chimiche.

1. Il Riscaldamento Globale

Una delle tematiche che caratterizza il dibattito scientifico da diversi anni è legato all'innalzamento della temperatura del nostro Pianeta ed in particolare alle cause entropiche che possono causarlo. Dopo un primo approccio di tipo storico e dopo avere analizzato la causa principale di questo fenomeno ci si concentra su quelli che sono gli scenari futuri che si prevedono per la Terra e la strada che hanno scelto di intraprendere alcuni Governi per arginare quanto meno i danni.

(Tutto il capitolo fa riferimento a [4-9])

1.1 Cos'è il riscaldamento globale.

Anche se il dibattito politico e l'opinione pubblica si sono interessati al fenomeno del "Riscaldamento globale" solamente da una cinquantina di anni a questa parte, il suo studio all'interno della comunità scientifica perdura da molto più tempo. Nel 1827, infatti, Jean Baptiste Fourier, dimostrò come la temperatura della Terra fosse legata all'atmosfera che la circonda, che come una serra è in grado di ridurre la dispersione del calore. Pochi anni più tardi, nel 1865 John Tyndall studiò l'interazione tra alcune molecole poliatomiche allo stato gassoso e la radiazione infrarossa riuscendo a dimostrare come il clima terrestre è strettamente legato alla concentrazione nell'atmosfera del vapor acqueo e dell'anidride carbonica [1]. La prima ipotesi di riscaldamento globale per cause antropogeniche la si deve, invece a Svante Arrhenius, nel 1896. Egli, infatti, era fermamente convinto dell'influenza dell'uomo sui cambiamenti climatici a causa della liberazione di CO_2 in seguito alla combustione del carbone. Questa teoria da subito non venne accolta con grande successo e la comunità scientifica si divise tra chi cercava di avvalorare la tesi di Arrhenius e chi invece voleva dimostrare il contrario. In un primo momento sembrava impossibile che l'attività umana potesse in qualche modo influenzare anche minimamente qualcosa di una così grande portata come il clima terrestre. Negli anni cinquanta del secolo scorso, una nuova ipotesi si fece largo: l'uomo poteva effettivamente influire sui cambiamenti climatici, ma se da un lato liberava anidride carbonica in atmosfera dall'altra produceva anche polveri e aerosol che avevano l'effetto di abbassare la temperatura terrestre, riducendo l'effetto serra. Durante la guerra fredda Charles Keeling riuscì a quantificare in modo accurato la concentrazione di CO_2 nell'atmosfera, verificandone il continuo aumento e considera questo fatto la causa dell'effettiva crescita di temperatura del

Pianeta. Nel 1975 viene pubblicato l'articolo da Broecker "Climatic Change: Are We on the Brink of a Pronounced Global Warming?" [2]. Questo articolo colpisce l'opinione pubblica a tal punto da portare il dibattito dalla comunità scientifica alla grande divulgazione e il problema del riscaldamento globale diventa a tutti gli effetti "Globale". Iniziano in questo modo a mobilitarsi le masse e i Governi di molti paesi che di fronte all'evidenza della crisi mondiale cercano di trovare una soluzione fino a che nel 1979 si riunisce la prima conferenza mondiale sul clima. Nove anni più tardi viene fondata dalle Nazioni Unite la "Commissione Intergovernativa sul Cambiamento Climatico" (IPCC), con lo scopo di analizzare il fenomeno del riscaldamento globale partendo dalle sue cause e, attraverso previsioni future, cercare di limitarlo per quanto possibile. Negli anni l'IPCC ha stilato diversi rapporti confermando a tutti gli effetti che la causa principale del riscaldamento globale è dovuta alla liberazione antropogenica dell'anidride carbonica incrementando l'effetto serra. L'aumento della temperatura, infatti, è dimostrato attraverso i dati raccolti in circa 150 anni, come riportato in figura 1.1.1.

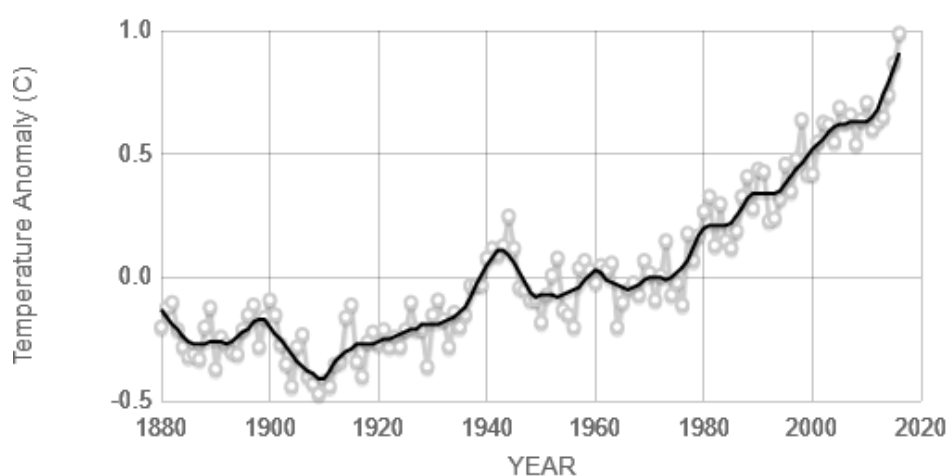


Fig. 1.1.1 Crescita della Temperatura della superficie Terrestre(°C) dal 1880 ad oggi.

Il trend positivo dell'aumento della temperatura è innegabile, ma le cause possono essere molteplici. La Terra, infatti, ha al passato una storia di cambiamenti climatici anche significativi imputabili a fattori come variazioni dell'asse di rotazione o dell'intensità dei raggi solari incidenti o legate all'attività vulcanica. Il riscaldamento globale che però caratterizza questo preciso periodo storico non è dovuto a questi elementi, bensì all'effetto antropico della modifica della composizione dell'atmosfera terrestre per quanto riguarda i gas ad effetto serra.

1.2. Effetto serra

Uno dei fattori naturali che hanno permesso lo sviluppo della vita sulla Terra è proprio l'effetto serra senza il quale la temperatura media del nostro pianeta sarebbe di circa -18°C e ciò comporterebbe la completa glaciazione degli oceani. L'energia termica che la terra riceve dal sole non sarebbe infatti sufficiente per il raggiungimento della temperatura ideale. I raggi solari che colpiscono la superficie terrestre sono solo una parte di quelli che incontrano gli strati più esterni dell'atmosfera. In figura 1.2.1 è riportato lo schema che rappresenta come viene spartita l'energia solare che raggiunge la Terra. Circa il 30% viene riflessa dalle nubi, dalla superficie terrestre stessa e dalle molecole dell'aria per effetto di back-scattering, mentre il 20% viene

assorbita da molecole come ozono e vapore acqueo. In questo modo il Pianeta assorbe solo il 50% dei raggi solari e in seguito li riemette ma con differente lunghezza d'onda rispetto a quella iniziale.

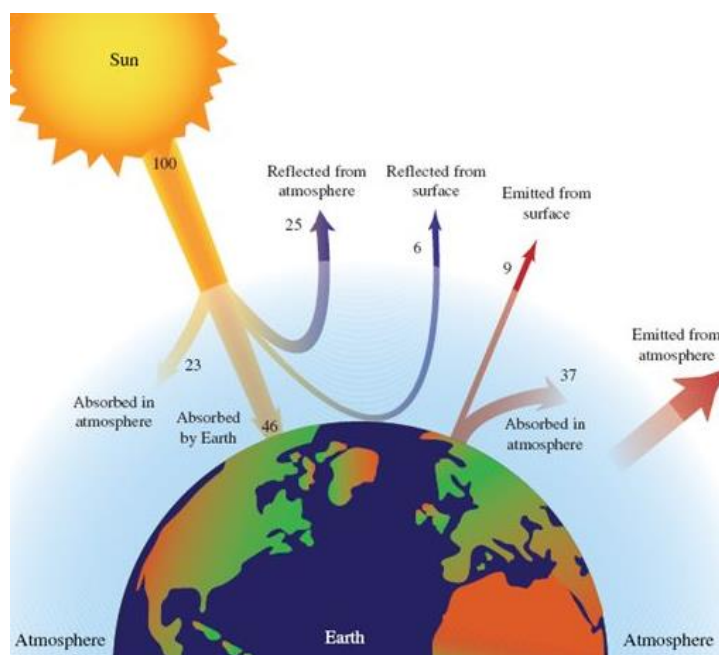


Fig.1.2.1. Schema del comportamento dei raggi solari all'incontro con l'atmosfera terrestre.

In figura 1.2.2. viene riportato lo spettro di emissione per il Sole e per il Pianeta Terra. La differenza tra i due spettri è legata alla grande diversità di temperatura delle superfici emissive che causa uno spostamento dello spettro della Terra verso lunghezze d'onda più alte. Il massimo di emissione per il Sole, infatti è nel pieno visibile ($0.48\mu\text{m}$), mentre per la Terra nell'IR ($10\mu\text{m}$).

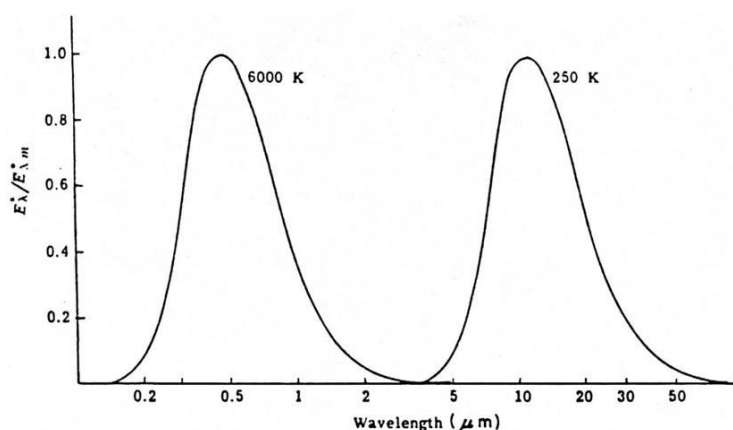


Fig. 1.2.2. Spettri di emissione di corpo nero del Sole(6000K) e della Terra(250K).

I raggi con lunghezza d'onda nell'infrarosso vengono più facilmente assorbiti dalle molecole presenti nell'atmosfera, che poi a loro volta li riemettono in parte verso la superficie terrestre causando un ritorno significativo del flusso termico e il cosiddetto effetto serra.

I gas che contribuiscono all'effetto serra sono numerosi e nella maggior parte dei casi sono presenti naturalmente nell'atmosfera terrestre. Tra questi vi è il vapore acqueo (che causa circa il 65% dell'effetto), l'anidride carbonica (25%), il metano (5%), l'Ozono (3%), ecc...

Il vapor d'acqua rappresenta una cospicua percentuale dal momento che possiede uno spettro di assorbimento molto ampio nell'IR e una concentrazione nell'atmosfera terrestre non

indifferente, variabile tra 10 e 50000 ppm. Il suo effetto sul riscaldamento globale però è minimo dal momento che aumentando la sua concentrazione in atmosfera si aumenta notevolmente la percentuale di radiazione solare riflessa.

Per comprendere, invece, l'importanza dell'anidride carbonica è necessario mettere a confronto lo spettro di assorbimento della CO₂ e dell'H₂O vapore (figura 1.2.3.)

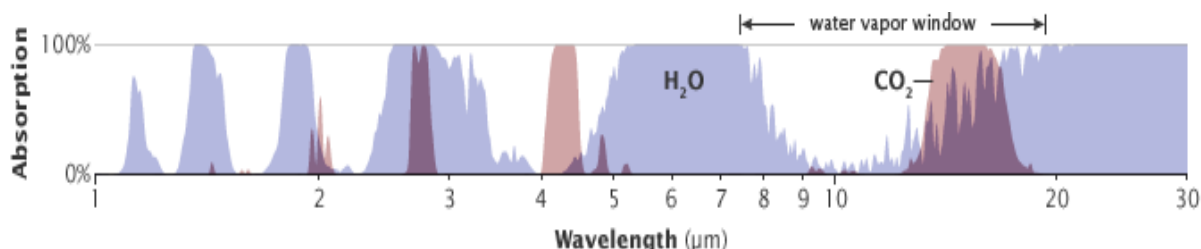


Fig. 1.2.3. Confronto tra lo spettro di assorbimento dell'acqua (blu) e l'anidride carbonica (rossa)

Intorno ad una lunghezza d'onda di 15 μm l'acqua presenta una finestra di trasparenza in cui però assorbe l'anidride carbonica. Bisogna considerare infatti che gli altri gas serra, oltre ad essere presenti in atmosfera in concentrazioni ridotte presentano uno spettro di assorbimento completamente o parzialmente sovrapposto a quello dell'acqua e quindi il loro effetto viene fortemente mitigato. Per questo motivo, anche se impossibile da dimostrare in modo accurato e preciso viene attribuito all'effetto serra generato dall'anidride carbonica la causa principale del riscaldamento globale, circa il 64%[3]. La liberazione nell'atmosfera di tonnellate di anidride carbonica da parte dell'uomo ha causato un'impennata della sua concentrazione nell'atmosfera come riportato in figura 1.2.4. Si può osservare come il livello di CO₂ non avesse mai oltrepassato 300 ppm fino agli anni '50, mentre allo stato attuale si trova a circa 400 ppm.

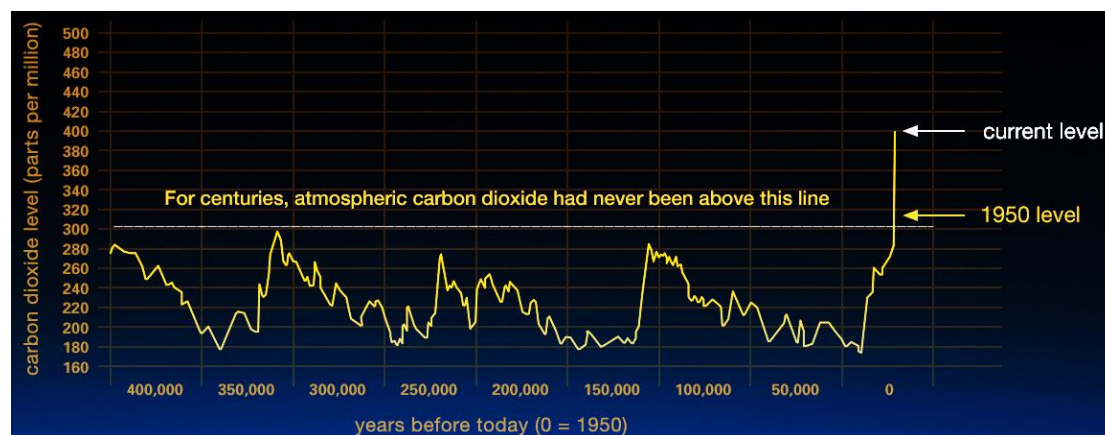


Fig. 1.2.4. Variazione temporale della concentrazione della CO₂ (ppm) nell'atmosfera terrestre.

L'anidride carbonica liberata dai fenomeni naturali è di gran lunga superiore a quella generata dall'uomo, ma bisogna considerare un aspetto globale per comprendere il motivo che spinge a considerare questo gas la causa del problema. Considerando il ciclo del carbonio ogni anno nell'atmosfera vengono liberate tonnellate di anidride carbonica in modo naturale, per esempio dalla biosfera e dalle eruzioni vulcaniche, ma gli oceani e l'attività biologica tendono a mantenere la concentrazione in atmosfera all'incirca costante. L'effetto antropico però ha rotto questo equilibrio facendo in modo che la concentrazione di CO₂ sia aumentata vertiginosamente. In figura 1.2.5. è riportata la quantità di anidride carbonica emessa per effetto antropico ed è chiaro come in seguito all'industrializzazione la crescita sia in continuo aumento, passando da 2 Gtonn/anno nel 1850 a circa 40 Gtonn/anno nel 2011.

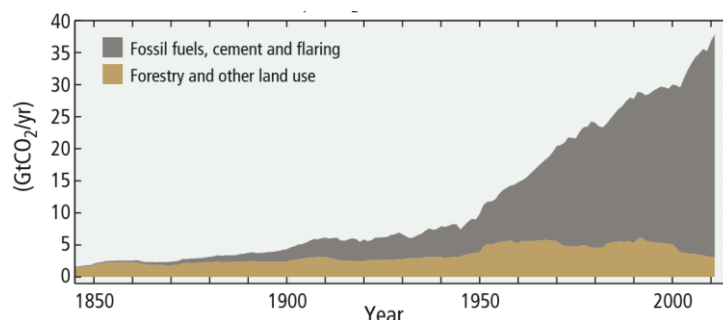


Fig. 1.2.5. Evoluzione nel tempo della CO₂ antropica emessa (Gtonn/anno), separando il contributo dovuto al consumo dei combustibili fossili (area grigia) e quello legato alla deforestazione e allo sfruttamento del territorio (area marrone).

1.3 Conseguenze del riscaldamento globale

I cambiamenti che vengono associati al riscaldamento globale sono molteplici e ormai innegabili:

Aumento della temperatura della superficie terrestre

L'aumento della temperatura media con gli ultimi dati NASA è di circa 1.1°C rispetto alla fine del XIX secolo. Il 2016 detiene il record come anno più caldo da 150 anni a questa parte e il 2017 secondo le previsioni non dovrebbe essere da meno.

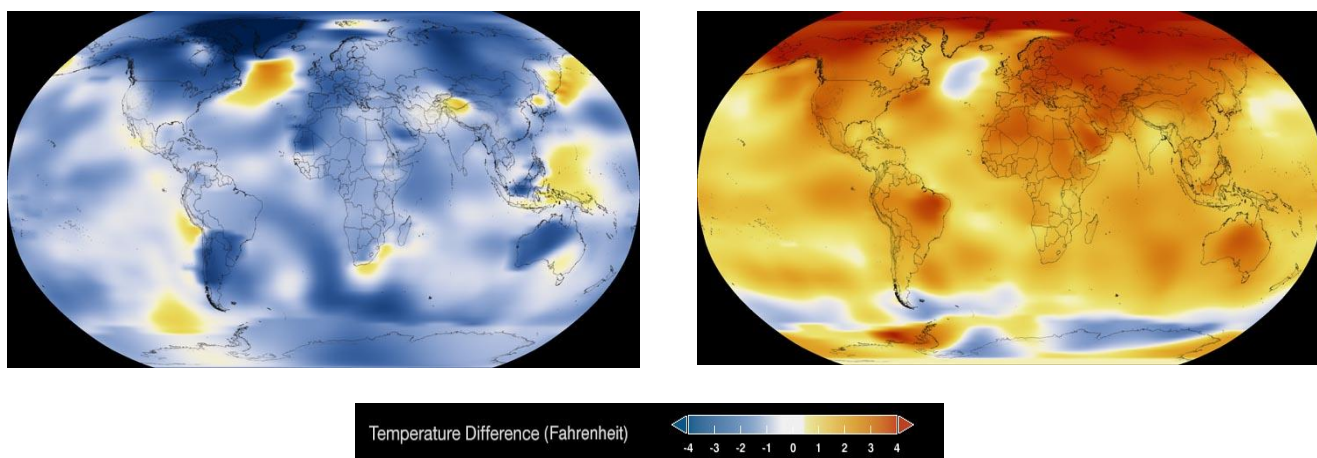


Fig. 1.3.1. Confronto grafico della differenza di temperatura media tra il 1890 e il 2016.

Aumento delle temperature degli oceani

In questo caso la temperatura media degli oceani fino a 700m di profondità è aumentata di circa 0.17 °C dal 1969, comportando un forte squilibrio ambientale. Bisogna inoltre considerare che ad un aumento delle temperature degli oceani corrisponde una maggiore evaporazione ed una crescita dell'effetto serra causato dal vapore acqueo.

Acidificazione degli oceani

Una parte della CO₂ atmosferica viene assorbita dagli oceani e rimane negli strati superficiali causando un aumento di acidità, che attualmente si assesta attorno ad un 30%.

Innalzamento del livello dei mari

L'innalzamento è quantificato in mm ed un tempo veniva valutato con misurazioni dirette, mentre attualmente è verificato attraverso analisi di tipo satellitare. Il grafico in figura 1.3.1 riporta la crescita del livello del mare negli ultimi 150 anni e da come è facilmente intuibile si sta assistendo ad una crescita rapida. I fattori che influenzano questo aspetto sono principalmente due: uno, globale, legato allo scioglimento dei ghiacciai sia polari che montani, mentre l'altro, locale, dovuto all'espansione termica causata dall'aumento della temperatura dei mari. Attualmente il livello medio di innalzamento viene considerato di circa 20cm, il che mette in allarme alcune comunità che vivono lungo le coste o sulle isole soprattutto delle zone più calde del pianeta.

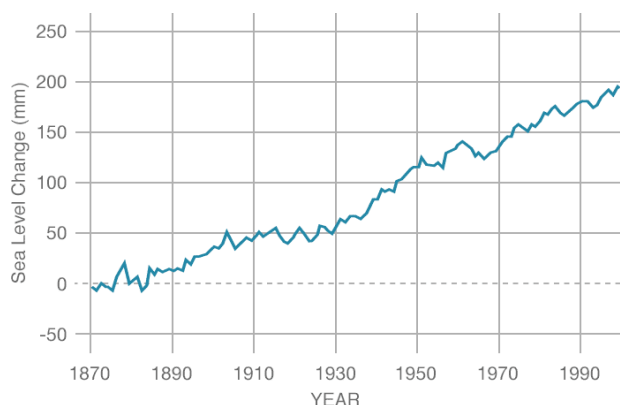


Fig. 1.3.1. Crescita del livello dei mari (mm) negli anni.

Riduzione delle calotte polari

Lo scioglimento e la rigenerazione del ghiaccio ai poli è un fenomeno naturale, ma a causa del riscaldamento globale si è in qualche modo incrinato. Attraverso immagini satellitari come quelle riportate in figura 1.3.2., si può valutare l'estensione del ghiaccio attorno ai circoli polari e quantificare le tonnellate di ghiaccio che si sono sciolte per non riformarsi. Una stima della velocità di perdita di massa di ghiaccio ai poli è di 127Gtonn/anno per l'Antartide e di 286 Gtonn7Anno per l'Artide.



Fig. 1.3.2. Confronto dell'estensione dell'Artide tra il 1984 ed il 2012.

Scioglimenti dei ghiacciai e riduzione delle precipitazioni nevose

Insieme con le calotte polari, lo scioglimento dei ghiacci perenni sui rilievi montani è un fenomeno allarmante. Negli anni, infatti, si stanno ritirando i ghiacciai che garantivano una riserva di acqua dolce continua durante l'anno. In questo modo viene a perdersi la disponibilità di acqua causando lunghi periodi di siccità e in conseguenza problemi di tipo socio-economico. I ghiacciai si stanno ritirando su tutti rilievi del globo, ma

l'emisfero Nord sembra essere particolarmente interessato da questo fenomeno anche a causa di una diminuzione delle precipitazioni nevose durante l'arco dell'anno.

Aumento di eventi climatici catastrofici

La frequenza di fenomeni ambientali estremi come alluvioni, tornado e uragani è aumentata negli anni ed è destinata ad aumentare generando situazioni di sempre maggiore criticità.

1.4 Previsioni future

In riferimento al report pubblicato nel 2014 dall'IPCC non c'è alternativa alla riduzione dell'emissione di anidride carbonica nell'atmosfera per evitare conseguenze disastrose a livello globale. Prima di scegliere, però, la strada da percorrere è necessario effettuare una previsione di quello che sarà il futuro per quanto riguarda le emissioni. Tenendo conto della distribuzione della popolazione, del consumo energetico, dello stile di vita e di molti altri fattori, si possono realizzare i "Representative Concentration Pathways", (RCPs), ossia degli scenari plausibili la cui differenza risiede nell'emissione di gas serra nell'atmosfera. In funzione dei diversi RCPs si possono effettuare le previsioni future, considerando che il riscaldamento globale sia dovuto esclusivamente all'effetto serra. Sarebbe infatti impossibile prevedere con accuratezza eruzioni vulcaniche di una certa entità o variazioni nel flusso termico solare che avrebbero un notevole impatto sui cambiamenti climatici. Di seguito sono riportate due diverse previsioni: la prima analizza la variazione di temperatura (fig. 1.4.1), la seconda l'innalzamento dei livelli del mare (fig. 1.4.2.). In entrambi i casi vengono riportati due scenari possibili che rappresentano i due estremi: L'RCP azzurro è rappresentativo di un sistema in cui le emissioni di gas serra sono molto limitate, mentre quello rosso ad uno in cui le emissioni non vengono limitate in modo efficace. Si prevede, nel caso di emissioni incontrollate un aumento significativo della temperatura, anche fino a 6°C nel 2100. Riuscendo invece a controllare fortemente la liberazione di gas serra ed in particolare di CO₂ la temperatura potrebbe rimanere costante o aumentare leggermente, senza discostarsi eccessivamente da quella attuale (2°C di differenza). In riferimento all'innalzamento del livello dei mari si ha una previsione catastrofica con un innalzamento di un metro (RCP rosso) e una più tranquillizzante con un valore intorno a 40 cm(RCP blu).

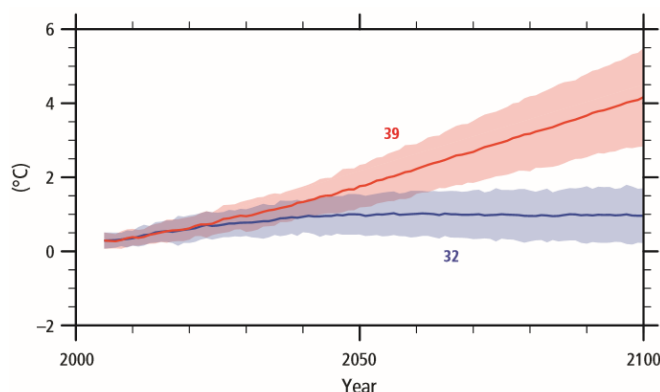


Fig. 1.4.1. Previsione della variazione della temperatura della superficie terrestre secondo un RCP senza limitazioni nell'emissione di CO₂ (area rossa) e un RCP con un controllo efficiente delle emissioni (area blu).

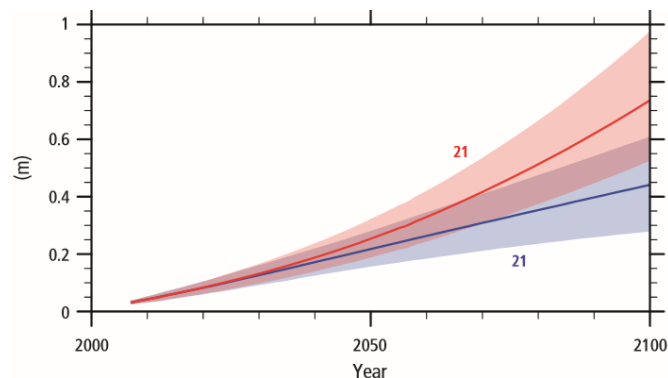


Fig. 1.4.2. Previsione della variazione del livello degli oceani secondo un RCP senza limitazioni nell'emissione di CO₂ (area rossa) e un RCP con un controllo efficiente delle emissioni (area blu).

Dopo avere preso atto delle problematiche legate al riscaldamento globale e delle cause antropiche alla sua base, alcuni Governi hanno deciso di cercare di arginarlo sancendo degli accordi internazionali. Sicuramente il più noto è il protocollo di Kyoto siglato nel 1997 che obbliga i suoi firmatari all'impegno nella riduzione delle emissioni di gas effetto serra al di sotto di una certa soglia. Negli anni hanno aderito diversi Paesi, ma attualmente fa ancora discutere la non partecipazione degli USA, che producono circa il 36% delle emissioni di CO₂. Nel tempo sono stati pattuiti altri accordi e nel 2015 a Parigi si è svolta la 21^a sessione annuale della conferenza delle parti della UNFCCC "Convenzione quadro delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici" in cui 196 Paesi all'unanimità hanno deciso di intraprendere una strada comune per limitare le emissioni di gas serra e arginare il riscaldamento globale.

Le scelte politiche seguono le linee guida proposte dall'IPCC che si basano su due percorsi paralleli: la mitigazione e l'adattamento.

Per quanto riguarda la mitigazione la volontà è quella a tutti gli effetti di ridurre globalmente le emissioni di gas serra ed in particolare della CO₂ e le modalità sono molteplici:

- Risparmio energetico: con una riduzione dei consumi, aumentando per esempio mezzi di trasporto che producono meno anidride carbonica;
- Utilizzo di fonti energetiche rinnovabili o nucleari, riducendo la dipendenza da fonti fossili;
- Impiego di combustibili puliti e meno impattanti;
- Aumento dell'efficienza degli impianti che producono energia;
- Riforestazione e altri accorgimenti per imprigionare l'anidride carbonica in modo naturale;
- Separazione e stoccaggio della CO₂ artificialmente.

Proprio su questo ultimo punto è incentrato il lavoro di tesi e per questo motivo il capitolo successivo è dedicato all'approfondimento di questo tema attraverso una descrizione delle diverse tecniche utilizzate.

L'adattamento, invece, ha come obiettivo il fatto di preparare l'Umanità ai cambiamenti climatici ormai in atto come per esempio i fenomeni estremi che sempre più sono destinati a colpire certe comunità. Il problema, infatti, è lontano da una soluzione e quindi l'obiettivo è quello di rallentare il più possibile gli effetti ed essere preparati alle sfide che ci porrà di fronte il cambiamento climatico già in atto.

1.5. Bibliografia

- [1] Mike Hulme “On the origin of ‘the greenhouse effect’: John Tyndall’s 1859 interrogation of nature”, University of East Anglia, Norwich
- [2] W. S. Broecker, “Climatic Change: Are We on the Brink of a Pronounced Global Warming?”, Science, New Series, Vol. 189, No. 4201 (1975), pp. 460-463, American Association for the Advancement of Science
- [3] “Climate Change 2014, Synthesis Report Summary for Policymakers”, IPCC’s report
- [4] website of NASA
- [5] Mark Z. Jacobson “Air pollution and global warming: history, science, and solutions”, Cambridge University Press, 2012.
- [6] Juliann M. Cossia "Global Warming in the 21st Century", Nova Science Publishers, 2011.
- [7] C. P. Pappis,” Climate change, supply chain management and enterprise adaptation : implications of Global Warming on the Economy”, LinkHershey : Information Science Reference, 2011.
- [8] Robert Falkner, “The handbook of global climate and environment policy”, LinkChichester U.K. : Wiley-Blackwell, 2013.

2. Sistemi di cattura della CO₂

Una delle possibilità che permettono di rallentare il riscaldamento globale è quello di diminuire le emissioni di gas serra ed in particolare di anidride carbonica, che rappresenta la causa principale di tale fenomeno. Per fare ciò, come già affermato nel capitolo precedente le strade sono molte e la cattura e lo stoccaggio (Carbon Capture and Storage, CCS) sembra essere una buona soluzione. In questo capitolo inizialmente vengono analizzate le diverse opzioni per la cattura della CO₂ per passare poi alla descrizione delle differenti tecnologie che si possono utilizzare. Particolare rilievo è dato alla descrizione dei sistemi contenenti i liquidi ionici, dal momento che il lavoro di ricerca è incentrato su questo argomento.

2.1. Processi di cattura dell'anidride carbonica

La cattura della CO₂ può essere effettuata in diversi sistemi e la sua efficacia dipende da molti fattori come la sua pressione parziale, la composizione dell'atmosfera considerata e altri parametri come ad esempio la temperatura. Ovviamente maggiore è la concentrazione tanto più è semplice la sua separazione dal resto della miscela gassosa. Gli ambiti in cui si è concentrata la ricerca sono due:

Cattura diretta della CO₂ dall'aria

Considerando la bassa concentrazione dell'anidride carbonica nell'atmosfera terrestre, circa 402ppm[1], la sua separazione dall'aria sembrerebbe un processo tutt'altro che sostenibile. Bisogna però tenere conto dell'enorme quantità di volume disponibile ed è proprio ciò che rende la cattura diretta interessante. La separazione può essere effettuata attraverso una cattura organica, con l'uso di assorbenti o con la formazione di carbonati metallici. L'efficienza di questi sistemi però è molto bassa e l'ottimizzazione comporta anni di ricerche spesso non fruttuose[2,3].

Cattura da atmosfere ricche di CO₂

Gli impianti di potenza legati alla produzione di energia termica o elettrica rappresentano la maggiore fonte di emissione di anidride carbonica (42%), mentre il settore dei trasporti contribuisce per un buon 29%. Per quanto riguarda i trasporti la cattura dell'anidride carbonica è piuttosto difficile a causa di diversi fattori e dunque la soluzione migliore è legata all'utilizzo di carburanti sempre più "puliti", provenienti da fonti rinnovabili o privi di emissioni carboniche, come nel caso dell'idrogeno. In riferimento agli impianti di potenza la cattura e lo stoccaggio di CO₂ possono essere perseguite attraverso diverse opzioni a seconda della configurazione degli impianti stessi [4,5].

2.1.1. Cattura in Pre-Combustione

Questi impianti, di cui uno schema è riportato in figura 2.1.1., consistono nella separazione della CO₂ prima della sua combustione, partendo da un combustibile fossile o da biomassa.

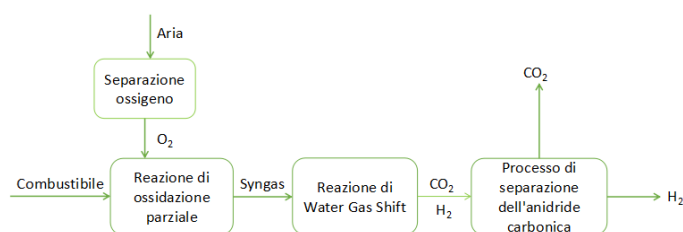
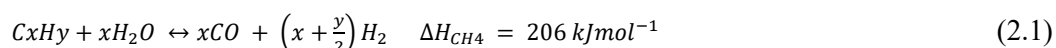


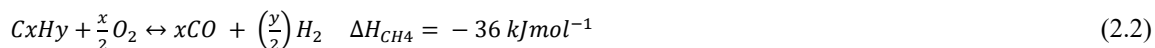
Fig. 2.1.1. Schema di un impianto di cattura in pre-combustione.

Il primo step è caratterizzato dalla formazione del Syngas (Synthesis gas), ossia una miscela gassosa composta principalmente da monossido di carbonio e idrogeno. Per ottenerlo ci sono più possibilità:

- **Reforming con vapore:** il combustibile reagisce con il vapore secondo la reazione 2.1, di tipo endotermico.



- **Ossidazione parziale:** il secondo reagente è l'ossigeno ottenuto precedentemente per separazione dall'aria e il processo segue la reazione esotermica 2.2.



- **Reforming auto-termico:** deriva dall'unione dei due processi e viene così per il bilanciamento delle reazioni endo ed esotermiche precedentemente descritte.

Il processo avviene ad elevatissime pressioni, normalmente in un range di 30-70atm, e la quantità di H₂ prodotto dipende dalla qualità del combustibile impiegato.

In seguito il Syngas è sottoposto al processo di water gas shift (WGS) in cui si ha la conversione del monossido in biossido di carbonio (Reazione 2.3).



La miscela gassosa viene sottoposta, successivamente, alla separazione a temperatura ambiente della CO₂ e dell'H₂, che viene utilizzato come combustibile in diversi impianti di potenza[6,7].

2.1.2. Cattura in Post-Combustione

La separazione dell'anidride carbonica in questo caso viene effettuata a valle dell'impianto di produzione di energia termica, come riportato in figura 2.1.2.

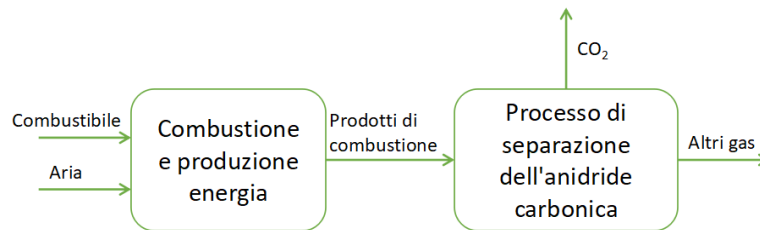


Fig. 2.1.2. Schema di un impianto di cattura di post-combustione.

La composizione del gas prodotto in seguito alla combustione, molto spesso in aria, è variabile e dipende fortemente dal tipo di combustibile: nel caso di combustione di carbone la CO₂ rappresenta il 15% del totale, mentre nel caso di impianti a gas naturale non si supera l'8%[4].

2.1.3. Cattura nella combustione “Oxyfuel”

Rappresenta la tecnologia più avanzata e promettente per quanto riguarda la produzione energetica e la successiva separazione dell'anidride carbonica. Il sistema, infatti, richiede la modifica del processo di combustione tradizionale: il gas impiegato è principalmente ossigeno (in purezza >95%) unito ai gas di combustione riciclati. L'impianto può essere schematizzato come in figura 2.1.3..

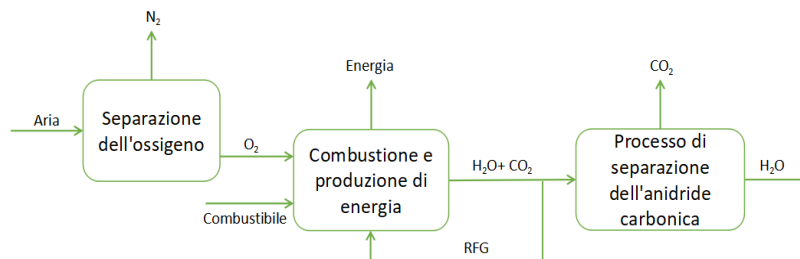


Fig. 2.1.3. Schema di un impianto di combustione Oxyfuel.

L'ossigeno viene impiegato in sostituzione dell'aria in modo tale da garantire una miscela ben precisa di gas in seguito alla combustione stessa. In questo modo, infatti, si ottiene un'atmosfera ad alta concentrazione di anidride carbonica (60-65%), che oltre a ciò risulta facilmente separabile dal vapore acqueo (30-35%), che è un gas condensabile. IL processo per separare l'ossigeno dall'aria ha ormai raggiunto un'ottima efficienza anche se questo comporta un aumento dei consumi energetici dell'impianto stesso. L'utilizzo, inoltre, dell'ossigeno al posto dell'aria comporta un aumento significativo delle temperature in gioco e per questo motivo viene fatta ricircolare durante la combustione parte dei gas prodotti, ottenendo così un profilo termico ottimale. Il grado di separazione che si ottiene in questo modo è altissimo, con miscele al 96% di CO₂[9-10].

2.1.4. Confronto tra le diverse tecnologie.

In figura 2.1.5. il grafico mette in risalto il costo dell'energia elettrica prodotta da differenti combustibili nei diversi impianti, mentre in tabella 2.1.1. viene riportato un confronto delle caratteristiche delle possibilità di

cattura della CO₂ per quanto riguarda gli impianti di potenza, già in funzione. Si può notare come in tutti i casi il costo dell'energia dovuta alla combustione del carbone sia maggiore rispetto a quella ottenuta dal gas naturale. Oltre a ciò è evidente come il processo più vantaggioso sia rappresentato dalla pre-combustione nel caso dell'utilizzo del gas naturale[11-12].

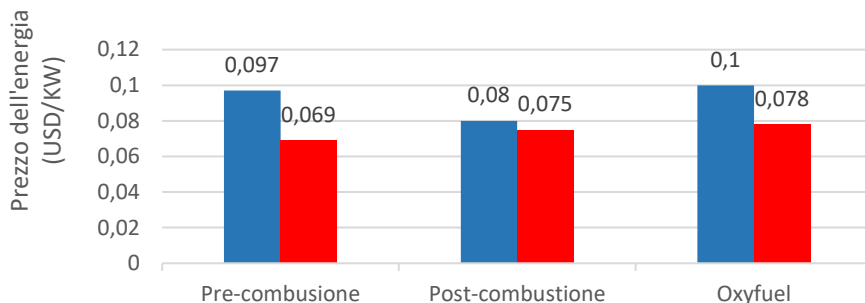


Fig. 2.1.5. Costo per KW (USD) di elettricità generata da carbone (blu) e da gas naturale (rosso).

Tecnologia	Pre-combustione	Post-combustione	Oxyfuel
Livello di maturità	Alto con impianti che sfruttano questa tecnologia	Altissimo livello con numerosi impianti completi.	Medio livello con impianti pilota già in funzione
Aspetti tecnici positive	-Riduzione del consumo energetico di separazione; -Generazione di combustibile privo di emissioni; -Minimo consumo di acqua;	-Alta compatibilità con impianti già esistenti; -Possibilità di migliorare in opera i parametri di processo	-Emissioni di inquinanti minime; -Ampia flessibilità per quanto riguarda i combustibili di partenza; -Alta compatibilità con impianti a vapore già esistenti; -Alta efficienza di cattura della CO₂; -Riduzione delle dimensioni dell'impianto;
Aspetti tecnici negativi	-Impossibilità di utilizzo in impianti già esistenti; -Elevata perdita di energia per i sistemi di separazione della CO₂; -Richiesta di numerosi sistemi ausiliari; -Minore efficienza dei sistemi a combustione di idrogeno;	-Separazione poco efficiente per la bassa pressione parziale della CO₂; -Tecnologie di separazione che richiedono elevate quantità di energia per poter essere riutilizzate; -Elevato consumo di acqua; -Elevate dimensioni dell'impianto;	-Riduzione della potenza in output; -Problemi legati alla corrosione; -Incertezze tecniche legate al livello di maturità del processo.
Aspetti Economici	-Elevato investimento per la realizzazione del processo stesso.	-Elevato investimento iniziale per le dimensioni in gioco	-Alto investimento iniziale per l'impianto di separazione dell'ossigeno

Tab. 2.1.1.. Confronto tra i diversi processi di combustione

2.1.4. Cattura nella combustione chemical looping.

Questo processo venne proposto nel 1983 da Richter e Knoche, come alternativa meno costosa dal processo oxyfuel e migliorato più tardi da Ishida e Jin, ma non ha ancora raggiunto la maturità tale da poter essere impiegato a livello industriale pur sembrando molto promettente per il futuro. Il sistema (figura 2.1.4.) è costituito da un reattore dell'aria, in cui avviene la reazione di ossidazione, e uno dei combustibili dove avviene quella di riduzione.

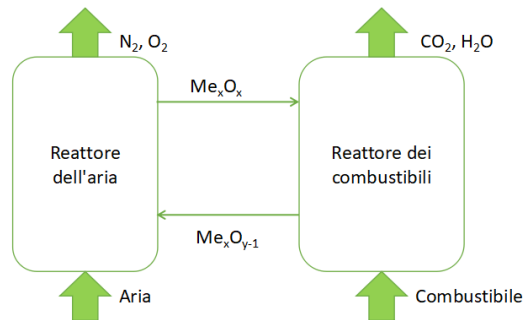


Fig.2.1.4. Processo di combustione chemical looping.

Nel reattore dell'aria l'ossigeno reagisce con il letto fluido metallico e l'ossido generato passa nel reattore dei combustibili. Ad alta temperatura, compresa tra 800 e 1200 °C, si assiste alla reazione dell'ossido metallico con il combustibile e la liberazione di anidride carbonica e acqua. I prodotti non gassosi vengono riciclati nel reattore dell'aria ed in questo modo si riesce a mantenere il ciclo chiuso[13].

2.2. Metodi di cattura

I metodi per catturare e separare la CO₂ da una miscela gassosa sono svariati, ma possono essere suddivisi in tre grandi categorie in funzione del meccanismo alla base: per assorbimento, per adsorbimento e tramite membrane[14]. Lo sviluppo e l'interesse in queste tecnologie è valutabile anche considerando il crescente numero di brevetti pubblicati negli ultimi dieci anni ed il passaggio dal livello di ricerca a quello industriale[15].

2.2.1. Assorbimento

L'assorbimento del gas da parte di un solvente liquido può avvenire per via fisica o per via chimica in base al processo che regola la cattura[16-18].

Assorbimento fisico.

Il principio alla base del processo è rappresentato dalla legge di Henry ed in particolare dalla variazione di temperatura e pressione. L'assorbimento avviene ad alte pressioni e basse temperature, mentre il desorbimento può avvenire per semplice riscaldamento o depressurizzazione. Questo processo è prevalentemente utilizzato in impianti di pre-combustione con la possibilità di molti solventi, tra cui:

-Solexol, prodotto da UOP LLC.

Costituito da una miscela costituita principalmente da polietilenglicole dimetiletere(DPEG), in grado di assorbire selettivamente l'anidride carbonica e H₂S. Per questo motivo viene impiegato negli impianti di pre-

combustione dal momento che permette un'ottima separazione dei gas. Oltre a ciò presenta la più alta solubilità alla CO₂ tra i solventi fisici, è utilizzabile in un ampio range di temperatura, non è tossico, non necessita di trattamenti di condensazione ed è abbastanza economico. La sua alta viscosità però rappresenta una criticità dal momento che, a basse temperature, rende il processo di assorbimento lento.

-Rectisol, brevettato da Linde AG, Lurgi AG.

Si basa sull'utilizzo di metanolo a basse temperature. Il vantaggio più significativo è legato al suo costo ridotto e al fatto che lavorando a basse temperature la corrosione è controllata. Il metanolo presenta una tensione di vapore alta, è perciò necessario un trattamento di lavaggio in acqua in seguito alla separazione della CO₂, per evitare che il prodotto finale sia ricco di solvente. Viene impiegato negli impianti di pre-combustione per la sua selettività nei confronti dell'anidride carbonica e dell'H₂S e non presenta problemi di viscosità e di stabilità termica e chimica.

Assorbimento chimico

L'anidride carbonica viene catturata da un solvente liquido per via chimica attraverso una reazione vera e propria, generando un composto intermedio con la creazione di un legame covalente. Il solvente viene in seguito rigenerato attraverso uno strippaggio che permette a tutti gli effetti di separare la CO₂ e prepararla per lo stoccaggio. Questo processo viene utilizzato soprattutto in impianti di cattura post-combustione, poichè uno dei suoi punti di forza è la grande disponibilità di solventi chimici che permettono un'elevata flessibilità. La scelta dei solventi è legata a diversi aspetti tra cui[19]:

- Cinetica di reazione con la CO₂: deve essere la maggiore possibile, garantendo un'efficace cattura;
- Capacità di assorbimento: in questo modo si riduce la quantità di solvente da utilizzare e di conseguenza sarà necessario trattarne meno nella fase di refitting, garantendo un risparmio energetico;
- Calore di assorbimento: tanto minore è il calore di assorbimento, tanto minore è l'energia termica richiesta nella fase di recupero del solvente;
- Stabilità del solvente;
- Tossicità;
- Viscosità;
- Volatilità;
- Corrosività;
- Tendenza a generare schiuma;
- Tensione di vapore;
- Costo.

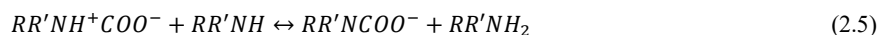
I solventi che attualmente sono impiegati nei sistemi di cattura sono numerosi, di seguito vengono riportati alcuni di quelli che sono già in uso o che, dal punto di vista delle aspettative, rappresentano un'ottima alternativa.

Ammine

Gli assorbenti chimici più utilizzati sono le ammine ed in particolare due gruppi appartenenti a questa categoria: le idrossialchil ammine e le ammine ostacolate stericamente. Le prime sono costituite da ammine primarie, secondarie o terziarie con almeno un gruppo alcolico presente in catena. Le più studiate e usate sono le etanoloammine ed in particolare la monoetanolo ammina (MEA), la dietanolo ammina (DEA) e la metiletanolo ammina (MDEA).

La CO₂ gassosa inizialmente viene solubilizzata e solo a quel punto è pronta per le reazioni di formazione di bicarbonati e di carbammati. Le ammine primarie e secondarie attraverso la reazione zwitterionica(2.4) formano i carbammati (2.5), mentre è stato dimostrato che le ammine terziarie reagiscano generando direttamente i bicarbonati (2.6).



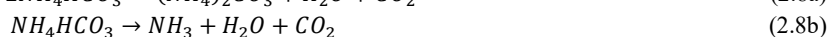
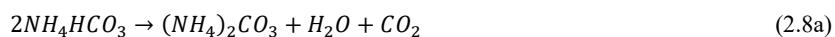


Si può verificare come per le ammine primarie e secondarie la capacità di assorbimento sia di 1 mole di CO₂ per ogni mole di ammina, mentre sia compreso tra 0.5 e 1 per quelle primarie e secondarie. La reazione che coinvolge le ammine terziarie è però più lenta rendendole meno efficienti, anche se la reazione di decomposizione dei carbammati richiede un dispendio energetico maggiore. Per cercare di trovare un buon compromesso, da un lato si sono studiate delle miscele di ammine, dall'altro si sono cercati nuovi composti più performanti. Tra questi vi è la Piperazina (PZ), una diammina ciclica che reagisce velocemente con la CO₂. Viene quindi utilizzata in miscela con le ammine terziarie per aumentare la cinetica di reazione. La seconda classe di composti è invece legata alle ammine bloccate stericamente che dunque non possono dar luogo a legami chimici forti ed in questo modo l'allontanamento della CO₂ richiede minore energia.

La rigenerazione si basa sulla reversibilità delle reazioni precedentemente descritte e rappresenta il 70-80% del costo del sistema. Le reazioni di assorbimento sono esotermiche, infatti, e nel caso della cattura di una mole di CO₂ con il MEA si ha il rilascio di 72KJ di energia termica. In conseguenza, per rigenerare il solvente è necessario fornire grandi quantità di calore, che dipendono dal sistema considerato. La formazione di carbammati stabili, infatti, richiede maggiori quantità di energia rispetto a bicarbonati generati dalle ammine terziarie e dalle ammine stericamente bloccate. La ricerca si concentra quindi su sistemi che permettano di ridurre l'energia necessaria per questo processo e per limitare altre criticità, come la corrosione e la degradazione delle ammine. Il MEA per esempio è altamente corrosivo, soprattutto nella fase di rigenerazione ad alta temperatura e ciò causa problemi dal punto di vista progettuale. La degradazione invece è legata alla formazione di composti stabili, generati da reazioni irreversibili principalmente tra i composti intermedi e le impurezze gassose presenti, in particolare è critico il biossido di zolfo. E' critica soprattutto perché causa una perdita del solvente, una riduzione della capacità di assorbimento e un aumento della viscosità, dei fenomeni corrosivi e del foaming.

Soluzioni acquose a base di Ammoniaca

Le soluzioni acquose a base di ammoniaca, garantiscono una minore sensibilità alla degradazione, una maggiore stabilità termica e chimica, un abbassamento dei costi di separazione, un'ottima efficienza di cattura e un limitato fenomeno corrosivo. Tra i 18 e i 38°C si ha la reazione di assorbimento (2.7), mentre nel range termico 100-200°C di ha il desorbimento (2.8).



Una delle criticità principali è legata alla volatilità dell'ammoniaca, è dunque necessario un processo di lavaggio con acqua per evitare l'allontanamento del solvente nelle diverse fasi. In alternativa, in fase di rigenerazione, può essere utilizzato il processo dual-alkali che sfrutta lo scambio ionico per allontanare la CO₂.

Solventi caustici

Lo studio dell'impiego degli idrossidi di sodio e potassio risale a 50 anni fa e attualmente rappresentano una buona alternativa alle ammine attraverso l'uso di alcuni additivi che permettono un incremento della cinetica di reazione. Interagendo con la CO₂ gli idrossidi generano carbonati stabili (2.9,2.10) e in conseguenza la rigenerazione è difficile e dispendiosa e necessita di trattamenti ad alte temperature con Ca(OH)₂.





L'idrossido di sodio è il più utilizzato dal momento che garantisce ottimi assorbimenti di CO₂ ed è molto economico, mentre il K(OH) permette di ottenere il carbonato di potassio, con un certo valore economico e ciò rende questo processo appetibile.

Liquidi ionici

Una nuova classe di solventi che negli ultimi anni sta riscuotendo un interesse crescente, è quella dei liquidi ionici, che grazie alle loro peculiari caratteristiche chimiche e fisiche potrebbe rappresentare una valida alternativa ai metodi già in uso. La descrizione dei processi legati a questo gruppo di composti viene riportata nel capitolo 2.4.

2.2.2. Adsorbimento

In opposizione all'assorbimento del gas attraverso un mezzo liquido, in questo caso si ha la cattura grazie alle interazioni superficiali che si generano tra il gas e un elemento solido[20-21]. Si ottengono così alcuni vantaggi come una maggiore area interfacciale in cui può avvenire l'assorbimento, è annullato il problema della corrosione e soprattutto l'energia necessaria alla rigenerazione del sistema è inferiore. Gli aspetti negativi di questo processo sono però la forte influenza dell'umidità e la bassa capacità di assorbimento a basse pressioni. L'efficienza degli adsorbenti è valutata confrontando gli stessi parametri già espressi per quanto riguarda gli assorbenti, ma, in questo caso, ricoprono un ruolo fondamentale la porosità e l'area interfacciale. I processi di rigenerazione sono molteplici ed un confronto viene riportato in tabella 2.2.1.[22]

Tecnologia	PSA Pressure Swing Adsorbition	TSA Temperature Swing Adsorbition	VSA Vacuum Swing Adsorbition	ESA Electrical Swing Adsorbition
Processo	Riduzione di Pressione	Aumento di Temperatura	Processo in Vuoto	Corrente elettrica a basso voltaggio
Vantaggi	Basso consumo energetico e rapidità	Alta pressione della CO ₂ in uscita	Basso consumo energetico e rapidità	Minor consumo energetico
Svantaggi	Necessita di un trattamento di pressurizzazione della CO ₂ dopo la rigenerazione	Lentezza	Necessita di un trattamento di pressurizzazione della CO ₂ dopo la rigenerazione	Lentezza

Tab. 2.2.1. Confronto tra le diverse tecnologie di rigenerazione.

Anche in questo caso si distingue tra adsorbimento fisico e chimico in base al tipo di legame che si forma tra l'adsorbente solido e la CO₂.

Adsorbimento fisico

La cattura è dovuta essenzialmente alle forze di Van der Waals che si generano tra la superficie solida e la CO₂ dovute al potenziale chimico e all'affinità tra le due fasi. Viene così a crearsi un debole legame e questo garantisce un minimo apporto energetico nella fase di rigenerazione. Il problema principale degli adsorbenti fisici è la selettività nei confronti dell'anidride carbonica, necessaria per garantire la maggior efficienza. Un altro aspetto fondamentale è l'interazione con l'umidità, tanto che può essere elevata a tal punto che il sistema

necessita di un trattamento di allontanamento del vapore dalla miscela gassosa, prima della fase di adsorbimento.

Zeoliti

Le zeoliti sono minerali, naturali o artificiali, a base di alluminosilicati con una struttura altamente cristallina e che presentano una microporosità intrinseca regolare con pori compresi tra 0.5 e 1.2nm.

La struttura morfologica e quella chimica con la presenza di dipoli rendono le zeoliti interessanti dal punto di vista della cattura della CO₂. Le zeoliti 5A e 13X (Fig.2.2.1.) sono quelle più promettenti anche se si è ancora lontani da applicazioni su larga scala, dal momento che molti aspetti negativi vanno ancora affrontati e risolti. Le zeoliti, infatti, presentano una capacità di assorbimento bassa e la loro efficienza è fortemente influenzata dalla presenza di umidità. La soluzione a queste problematiche è cercata nella possibilità di utilizzare delle zeoliti impregnate di assorbenti chimici come l'idrossialchil ammina MEA.

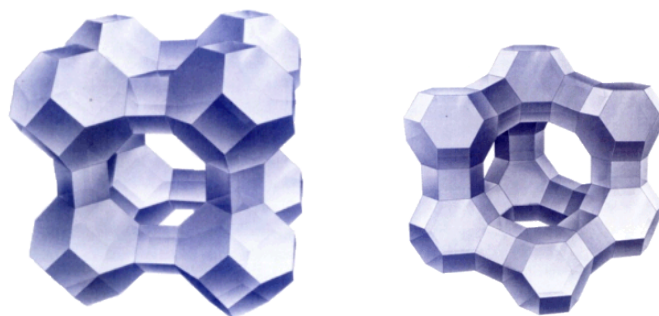


Fig.2.2.1. Struttura della zeolite 5A (sinistra) e 13X (destra)

Carboni attivi

Il basso costo, l'elevata stabilità e la bassa sensibilità all'umidità rendono interessante l'impiego dei carboni attivi per il trattamento di gas ad alta pressione, limitato, però, dalla scarsa selettività nei confronti dei gas adsorbiti. La soluzione a questo problema è possibile modificando la morfologia, le porosità e funzionalizzando la superficie.

MOF, Metal Organic Framework [23-26]

I MOF sono solidi cristallini costituiti da un anione, o un cluster, metallico e da una molecola organica (fig.2.2.2.). Dall'unione di questi due elementi si forma una struttura tridimensionale la cui ripetitività permette un elevato grado di impacchettamento ordinato. Questa tipologia di materiali è molto interessante soprattutto per la possibilità di ingegnerizzazione dal momento che sono stati selezionati oltre 20000 MOFs in base alle diverse combinazioni tra i due elementi. Sia l'elemento metallico, che il legante organico hanno una forte influenza sulla morfologia, sulla struttura cristallina e sulle proprietà chimiche e fisiche finali. Per quanto riguarda la cattura della CO₂ i MOFs possono rappresentare un'ottima strategia dal momento che è possibile modificare l'affinità nei confronti di diversi gas e di conseguenza la selettività in base alla scelta dello ione e delle distanze caratteristiche della struttura. Presentano i vantaggi delle Zeoliti, ma sono più economici e facili da riprodurre, l'ingegnerizzazione permette di raggiungere efficienze maggiori e sono facilmente modificabili, incrementando la capacità di assorbimento. Il legante organico, infatti, può essere funzionalizzato con dei composti molto affini alla CO₂ come le ammine.

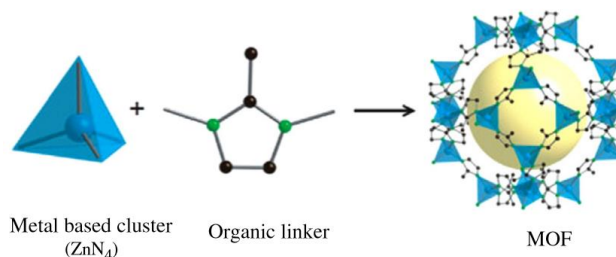


Fig.2.2.2. Schema di una tipica struttura del tipo MOFs

Adsorbimento chimico

L'assorbimento avviene grazie alla formazione di legami reversibili sulla superficie dell'adsorbente e la rottura di tali legami permette la rigenerazione dell'unità di cattura. Gli adsorbenti chimici sono di diversa natura e di seguito vengono riportati due esempi tra quelli su cui maggiormente si incentrano gli studi.

A base di ammine

L'utilizzo di un supporto solido permette di ridurre notevolmente la richiesta energetica per il processo di rigenerazione, ma viene ridotta la capacità di assorbimento e aumenta il costo. Per questo motivo allo stato attuale non vi è alcuna applicazione industriale che sfrutti questa tecnologia, che pare però essere molto promettente. In base all'interazione tra le ammine e il supporto si distinguono due tipi di supporti: impregnati o graffati. Nel primo caso non si ha la formazione di legami forti tra i due componenti, ma le ammine vengono imprigionate all'interno della struttura. Nel secondo caso invece si effettua un trattamento che permette la formazione di legami chimici, in particolare attraverso silanizzazione. I sistemi con le ammine graffate permettono una maggiore stabilità termica ai cicli di cattura e di rigenerazione oltre che a migliori capacità di assorbimento. L'interesse nei sistemi impregnati permane per la grande flessibilità nella scelta dei supporti e delle ammine utilizzabili. Per quanto riguarda i supporti rigidi l'attenzione è rivolta ai materiali polimerici, alle zeoliti ed ai carboni attivi che permettono di ottenere facilmente morfologie molto complesse, infatti, l'efficienza di questi sistemi è strettamente legata all'area superficiale in cui avviene la cattura.

A base di Litio [27]

A differenza del caso precedente, il supporto stesso reagisce con la CO₂ in modo reversibile, senza dunque la necessità di ulteriori elementi. Vengono utilizzati silicati e zirconati di litio che, pur essendo costosi, presentano un'ottima capacità di assorbimento e un ampio intervallo di stabilità termica. I silicati risultano più efficienti, assorbendo di più, circa quattro volte, e più velocemente, la cinetica di reazione è 30 volte maggiore. L'aspetto critico dell'impiego dei silicati è dovuto alla loro sublimazione che comporta l'erosione del sistema stesso. Miglioramenti nelle performance, inoltre, sono state verificate dopando i silicati con alluminio o ferro.

2.2.3. Membrane

Le membrane sono sottili barriere semi-permeabili in grado di separare selettivamente un componente da una miscela gassosa. La classificazione può essere effettuata in base a molte caratteristiche e di seguito vengono riportate le principali distinzioni.

Classificazione in base al processo selettivo.

Le membrane size-separation sfruttano la differenza delle dimensioni tra le molecole della miscela gassosa. In particolare solo le molecole di piccola taglia riescono a oltrepassare la barriera e si genera così un'atmosfera ricca di gas permeante a bassa pressione.

Le membrane a separazione inversa si basano, invece sull'interazione tra la barriera e i gas permeanti. La solubilità e la selettività fanno in modo che molecole specifiche, anche se di dimensioni maggiori rispetto ad altre, riescano a oltrepassare la membrana.

In figura 2.2.3. è riportato uno schema del funzionamento di questi due tipi di separazione. Per quanto riguarda la cattura della CO₂ la separazione inversa sembra presentare una maggiore efficienza e un maggiore margine di miglioramento[28-30].

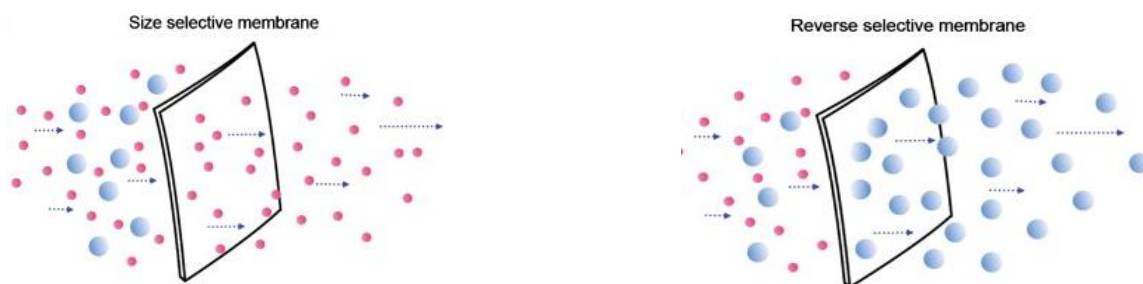


Fig.2.2.3.Meccanismo di separazione attraverso la taglia a sinistra e la selettività indiretta a destra.

Classificazioni in base alla tecnologia impiegata

Le tecnologie utilizzate sono sostanzialmente tre[31]:

Tramite contatto non dispersivo

Come raffigurato in figura 2.2.4. la membrana divide la miscela gassosa da un assorbitore liquido. In questo caso la membrana è porosa e non presenta selettività inversa, ma il suo compito principale è quello di aumentare l'area di contatto tra la superficie della fase gassosa e quella liquida. Il liquido impiegato si comporta esattamente come un assorbitore, chimico o fisico, in grado dunque di catturare rapidamente la CO_2 in modo selettivo. In questi sistemi ricoprono un ruolo fondamentale due aspetti: la porosità della membrana che indica l'estensione dell'area di interazione tra le due fasi e l'affinità del assorbitore nei confronti della CO_2 .

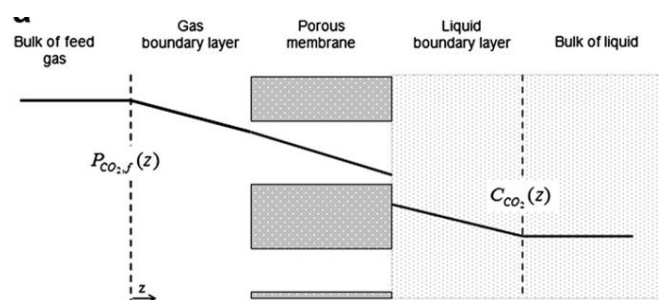


Fig.2.2.4. Processo di separazione attraverso contatto non dispersivo.

Studiando in modo efficace le dimensioni dei pori, la morfologia della membrana, le caratteristiche del liquido assorbitore e l'interazione tra questi due elementi è possibile modificare questi parametri e di conseguenza il trasferimento massico.

In relazione al semplice processo di assorbimento si ottiene una maggiore flessibilità per quanto riguarda le caratteristiche che deve possedere la miscela gassosa, inoltre aumentando l'area di contatto aumenta l'efficienza di assorbimento. E' possibile ottenere una riduzione nei consumi energetici di rigenerazione e la membrana garantisce che non si consumi il liquido assorbitore. Nei confronti delle altre tecniche che sfruttano le membrane, il processo sembra essere più efficace perché la porosità garantisce un'ottima cinetica di assorbimento e la scelta del liquido corretto garantisce un ottimo grado di selettività. Gli aspetti che permangono critici sono invece la bagnabilità della membrana che rallenta il flusso gassoso, la bassa stabilità del sistema nel tempo dovuto alla volatilità dell'assorbitore e alle possibili interazioni membrana-liquido.

Tramite permeazione

La membrana non è porosa bensì densa e sfrutta la separazione inversa per catturare la CO_2 , come riporta lo schema in figura 2.2.5.

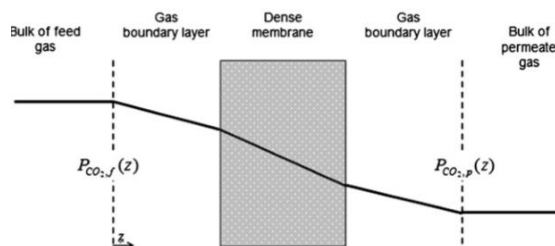


Fig.2.2.5. Processo di separazione tramite permeazione

Il coefficiente che permette di quantificare il passaggio di massa è la permeabilità (2.11), che dipende dalla facilità con cui le molecole oltrepassano la barriera (Diffusività “D”) e come le molecole di gas permeante interagiscono con il materiale della membrana stessa (Solubilità “S”). L’altro parametro che consente di valutare l’efficienza del sistema è la selettività che rappresenta la maggiore tendenza di un gas rispetto ad un altro di oltrepassare la barriera. La valutazione di questo parametro avviene attraverso il rapporto riportato in equazione 2.12. Ricoprono un ruolo decisivo nell’efficienza del processo lo spessore, il materiale e la presenza di fasi cristalline o di altri elementi in cui la permeabilità è nulla. La driving force del processo è la differenza di pressione parziale del gas in esame tra le due fasi separate dalla membrana.

$$P = S \cdot D \quad (2.11)$$

$$\alpha_{i,j} = \frac{P_i}{P_j} = \frac{S_i \cdot D_i}{S_j \cdot D_j} \quad (2.12)$$

Il rendimento rappresenta un aspetto critico, ma può essere migliorato funzionalizzando la superficie con composti ad elevata affinità con la CO₂ come ad esempio le ammine. Un'altra strada percorribile è quella di utilizzare dei sistemi con liquidi ionici polimerizzati che verranno trattati più dettagliatamente in seguito. Gli aspetti positivi della permeazione sono legati al fatto che non sia presente una fase liquida di assorbimento con tutte le problematiche che ne derivano ed inoltre il processo risulta più stabile nel tempo.

Tramite supporto liquido

Il termine corretto per denominare questi sistemi dovrebbe essere “membrane a liquido imprigionato”. Come visibile in figura 2.2.6., una sostanza allo stato liquido viene bloccata sulla superficie o dentro la membrana stessa. Il crescente interesse verso questa possibilità è legato all’utilizzo dei liquidi ionici nella cattura della CO₂, che possono essere infatti intrappolati modificando le proprietà della barriera. La fase liquida attrae selettivamente l’anidride carbonica che permea attraverso la membrana spinta dalla sottopressione necessaria per garantire il flusso gassoso.

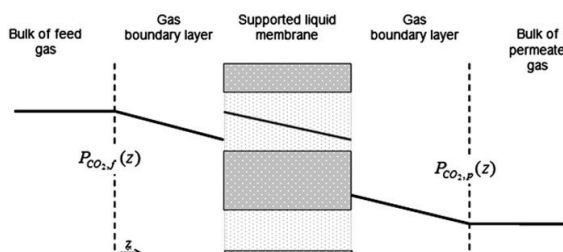


Fig. 2.2.6. Processo di separazione attraverso un supporto liquido.

Le membrane polimeriche permettono di ottenere una maggiore flessibilità nel sistema, soprattutto considerando le interazioni con la fase liquida presente, che deve permeare e rimanere intrappolata. Per questo motivo l’utilizzo di membrane inorganiche appare critica, come quello delle ammine come fase assorbente. Questi composti infatti presentano elevata volatilità e quindi rendono impraticabile la strada dell’imprigionamento. La soluzione sembra essere data dall’utilizzo dei liquidi ionici che presentano volatilità

nulla, garantendo la stabilità necessaria. Un altro parametro che incide su questo aspetto è la viscosità che deve presentare il giusto bilanciamento: nel caso in cui sia eccessivamente alta ne risente la permeabilità dei gas e dunque l'efficienza di separazione; mentre se troppo bassa, la perdita della componente fluida rappresenterebbe un problema.

Classificazione in base ai materiali. [32-35]

Materiali polimerici

Con i materiali polimerici si riescono ad ottenere film barriera ad elevata selettività e permeabilità garantendo in questo modo un'ottima efficienza di processo. Oltre a ciò l'energia necessaria alla rigenerazione del sistema è basso in confronto a tutte le altre tecnologia già descritte. Il forte limite di questi materiali è però legato alla stabilità ed in particolare alla resistenza termica e chimica che ne limita fortemente la possibilità di impiego. L'utilizzo con questa particolare applicazione è circoscritta ai polimeri amorfi, dal momento che le fasi cristalline rappresentano un ostacolo alla permeabilità dei gas. Un altro aspetto fondamentale è legato alla temperatura di transizione vetrosa: comportamenti molto differenti sono legati a strutture allo stato vetroso e gommoso.

I polimeri allo stato vetroso che sono impiegati per l'elevata selettività e permeabilità della CO₂ sono i poliacetileni, i polisolfoni funzionalizzati e i polimeri a microporosità intrinseca (PIMs). In questo caso le elevate prestazioni sono dovute alla grande quantità di volume libero, alle deboli interazioni tra le catene e alla presenza di sostituenti ingombranti. I PIMs per esempio presentano ottime proprietà, dovuta ad una solubilità e a una diffusività eccezionali a causa della porosità dovuta alla rigidità della catena polimerica. Il capostipite, che attualmente rappresenta ancora il fulcro della ricerca è il PIM-1, la cui struttura è riportata in figura 2.2.8. Come si può vedere è completamente inibita la rotazione attorno a qualsiasi legame della catena principale che risulta quindi molto rigida e poco mobile. La porosità che ne deriva permette una facile permeazione dei gas ed in particolare della CO₂, molto affine con la struttura polimerica. Negli anni altri polimeri a porosità intrinseca sono stati sviluppati, soprattutto per aumentare le proprietà meccaniche e la selettività nei confronti dell'anidride carbonica.

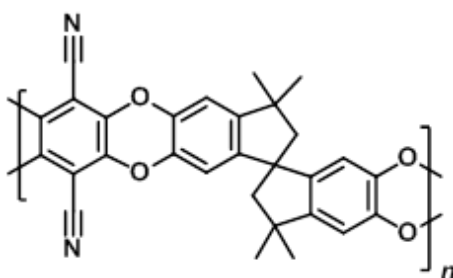


Fig. 2.2.8. Struttura molecolare di PIM-1.

I polimeri allo stato gommoso, invece presentano ottime proprietà barriera per questa applicazione dal momento che i segmenti di catena possiedono elevata mobilità e permettono il passaggio dei gas senza troppi ostacoli. Il polietilenossido (PEO) possiede entrambe le caratteristiche necessarie ad una separazione della CO₂ performante. La sua struttura ricca di ossigeni risulta infatti molto affine con l'anidride carbonica e l'elevata mobilità dei segmenti di catena facilitano il passaggio dei gas permeanti.

Per rendere ancora più efficiente le membrane vengono utilizzati copolimeri contenenti PEO e altri comonomeri come ad esempio delle poliammine che migliorano la selettività. In alternativa si possono realizzare dei blend polimerici che permettono di incrementare le proprietà meccaniche del sistema senza ridurre quelle barriera.

Materiali inorganici

Anche se le membrane polimeriche rappresentano la scelta più ovvia per questo tipo di tecnologia, con quelle inorganiche è possibile raggiungere anche alte temperature, data la forte stabilità di questi sistemi. Anche in questo caso le membrane possono essere porose o non e da ciò dipende l'efficienza del processo. Quelle porose permettono una maggiore permeabilità, ma questo a discapito delle selettività. Quelle non porose presentano, invece caratteristiche opposte e hanno un costo superiore. Per migliorare l'efficienza si realizzano strutture a due strati in cui la membrana non porosa di spessore ridotto viene adesa ad un supporto poroso che conferisce proprietà meccaniche senza influire sulla permeabilità. La scelta dei materiali è simile a quella degli adsorbenti ed è incentrata prevalentemente sulle Zeoliti e sui MOFs, mentre per quanto riguarda i supporti porosi vengono realizzati in allumina, silice e carbonio.

2.2.4. Processi criogenici

Attraverso processi di compressione e di raffreddamento è possibile indurre una distillazione della miscela gassosa e separare in questo modo l'anidride carbonica con un'efficienza compresa tra il 90-95%. Viene utilizzato nel caso in cui la concentrazione di CO₂ sia superiore al 50%, altrimenti il processo non risulta economicamente sostenibile dato l'elevato costo dell'impianto e del suo mantenimento. Il principale vantaggio di questa tecnica è dato dal fatto che non servono membrane o solventi che catturino il gas, può essere effettuato a pressione atmosferica e l'anidride carbonica liquida che si ottiene risulta facilmente trasportabile[5].

2.3. Liquidi ionici

I liquidi ionici rappresentano una classe di composti dalle proprietà peculiari e per questo motivo negli ultimi anni hanno ottenuto l'attenzione per quanto riguarda applicazioni funzionali in svariati campi. Per comprendere il loro utilizzo nei sistemi di cattura della CO₂ è necessario comprenderne la struttura e valutarne le proprietà che da essa ne derivano[11, 36-38].

2.3.1. Struttura e proprietà generali

Nel 1914 Walden sintetizzò l'etilammonio nitrato, un sale organico con un punto di fusione straordinariamente basso, compreso tra i 13 e 14°C. Ai Sali, infatti, era sempre stata associata una temperatura di fusione (T_m) elevata a causa del legame ionico, molto energetico, alla base della loro struttura. Nel corso del XIX secolo molti altri composti con questo comportamento vennero sintetizzati fino ad arrivare a superare le 500 unità. Quando la T_m di composti ionici è inferiore ai 100°C attualmente si preferisce parlare di liquidi ionici, altrimenti, di Sali fusi. Rohit distingue tre generazioni di liquidi ionici (figura 2.3.1.)[39]:

- Prima generazione: sono Sali cloroalluminati, sintetizzati negli anni 80, definiti Room Temperature Ionic Liquids (RTIL), con temperature di fusione inferiori a 25°C;
- Seconda generazione: negli anni 90 sostituendo l'anione, utilizzando per esempio Sali tetrafluoroborati, si ottennero dei liquidi ionici stabili sia in aria che in acqua;
- Terza generazione: agli inizi del nuovo millennio vennero sintetizzati i liquidi ionici con proprietà specifiche per precisi campi applicativi attraverso l'ingegnerizzazione e il design dei Sali.

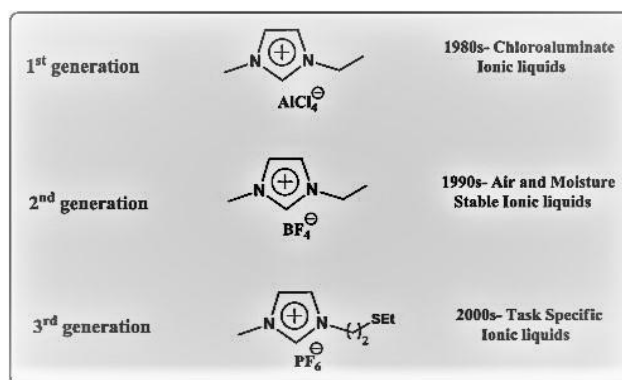


Fig. 2.3.1. Le tre generazioni di liquidi ionici.

Per completezza, in figura 2.3.2. vengono riportati alcuni degli cationi e degli anioni che allo stato attuale vengono commercializzati soprattutto per il campo della ricerca.

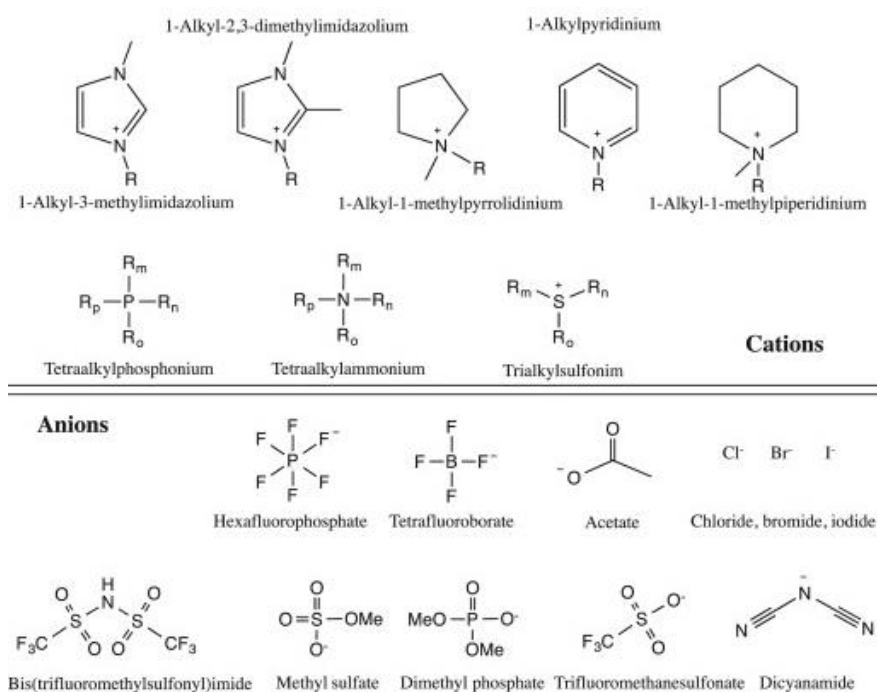


Fig. 2.3.2. Elenco e strutture molecolari di alcuni cationi e anioni tra i più diffusi.

Un aspetto che è necessario porre in rilievo è la possibilità di alcuni liquidi ionici di polimerizzare creando delle vere e proprie catene polimeriche. Questi polimeri presentano le proprietà strutturali tipiche delle macromolecole, mantenendo spesso la funzionalità del liquido ionico di partenza.

Dal momento che la famiglia dei liquidi ionici è molto ampia, è difficile definire delle proprietà comuni a tutti i composti che ne fanno parte. In questa sezione, però vengono descritte quelle che accomunano la maggior parte dei liquidi ionici e che ne rendono interessante il loro utilizzo in futuro[40-41]. Un aspetto fondamentale di queste sostanze liquide con basso punto di fusione è la loro purezza. Variazioni significative delle proprietà chimiche e fisiche sono dovute alla presenza di basse concentrazioni di acqua e altre sostanze come la clorina.

Temperatura di fusione. Come già affermato i liquidi ionici presentano un punto di fusione inferiore ai 100°C ed in particolare i RTLI si trovano allo stato liquido anche a temperatura ambiente. La differenza con i Sali altofondenti è dovuta alla presenza di grossi ioni fortemente asimmetrici in luogo di particelle di piccole dimensioni.

Temperatura di decomposizione. L'intervallo di temperatura tra il punto di fusione e quello di decomposizione per i liquidi ionici è compreso tra i 200 e i 300°C. Possono quindi essere utilizzati allo stato liquido in un ampio range termico, a differenza dei solventi tradizionali e ciò ne garantisce una maggiore flessibilità di impiego.

Densità e comportamento PVT. La densità è una delle caratteristiche fondamentali nella descrizione dei fluidi e a livello industriale acquisisce altrettanta importanza la sua variazione in funzione della temperatura e della pressione (PVT). La maggior parte dei liquidi ionici è più densa dell'acqua in un range compreso tra 1 e 1.6 gcm⁻³. In letteratura però sono presenti valori anche discordanti di questa proprietà, il che fa pensare a differenze nel grado di impurità, imputabili a diversi processi di sintesi, e a diverse tecniche utilizzate per l'analisi dei campioni. La stessa divergenza è riscontrabile nei valori di PVT e quindi è difficile effettuare una valutazione corretta dei dati presenti in letteratura. In generale, la densità dipende fortemente dalla dimensione degli ioni e dalla loro forza attrattiva. In particolare, densità minori sono associate alla presenza di grossi cationi con catene alchiliche lunghe che generano un forte ingombro sterico.

Viscosità. L'analisi reologica è necessaria per poter valutare in modo efficace processi legati al trasporto molecolare all'interno di un fluido. In generale, i liquidi ionici presentano una viscosità superiore a quella dei solventi in uso anche di tre ordini di grandezza e questo rappresenta una forte limitazione nel loro impiego. Questa proprietà è strettamente correlata alle interazioni che si formano all'interno del liquido ionico. Nel caso in cui si vengano a creare legami ponte idrogeno, la viscosità tende a diminuire rispetto a quando sono presenti deboli interazioni di Van der Waals.

Tensione superficiale. Pareri discordanti sono presenti in letteratura sull'influenza più o meno marcata delle impurezze sulla tensione superficiale. Inoltre i valori che essa assume per i liquidi ionici in generale è superiore a quella dei solventi apolari, ma inferiore rispetto all'acqua.

Inflammabilità e tossicità. La maggior parte dei liquidi ionici non è infiammabile e questo rappresenta un notevole vantaggio rispetto ai solventi tradizionali. La tossicità però rappresenta un aspetto ancora da analizzare nella sua completezza anche se i rischi per la salute sembrano significativi.

Volatilità e tensione di vapore. I liquidi ionici hanno una tensione di vapore tanto bassa da non poter essere valutata e, di conseguenza, la loro volatilità è considerata nulla. Questo è uno degli aspetti che ha spinto maggiormente l'interesse verso questi composti dal momento che una delle criticità dei solventi di normale impiego è proprio la loro forte tendenza ad evaporare.

Ingegnerizzazione. Modificando la combinazione tra anione e catione è possibile sintetizzare dei liquidi ionici specifici per delle particolari applicazioni. Inoltre la possibilità di cambiare ulteriormente la loro struttura attraverso delle funzionalizzazioni rende questa famiglia di composti fortemente predisposta all'ingegnerizzazione e al design molecolare.

2.3.2. Meccanismi di interazione tra i liquidi ionici e la CO₂

Per comprendere al meglio l'utilizzo dei liquidi ionici per la cattura della CO₂ è necessario valutare e analizzare quelli che sono i meccanismi di interazione tra i due componenti in gioco.

Interazione acido-base di Lewis.

L'anidride carbonica è classificabile come acido di Lewis essendo fortemente elettrofila. Gli anioni del liquido ionico invece spesso presentano gruppi ricchi di elettroni, nucleofili, e quindi si comportano come delle basi di Lewis. In questo si assiste a interazioni acido-base tra le diverse componenti. In generale questo rappresenta il meccanismo principale che causa questa forte interazione, ma altri fattori concorrono ad incrementare questo effetto.

Riarrangiamenti molecolari.

Huang ha analizzato il comportamento del Bmim[PF₆] quando si avvicinano delle molecole di CO₂ attraverso simulazioni molecolari. Gli anioni tendono a allontanarsi dai loro siti preferenziali dove si ha maggiore densità di carica per lasciare il posto alle molecole di anidride carbonica che quindi si avvicina di più di quanto previsto. In questo modo l'interazione che ne risulta è sicuramente maggiore.

Volume libero.

Le ricerche effettuate mettono in mostra due possibilità: un aumento di volume libero comporta una crescita della solubilità della CO₂, dal momento che le molecole gassose hanno più spazio a disposizione dove potersi fermare. La situazione si inverte se si considera che aumentando il volume libero, gli ioni e le molecole di CO₂ si trovano a maggiore distanza tra di loro e questo causa una diminuzione dell'intensità dell'interazione, come riportato in figura 2.3.3.

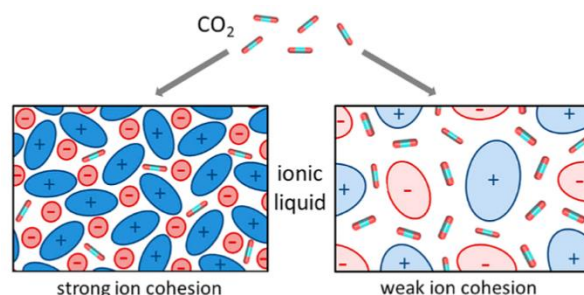


Fig.2.3.3. Posizionamento delle molecole di CO₂ all'interno di un liquido ionico in base al suo volume libero.

Reazioni chimiche dovute a siti reattivi.

La funzionalizzazione tramite composti contenenti ammine fornisce ai liquidi ionici la capacità di reagire con la CO₂ tramite meccanismi molto simili a quelli dei solventi amminici già descritti (fig.2.3.4.). In alternativa si possono effettuare funzionalizzazioni con composti non amminici per ridurre l'energia necessaria alla rigenerazione del liquido ionico. Le ammine infatti formano dei forti legami che richiedono un'elevata quantità di energia per essere rotti.



Fig. 2.3.4. Reazione di assorbimento dell'anidride carbonica da parte del [pabim][BF₄].

Attualmente la conoscenza dei meccanismi di reazione è lontana da essere completa, infatti, la reazione di carbossilazione dell'imidazolo acetato viene presentata attraverso tre possibili schemi, mostrati in Fig. 2.3.5.[42-43]

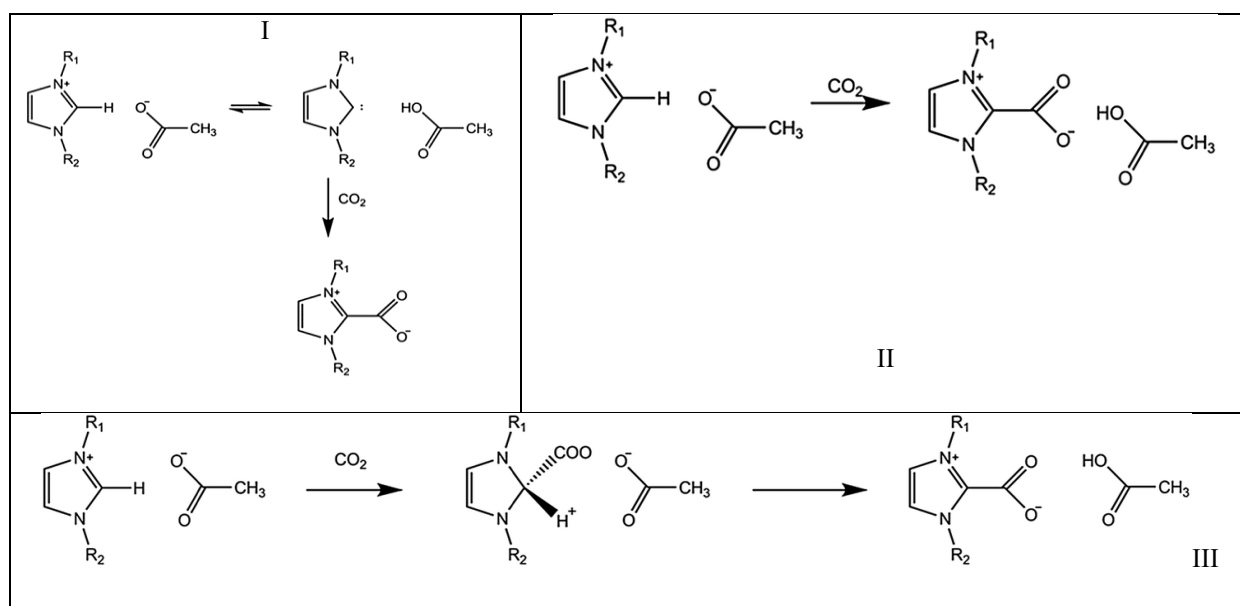


Fig. 2.3.5. Tre possibili meccanismi della reazione di carbossilazione dell'imidazolo acetato.

2.3.3. Utilizzo dei liquidi ionici per la cattura della CO₂

Le proprietà che rendono interessante l'impiego dei liquidi ionici nella cattura dall'anidride carbonica sono svariate e dipendono principalmente dal sistema considerato. I liquidi ionici infatti possono essere usati come assorbenti, sia chimici che fisici, e all'interno di sistemi che sfruttano le membrane. Nel primo caso il loro utilizzo è interessante per la grande stabilità termica, la scarsa infiammabilità, la ridotta tensione di vapore e la bassa capacità termica. In questo modo viene eliminato il problema della volatilità e della perdita dei solventi e il processo di rigenerazione richiede un consumo energetico più contenuto. I liquidi ionici invece permettono di migliorare le performance delle membrane per la separazione grazie alla loro stabilità nel tempo e all'aumento della selettività e della permeabilità della CO₂.

Occorre inizialmente osservare come le strutture dei liquidi ionici influiscano sulla cattura dell'anidride carbonica, per poi poter valutare i sistemi e le tecnologie impiegate in questo settore.

In particolare le caratteristiche che bisogna tenere in considerazione sono la solubilità e la selettività della CO₂ nei confronti dei liquidi ionici puri.

In riferimento alla **solubilità**, bisogna considerare che l'assorbimento chimico dei liquidi ionici non funzionalizzati non è paragonabile ai solventi tradizionali e quindi il loro utilizzo in tale senso non è sostenibile. Il contrario accade con l'assorbimento fisico: alcuni liquidi ionici presentano capacità di assorbimento sorprendentemente elevate. In particolare l'attenzione è focalizzata sui sali di imidazolo e in letteratura sono presenti moltissime tabelle che riportano le capacità di assorbimento di una lunga serie di composti. Dai dati è verificabile come l'anione giochi un ruolo principale rispetto al catione, la cui influenza però non è trascurabile. Brennecke ed il suo gruppo di ricerca hanno effettuato degli studi mantenendo il medesimo catione (Bmim) e variando l'anione osservando come la capacità di assorbimento aumenti nel seguente modo: [NO₃] < [BF₄] < [PF₆] < [TfO] < [Tf₂N] [45]. Altri studi hanno dimostrato che la solubilità sia strettamente correlata alla presenza di atomi di fluoro nell'anione e alla loro quantità. Per quanto riguarda il catione invece è stato dimostrato come l'affinità sia legata alla lunghezza della catena alchilica legata all'imidazolo e segue per esempio il seguente ordine: [Omim] > [Hmim] > [Bmim]. Per ottenere un aumento di queste proprietà si possono ingegnerizzare i liquidi ionici andando a funzionalizzarli per esempio con delle ammine. In questo modo però aumenta anche l'energia di interazione tra i due componenti e quindi è necessario un apporto

maggiore di energia per rompere nuovamente il legame. Un altro fatto non trascurabile è dato dall'aumento di viscosità dei liquidi funzionalizzati che comporta una riduzione dell'efficienza di processo.

La **selettività**, è una caratteristica fondamentale nell'assorbimento dell'anidride carbonica, determinata dal fatto che nei sistemi di cattura l'atmosfera con cui i liquidi ionici vengono in contatto è costituita da diversi gas con proprietà fisiche e chimiche anche molto simili. E' necessario, dunque, valutare quanto una molecola venga assorbita preferenzialmente rispetto ad alcuni gas, in particolare idrocarburi, SO₂, H₂S e molecole gassose diatomiche.

In presenza di metano, il comportamento non è ben chiaro anche se alcuni studi riportano come questo sia legata al peso molecolare del liquido ionico che influenza principalmente la solubilità della CO₂. Altre ricerche affermano che la presenza di gruppo polari, come dei legami eterei all'interno del liquido ionico, possano aumentare la selettività. Le molecole biatomiche invece generalmente presentano una bassa permeabilità attraverso i liquidi ionici che segue questo ordine crescente: H₂ < CO < N₂ < O₂ < CO₂. Finotello riporta come il volume molare rappresenti un parametro da considerare per valutare la selettività: a volumi molari inferiori corrisponde una maggiore selettività, come nel caso del [Bmim][BF₄][46]. La situazione peggiore si registra invece nei confronti del H₂S come osservato da Ramdin in cui viene studiata la solubilità di diversi gas nei confronti del [Bmim][Tf₂N]. La serie crescente di solubilità è: H₂S > CO₂ > CH₄ > CO > N₂ > H₂ ed inoltre la selettività CO₂/H₂S è pari a 0.33 e ciò indica una forte preferenza di interazione con l'acido solfidrico[47].

La ricerca e l'impiego dei liquidi ionici ha stabilito tre differenti strategie per massimizzare il rendimento e mitigare gli aspetti negativi: miscele liquide, membrane SLM e i poli-liquidi ionici[48-49].

Miscele liquide assorbenti. [50]

Miscelando i liquidi ionici con altri composti si può ridurre la viscosità spesso troppo elevata per migliorare la capacità di assorbimento. La ricerca è incentrata su miscele con acqua, solventi tradizionali e altri liquidi ionici. La presenza di acqua nei liquidi ionici ha principalmente due effetti: riduce la viscosità del sistema e modifica l'interazione con la CO₂. Allo stato attuale non è ancora stata definita alcuna relazione tra il contenuto di acqua e la variazione di viscosità, ma quantità di H₂O anche minime comportano riduzioni notevoli di questa proprietà fisica. Per quanto riguarda la solubilità del biossido di carbonio molti studi sono stati effettuati e il comportamento cambia a seconda del sistema preso in esame. In alcuni casi, come quello del Bmim [NO₃], la solubilità aumenta con la concentrazione per poi decrescere una volta raggiunto un valore massimo. Quando invece le interazioni con l'anidride carbonica sono molto elevate, come nel caso dei liquidi ionici funzionalizzati, l'acqua causa una diluizione del sistema e riduce la densità dei siti reattivi. I meccanismi di interazione tuttora non sono stati compresi nella loro totalità, ma l'influenza dell'acqua viene attribuita alla struttura polare in grado di favorire le reazioni di formazione di acido acetico o di solvatare gli ioni inibendone l'efficacia. I solventi permettono di ottenere grandi riduzioni di viscosità ed aumentare la capacità di assorbimento della CO₂. Vengono utilizzati soprattutto gli assorbenti chimici già descritti e le performance sembrano aumentare uniformemente. Il meccanismo di interazione però viene fortemente modificato dal momento che la presenza di solventi quali ammine comporta la formazione di legami chimici covalenti e le correlate problematiche nella rigenerazione. Un'ulteriore possibilità è quella di mescolare tra loro due o più liquidi ionici. Come dimostrato per esempio da Finotello miscele contenenti [Emim][BF₄] e [Emim][Tf₂N] in diverse frazioni molari presentano una capacità di assorbimento e selettività nei confronti dell'anidride carbonica maggiori rispetto ai due liquidi ionici presi singolarmente. Shiflett[51] ha osservato come una miscela equimolare di [Emim][Ac] e [Emim][TFA] catturi la CO₂ attraverso assorbimento sia chimico che fisico permettendo di ottenere i vantaggi di entrambi i metodi. In questo modo comunque non viene risolto il problema dell'elevata viscosità e il processo risulta comunque meno efficiente rispetto all'impiego delle sole ammine.

Membrane con supporto liquido[52-55].

Dal 2002, data della prima pubblicazione da parte di Scovazzo, l'utilizzo dei liquidi ionici all'interno dei sistemi SLM sembra molto promettente per le proprietà fisiche e chimiche di questi composti. In questo modo si riesce a migliorare da un lato la stabilità del processo e dall'altro le performance. Le membrane prese in considerazione sono sia organiche, che inorganiche ed è stato dimostrato come la capacità di separazione dipenda in larga parte dal liquido impiegato e non dal tipo di supporto. La porosità, invece ricopre un ruolo fondamentale nella regolazione della cinetica di processo e per questo motivo l'interesse principale è rivolto ai materiali polimerici, le cui caratteristiche morfologiche sono maggiormente regolabili. L'utilizzo di membrane inorganiche è dunque per lo più limitato alle applicazioni per le alte temperature, data la loro maggiore stabilità termica. La possibilità di plasmare le proprietà dei liquidi ionici attraverso modifiche strutturali e composizionali permette di mettere a confronto diversi sistemi per valutare quello più performante. La permeabilità è fortemente influenzata dall'anione e l'andamento osservato sperimentalmente rivela la seguente serie decrescente $[Tf_2N] > [CF_3SO_3] > [dca] > [Cl]$. Un altro aspetto che deve essere tenuto in considerazione è la selettività, necessaria per ottenere una separazione efficiente. Una relazione tra la selettività e il volume molare è stata identificata: tanto più il volume molare è ridotto, tanto più aumenta la capacità selettiva del liquido ionico. Uno dei limiti principali per questa tecnologia è la pressione dal momento che un gradiente troppo elevato può portare all'allontanamento del liquido ionico dalla sua posizione, annullando l'efficacia del sistema, oltre a problemi legati alla dispersione di un composto potenzialmente tossico. La soluzione a questo problema è stata cercata nella realizzazione di membrane costituite da polimeri derivanti dai liquidi ionici stessi, i PILs.

Poli-liquidi ionici[56-60].

Alcuni liquidi ionici possono reagire formando delle catene caratterizzate da un elevato ordine ripetitivo e quindi generare delle strutture polimeriche. In figura 2.3.7. viene riportata la reazione di polimerizzazione per un sale di imidazolio. Nel 2006 Noble propose per la prima volta l'utilizzo di membrane a base di PILs per la cattura della CO_2 . I risultati riportati erano molto interessanti perchè la solubilità pareva aumentare significativamente se confrontato con il liquido ionico puro, ma allo stesso tempo la selettività crollava. Negli anni sono stati pubblicati molti studi a riguardo e la famiglia dei PILs è cresciuta significativamente.

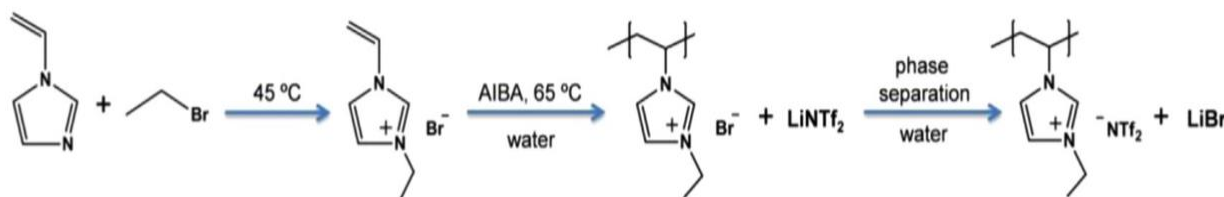


Fig.2.3.7. Reazione di polimerizzazione del policatione imidazolio.

Analogamente ai liquidi ionici, anche in questo caso è possibile un'ingegnerizzazione del polimero in base alla scelta del catione, dell'anione e della catena alchilica. Il catione a tutti gli effetti costituisce la struttura della catena principale del polimero e quindi è l'elemento che maggiormente influenza le proprietà finali, al contrario di quanto accadeva per i liquidi ionici. Le capacità di assorbimento maggiori sono state registrate per i polimeri ottenuti a partire da sali di ammonio e imidazolo. L'anione ha un ruolo significativo nel determinare la Tg del polimero dal momento che genera un effetto plasticizzante. Per quanto riguarda la cattura della CO_2 i risultati migliori sono legati agli ioni BF_4 , NTf_2 , PF_6 e acetato. In opposizione ai liquidi ionici, la lunghezza della catena alchilica presente sul catione, limita le interazioni con il biossido di carbonio. Catene lunghe infatti generano un maggiore ingombro sterico e impediscono alle molecole gassose di avvicinarsi agli ioni.

L'utilizzo dei PILs permette di ottenere maggiori capacità di assorbimento dell'anidride carbonica e una riduzione della richiesta energetica nella rigenerazione. In relazione alle strutture SLM, però, vengono ridotte in genere sia la permeabilità, sia la solubilità del gas e quindi risultano meno efficienti.

L'impiego dei liquidi ionici, comunque, pur presentando un ampio margine di miglioramento è ancora limitato al campo della ricerca e non si hanno allo stato attuale delle applicazioni su larga scala. La cattura della CO₂, infatti è effettuata principalmente attraverso processi di assorbimento da parte di solventi come le ammine.

2.4. Stoccaggio e utilizzi della CO₂ catturata

Dopo essere stata separata tramite i differenti processi, l'anidride carbonica deve essere sottoposta ad un processo di pressurizzazione (>80bar) per permetterne il trasporto allo stato liquido, più agevole e sicuro rispetto a quello gassoso. In seguito, la CO₂ può seguire due strade differenti: venire stoccata e bloccata per un tempo anche indefinito oppure utilizzata e quindi consumata[60-62].

2.4.1. Sequestro geologico

Si sfruttano delle cavità impermeabili presenti nel sottosuolo dove possono essere immagazzinate grandi quantità di anidride carbonica che vi rimane intrappolata. La CO₂ attraverso la tecnologia acquisita nel campo delle estrazioni petrolifere viene inviata allo stato supercritico (alla temperatura di 31.1°C e a 7.38MPa) all'interno di cavità porose ricoperte da strati impermeabili ad una profondità compresa tra 800 e 1000m. Questo processo è già utilizzato e rappresenta la soluzione con un minor impatto ambientale ed economicamente vantaggiosa per quanto riguarda il sequestro dell'anidride carbonica. E' possibile bloccare la CO₂ in diversi siti geologici:

Formazioni saline profonde. La CO₂ viene inviata all'interno di formazioni saline rimanendo bloccata per diversi motivi. Nella maggior parte dei casi incontra uno strato di roccia impermeabile, può rimanere intrappolata tra i pori degli strati permeabili, può solubilizzarsi o reagire con i sedimenti salini generando formazioni minerali stabili. Le formazioni saline rappresentano il candidato geologico ideale per lo stoccaggio dal momento che rappresentano la più grande capacità di immagazzinamento e non ne è pensabile un altro eventuale impiego. Prima dello sfruttamento di una formazione salina è comunque necessario valutare le proprietà dello strato impermeabile per garantirne la stabilità nel tempo ed evitare il rilascio sia lento che incontrollato della CO₂.

Pozzi petroliferi e di gas naturale esauriti. A tutti gli effetti questa rappresenta una strategia vincente per diversi aspetti. In primo luogo si ha un vantaggio economico grazie a quello che viene definito Enhanced Oil Recovery (EOR) o Enhanced Gas Recovery (EGR), ossia un aumento della produttività dei pozzi di estrazione pari anche al 15%. L'anidride carbonica supercritica riempie il vuoto lasciato dal combustibile già estratto evitando scompensi di pressione. Oltre a ciò bisogna considerare che il pozzo è già presente e quindi non deve essere realizzato ex-novo e le pareti della cavità e le proprietà meccaniche dello strato impermeabile sono inoltre provate dalla presenza del petrolio o del gas.

Miniere di carbone per il recupero di metano. I giacimenti di carbone troppo in profondità non ne permettono uno sfruttamento sostenibile attraverso l'estrazione diretta. Il carbone però è solitamente molto poroso e nel

tempo ha immagazzinato grandi quantità di metano che è rimasto intrappolato. L'anidride carbonica, più affine al carbone va a sostituirsi al metano all'interno dei pori. In questo modo da un lato è possibile imprigionare grandi quantità di CO₂ e dall'altro estrarre metano.

Basalti. Le rocce basaltiche presentano elevata porosità e permeabilità e per questo motivo sono ottime candidate per il sequestro di CO₂. La variabilità di queste proprietà da zona a zona rende, però difficoltoso un processo omogeneo che garantirebbe uno stoccaggio efficace anche grazie alla reattività del basalto e alla conseguente mineralizzazione dell'anidride carbonica.

2.4.2. Sequestro oceanico.

Gli oceani rappresentano un immenso serbatoio per l'anidride carbonica e attualmente assorbono circa un terzo delle emissioni antropogeniche di CO₂. È stato studiato come la profondità a cui si libera l'anidride carbonica influisca sull'assorbimento che può durare anche centinaia di anni. Il problema associato a questo processo è rappresentato dal rischio di una forte acidificazione locale delle acque con conseguenze ambientali catastrofiche.

2.4.3. Sequestro per carbonazione minerale.

La mineralizzazione della CO₂ è un processo naturale, ma che può essere realizzato artificialmente per imprigionare l'anidride carbonica, ed avviene seguendo le reazioni 2.13 e 2.14. I carbonati ottenuti sono composti stabili che garantiscono un sequestro a lungo termine e cancellano il rischio di disastri ambientali dovuti a rilasci accidentali.



2.4.4. Utilizzo nel settore chimico.[63-65]

La CO₂ è un gas molto stabile termodinamicamente e cineticamente e per questo risulta poco reattivo, tanto da essere considerato spesso un inerte. Considerando, però, che il carbonio centrale è elettrofilo, molecole di natura nucleofila possono reagire con esso e dunque è possibile l'impiego dell'anidride carbonica in particolari processi di sintesi. In figura 2.4.1. vengono riportati i principali prodotti che possiedono un valore commerciale soprattutto nel campo dei solventi.

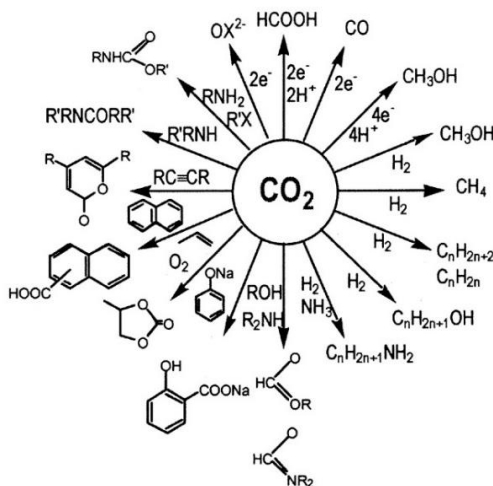


Fig. 2.4.1. Schema della formazione di prodotti commerciali a partire dalla CO₂.

Un'ulteriore processo è il dry-reforming con cui si ottiene syngas attraverso la reazione di CO₂ e CH₄ in ambiente catalitico (2.15) attraverso la quale vengono consumati due gas serra.



Il sistema catalitico è costituito da metalli nobili come Au e Pt che permettono di incrementare la cinetica di processo in modo efficiente. Per la scarsa disponibilità e soprattutto per il loro costo elevato sono stati sviluppati catalizzatori a base di Ni che presentano un comportamento simile, ma più sostenibile economicamente.

La CO₂ può essere utilizzata nel cracking delle poliolefine permettendo un risparmio energetico rispetto alle tecniche tradizionali. L'etilene è ottenuto infatti attraverso cracking termico la cui reazione 2.16, fortemente endotermica, necessita di elevate temperature. Utilizzando la CO₂ è possibile modificare le reazioni di ottenimento delle poliolefine attraverso una parziale ossidazione e il consumo della CO₂ (2.17).



Lo stesso processo può essere impiegato per l'ottenimento del polietilene a partire dal propano e dall'anidride carbonica. Anche in questo caso è necessaria la presenza di un catalizzatore ed i più efficienti sono risultati quelli a base di Cromo.

L'anidride carbonica può essere utilizzata per formare metanolo in presenza di catalizzatori a base di Cu-Zn-Al in seguito alla reazione di idrogenazione (2.18). Il metanolo è impiegato come fonte di energia o, in alternativa, come reagente nella sintesi chimica di alcuni prodotti.



2.4.5. Altri utilizzi.

Nel settore alimentare principalmente per i processi di decaffeinizzazione e per la realizzazione di atmosfere controllate per la conservazione. In quello farmaceutico può essere utilizzata come gas inerte in alcuni processi di sintesi chimica. Può essere, inoltre, utilizzata in sostituzione ai liquidi refrigeranti tradizionali, con un'impronta maggiormente sostenibile.

2.5. Bibliografia

- [1] E. Dlugokencky, Annual Mean Carbon Dioxide Data, Earth System Research Laboratory, National Oceanic & Atmospheric Administration, 2017.
- [2] I. Koytsoumpa, C. Bergins, et al., “The CO₂ economy: Review of CO₂ capture and reuse technologies”, The journal of supercritical Fluids, article in press.
- [3] E. Sanz-Pérez, C. Murdock, et al., “Direct Capture of CO₂ from Ambient Air”, Chem. Rev. 2016, 116, 11840–11876
- [4] F. Araújo, J. de Medeiros, et al., “Carbon capture and storage technologies: present scenario and drivers of innovation”, Current Opinion in Chemical Engineering, Volume 17, August 2017, Pages 22-34
- [5] M. Mondal, H. Kumar, et al., “Progress and trends in CO₂ capture/separation technologies: A review”, Energy, Volume 46, Issue 1, October 2012, Pages 431-441
- [6] W.L. Theo, J.S. Lim, et al., “Review of pre-combustion capture and ionic liquid in carbon capture and storage”, Applied Energy, Volume 183, (1633-1663), 2016
- [7] D. Jansenc, M. Gazzania, et al., “Pre-combustion CO₂ capture”, International Journal of Greenhouse Gas Control 40 (167–187), 2015.
- [8] M. Deanna, D D'Alessandro, et al., “Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials”, Angewandtie chimie, Volume 49, 35 2010, 6058–6082
- [9] I. Hadjipaschalis et al., “Assessment of oxyfuel generation technologies”, Renewable and Sustainable Energy Reviews 13 (2009) 2637–2644
- [10] C. Wang et al., “Pyrolysis and combustion characteristics of coals in oxyfuels combustion”, Applied Energy 97 (2012) 264–273
- [11] W. Theo, J. Lim, et al., “Review of pre-combustion capture and ionic liquid in carbon capture and storage”, Applied Energy, 183, 1633-1663, 2016.
- [12] D. Bonaventura, R. Chacartegui, “Dry carbonate process for CO₂ capture and storage: Integration with solar thermal power”, Renewable and Sustainable Energy, in press.
- [13] J.C. Abanadesa, B. Aria, et al., “Emerging CO₂ capture systems”, International Journal of Greenhouse Gas Control 40 (2015) 126–166.
- [14] M. Zaman and T. Lee, “Carbon capture from stationary power generation sources: A review of the current status of the technologies”, Korean J. Chem. Eng., 30:8, 1497-1526 (2013).
- [15] B. Li, Y Duan, et al., “Advances in CO₂ capture technology: a patent review”, Applied Energy, 102, 1439-1447, 2013.
- [16] R. Abdeen, M. Me, et al., “A review of chemical absorption of carbon dioxide for biogas upgrading”, Chinese Journal of Chemical Engineering, 24:6, 693-702, 2016.
- [17] I. Sreedhara, T. Nahara, “Carbon capture by absorption – Path covered and ahead”, Renewable and Sustainable Energy Reviews 76, 1080–1107, 2017.
- [18] M. Wang, A. Joe, et al., “Process intensification for post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: A critical review”, Applied Energy, 158, 275-291, 2015.
- [19] K. Mumford, Y. Wang, “Review of solvent based carbon-dioxide capture technologies”, Front. Chem. Sci. Eng., 9(2): 125–141, 2015.
- [20] Y. Lee, S. Park, “A review on solid adsorbents for carbon dioxide capture”, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 23, 1-11, 2015.
- [21] C. Yu, C. Huang, et al., “A Review of CO₂ Capture by Absorption and Adsorption”, Aerosol and Air Quality Research, 12, 745–769, 2012.

- [22] T. Li, T. Keener, "A review: Desorption of CO₂ from rich solutions in chemical absorption processes", *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 51, 290-304, 2016.
- [23] D. Andirova, C. Cogswell, et al., "Effect of the structural constituents of metal organic frameworks on carbon dioxide capture" *Microporous and Mesoporous Materials* 219, 276-305 (2016)
- [24] M. Nandasiri, S. Jambovane, et al., "Adsorption, preparation and catalytic properties of densified metal-organic frameworks", *Coordination Chemistry reviews*, 311, 38-52, (2016)
- [25] S. Vennaa, A. Carreo, "Metal organic framework membranes for carbon dioxide separation", *Chemical Engineering Science*, 124, 3-19 (2015).
- [26] W. Lia, Y. Zhangb, "Metal-organic framework composite membranes: Synthesis and separation applications", *Chemical Engineering Science*, 135, 232-257 (2015).
- [27] L. Yaumi, M. AbuBakar, "Recent advances in functionalized composite solid materials for carbon dioxide capture", *Energy*, 124, 461-480, 2017.
- [28] C. Lau, P. Li, et al., "Reverse-selective polymeric membranes for gas separations", *Progress in polymer science*, 38:5, 740-766, 2013.
- [29] D. Havas, H. Lin, "Optimal membranes for biogas upgrade by removing CO₂: High permeance or high selectivity?", *Separation Science and Technology*, 52:2, 186-196, 2017.
- [30] A. Khakpay, P. Scovazzo, "Reverse-selective behavior of room temperature ionic liquid based membranes for natural gas processing", *Journal of Membrane Science* 545, 204-212, (2018).
- [31] P. Luis, T. Gerven, et al., "Recent developments in membrane-based technologies for CO₂ capture", *Progress in Energy and Combustion Science: an international review journal*, 38:3, 419-448 (2012).
- [32] I. Sreedhar, R. Vaidhiswaran, et al., "Process and engineering trends in membrane based carbon capture, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 68, 659-684 2017.
- [33] R. Khalilpoura, K. Mumford, et al., "Membrane-based carbon capture from flue gas: a review", *Journal of Cleaner Production*, 103, 286-300, 2015.
- [34] K. Adewole, L. Ahmada, et al., "Current challenges in membrane separation of CO₂ from natural gas: A review", *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 17, 46-65, 2013.
- [35] Z. Yeo, T. Chew, et al., "Conventional processes and membrane technology for carbon dioxide removal from natural gas", *Journal of Natural Gas Chemistry* 21 282-298, (2012).
- [36] K. Halder, M. Khana, "Blend membranes of ionic liquid and polymers of intrinsic microporosity with improved gas separation characteristics", *Journal of Membrane Science* 539 368-382, (2017)
- [37] K.N. Marsh, J.A. Boxall, et al., "Room temperature ionic liquids and their mixtures—a review", *Fluid Phase Equilibria* 219 (2004) 93-98.
- [38] S. Zeng, X. Zhang, et al., "Ionic-Liquid-Based CO₂ Capture Systems: Structure, Interaction and Process", *Chem. Rev.*, 117, 9625-9673, 2017.
- [39] R. Vekaryia, *Journal of molecular liquids*, 227,44-60, 2017
- [40] S. Aparicio, M. Atilhan, "Thermophysical Properties of Pure Ionic Liquids: Review of Present Situation", *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010, 49, 9580-9595.
- [41] T. Greaves, "Protic Ionic Liquids: Properties and Applications", *Chem. Rev.* 108, 206-232, 2008.
- [42] Mao J., Steckel J., "Understanding the mechanism of CO₂ capture by 1,3 di-substituted imidazolium acetate based ionic liquids.", *Phys Chem Chem Phys.* 2016, 18, 1911-7.
- [43] Besnard M., Cabaço M., "On the spontaneous carboxylation of 1-butyl-3-methylimidazolium acetate by carbon dioxide.", *Chem Commun*, 2012, 48, 1245-7.
- [44] M. Laraman, F. Larachi, et al., "Ionic liquids for CO₂ capture", *Chemical Engineering and Processing*, 49, 313-332, 2010.

- [45] Aki, S.; Mellein, B. R.; Saurer, E. M.; Brennecke, J. F. Highpressure Phase Behavior of Carbon Dioxide with Imidazolium-based Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 20355–20365.
- [46] Finotello, A.; Bara, J. E.; Camper, D.; Noble, R. D. Roomtemperature Ionic Liquids: Temperature Dependence of Gas Solubility Selectivity. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, 47, 3453–3459
- [47] Ramdin, M.; Balaji, S. P.; Vicent-Luna, J. M.; GutierrezSevillano, J. J.; Calero, S.; de Loos, T. W.; Vlugt, T. J. H. Solubility of the Precombustion Gases CO₂, CH₄, CO, H₂, N₂, and H₂S in the Ionic Liquid [bmim][Tf₂N] from Monte Carlo Simulations. *J. Phys. Chem. C* 2014, 118, 23599–23604
- [48] D. Shang, X. Liu, et al., “ionic liquids in gas separation processing”, *Current opinion on Green Chemistry*, 5, 74-81, 2017
- [49] E. Bara, J. Gabriel, et al., “Enhanced CO₂ Separation Selectivity in Oligo(ethylene glycol) Functionalized Room-Temperature Ionic Liquids”, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, 46, 5380-5386.
- [50] Y. Sistla, A. Khanna, “CO₂ absorption studies in amino acid-anion based ionic liquids”, *Chemical Engineering Journal*, 273, 268-276, 2015.
- [51] T. Makino, M. Kanakubo, “CO₂ absorption property of Ionic Liquid and CO₂ permselectivity for ionic liquid membrane”, *Journal of Japna Petroleum institute*, 59,109-117, 2016.
- [52] J. Lozano, C. Godíne, et al., “Recent advances in supported ionic liquid membrane technology”, *Journal of Membrane Science*, 376, 1-14, 2011.
- [53] M. Malika, M. Hashim, et al., “Ionic liquids in supported liquid membrane technology”, *Chemical Engineering Journal*, 171, 242-254, 2011.
- [54] P.K.Parhi, “Supported Liquid Membrane Principle and Its Practices: A Short Review”, *Journal of Chemistry*, 2013.
- [55] Z. Dai, R. Noble, “Combination of ionic liquids with membrane technology: A new approach for CO₂ separation”, *Journal of Membrane Science*, 497, 1-20, 2016.
- [56] S. Zulfiqar, M. Sarwarac, “Polymeric ionic liquids for CO₂ capture and separation: potential, progress and challenges”, *Polymer Chemistry*, 1, 1-16, 2015.
- [57] J. Tang, W. Sung, et al., “Enhanced CO₂ absorption of PILs”, *Macromolecules*, 38, 2037-2039, 2005.
- [58] J.Tang, Y. Shen, “Isothermal Carbon Dioxide Sorption in Poly(ionic liquid)s”, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009, 48, 9113–9118.
- [59] J. Bara, S. Lessmann, “Synthesis and Performance of Polymerizable Room-Temperature Ionic Liquids as Gas Separation Membranes”, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, 46, 5397-5404.
- [60] C.Tomé, A. Gouveia, et al., “Polymeric ionic liquid-based membranes: Influence of polycation variation on gas transport and CO₂ selectivity properties”, *Journal of Membrane Science*, 486, 2015, Pages 40-48.
- [61] M. Aminua, S. Nabavia, “A review of developments in carbon dioxide storage”, *Applied Energy Journal*, 208 1389–1419, (2017).
- [62] N. Dowell, S. Fennell, “The role of CO₂ capture and utilization in mitigating climate change”, *NATURE CLIMATE CHANGE*, 7, 2017.
- [63] F. Rahmana, A. Aziza, et al., “Pollution to solution: Capture and sequestration of carbon dioxide (CO₂) and its utilization as a renewable energy source for a sustainable future”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 71 112–126, (2017).
- [64] M. Schaefer, F. Behrendt, et al., “Evaluation of strategies for the subsequent use of CO₂”, *Front. Chem. Eng. China* 2010, 4(2): 172–183.
- [65] L. Li, N. Zhao, et al., “A review of research progress on CO₂ capture storage and utilization in Chinese Academy of Sciences”, *Fuel*, 108, 112-130, 2013

3. Additive Manufacturing e stampanti 3D

In questo capitolo verranno trattati, in seguito ad un breve excursus storico, le caratteristiche principali di questa tecnologia, con particolare riguardo alle stampanti 3D e al loro funzionamento.

3.1 Introduzione

Le tecniche per la realizzazione e fabbricazione di componenti di qualsiasi sorta possono essere divise in tre grandi categorie:

Formative: in questo caso da un pezzo grezzo si ottiene quello finale attraverso deformazioni plastiche, solidificazione di un materiale sufficientemente fluido o sinterizzazione. Ne sono un esempio la termoformatura, la pressatura e la colata;

Sottrattive: partendo da un elemento di dimensioni maggiori si procede all'eliminazione di porzioni di materiale più o meno grandi al fine di ottenere il prodotto desiderato. Ne sono un esempio tutte le lavorazioni con utensili come tornitura, piallatura, fresatura e molte altre.

Additive: il processo corrisponde all'esatto contrario delle tecniche sottrattive, per cui vengono aggiunte porzioni di materiale fino all'ottenimento dell'oggetto voluto. La tecnica più nota è sicuramente la stampa tridimensionale.

Le prime due tecniche possiedono migliaia di anni di storia. Durante l'età della pietra, infatti, gli uomini iniziarono a lavorare la selce scalfendola contro rocce più dure, per ottenere gli oggetti di uso quotidiano. Nell'età del bronzo l'uomo si impadronì, invece, della capacità di modellare il metallo a proprio piacimento portandolo prima alla fusione e poi facendolo

solidificare, modificando eventualmente la forma con la forgiatura. Da allora i processi produttivi si sono evoluti permettendo di ottenere prodotti finiti sempre più complessi.

Le tecniche additive, invece, hanno una storia molto più recente e il loro sviluppo è avanzato di pari passo con l'informatica e l'elettronica.

Le tecniche che utilizzano i processi additivi sono svariate, ma tutte sono accomunate dalle differenti fasi che portano dalla progettazione dell'oggetto alla sua realizzazione.

1- Modellizzazione tramite CAD.

Tutti i processi necessitano come primo step la modellizzazione tridimensionale tramite un software dell'oggetto in questione. Ciò può essere realizzato con qualsiasi strumento CAD, l'importante è che rappresenti una forma e un volume ben definito. In alternativa si può sfruttare il Reverse Engineering, che, partendo da un oggetto fisico, permette di realizzarne una copia sotto forma di CAD. Questo processo è reso possibile in seguito ad una scannerizzazione laser e permette una rapida progettazione nel caso di forme particolarmente complesse.

2-Conversione del file in formato STL.

Questo formato permette di effettuare la divisione nei diversi strati dell'oggetto in CAD sfruttando figure geometriche poligonali e triangolari. Si utilizza principalmente il formato STL dal momento che viene riconosciuto dalla maggior parte delle stampanti 3D e, inoltre, quasi tutti i programmi di tipo CAD permettono una diretta conversione.

3-Trasferimento alla Stampante.

Il file viene inviato alla stampante ed eventualmente può ancora subire modifiche di orientamento o posizione prima della sua realizzazione.

4-Preparazione della stampante.

In funzione della forma dell'oggetto e del suo materiale è necessario effettuare una valutazione di quelli che sono i diversi parametri con cui lavora la macchina. Sono un esempio lo spessore degli strati, l'intensità della radiazione luminosa incidente o la potenza del laser. In funzione di questi parametri il processo andrà a buon fine o meno.

5-Realizzazione.

In modo del tutto automatico la stampante procede alla realizzazione dell'oggetto. I tempi di stampa possono variare da alcuni secondi a alcune ore a seconda della tecnologia e della complessità dell'oggetto stesso.

6-Allontanamento e post- processing.

Finita la sua realizzazione il manufatto deve essere allontanato dalla stampante. La complessità di questa fase è dovuta essenzialmente alla tecnologia impiegata e al tipo di stampante. Allo stesso modo, inoltre, in alcuni casi è necessario effettuare dei trattamenti ulteriori sul pezzo per completare la sua realizzazione. Ad esempio in alcuni casi è necessario l'allontanamento di supporti, in altri casi è richiesto un post-curing oppure una serie di trattamenti superficiali come verniciature o levigature.

7-Impiego.

L'oggetto risulta ora pronto per il suo utilizzo, come prototipo o elemento strutturale.[1-3]

3.2. Passato e Presente

Nel 1987 Chuck Hull brevettò la prima macchina stereolitografica messa in commercio, che tramite fotopolimerizzazione permetteva di ottenere film sottili[4]. Nel 1991 Crump sviluppò una nuova tecnica, basata sull'estrusione di polimeri termoplastici, chiamata Fused Deposition Modeling (FDM). L'anno seguente, invece, la Du Pont ottenne il brevetto per una tecnica che permetteva l'ottenimento di elementi 3D tramite la sinterizzazione di polveri grazie all'apporto calorico di un laser (SLS). Tutte queste tecnologie vennero classificate in un primo momento come Rapid Prototyping, dal momento che il loro impiego era limitato proprio alla realizzazione di prototipi e modelli. Il grosso vantaggio era legato infatti alla velocità e alla facilità di realizzazione di oggetti, questo tutt'ora rappresenta il maggiore campo d'utilizzo delle stampanti 3D. Accanto ai materiali polimerici, nel corso degli anni sono state apportate delle modifiche per avere la possibilità di processare materiali metallici e ceramici, ampliando il settore delle possibili applicazioni. Un'altro grande passo in avanti si ebbe nel 2002, quando venne realizzata la prima biostampante, in grado di realizzare oggetti in materiali biocompatibili. L'additive manufacturing è diventato così in breve tempo uno strumento di realizzazione di particolari pezzi nel settore aerospaziale, automobilistico e biomedico. Negli ultimi anni grazie all'avanzamento delle conoscenze è stato possibile ottenere elementi con caratteristiche strutturali e da allora le stampanti 3D hanno conquistato i campi del design e dell'architettura.

Attualmente la tecnologia additive manufacturing (AM) è ormai legata alla quotidianità e ciò è dovuto a diversi fattori come il costo ridotto delle stampanti, la varietà di prodotti commerciali processabili senza la necessità di avere conoscenze specifiche e la facilità di poter realizzare il modello computerizzato con l'ausilio di numerosi software. Le applicazioni di questa tecnica spaziano ormai in tutti i settori industriali, anche i più disparati come quello alimentare(fig.3.1.1.)[5].



Fig. 1.2.1. Tazza di cioccolato ottenuta con stampa 3D.

3.3 Tecniche AM

Le tecniche che sfruttano la realizzazione di manufatti con l'aggiunta di differenti strati sono svariate. Altrettante possono, dunque, essere le classificazioni, ma in questo caso specifico si è deciso di mettere in risalto lo stato fisico del materiale di partenza per analizzare in seguito

alcune delle tecniche più diffuse, mettendo in luce i meccanismi con cui operano, i vantaggi e le debolezze[1]. In figura 3.3.1 si può osservare in modo schematico tale classificazione e le differenti casistiche prese in esame.

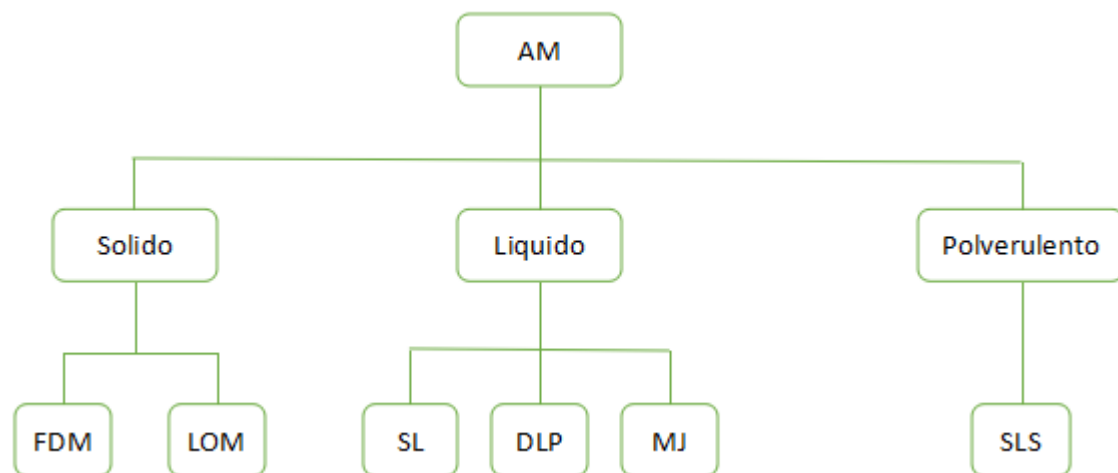


Fig. 3.3.1. Schema delle tecniche descritte.

3.3.1 Stato solido

Queste tecniche realizzano i diversi componenti a partire da materiali allo stato solido. Anche in questo caso i metodi con cui si ottengono i diversi strati sono differenti e generano una moltitudine di possibilità abbastanza ampia, ma si è deciso di metterne in evidenza due tra le più diffuse.

Fused Deposition Modeling, FDM

Viene impiegata per realizzare manufatti in materiali termoplastici e la stampa degli strati avviene tramite estrusione. Il materiale, infatti, sotto forma di sottile filamento, viene scaldato nella testa di estrusione fino a raggiungere lo stato “fuso” e depositato secondo il file STL. In figura 3.3.2 è schematizzata tale stampante.

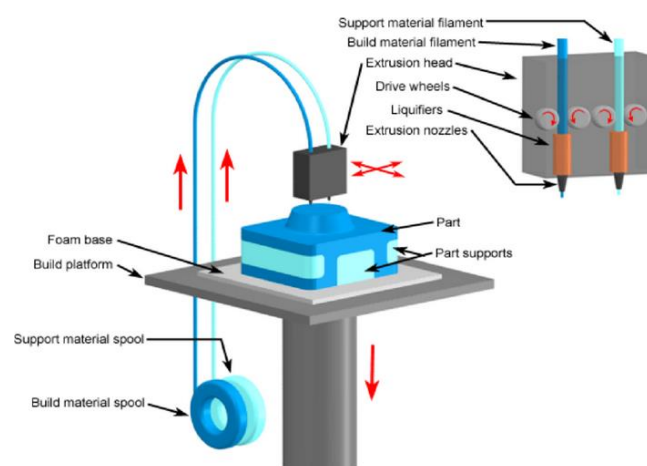


Fig. 3.3.2. Stampante FDM.

Normalmente sono presenti due teste di estrusione a cui corrispondono due differenti materiali: la testa principale da cui fuoriesce il materiale di cui risulterà costituito l'oggetto finale e una testa secondaria con la quale viene processato il materiale che serve esclusivamente per la realizzazione dei supporti e che deve risultare facilmente eliminabile. I vantaggi di tale stampa sono numerosi, come si può constatare dalla tabella 3.3.1, e per questo motivo hanno reso tale stampante una delle più diffuse sul mercato.

Vantaggi	Svantaggi
✓ Ottime proprietà meccaniche; ✓ Minimo scarto di materiale; ✓ Facile rimozione del materiale di supporto; ✓ Facile cambio di materiale in opera; ✓ Ottenimento di componenti di grandi dimensioni.	- X Lentezza del processo; - X Bassa risoluzione; - X Ritiro volumetrico imprevedibile; - X Forte anisotropia del manufatto; - X Scarsa adesione tra i layers.

Tab. 3.3.1. Pro e contro della tecnica FDM.

Laminated Object Manufacturing, LOM.

La realizzazione del prodotto avviene con l'adesione di diverse lamine ogni volta tagliate in funzione del CAD da un laser, come in figura 3.3.3. Ad unire i diversi strati viene depositato un film adesivo che deve garantire la migliore adesione possibile.

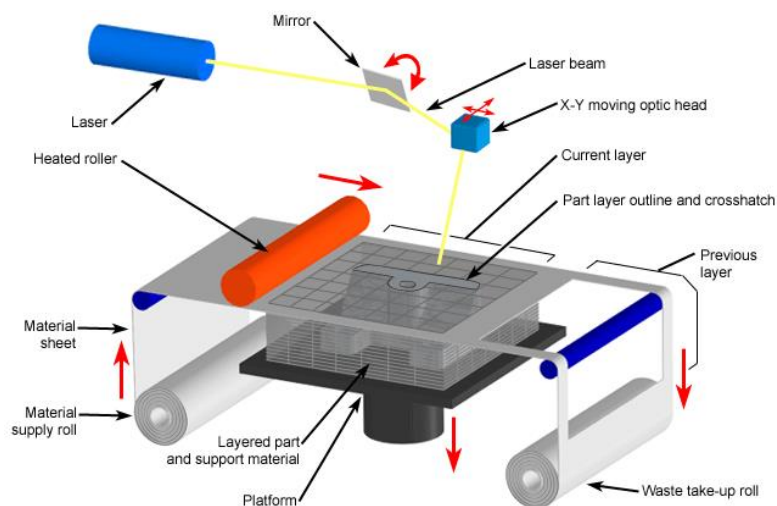


Fig. 3.3.3. Stampante LOM

In tabella 3.3.2. vengono riportati gli aspetti positivi e quelli critici caratteristici di questo tipo di stampante.

Vantaggi	Svantaggi
✓ Ampia disponibilità di materiali; ✓ Velocità di processo elevata; ✓ Alta precisione; ✓ Non necessita di materiale di supporto.	X Difficile realizzazione di pareti sottili; X Notevole quantità di materiale di scarto; X Caratteristiche finali influenzate dall'adesivo.

Tab. 3.3.2. Pro e contro della tecnica LOM.

3.3.2. Stato polverulento

In questo caso vengono processate le polveri del materiale di partenza ottenendo l'oggetto finale. Molte sono le possibilità, ma si è deciso di focalizzare l'attenzione sulla tecnica dalla quale si sono evolute tutte le altre.

Selective Laser Sintering, SLS

Come si può intuire dal nome, questa macchina sfrutta un fascio laser ottenendo una fusione localizzata e permettendo l'adesione tra i diversi strati (figura 3.3.4)

Partendo dal file STL la realizzazione del prototipo consta dei seguenti step:

- nella camera di crescita un rullo sposta la polvere in modo da creare uno strato sottile di polvere omogeneo;
- un laser a anidride carbonica interagendo con la polvere la porta a fusione e permette la crescita dell'oggetto. Il materiale che non viene interessato dal fascio laser rimane sotto forma di polvere e funge da supporto durante tutto il processo;
- completata la riproduzione del singolo layer il rullo deposita il nuovo strato di polvere preparando la macchina al nuovo ciclo.

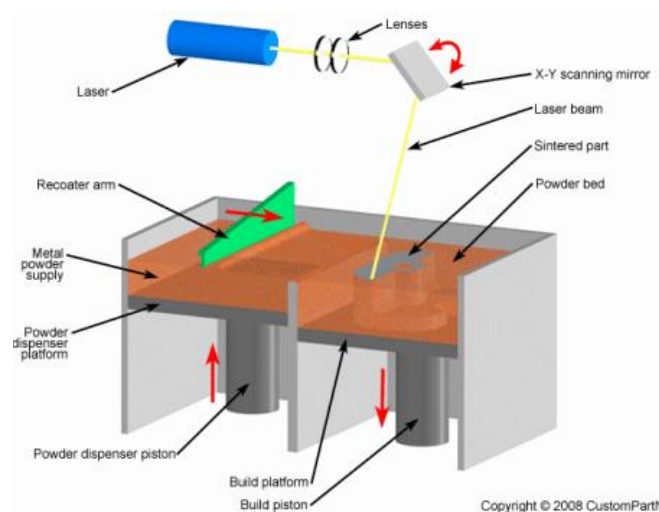


Fig.3.4.4. Stampante SLS.

Ovviamente anche questo processo presenta dei vantaggi e delle criticità come riportato in tabella 3.3.3.

Vantaggi	Svantaggi
√Alta stabilità della struttura; √Ampio range di materiali impiegabili; √Non necessita di materiale di supporto; √Operazione di post processo non necessarie.	- X Macchina di grandi dimensioni; - X Finitura superficiale bassa; - X Elevato consumo energetico; - X Difficoltà di controllo dei parametri di processo.

Tab. 3.3.3. Pro e contro della tecnica SLS.

3.3.3. Stato liquido

Con queste tecniche si utilizzano delle formulazioni che vengono fatte solidificare principalmente in due modi: attraverso fotopolimerizzazione, il cui processo è descritto nel capitolo 2, o rapido raffreddamento, come nel caso della RFP. In questo paragrafo vengono prese in esame due delle tecniche maggiormente impiegate nell'Additive Manufacturing, mentre si è deciso di mettere in risalto la tecnica impiegata nel lavoro di tesi dedicandone uno esclusivamente alla DLP. In seguito alla loro realizzazione i manufatti devono, però, essere sottoposti ad un post-curing per garantire la reticolazione completa della formulazione. Questo trattamento è necessario per evitare la presenza di monomero non reticolato che comporterebbe una diminuzione delle performance e l'eventuale liberazione di sostanze potenzialmente irritanti o pericolose.

Stereolitografia, SL.

A tutti gli effetti fu la prima stampante tridimensionale e in figura 3.3.5 viene rappresentata schematicamente.

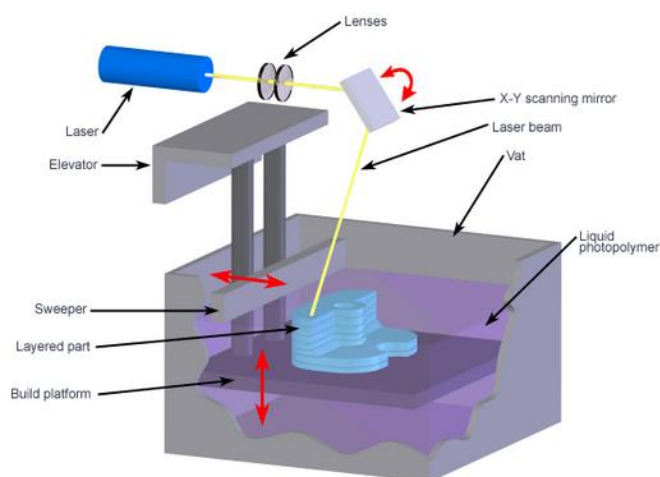


Fig.3.3.5. Stampante SL.

In questo caso la formulazione fotoreticolabile si trova in una vaschetta di crescita al cui interno è collocato un supporto su cui cresce l'oggetto. La fotopolimerizzazione è indotta da un fascio laser che segue il percorso fornito dal file STL. Quando uno strato è completato, il supporto scende immergendosi nella resina per fare in modo che si abbia a disposizione nuova formulazione da polimerizzare. La risoluzione lungo l'asse di crescita è legata quindi alla discesa della piattaforma che definisce di fatto lo spessore di ogni strato, oltre che alle proprietà fisiche della resina (penetrazione della luce).

La stereolitografia è sicuramente la tecnica additiva più diffusa dal momento che presenta una serie di vantaggi notevoli ai quali bisogna però aggiungere delle criticità (tabella 3.3.4.)

Vantaggi	Svantaggi
✓ Ampia possibilità di materiali processabili; ✓ Risoluzione del prodotto finito; ✓ Finitura superficiale ottima; ✓ Ottenimento di manufatti di grandi dimensioni.	- X Necessario di supporto di crescita; - X Necessario trattamento di post-curing.

Tab.3.3.4. Pro e contro della tecnica SL.

Stampante Multijet, MJ.

Questa stampante, figura 3.3.6., è forse quella più simile a quelle tradizionali per quanto riguarda la creazione degli strati. Delle teste depositano gocce di resina in base al file STL e subito vengono polimerizzate da un fascio UV. Quando uno strato è completato la piattaforma che funge da supporto scende in modo tale da avere sempre la stessa distanza tra le teste e gli strati già solidificati.

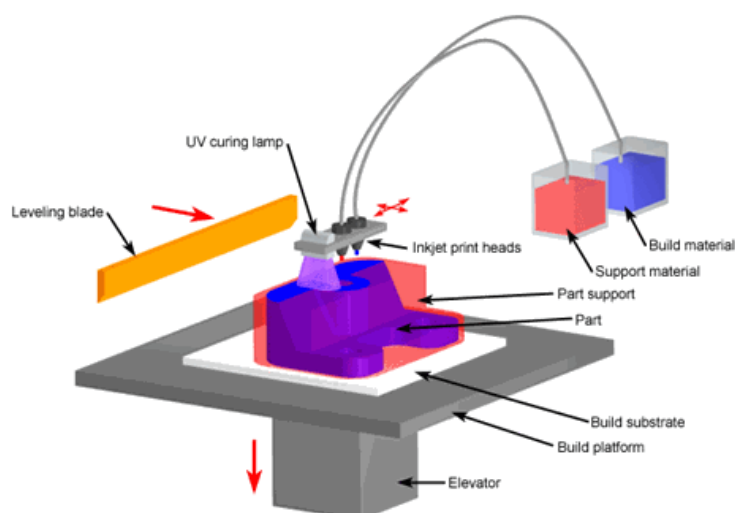


Fig.3.3.6. Stampante Multijet.

La diffusione di questo tipo di stampante è legata ai vantaggi che comporta (tabella 3.3.5), soprattutto al fatto che l'operatore non deve entrare in contatto con la formulazione liquida per estrarre il pezzo.

Vantaggi	Svantaggi
✓ Processo semplice e pulito; ✓ Alta precisione; ✓ Velocità di processo elevata; ✓ Costo della stampante ridotto.	- X Selezione di materiali limitata; - X Dimensioni dei pezzi ridotte.

Tab.3.3.5. Pro e Contro della tecnica MJ.

Digital Light Projector, DLP

Questa tecnica risulta simile a quella stereolitografica e sfrutta la fotopolimerizzazione di formulazioni liquide per ottenere manufatti in tre dimensioni[6,7]. L'apparato è, però, differente, come si può osservare in figura 3.4.1.

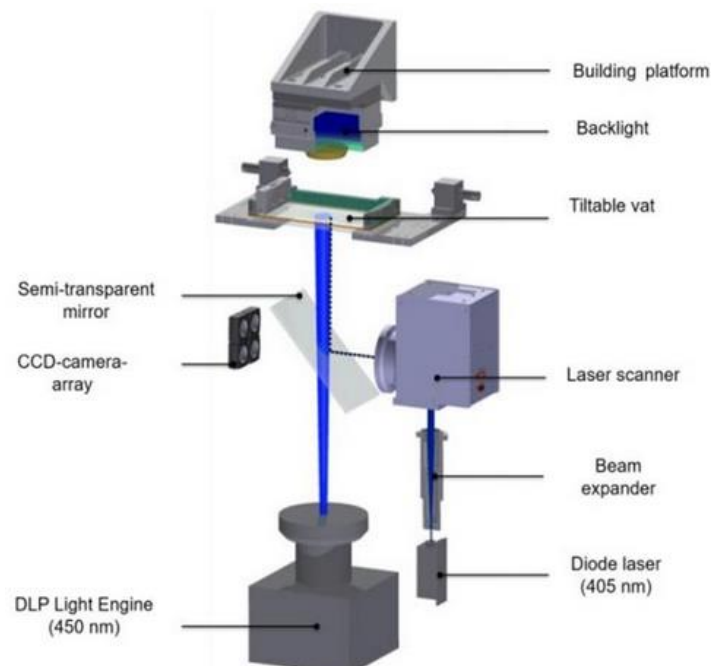


Fig.3.4.1. Stampante DLP.

La formulazione è contenuta in una vaschetta basculante con la parete inferiore trasparente alla radiazione incidente. La fonte di luce, infatti, si trova al di sotto della vaschetta e tramite un proiettore viene riprodotta l'immagine di ciascuno strato da polimerizzare. Formato il layer la piattaforma di crescita sale verso l'alto e la vaschetta oscilla così da permettere alla resina di riposizionarsi in modo omogeneo. Terminato il processo di ottenimento dell'oggetto, è necessario separarlo dalla base di crescita e effettuare il post-curing per completare la reticolazione. In tabella 3.4.1 sono messi in risalto gli aspetti positivi e quelli negativi legati a questo tipo di stampante.

Vantaggi	Svantaggi
✓ Velocità di stampa elevata; ✓ Piccole quantità di formulazione necessarie; ✓ Buona precisione; ✓ Ampia disponibilità di materiali processabili.	- X Necessita di post-curing; - X Limitazioni nelle dimensioni dei pezzi; - X Necessario un supporto di crescita.

Tab.3.4.1. Pro e Contro della tecnica DLP.

3.4. Elementi delle formulazioni liquide.

Le formulazioni fotoreticolabili impiegate nelle stampanti SL e DLP sono costituite da differenti elementi ognuno dei quali ha un ruolo ben preciso nella fase di polimerizzazione. Accanto agli elementi principali, che vengono descritti di seguito, è inoltre possibile impiegare una moltitudine di altri componenti nel caso in cui servano delle caratteristiche peculiari. Si possono, infatti, aggiungere cariche di diversa natura, agenti reticolanti o plasticizzanti per modificare le proprietà dell'oggetto finale. Nel caso specifico di questo lavoro di tesi, inoltre, sono stati aggiunti nelle formulazioni i liquidi ionici per modificare le proprietà funzionali.

Come già affermato, diversi elementi concorrono per fare in modo che la reazione di polimerizzazione avvenga nel modo corretto:

Oligomeri

La funzionalità di questi elementi genera due prodotti distinti al termine della polimerizzazione. Elementi monofunzionali generano, per addizione radicalica, polimeri lineari, mentre strutture multifunzionali comportano la realizzazione di reticoli tridimensionali. In base alla scelta del monomero di partenza ne deriva una particolare struttura che è, inoltre, la principale responsabile delle caratteristiche chimiche, meccaniche e funzionali che il prodotto finale possiede. Due aspetti fondamentali, inoltre, sono da tenere in conto: la viscosità e solubilità del fotoiniziatore.

Per quanto riguarda la viscosità, infatti, con l'aumento del peso molecolare degli oligomeri cresce anche la viscosità che, se eccessivamente elevata, non permette alla stampante la corretta realizzazione del manufatto. La solubilità del fotoiniziatore, inoltre, è critica dal momento che se questo tende a separarsi dal resto della formulazione si possono ottenere disomogeneità fino a inibire del tutto la reazione di fotopolimerizzazione.

Monomeri

Per modificare la viscosità della formulazione e la solubilità del fotoiniziatore si possono prendere due strade. Da un lato si possono impiegare alcuni monomeri, che quando irradiati entrano a far parte della struttura reticolata andando, però, anche a modificare le proprietà meccaniche finali. E' bene, quindi, trovare il corretto rapporto monomero/oligomero per avere una formulazione efficiente. Dall'altro si può ricorrere all'utilizzo di solventi e plasticizzanti, che non prendono parte alla polimerizzazione, ma o si allontanano durante il processo di polimerizzazione o causano una caduta drastica delle proprietà meccaniche.

Fotoiniziatore

E' l'elemento dal quale ha inizio la reazione di fotopolimerizzazione. Una descrizione esaustiva viene presentata nel paragrafo 2.3., per dare il giusto rilievo ad un elemento fondamentale nel processo di polimerizzazione.

Colorante o dye

L'utilizzo di questo componente è legato alla capacità di ottenere una maggiore risoluzione del processo di stampa. La radiazione, infatti, incide la formulazione e viene assorbita del fotoiniziatore, ma se si vuole avere il controllo sulla sua penetrazione è necessario utilizzare un ulteriore elemento assorbente. In questo modo l'interazione della luce viene limitata ad un certo spessore garantendo una precisione maggiore nella realizzazione del pezzo. Ovviamente anche in questo caso la concentrazione del dye è un parametro fondamentale da valutare: se il colorante è presente in eccesso la radiazione non riesce a penetrare nella formulazione e ciò può causare una non corretta adesione tra gli strati oppure inibire completamente la fotopolimerizzazione.

3.5. Bibliografia

- [1] C. Chua, K. Leong, “3D Printing and Additive Manufacturing: Principles and Applications”, World Scientific, 4th edition, 2014.
- [2] Wong, K.V. and A. Hernandez, *A Review of Additive Manufacturing*. ISRN Mechanical, Engineering, 2012. **2012**: p. 10.
- [3] Roppolo, I., et al., *3D printable light-responsive polymers*. Materials Horizons, 2017.
- [4] C. Hull, Google Patents, 1986.
- [5] Gross, B.C., et al., *Evaluation of 3D Printing and Its Potential Impact on Biotechnology and the Chemical Sciences*. Analytical Chemistry, 2014. **86**(7): p. 3240-3253
- [6] Chiappone, A., et al., *3D Printed PEG-Based Hybrid Nanocomposites Obtained by Sol–Gel Technique*. ACS applied materials & interfaces, 2016. **8**(8): p. 5627-5633.
- [7] Pereira, R.F. and P.J. Bártolo, *3D Photo-Fabrication for Tissue Engineering and Drug Delivery*. Engineering, 2015. **1**(1): p. 090-112

4. Fotopolimerizzazione

In questo capitolo viene descritto il processo di polimerizzazione indotta dalla radiazione luminosa.

4.1. Introduzione

Con il termine fotopolimerizzazione si intende il processo di polimerizzazione generata in seguito all'interazione con la radiazione luminosa. Qualora il monomero preso in considerazione sia monofunzionale il risultato finale è un polimero lineare, mentre nel caso si presenti una funzionalità maggiore si ottiene un polimero reticolato. Si tratta, dunque, di un processo di natura fotochimica ed è strettamente legato alla radiazione luminosa che deve presentare delle caratteristiche specifiche per garantire il successo della reazione. Di norma la radiazione impiegata ricade nel range dell'ultravioletto a cui è associata un'energia maggiore rispetto al campo Infrarosso e Visibile, che però possono essere utilizzati in alcune applicazioni particolari.

La fotopolimerizzazione può avvenire con due meccanismi differenti:

1- **Fotocondensazione** con un meccanismo di crescita a stadi, ognuno dei quali rappresenta una reazione fotochimica;

2- **Addizione** a catena, in cui l'aspetto fotochimico è esclusivamente legato all'inizio della reazione, mentre la propagazione può avvenire per via radicalica o ionica.

Per fare in modo che un processo fotochimico inizi è necessario l'assorbimento della radiazione da parte di una molecola. Ciò è possibile solo quando la lunghezza d'onda della radiazione incidente corrisponde al salto energetico tra lo stato non eccitato e quello eccitato della molecola irradiata. Proprio per questo motivo è necessaria la compresenza di una molecola capace di assorbire in un certo intervallo e una radiazione la cui lunghezza d'onda ricada proprio in tale range. Dal momento che molto spesso i monomeri non sono in grado di assorbire la radiazione UV il processo di fotopolimerizzazione avviene attraverso più stadi e necessita di

un fotoiniziatore in grado di interagire con la radiazione, assorbendola. Il processo può, quindi, essere schematizzato come rappresentato in *figura 4.1.1*.

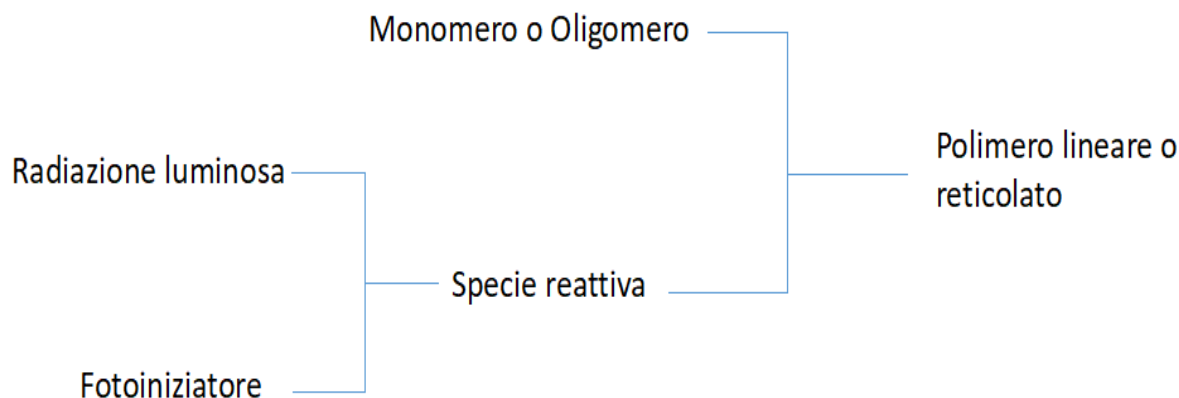


Fig.4.1.1 Schema del processo di fotopolimerizzazione.

Nella maggior parte dei casi si tratta comunque di reazioni di addizione e, in funzione del meccanismo di propagazione, si possono distinguere due casi principali:

1-Fotopolimerizzazione radicalica: in cui la specie reattiva è un radicale libero che permette la propagazione della reazione;

2-Fotopolimerizzazione ionica: di natura cationica o anionica, in cui la specie reattiva è rappresentata da uno ione positivo o negativo.

In seguito il discorso è incentrato nella descrizione della fotopolimerizzazione radicalica dal momento che in questo lavoro di tesi le formulazioni impiegate proseguono in questa direzione.

4.2 Fotopolimerizzazione Radicalica

In questo caso, come già affermato, la specie reattiva generata dall'interazione tra la luce e il fotoiniziatore è un radicale libero, che a sua volta interagendo con il monomero o l'oligomero dà vita ad una propagazione per via radicalica.

La reazione di polimerizzazione può essere schematizzata come in figura 4.2.1, in cui il fotoiniziatore è rappresentato con PI, il radicale libero che si forma con R e il monomero con M.

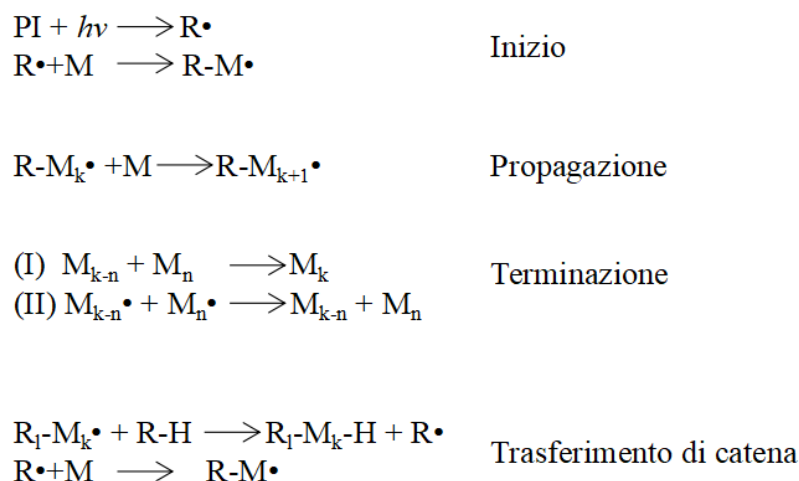


Fig. 4.2.1. Rappresentazione schematica della reazione di polimerizzazione.

Solamente nella fase di inizio la radiazione ricopre un ruolo, interagendo con il fotoiniziatore. Dopo l'assorbimento viene generata una specie radicalica che, fortemente instabile, tende a reagire rapidamente con il monomero presente, generando un altro radicale. Terminata la prima fase inizia quella di propagazione che comporta a tutti gli effetti la formazione del polimero ad alto peso molecolare. A concludere il tutto vi è la fase di terminazione, per accoppiamento (I) o disproporzionamento (II), in cui le specie radicaliche si spengono inibendo il procedere della reazione. Vi è, inoltre, un'ulteriore possibilità legata al trasferimento di catena in cui un macroradical interagisce con un'altra catena sottraendo un idrogeno spegnendosi, ma generando un nuovo radicale da cui inizia una nuova fase di propagazione. Il trasferimento di catena comporta un aumento della densità di reticolazione nel polimero finale.

4.3 Fotoiniziatori e Fotosensibilizzanti

Questi elementi risultano fondamentali nel caso in cui il monomero di partenza non sia sensibile ai raggi UV-VIS e risulta quindi necessaria la presenza di una sostanza aggiuntiva in grado di iniziare la reazione. Con il termine fotoiniziatore si intende un additivo in grado di assorbire la radiazione e scindersi generando delle specie reattive che causano l'inizio della polimerizzazione. Durante il processo, il fotoiniziatore si consuma a differenza del fotosensibilizzante. Questo infatti assorbe la radiazione e trasferisce l'energia, senza scindersi, ad un'altra molecola che diventa la specie reattiva.

I meccanismi con i quali i fotoiniziatori generano le specie reattive sono molteplici ed in alcuni casi non ancora del tutto comprese. Nel caso di scissione omolitica e di generazione di due radicali liberi si considerano due classi:

Fotoiniziatori Norrish I: in questo caso si ha direttamente la scissione omolitica del composto che genera due radicali in grado di iniziare la reazione di polimerizzazione, come riportato in figura 4.3.1. Si tratta di una scissione intermolecolare sul carbonio α definita appunto α -cleavage. La maggior parte dei fotoiniziatori appartenente a questa classe sono dei composti

aromatici carbonilici in particolare arilchetoni in cui si ha la rottura del legame C-C in seguito all'assorbimento UV.

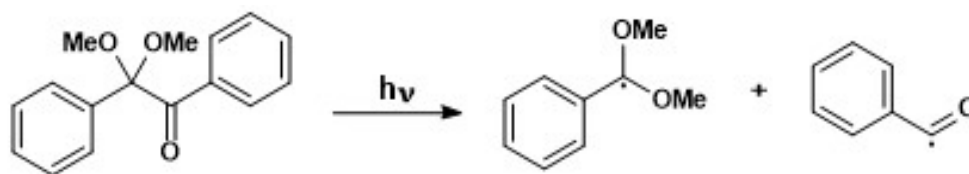


Fig. 4.3.1. Esempio di reazione di α -cleavage del benzil dimetil acetale[5].

Fotoiniziatori Norrish II: il radicale si forma in seguito all'estrazione di un idrogeno da una molecola definita co-iniziatore. In questo caso la radiazione viene assorbita dall'iniziatore che passa ad uno stato di tripletto e possiede l'energia necessaria all'estrazione dell'idrogeno, che spesso è fornito dal monomero stesso. Appartengono a questa classe di fotoiniziatori i chetoni aromatici ed in particolare viene riportata in figura 4.3.2 la formazione delle specie radicaliche da parte del benzofenone.

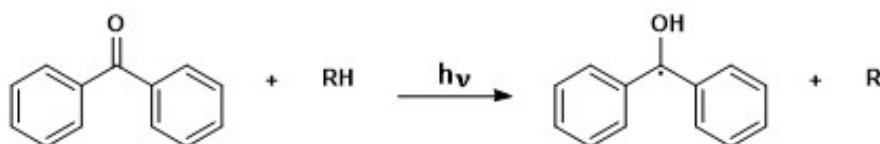


Fig. 4.3.2. Reazione di estrazione di idrogeno del benzofenone[5].

I fotoiniziatori più utilizzati presentano l'assorbimento massimo nell'UV, ma in alcuni casi può essere utile disporre di sistemi che polimerizzino grazie a sorgenti luminose a energie minori, cioè nel visibile. In questo modo possono essere utilizzate sorgenti luminose come lampade visibili o LED, che presentano minori rischi a livello oculare per gli operatori. Il vantaggio principale comunque risiede nella praticità operativa nel momento in cui si debbano polimerizzare sistemi pigmentati o sistemi che induriscano se irradiato dalla luce solare, ed è questo il caso di molti rivestimenti.

4.4 Vantaggi e criticità

I sistemi fotopolimerizzabili presentano da un lato evidenti vantaggi rispetto ai processi tradizionali, ma al contempo vi sono criticità che non possono essere trascurate. Non è corretto parlare di svantaggi, dal momento che non tutte le problematiche risultano irrisolvibili. La ricerca e lo sviluppo tecnologico hanno permesso, infatti, in larga parte di risolvere o quanto meno attenuare tali criticità. In seguito vengono descritte brevemente le caratteristiche legate al processo di fotopolimerizzazione in generale, non andando ad analizzare casi specifici.

4.4.1 Vantaggi

I vantaggi possono essere descritti attraverso le “3E”, alla base di ogni nuovo processo produttivo:

Energia:

Il risparmio energetico è significativo in rapporto ai processi tradizionali, infatti l’apporto energetico è limitato all’inizio della reazione ed è fortemente localizzato senza eccessive dispersioni.

Ecologia:

In questo caso l’impiego di solventi volatili è contenuto e in conseguenza la liberazione nell’ambiente di sostanze dannose è ridotto.

Economicità:

Questo processo è caratterizzato da un’elevata produttività dal momento che la reticolazione è rapida, e ciò ne ha garantito un impiego sempre maggiore principalmente nel settore dei rivestimenti.

A questi tre principali fattori si può aggiungere nello specifico della fotopolimerizzazione radicalica il fatto che si hanno a disposizione una vasta gamma di monomeri e quindi il processo risulta versatile soprattutto per quanto riguarda le proprietà e le caratteristiche del prodotto finale.

4.4.2 Criticità

Per semplicità si è cercato di considerare ed analizzare le diverse problematiche come se fossero indipendenti le une dalle altre. Ovviamente nella realtà si assiste alla compenetrazione di diversi fenomeni, ma considerando separatamente ogni aspetto, il tutto risulta più comprensibile.

Coefficiente di assorbimento molecolare del gruppo cromoforo.

Non tutti i gruppi cromofori sono in grado assorbire la radiazione allo stesso modo. Questo parametro permette di quantificare la radiazione assorbita, in funzione della lunghezza d’onda considerata, da un particolare composto. Ovviamente la volontà è quella di avere a disposizione un assorbitore il più efficiente possibile, cioè con il coefficiente di assorbimento più alto. In questo modo, infatti, si può ridurre la concentrazione di fotoiniziatore e di conseguenza si abbassano i costi del prodotto finale e si evitano problematiche legate all’ingiallimento del pezzo.

Intervallo di assorbimento spettrale.

In generale è necessario che lo spettro di assorbimento e quello della radiazione generata dalla fonte luminosa siano in larga parte sovrapponibili. Questo limite, in realtà, non rappresenta un problema dal momento che la fonte radiativa non emette ad un’unica lunghezza d’onda, ma

copre uno spettro più ampio. Modifiche sulla lampada, inoltre, possono permettere la completa risoluzione di tale criticità.

Formulazioni colorate.

Da un lato, come già descritto, l'impiego di coloranti è utile per ottenere una risoluzione desiderata. Dall'altro, però, il colorante assorbe la radiazione incidente evitando che questa interagisca con il resto della formulazione. E' necessario, dunque, che lo spettro di assorbimento del colorante sia minimo nel range in cui è massimo quello del fotoiniziatore. Bisogna, quindi, scegliere i due elementi per garantire il sistema più efficace possibile. Inoltre, proprio per l'effetto assorbente del colorante non si possono ottenere manufatti di spessore troppo elevato perchè la radiazione non penetra in profondità.

Volatilità e estrazione.

I fotoiniziatori spesso sono composti a basso peso molecolare e quindi presentano spesso un'elevata volatilità e possono essere allontanati senza troppa difficoltà dal prodotto finito. Lo stesso accade per le catene oligomeriche che non riescono a reticolare saldandosi alla struttura. In questo caso la soluzione è rappresentata da un trattamento di post curing che permette di ottenere una conversione pressochè completa.

Inibizione da ossigeno.

Questa problematica è legata al processo di polimerizzazione per via radicalica. L'ossigeno atmosferico influisce negativamente intaccando il meccanismo sia nella fase di inizio, che in quella di propagazione.

In figura 4.4.1 viene rappresentato l'intervento dell'ossigeno nelle diverse fasi della polimerizzazione. In particolare l'ossigeno atmosferico può reagire con il fotoiniziatore allo stato eccitato, spegnendolo e facendolo tornare allo stato iniziale. In questo modo il numero di radicali che vengono prodotti risulta contenuto. Questa possibilità viene definita con il termine quenching (a). Quando, invece, l'ossigeno si trova allo stato eccitato interagisce velocemente con i radicali liberi presenti. Il nuovo radicale perossile risulta molto più stabile e quindi meno reattivo del radicale iniziale. Questa reazione viene definita di scavenging (b) e comporta di fatto una riduzione del peso molecole delle catene polimeriche.

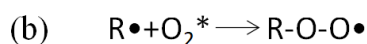
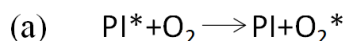


Fig. 4.4.1. Reazioni di quenching (a) e di scavenging (b) da parte dell'ossigeno.

L'ossigeno, dunque, rappresenta uno dei maggiori limiti della fotopolimerizzazione radicalica e nel corso degli anni sono state sviluppate diverse strade per mitigare questo fenomeno:

- Allontanamento dell'ossigeno dalla superficie irradiata tramite un flusso di gas inerte;
- Aumento del fotoiniziatore e dell'intensità della radiazione incidente;
- Impiego di composti in grado di reagire con l'ossigeno prima che inibisca la polimerizzazione.

La scelta nel perseguire una strada piuttosto che un'altra è legata al processo produttivo e alla qualità del prodotto finale desiderato[6].

Questione Ambientale.

I sistemi impiegati spesso non sono solvent-free pur avendo una quantità di solventi spesso limitata. La pericolosità ambientale è legata comunque ad aspetti specifici per ciascuna formulazione e dipendono dal sistema considerato. Per esempio, per quanto riguarda i polimeri acrilati e metacrilati il monomero di partenza è tossico e la polimerizzazione comporta lo sviluppo di forti odori.

Ritiro Volumetrico

Aspetto critico della fotopolimerizzazione è rappresentato dall'elevato ritiro volumetrico che comporta una forte limitazione applicativa. La risoluzione di questa problematica è lontana dal momento che è legata al processo di polimerizzazione in se e alla sostituzione di legami secondari laschi con legami primari più corti.

Interazione diretta tra radiazione e polimero.

Uno dei limiti applicativi della fotopolimerizzazione è legato alle dimensioni ed in particolare allo spessore dei manufatti ottenibili. Dove è già avvenuta la polimerizzazione, infatti, la radiazione non riesce a penetrare agevolmente e dunque non è garantita la reticolazione oltre una certa profondità. La stampa 3D ha permesso in parte di risolvere tale problema, tramite lo slicing dei componenti. In questo modo l'irraggiamento è limitato a singoli strati sottili, garantendo la possibilità di un'efficiente polimerizzazione.

4.5 Bibliografia

- [1] S. P. Pappas, *Radiation Curing: Science and Technology*, Springer US, 1992.
- [2] J. P. Fouassier, J. F. Rabek, *Radiation Curing in Polymer Science and Technology: Fundamentals and methods*, Springer Netherlands, 1993.
- [3] C. G. Roffey, *Photopolymerization of surface coatings*, Wiley, 1982.
- [4] S. Penczek, P. Kubisa, *Ring opening polymerization*, Hanser Publishers, Munich 1993.
- [5]https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/b/b8/Free-rad_types_of_photoinitiators.jpg
- [6] Jo Ann Arceneaux, *Mitigation of Oxygen Inhibition in UV LED, UVA, and Low Intensity UV Cure*, Allnex USA Inc., 2014.
- [7] G. Yilmaz, Y. Yagci, *New Photochemical Processes for Macromolecular Syntheses*, Journal of Photopolymer Science and Technology, Volume 29, 2016.

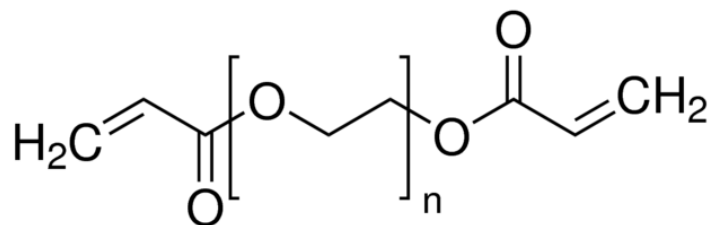
5. Materiali e Metodi

Nella prima parte di questo capitolo vengono descritti i materiali impiegati nella fase di ricerca. In un secondo momento vengono descritte le procedure con cui sono stati ottenuti i diversi tipi di campioni. Infine, vengono presentate, in modo generale le tecniche utilizzate nelle diverse analisi

5.1 Materiali

Si è deciso di mantenere una formulazione di base, comune a tutti i campioni, andando, in seguito, a variare il liquido ionico in esame e la sua percentuale.

Per quanto concerne la formulazione base si è optato per il Polietilenglicole diacrilato (Mn 575) acquistato dalla Sigma-Aldrich la cui formula di struttura è rappresentata in Figura 5.1.1.



Come colorante, il cui compito è stato precedentemente descritto, si è impiegato il prodotto Reactive-Orange 16, commercializzato dalla Sigma-Aldrich, la cui formula è riportata in Figura 5.1.2.

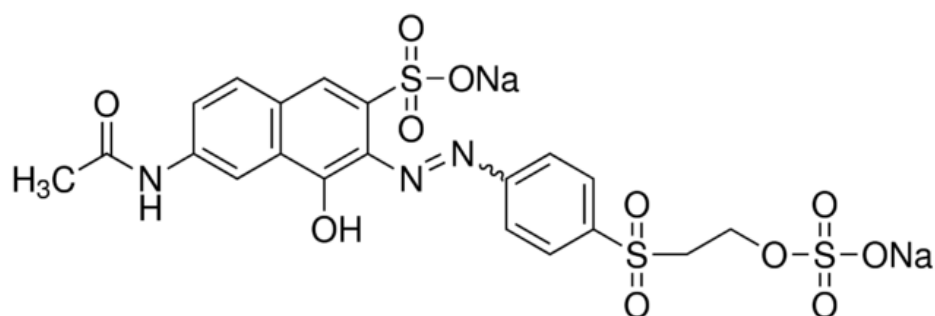


Fig. 5.1.2. Formula di struttura del Reactive Orange 16.

Di seguito viene riportato lo spettro di assorbimento della molecola[1] con i suoi picchi di assorbimento massimo e come si può ben vedere questo ricade tra il visibile e l'ultravioletto.(Fig. 5.1.3.)

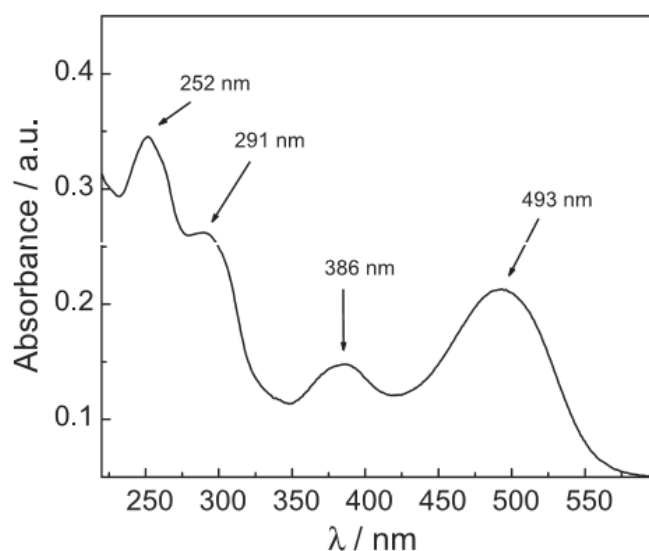


Fig. 5.1.3. Spettro di assorbimento del Reactive Orange 16 tra i 600 ed i 200 nm

Per concludere gli elementi base della formulazione, il fotoiniziatore eletto è il prodotto commerciale Irgacure 819, della BASF, noto come BAPO (Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphineoxide). In Figura 5.1.4 è raffigurata, per completezza, la struttura del fotoiniziatore.

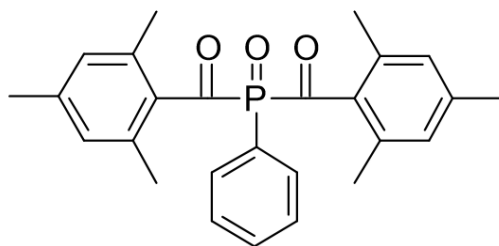


Fig. 5.1.4 Formula di struttura del BAPO.

Il BAPO è un fotoiniziatore attivo nel Visibile, come si può osservare dallo spettro di assorbimento riportato in figura 5.1.5.

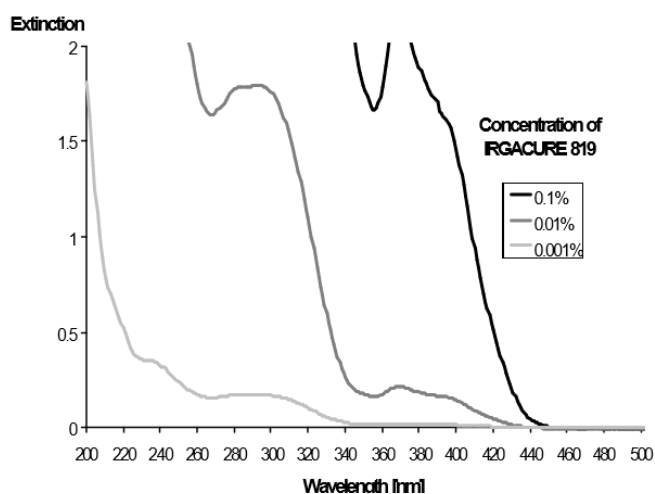


Fig. 5.1.5. Spettro di assorbimento del prodotto commerciale Irgacure 819, in soluzione con acetilene.

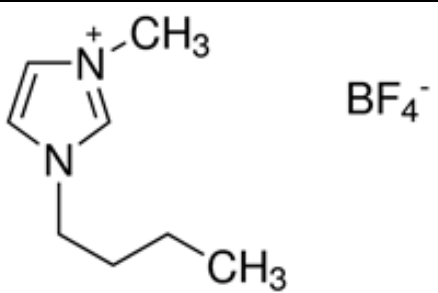
L'ultimo componente fondamentale all'interno delle formulazioni sono i liquidi ionici. In tabella 5.1 vengono elencati quelli che sono stati selezionati dalla ricerca bibliografica in funzione dell'interazione di questi con l'anidride carbonica e proprio per questa ragione impiegati nel lavoro di ricerca.

Nome Completo	Abbreviazione
1-Butil-3-Metilimidazolio tetrafluoroborato	Bmim[BF ₄]
1-Butil-3-Metilimidazoliobis (trifluorometilsulfonyl)imide	Bmim[Tf ₂ N]
N,N,N,N-ButildimetilMethacryloyloxyetilammoniumbis(trifluorometilsulfonyl)imide	C ₄ N _{MA,11} [Tf ₂ N]
1-Alil-3-Metilimidazoliobis (trifluorometilsulfonyl)imide	Amim[Tf ₂ N]
1,4-Butandiil-3,3'-bis-1-vinilimidazoliobis (trifluorometilsulfonyl)imide	Bvim [Tf ₂ N]
1-Butil-3-Metilimidazolio acetate	Bmim [ac]

Tab. 5.1. Elenco dei liquidi ionici selezionati, con il corrispondente nome abbreviato.

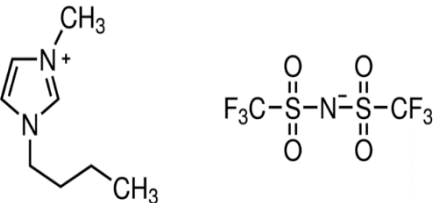
Di seguito, per completezza, vengono riportate le caratteristiche principali e le formule di struttura di ogni liquido ionico impiegato.

Bmim[BF₄]. (Tab 5.2.)

	Peso molecolare	226,02 g/mol
	Tm	-71 °C
	Densità	1.21 g/mL at 20 °C
	Stato fisico	liquido
	Numero CAS	174501-65-6
	Azienda produttrice	Sigma Aldrich
	Riferimenti	[2]

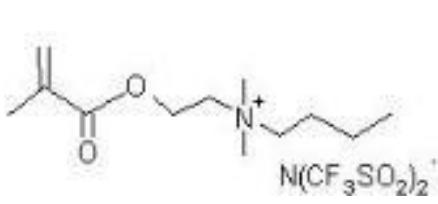
Tab 5.2 Formula di struttura e caratteristiche del Bmim BF₄.

Bmim[Tf₂N]. (Tab 5.3)

	Peso molecolare	419.36 g/mol
	Tm	-2 °C
	Densità	1.44 g/mL at 20 °C
	Stato fisico	liquido
	Numero CAS	174899-83-3
	Azienda produttrice	Sigma Aldrich
	Riferimenti	[3]

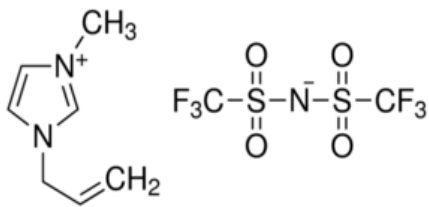
Tab. 5.3 Formula di struttura e caratteristiche del Bmim[Tf₂N]

C₄N_{MA,11}[Tf₂N]. (Tab. 5.4)

	Peso molecolare	494.47 g/mol
	Stato fisico	liquido
	Numero CAS	1616483-28-3
	Azienda produttrice	Solvionic
	Riferimenti	[4]

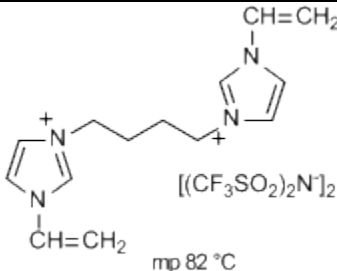
Tab 5.4 Formula di struttura e caratteristiche del C₄N_{MA,11}[Tf₂N]

Amim[Tf2N]. (Tab.5.5)

	Peso molecolare	403.32 g/mol
	Stato fisico	liquido
	Numero CAS	655249-87-9
	Azienda produttrice	Sigma Aldrich
	Riferimenti	[5]

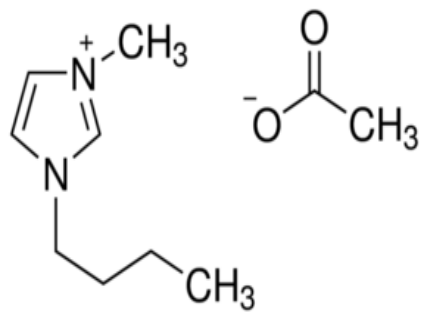
Tab 5.5 Formula di struttura e caratteristiche del Amim[Tf2N].

Bvim [Tf2N]. (Tab.5.6)

	Peso molecolare	804.63 g/mol
	Tm	82 °C
	Stato fisico	Polverulento
	Numero CAS	1312310-16-9
	Azienda produttrice	Solvionic
	Riferimenti	[6]

Tab 5.6 Formula di struttura e caratteristiche del Bvim [Tf2N]

Bmim [ac]. (Tab. 5.7)

	Peso molecolare	198.26 g/mol
	Tm	< -20 °C
	Densità	1.055 g/mL at 25 °C
	Stato fisico	Liquido
	Numero CAS	284049-75-8
	Azienda produttrice	Sigma Aldrich
	Riferimenti	[7]

Tab 5.7. Formula di struttura e caratteristiche del Bmim [ac]

5.2. Ottenimento delle formulazioni.

Inizialmente si pone il monomero di PEGDA, pesato nella quantità desiderata, all'interno di una provetta dalle pareti oscurate per evitare il più possibile una polimerizzazione non controllata.

In seguito, si aggiunge il dye e la formulazione viene messa a sonicare per ottenere un'efficace dispersione del colorante. Il tempo della sonicazione è compreso tra i 10 e i 15 minuti, ma in ogni caso si è sempre verificata l'omogeneità della dispersione. Il liquido ionico è stato aggiunto al termine di questa fase direttamente nella formulazione nel caso di quelli liquidi, mentre per quanto riguarda il liquido ionico Bvim[Tf₂N] è stato prima solubilizzato in acetone evitando successive segregazioni. Anche in questo caso si è effettuata una rapida sonicazione delle formulazioni prima dell'aggiunta del fotoiniziatore, inserito poco prima della stampa per evitare di incorrere in una polimerizzazione precoce. Il BAPO, essendo difficilmente disperdibile nel PEGDA, è sempre stato solubilizzato anch'esso in acetone (80mg/mL). Per semplicità si riporta in tabella 5.8 la schematizzazione dei composti e della loro quantità, espressa in phr, per quanto riguarda la formulazione base. In questo caso la percentuale dei differenti "ingredienti" è dovuta all'esigenza di avere a disposizione una formulazione stampabile.

Composto	% phr
PEGDA (Mn 575)	100
BAPO	0,2
Reactive Orange 16	0,02

Tab. 5.8 Elementi costituenti della formulazione base espressi in phr.

Per quanto riguarda, invece, la quantità di liquido ionico all'interno delle formulazioni in letteratura non è stato individuato nessun articolo che potesse rappresentare un punto di partenza. Si è deciso di utilizzare la percentuale molare e non ponderale, per definire la quantità di liquido ionico all'interno delle formulazioni, dal momento che queste sostanze presentano pesi molecolari anche molto differenti e la reazione con l'anidride carbonica è di tipo stechiometrico. Inoltre per scegliere la quantità molare di riferimento è stato arbitrariamente eletto il Bmim[BF₄] in una percentuale pari al 10% in massa su 10g di formulazione. Ad un grammo di questo liquido ionico, corrispondono 4.4mmol che è stato preso come valore di partenza per ogni liquido ionico. Da questo punto in poi si è operato moltiplicando la percentuale molare all'interno delle formulazioni aumentando così la concentrazione di liquido ionico in modo specifico.

Per quanto riguarda la nomenclatura associata ai diversi campioni si è optato per la seguente strada:

-PEGDA: rappresenta il campione costituito esclusivamente dalla formulazione di base;

-P_liquido ionico_X: rappresentano i campioni ottenuti dalle formulazioni contenenti il liquido ionico indicato, con percentuale molare pari a 4.4mmol moltiplicata per X. Ad esempio:

Indica il campione contenente la formulazione base e 22mmol di Bmim[BF4].

5.3. Ottenimento dei campioni

Dopo avere realizzato le differenti formulazioni per quanto riguarda l'ottenimento dei campioni due sono state le strade percorse a seconda dell'esperienza da effettuare.

La maggior parte dei campioni è stata ottenuta tramite additive manufacturing, utilizzando una stampante DLP, sia nel caso di strutture tridimensionali complesse, sia in caso delle membrane. Nel momento in cui è stato necessario, invece, avere a disposizione un film polimerico adesivo ad una superficie specifica, ed è il caso dei campioni per la spettroscopia a infrarossi, si è impiegato uno stendi-film e un forno a UV.

5.3.1. Stampa tridimensionale

Il processo di additive manufacturing impiegato sfrutta la tecnica Digital Light Projection, DLP, e due sono state le stampanti con cui sono stati realizzati i campioni: Robot factory e Asiga le cui caratteristiche sono riportate in tabella 5.9.

Inizialmente si era infatti deciso di utilizzare la stampante Asiga dal momento che presenta un fascio luminoso più intenso e offre la possibilità di interrompere la stampa per valutarne l'avanzamento. Dal momento che le formulazioni stampabili non presentano particolari esigenze si è preferito l'uso della più veloce Robot factory,

	3DLPrinter-HD 2.0	Pico Plus 39
		
Azienda produttrice	Robot Factory	Asiga
Lunghezza d'onda	400-780 nm	405 nm
Intensità	12 mW/cm ²	22 mW/cm ²
Risoluzione	50 µm	39 µm
Spessore degli strati	100-10 µm	100-1 µm
Vaschetta di crescita	Siligel	Polimero Fluorurato

Tab. 5.9. Confronto delle caratteristiche delle due stampanti DLP utilizzate.

I campioni ottenuti in questo modo, in seguito alla stampa sono stati immersi per pochi secondi in etanolo per allontanare la formulazione non polimerizzata e sottoposti a post-curing con una lampada UV ad alta intensità per terminare la reazione di fotopolimerizzazione.

5.3.2. Realizzazione tramite stendi-film.

I campioni, invece, per le analisi spettroscopiche sono stati ottenuti nel seguente modo: Su un supporto di Silicio delle gocce di formulazione sono state stese tramite uno stendi-film, per uno spessore di 150µm. In seguito i campioni sono stati inseriti all'interno di un forno UV dove è avvenuta la reazione di fotopolimerizzazione in atmosfera di azoto per annullare l'inibizione a ossigeno. In questo caso i campioni non sono stati lavati né sono stati sottoposti a trattamenti di post-irraggiamento, dal momento che non è stato ritenuto necessario.

5.4. Metodi di analisi

In questo paragrafo vengono analizzate singolarmente le differenti analisi che sono state svolte sui diversi campioni ottenuti per valutare diversi aspetti dei sistemi presi in esame. Le diverse prove effettuate sono:

- Spettroscopia infrarossa;
- Fotoreologia;
- Analisi termomeccaniche (DMTA);
- Analisi termiche (DSC e TGA);
- Prove di permeabilità;
- Misura dell'angolo di contatto;
- Prove di assorbimento.

5.4.1 Spettroscopia infrarossa

Questa tecnica analizza il comportamento delle molecole nei confronti delle radiazioni che ricadono nel campo infrarosso dello spettro elettromagnetico. In questo intervallo energetico, i fotoni sono in grado, quando assorbiti da una molecola, di farla passare ad uno stato vibrazionale eccitato. Vi sono diversi modi di vibrazione che sono peculiari per ogni legame ed in questo modo osservando la risposta del campione a una radiazione IR si possono identificare i tipi di legame al suo interno. In questo lavoro di tesi sono state impiegate due differenti tecniche spettroscopiche ad infrarossi: in trasformata di Fourier, FT-IR, e a riflettanza totale attenuata, ATR.

Spettroscopia IR in trasformata di Fourier, FT-IR

In questo caso un interferometro permette la scansione di tutte le frequenze presenti nella radiazione IR generata dalla sorgente, generando un interferogramma. Dopo di che un

calcolatore ne effettua il calcolo della trasformata di Fourier ottenendo lo spettro infrarosso. Questo metodo permette prestazioni elevate, riduzione dei tempi e una riduzione del rumore di fondo rispetto alla spettroscopia tradizionale.

In un tipico spettro infrarosso viene riportata la scala delle frequenze, di norma espresse in numero d'onda, ν , misurate in cm^{-1} ed in ordinata la percentuale di radiazione trasmessa, trasmittanza, o assorbita, assorbanza.

Lo spettro può essere diviso in tre zone:

- Zona dei gruppi funzionali, tra 3800 e 1300 cm^{-1} , comprende bande dovute sia a stiramenti che a deformazioni di gruppi funzionali.
- Zona delle impronte digitali, da 1300 a 650 cm^{-1} , in cui si trovano le bande caratteristiche di ciascuna singola molecola legate ad un aspetto globale della molecola stessa;
- Zona del lontano IR, compresa tra 650 a 200 cm^{-1} , caratterizzata dalle bande di stiramenti di atomi pesanti, deformazioni di gruppi privi di idrogeno e vibrazioni della catena in sé.

Nel caso specifico questa tecnica è stata impiegata per valutare l'eventuale nascita di alcuni legami dovuti all'interazione con l'anidride carbonica e i liquidi ionici.

Spettroscopia IR a riflettanza totale attenuata, ATR.

Il campione viene posto in contatto con una componente ottica costituito da un cristallo ad indice di rifrazione elevato, chiamato elemento di riflessione interna. Il raggio infrarosso viene riflesso all'interno del cristallo fino a colpire la superficie del campione da analizzare e le informazioni ottenute sono specifiche dei suoi primi $2 \mu\text{m}$ di spessore. Il grande vantaggio di questa tecnica è che i campioni da analizzare non richiedono alcun trattamento specifico di preparazione.

Si è sfruttata questa tecnica per constatare quali liquidi ionici prendessero parte alla reazione di fotopolimerizzazione.

5.4.2 Fotoreologia

Le tecniche fotoreologiche permettono di osservare la cinetica di polimerizzazione. In particolare il set-up sperimentale è costituito da due elementi: un reometro piatto-piatto con il compito di valutare le variazioni del comportamento viscoelastico dovuto alla formazione del reticolo polimerico; una lampada UV-VIS che permette l'inizio della fotopolimerizzazione. Vengono quindi analizzati il modulo conservativo (G') e quello dissipativo (G'') e il loro rapporto. Il primo è legato al comportamento elastico del materiale e dunque cresce quando inizia a formarsi la struttura polimerica solida. Terminata la fase di propagazione del processo reattivo il modulo si assesta ad un valore costante, legato alle proprietà tipiche del materiale. Anche il modulo dissipativo cresce durante la reticolazione e il momento in cui coincide con quello conservativo viene definito punto di gelo.

5.4.3 Analisi DMTA

L'analisi dinamo-meccanica permette di studiare in modo dettagliato le proprietà meccaniche e individuare con precisione la temperatura di transizione vetrosa di un campione polimerici. Attraverso lo studio del modulo complesso, infatti è possibile risalire a queste proprietà. In questo caso si è deciso di effettuare questa analisi per caratterizzare i materiali da un punto di vista meccanico e verificare l'influenza dei liquidi ionici sulla matrice di PEGDA. Il modulo complesso rappresenta una caratteristica specifica dei materiali viscoelastici, cioè che presentano un comportamento intermedio tra quello viscoso e quello elastico lineare. Questo modulo, E^* , può essere considerato come la somma di due contributi, una reale e una immaginaria, come riportato nell'equazione 5.1.

$$E^* = E' + iE'' \quad (5.1)$$

La componente reale, E' , rappresenta il storage modulus, ossia la componente del modulo che corrisponde ad una risposta elastica lineare del materiale ad uno sforzo applicato. Quella immaginaria, E'' , denominata loss modulus, rappresenta la reazione viscosa. Si associa, dunque, al modulo E' la rigidità del materiale, mentre ad E'' la capacità di dissipare energia. Nelle equazioni 5.2 e 5.3 sono riportate le relazioni tra i diversi moduli, lo sforzo (σ) e la deformazione applicata (ε). Compare, inoltre, un quarto elemento, l'angolo di smorzamento, δ . In particolare si valuta il $\tan \delta$, espresso nell'equazione 5.4 che rappresenta il fattore di perdita del materiale e varia da zero, per i solidi completamente elastici a infinito per i liquidi completamente viscosi.

$$E' = \sigma \cdot \varepsilon \cdot \cos(\delta) \quad (5.2)$$

$$E'' = \sigma \cdot \varepsilon \cdot \sin(\delta) \quad (5.3)$$

$$\tan(\delta) = \frac{\sin(\delta)}{\cos(\delta)} = \frac{E''}{E'} \quad (5.4)$$

La temperatura alla quale il $\tan \delta$ raggiunge il massimo, viene considerata come la temperatura di transizione vetrosa del campione preso in esame. Corrisponde, infatti, alla temperatura alla quale inizia a manifestarsi una certa libertà di movimento delle catene con il passaggio dallo stato vetroso a quello gommoso. Lo storage modulo crolla, mentre il loss modulus è caratterizzato anch'esso da un picco.

5.4.4. Analisi termiche

Sui campioni sono state svolte analisi di tipo termogravimetrico e di calorimetria differenziale come descritto di seguito.

Analisi termogravimetrica, TGA.

Con questa tecnica quantitativa si studia il comportamento del materiale nei confronti della temperatura ed in particolare si osservano le variazioni della massa di un campione che subisce una rampa termica in un ambiente ad atmosfera controllata. Lo strumento è costituito dai seguenti elementi:

- Bilancia termica ad elevata sensibilità. Di norma i campioni presentano una massa compresa tra 5 e 25 mg.
- Fornace che permette di ottenere la rampa termica desiderata.
- Sistema di gas di spurgo che garantisce un'atmosfera controllata, sia questa inerte o reattiva.
- Elaboratore per il controllo dello strumento, l'acquisizione e la visualizzazione dei dati.

Le principali informazioni che si possono ottenere sono legate da un lato alla temperatura alla quale il polimero inizia a degradare e come si sviluppa tale processo. Inoltre può essere valutata la possibilità di generare del residuo dopo la degradazione e quantificare l'umidità eventuale che il campione ha assorbito previamente. In figura 5.4.1 è riportato un grafico tipico di un'analisi termogravimetrica, in cui è riportata la variazione percentuale di massa in funzione della temperatura. In questo caso il polimero analizzato è una resina epossidica che inizia a degradare intorno ai 375°C. Si può osservare, inoltre, che ad alte temperature è presente una fase residua, caratteristica delle cariche inorganiche, che resistono oltre gli 800°C.

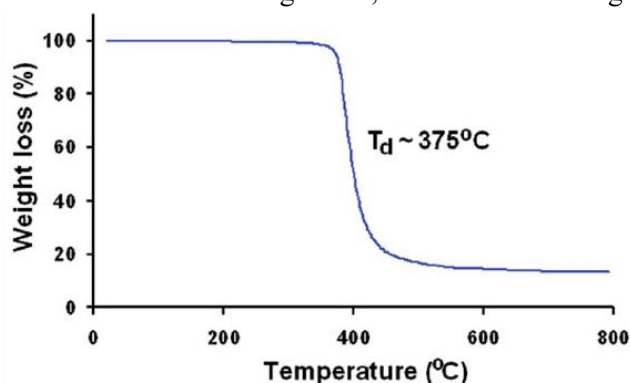


Fig. 5.4.1. TGA di una resina epossidica caricata.

L'analisi TGA in questo caso è stata impiegata per osservare il comportamento alla temperatura delle differenti resine valutando l'influenza causata dai liquidi ionici. Inoltre si è sperato di poter osservare come accade con il contenuto di umidità di poter avere a disposizione uno strumento che quantificasse in modo sicuro la quantità di anidride carbonica assorbita dal campione stesso.

Utilizzando la TGA Thermo Netzsch TG 209 F1 Libra instrument e la velocità stabilita è stata di 10 °C/min in aria.

Analisi calorimetrica a scansione differenziale, DSC.

La calorimetria a scansione differenziale è una delle tecniche cardine nello studio delle proprietà dei materiali polimerici. Il funzionamento si basa sull'analisi delle variazioni di entalpia che sono associabili alle trasformazioni fisiche e chimiche che avvengono a differenti temperature. Con questa tecnica si possono, dunque, ottenere importanti informazioni come quella di transizione vetrosa, T_g, di fusione, T_m, di cristallizzazione, T_{xx}, ed eventuali reazioni

chimiche e di decomposizione. In una camera ad atmosfera controllata si trovano due crogioli la cui capacità termica è nota e che in nessun modo interagiscono con il contenuto né vanno in contro a modificazioni durante il ciclo termico. Uno di essi ha esclusiva funzione di riferimento e viene lasciato vuoto, mentre l'altro viene riempito del campione con una massa nota. La camera viene sottoposta a un ciclo termico ed a una rampa termica stabiliti, mentre i campioni vengono mantenuti alla stessa temperatura da una fornace. Nel momento in cui accorrono le transizioni il campione necessita di maggiore o minore calore per mantenersi alla stessa temperatura del riferimento in funzione di processi endotermici o esotermici. In seguito alla differenza di energia termica richiesta dal campione si ottengono delle curve come in figura ed in funzione di ciò si possono stabilire le proprietà del campione. In questo caso è stata impiegata un macchinario Netzsch DSC 401 Phoenix e si è deciso di compiere per ogni prova due cicli termici identici per avere a disposizione una situazione di maggiore stabilità nella camera. La rampa termica selezionata è di 10°C/min e le prove sono state compiute in un range di temperatura tra -70 e 100°C.

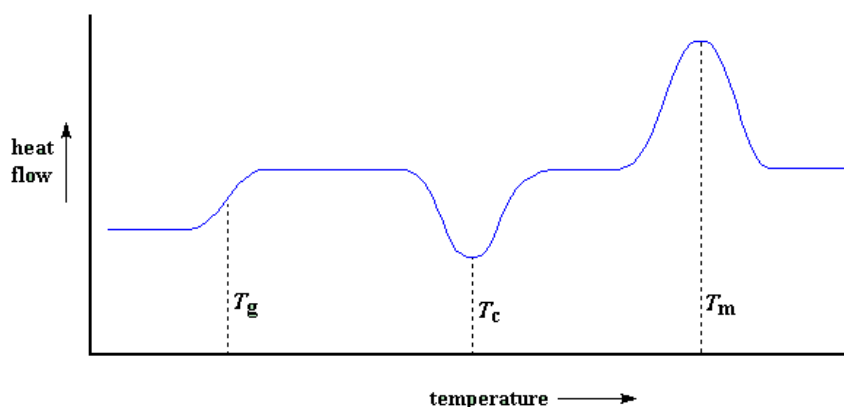


Fig.5.4.2. Esempio di una tipica prova DSC.

Questa prova è stata effettuata per valutare come si comportino con l'aumento della temperatura da un lato i liquidi ionici e dall'altro come la loro presenza influenzi la matrice di PEGDA.

5.4.5. Prove di permeabilità

Per poter valutare le proprietà barriera dei materiali presi in esame si è utilizzato il permeometro a singola camera Multiperm della ExtraSolution. E' possibile in questo modo ottenere un confronto quantitativo delle proprietà a prescindere dallo spessore delle diverse membrane considerate.

Lo strumento è costituito da una camera che viene divisa in due semicelle dal film polimerico da testare e un sensore a infrarossi che valuta la concentrazione dei gas che permeano attraverso la membrana.

Nel dettaglio, la prova consta di due fasi:

- Una prima fase di Conditioning o condizionamento, in cui viene fatto fluire azoto anidro in entrambe le semicelle per eliminare dalla camera e dal campione molecole di gas non desiderate. Dal momento che la prova si basa sulla concentrazione di anidride carbonica, questa fase termina nel momento in cui la concentrazione di CO₂ si assesta a livelli minimi e costanti nel tempo;

- Una seconda fase che costituisce la prova vera e propria, in cui in una semicella viene flussato il gas nei confronti del quale si analizzano le proprietà barriera, mentre nell'altra si ha un flusso costante di azoto, come gas carrier, con il compito di trasportare al sensore le molecole di gas permeato attraverso il film. La prova viene eseguita a temperatura, umidità relativa e pressione del gas costanti e per tutta la prova si effettuano controlli per la valutazione di questi parametri che possono influire in modo significativo sui risultati. Durante la prova lo strumento fornisce informazioni sul transmission rate, ossia sulla variazione della velocità nel tempo del passaggio del gas analizzato attraverso il film. La curva ottenuta presenta di norma una forma di tipo sigmoideale dalla quale si ottengono le informazioni che permettono un'analisi indipendente dallo spessore del film. Il primo dato fondamentale è rappresentato dal plateau raggiunto dal transmission rate al termine della prova e si identifica come valore di PTr (fig.5.4.3). L'altro dato, il time lag, ossia il tempo di induzione è ottenibile integrando la curva nel tempo e valutando l'intersezione tra l'asse dei tempi e il prolungamento del tratto lineare della curva ottenuta, come rappresentato in figura 5.4.4.:

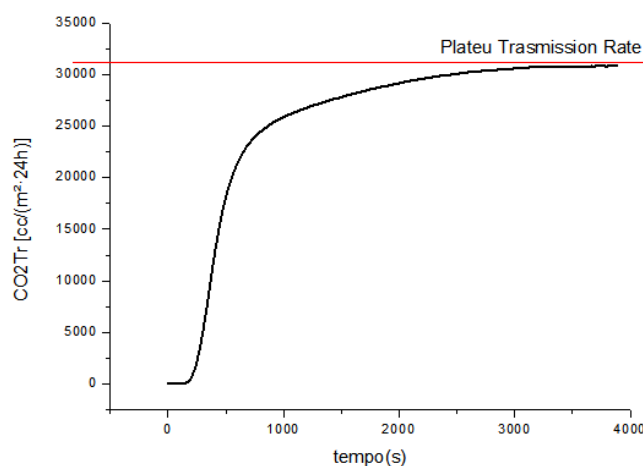


Fig.5.4.3. Grafico da cui si ottiene il valore di PTr .

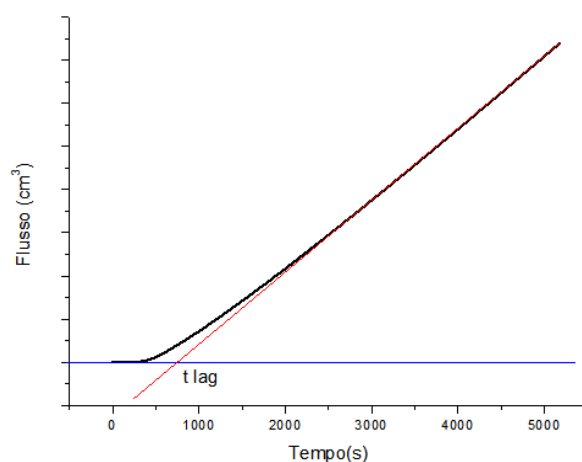


Fig.5.4.4. Grafico da cui si ricava il tempo di induzione.

Ottenuti questi dati si può procedere all'ottenimento delle proprietà barriera non del film ma del materiale che costituisce ciascun campione. In particolare le proprietà che possono essere messe in relazione tra loro sono[19]:

Coefficiente di permeabilità, P:

Questo coefficiente rappresenta la capacità di un materiale di lasciarsi attraversare da una sostanza allo stato gassoso. E' stato dimostrato come questa caratteristica sia proporzionale a due fattori, uno termodinamico ossia la solubilità e uno cinetico, la diffusività (Eq.5.5).

$$P = \frac{PTr \times l}{p} \quad \left[\frac{cm^2}{s \times bar} \right] \quad (5.5)$$

Diffusività, D:

Questo coefficiente derivante dalla legge di Fick, è legato alla capacità di una molecola di oltrepassare il film in funzione principalmente delle sue dimensioni e del percorso che può compiere. Il suo valore può essere valutato direttamente dalle prove al permeometro tramite l'equazione 5.6.

$$D = \frac{l^2}{6 tlag} \quad \left[\frac{cm^2}{s} \right] \quad (5.6)$$

Solubilità, S:

Il parametro termodinamico è legato all'interazione che viene a crearsi tra la molecola di gas permeante e il film polimerico stesso. La molecola, infatti, per oltrepassare la membrana deve in un primo momento solubilizzarsi sulla sua superficie. Il valore della solubilità viene valutato in modo indiretto grazie alla proporzionalità con la permeabilità (Eq.5.7):

$$S = \frac{P}{D} \quad [bar^{-1}] \quad (5.7)$$

Ogni campione prima di essere inserito nello strumento è stato misurato con un calibro per identificarne lo spessore, comunque compreso tra i 50 e 600 μm , per evitare da un lato un'eccessiva fragilità del campione e dall'altro tempi di prova troppo estesi. Inoltre le ridotte dimensioni dei film hanno richiesto l'impiego delle mascherine di alluminio, ad area fissa (2 cm^2), per il collocamento all'interno della camera.

Le prove sono state eseguite su diversi fronti per poter osservare diversi aspetti legati alle membrane polimeriche e al loro comportamento nei confronti della CO_2 .

In un primo momento è stata effettuata una prova per valutare le proprietà barriera dei film contenenti una percentuale fissa di ogni liquido ionico. Altre prove sono state eseguite variando l'umidità relativa per poter valutare come questa influenzi i parametri di permeazione. Lo stesso comportamento è stato verificato variando la concentrazione dei liquidi ionici all'interno delle formulazioni. Infine è stato valutato l'aspetto ciclico del comportamento dei diversi film sottoponendoli a diverse prove in sequenza.

5.4.6 Misura di angolo di contatto.

L'angolo che si forma in seguito all'incontro di un'interfaccia liquido-vapore con una liquido-solido rappresenta una grandezza termodinamica che permette di valutare l'affinità tra due

differenti fasi. In figura 5.4.5. è rappresentato uno schema delle possibilità che si possono verificare a seconda dell'interazione tra le differenti fasi.

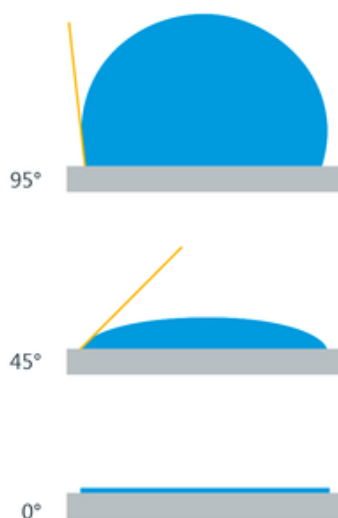


Fig.5.4.5. Alcune morfologie e angoli di contatto.

Quando l'angolo risulta superiore ai 90° si è nella condizione in cui il liquido in esame non bagna il solido. La condizione di completa bagnabilità si verifica quando l'angolo è pari a 0° , mentre per valori intermedi si considera una parziale bagnabilità. La bagnabilità e di conseguenza l'angolo di contatto rappresentano un indice fondamentale per valutare quanto due sostanze siano affini. Nel caso in cui il liquido considerato sia acqua, si parla nello specifico di idrofilicità (angolo $<90^\circ$) e idrofobicità ($>90^\circ$). La misura dell'angolo di contatto può essere effettuata attraverso diversi metodi. Il principale sfrutta la condizione di equilibrio e l'equazione di Young, ma le condizioni che devono essere verificate sono molto restrittive e quindi è spesso necessario ricorrere ad altre metodologie. Si effettuano, dunque, studi basati sull'angolo di avanzamento e di recessione come nel caso di questo lavoro di tesi. Le misure all'equilibrio, infatti, si basano sull'osservazione della morfologia della goccia di liquido sul campione, dopo il raggiungimento dell'equilibrio. Dal momento che i campioni analizzati sono costituiti in larga parte da PEGDA il raggiungimento dell'equilibrio non è semplice. Dato, infatti il forte fenomeno di swelling e il comportamento igroscopico di questo polimero, le gocce d'acqua lasciate cadere sulla superficie vengono assorbite rapidamente causando un rigonfiamento superficiale che rende impossibile la valutazione corretta dell'angolo di contatto. Si è dunque optato per la misura dell'angolo in avanzamento e la prova è stata effettuata con la macchina *DSA 100*. In questo caso le misure sono state effettuate ogni secondo con un flusso continuo di acqua pari a $20\mu\text{L/s}$.

5.4.7. Prove di assorbimento dell'anidride carbonica.

Per poter quantificare la capacità dei materiali di assorbire l'anidride carbonica si è optato per un'analisi di tipo gravimetrico utilizzando un'unità di cattura realizzata ad hoc (figura 5.4.6.).



Fig. 5.4.6. Immagine dell'unità di cattura della CO_2 impiegata.

Il corpo centrale dello strumento è costituito da una camera isolata al cui interno si riesce ad ottenere un'atmosfera controllata grazie al collegamento ad una pompa a vuoto e ad una bombola di anidride carbonica. In questo caso l'esperienza è caratterizzata da diversi step:

- 1-Pesatura dei campioni lasciati in atmosfera non controllata;
- 2-Trattamento in vuoto per almeno 12 ore eliminando i gas adsorbiti;
- 3-Pesatura dopo il trattamento in vuoto ed inserimento dei campioni nella camera dello strumento, chiusa ermeticamente;
- 4-Pulizia della camera e dei campioni all'interno tramite tre cicli di flusso di anidride carbonica e vuoto, per garantire un basso livello di adsorbimento di altri gas da parte dei campioni;
- 5-Fase di assorbimento della durata compresa tra le 6 e le 8 ore in cui nella camera si mantiene un'atmosfera controllata di CO_2 a pressione costante, decisa in funzione dell'esperienza.
- 6-Pesatura dei campioni dopo il ciclo di assorbimento.

Osservando le diverse pesate si può quantificare l'anidride carbonica assorbita dal campione, dal momento che la differenza di peso tra la seconda e la terza pesata è da imputare essenzialmente alla CO_2 che è l'unico gas con cui entra in contatto il campione. La pesata prima del trattamento in vuoto permette di dare un'idea di come il materiale interagisca con un'atmosfera non controllata ed in particolare si voleva sapere quanto critica fosse l'affinità con l'umidità del PEGDA. Proprio a causa di questa criticità riscontrata si è deciso di limitare al minimo gli spostamenti dal büchi all'unità di assorbimento e compiere nel modo più celere possibile l'estrazione dei campioni e le pesate. Per quanto riguarda i campioni, la struttura presa in esame è sostanzialmente un cubo forato come rappresentato in figura 5.4.7

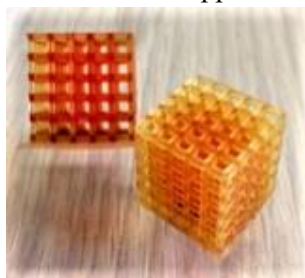


Fig. 5.4.7. Esempi di strutture stampate.

La scelta di tale struttura è stata dettata da alcuni fattori: si è voluto avvalorare la tesi della stampabilità delle diverse formulazioni ottenendo campioni di forma complessa; la necessità di avere campioni con un peso non eccessivamente basso per poter valutare in modo significativo variazioni ponderali, in tutti i casi la massa dopo il trattamento a vuoto risulta compresa tra 1 e 4g; la forma, inoltre, permette da un lato la possibilità di impilare i campioni all'interno della camera e la presenza di ampie zone vuote garantisce una più ampia area superficiale il tutto per ridurre il numero e i tempi delle prove.

5.5 Bibliografia

- [1] L. GomesI, D. Miwa el al., “Electrochemical Degradation of the Dye Reactive Orange 16 using Electrochemical Flow-Cell”, Journal of the Brazilian Chemical Society, 22:7, 2011.
- [2] SdS of 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, Sigma-Aldrich.
- [3] SdS of 1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, Sigma-Aldrich.
- [4]Sds of N,N,N,N-Butyl dimethyl methacryloyloxyethyl ammoniumbis (trifluoro methane sulfonyl) imide, Solvionic.
- [5] SdS of 1-Allyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, Sigma-Aldrich.
- [6]SdS of 3,3'-(Butane-1,4-diy)bis(1-vinyl-3-imidazolium) Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, TCI EUROPE N.V.
- [7] SdS of 1-Butyl-3-methylimidazolium acetate, Sigma-Aldrich.

6. Risultati

In questo capitolo vengono riportati i dati delle esperienze sperimentali effettuate sui diversi campioni. L'obiettivo del lavoro di tesi è quello di riuscire ad ottenere dei materiali con delle potenziali applicazioni nella cattura dell'anidride carbonica, che possano essere stampati attraverso la tecnica DLP. Le tecniche analitiche e la ricerca sperimentale sono stati dunque sviluppati su cinque livelli. Il primo step è stato verificare la possibilità di stampare le diverse formulazioni attraverso la fotoreologia e la stampa 3D. Il processo di polimerizzazione e la reattività dei componenti utilizzati sono stati analizzati tramite la tecnica ATR. In seguito è stata effettuata una caratterizzazione meccanica e termica dei diversi campioni. Per quanto riguarda l'interazione con l'anidride carbonica ci si è avvalsi di prove di permeabilità, di assorbimento ed è stato osservato il processo di rilascio con la tecnica FT-IR. In conclusione prove relative all'interazione con l'umidità hanno permesso di valutare come la presenza di questa impurezza possa influire durante il processo di cattura.

6.1. Possibilità di stampa.

La scelta dell'uso del PEGDA come elemento principale delle formulazioni è stata dettata da un lato dalla sua funzionalità, e quindi dalle sue proprietà barriera e selettività nei confronti della CO₂ e dall'altro dalla sua stampabilità. In riferimento alle sue caratteristiche il PEGDA risulta essere un ottimo candidato per la realizzazione di membrane a permeabilità selettiva come dimostrato dai numerosi articoli presenti in letteratura [1-10]. Essendo un polimero reticolato le proprietà barriera dovrebbero essere fortemente influenzate dalla densità di reticolazione, associabile al peso molecole dell'oligomero di partenza. Lin [11], però, ha dimostrato come il comportamento nei confronti della CO₂ non è legato a questa caratteristica. Per questo motivo il peso molecolare pari a 575g/mol non è legato ad un fattore di efficienza quanto di semplice scelta per avere una densità di reticolazione intermedia. Per quanto riguarda la stampabilità ci si è basati sull'esperienza acquisita nel tempo all'interno del laboratorio IIT, soprattutto per quanto riguarda la realizzazione delle formulazioni.

Le prove **fotoreologiche** permettono di effettuare uno studio preliminare sulla possibilità di stampare o meno le formulazioni. Questa tecnica, infatti, è frequentemente impiegata per

analizzare la cinetica di polimerizzazione, poiché permette di osservare l'evoluzione nel tempo del processo di reticolazione[12,13]. Le caratteristiche osservate sono il modulo conservativo G' e quello dissipativo G'' . Il primo rappresenta la componente elastica della risposta del materiale a uno sforzo in frequenza e il suo andamento nel tempo risulterà quindi variare con la formazione dei legami del reticolo polimerico generati dall'irraggiamento UV o visibile, mentre G'' rappresenta la componente viscosa caratteristica dei materiali polimerici. In figura 6.1.1. è riportato l'andamento dei moduli conservativi nel tempo, ottenuti durante la prova. In particolare la lampada è stata messa in funzione per tutte le formulazioni al secondo 12. La presenza dei liquidi ionici sembra influenzare il valore iniziale del modulo indicando possibili interazioni tra il liquido ionico e la catena polimerica. Mentre la cinetica di reazione non sembra subire variazioni considerevoli ad eccezione del caso del $P_{C_4N_{MA,11}}[Tf_2N]$. In questo caso, infatti il tempo di risposta all'irraggiamento è maggiore, quasi il doppio, e la crescita del modulo conservativo è più lenta. Da ciò si può dedurre che le formulazioni contenenti $C_4N_{MA,11}[Tf_2N]$, necessiteranno delle considerazioni particolari in fase di stampa.

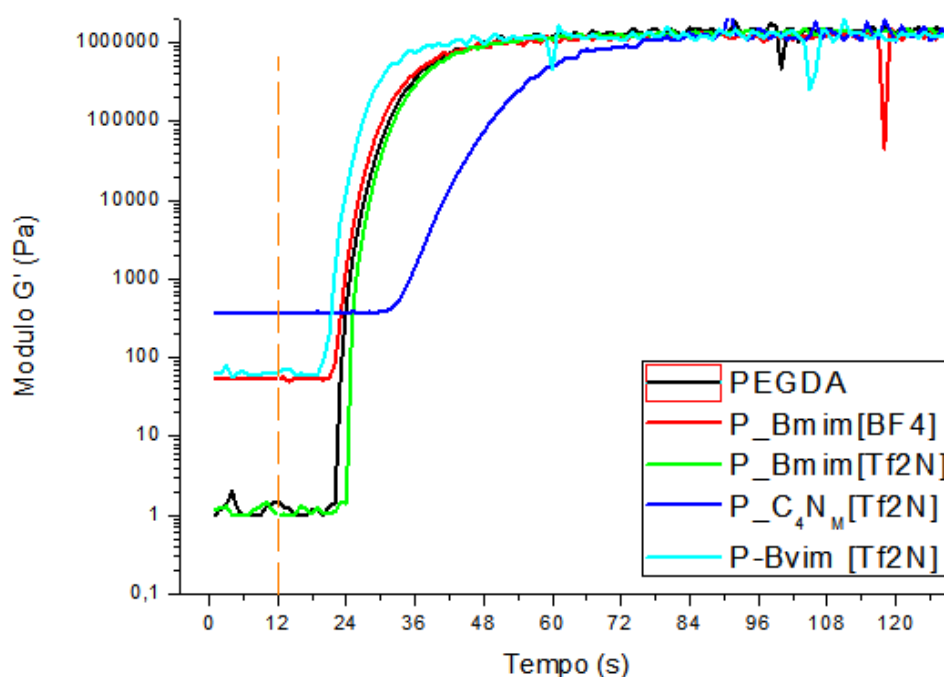


Fig.6.1.1. Modulo G' (Pa) in funzione del tempo (s) durante la prova fotoreologica.
L'inizio dell'irraggiamento indicato dalla retta arancione a 12s.

Oltre a questo studio preliminare sono state effettuate delle stampe per verificare la possibilità di realizzare strutture tridimensionali. In un primo momento si è deciso di stampare una struttura semplice come delle membrane, per verificare se i liquidi ionici influenzino il processo di polimerizzazione a tal punto da renderlo impraticabile. In tabella 6.1.1. vengono riportati i tempi di irraggiamento utilizzati per ottenere le membrane con la stampante **Asiga**. In tutti i casi lo spessore del singolo strato è stato imposto a 10 μ m.

Campione	Tempo (s)
PEGDA	0.5
P_Bmim[BF ₄]	0.5
P_Bmim[Tf ₂ N]	0.5
P_C ₄ NMA ₁₁ [Tf ₂ N]	0.5
P_Amim[Tf ₂ N]	0.8
P_Bmim[Tf ₂ N]	0.5
P_Bmim[ac]	2.1

Tab. 6.1.1. Tempi di irraggiamento (s) per ogni strato (10 μ m) relativi a differenti formulazioni nella stampa delle membrane.

Dai valori riportati si evince come per il caso in questione i tempi di irraggiamento non sono molto distanti da quelli necessari per la stampa del solo PEGDA, ad eccezione del P_Bmim[ac] che necessita di una maggiore esposizione alla radiazione.

Poiché il desiderio è quello di ottenere delle formulazioni processabili attraverso tecnica DLP, lo step successivo è stato identificare i parametri di stampa per poter realizzare manufatti più complessi. La geometria, riportata in figura 6.1.2., è stata definita principalmente per due ragioni: la struttura è complessa e permette di avvalorare la tesi della stampabilità delle formulazioni ed inoltre è funzionale all'utilizzo successivo a cui sono stati destinati i campioni ottenuti, come descritto nel paragrafo destinato alle analisi di cattura della CO₂.

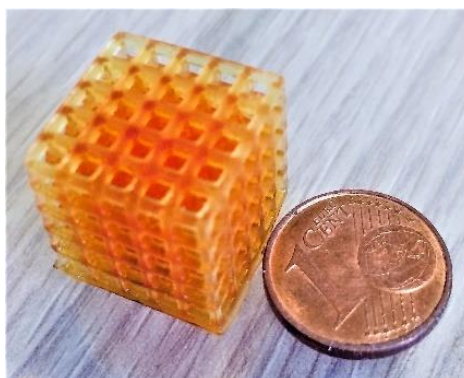


Fig. 6.2.1. Confronto tra la struttura stampata e le dimensioni della moneta da 1€cent.

Per la stampa di queste strutture si è deciso di utilizzare la stampante **Robot Factory** dal momento che permette di ridurre i tempi di processo. In tabella 6.1.2. sono specificati i tempi di irraggiamento che hanno permesso la stampa con il rispetto ottimale del file CAD.

Campione	Tempo (s)
PEGDA	2
P_Bmim[BF ₄]	1.7
P_Bmim[Tf ₂ N]	2
P_C ₄ N _{MA,11} [Tf ₂ N]	1.8
P_Amim[Tf ₂ N]	Non ottenuto
P_Bmim[Tf ₂ N]	1.7
P_Bmim[ac]	Non ottenuto

Tab. 6.1.2. Tempi di irraggiamento del singolo layer (50µm) per la stampa delle strutture cubiche tridimensionali.

Dai dati riportati, si evince che non tutte le formulazioni sono stampabili. Infatti, anche se la stampa di geometrie semplici è stata possibile, quella di strutture tridimensionali complesse non ha dato sempre esito positivo. Molti sono stati i tentativi con le formulazioni P_Amim[Tf₂N] e P_Bmim[ac], variando i parametri di stampa, ma non si è mai riusciti ad ottenere queste strutture in modo soddisfacente. Ulteriori tentativi sono stati compiuti modificando le formulazioni, per quanto riguarda la concentrazione del fotoiniziatore e del colorante, senza però ottenere la risoluzione desiderata della geometria indicata. Per questo motivo questi due liquidi ionici sono stati esclusi dalle fasi successive del lavoro di tesi, poiché non è rispettata una delle condizioni fondamentali che devono possedere le formulazioni.

Il passo successivo è stato modificare la concentrazione di liquido ionico all'interno delle formulazioni per analizzare come varino i parametri di stampa. In particolare i liquidi ionici presi in esame sono il Bmim[BF₄] e il C₄N_{MA,11}[Tf₂N]. In entrambi i casi l'aumento della concentrazione di liquido ionico non ha richiesto alcuna variazione nei tempi di irraggiamento, nemmeno nel caso in cui all'interno delle formulazioni la massa di liquido ionico supera quella del monomero.

6.2. Reattività dei liquidi ionici in fase di polimerizzazione.

Alcuni dei liquidi ionici scelti per lo studio presentano funzionalità reattive, infatti (come riportato nel capitolo materiali e metodi) il liquido C₄N_{MA,11}[Tf₂N] presenta un gruppo metacrilico mentre il Bvim [Tf₂N] un vinile. Questi gruppi durante la fotopolimerizzazione possono partecipare alla reazione di polimerizzazione entrando a far parte della struttura reticolata. Gli altri liquidi ionici utilizzati invece, si può supporre che rimangano esclusivamente intrappolati all'interno del reticolo. Per valutare questo aspetto sono state effettuate prove di spettroscopia infrarossa tramite tecnica **ATR**. Per prima cosa sono stati analizzati gli spettri di assorbimento dei liquidi ionici puri. In questo modo, infatti, è stato possibile identificare con esattezza a quale gruppo funzionale corrispondessero i massimi di

assorbimento. In figura 6.2.1. sono riportati gli spettri di assorbimento dei diversi liquidi ionici utilizzati.

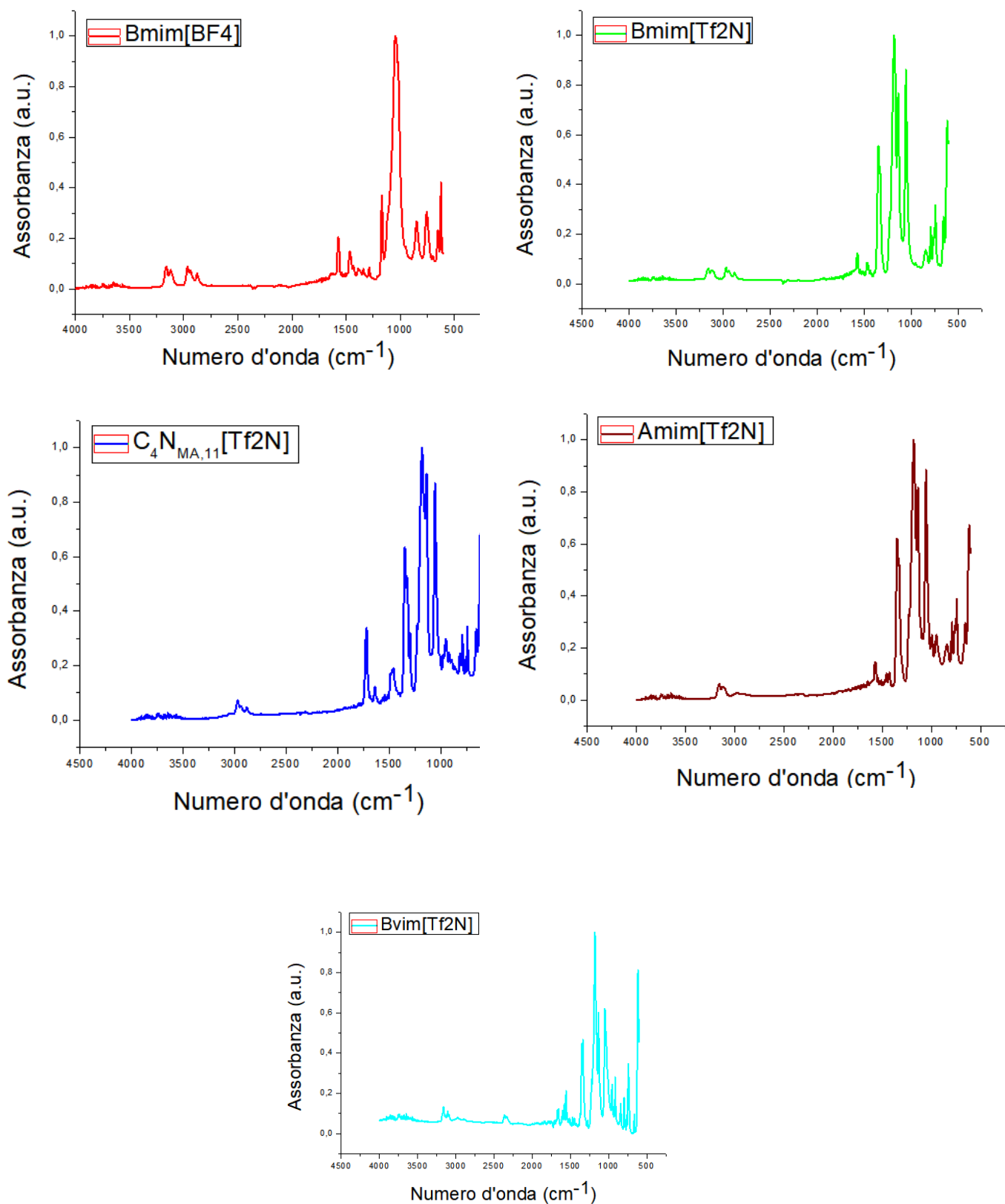


Fig. 6.1.1. Spettri di assorbimento espressi in funzione del numero d'onda (cm⁻¹), per i diversi liquidi ionici: rosso Bmim[BF₄], verde Bmim[Tf₂N], blu C₄N_{MA,11}[Tf₂N], marrone Amim[Tf₂N], azzurro Bvim [Tf₂N].

Questi dati sono fondamentali per comprendere se i liquidi ionici reagiscono o meno nella fase di polimerizzazione. La concentrazione di liquido ionico all'interno delle formulazioni, in questo caso ha scarso rilievo (in particolare nell'intensità del picco, ma non sulla sua posizione) e dunque si è deciso di utilizzare la concentrazione molare comune per tutti i campioni pari a di 4.4mmol/g.

Per poter effettuare il confronto è inoltre necessario conoscere lo spettro della matrice polimerica del PEGDA, riportato in figura 6.2.2.

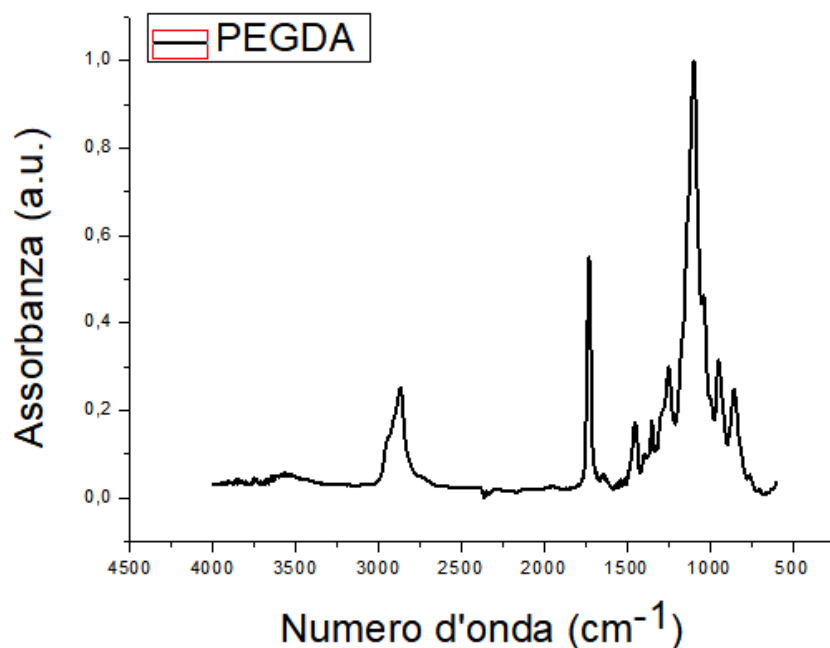
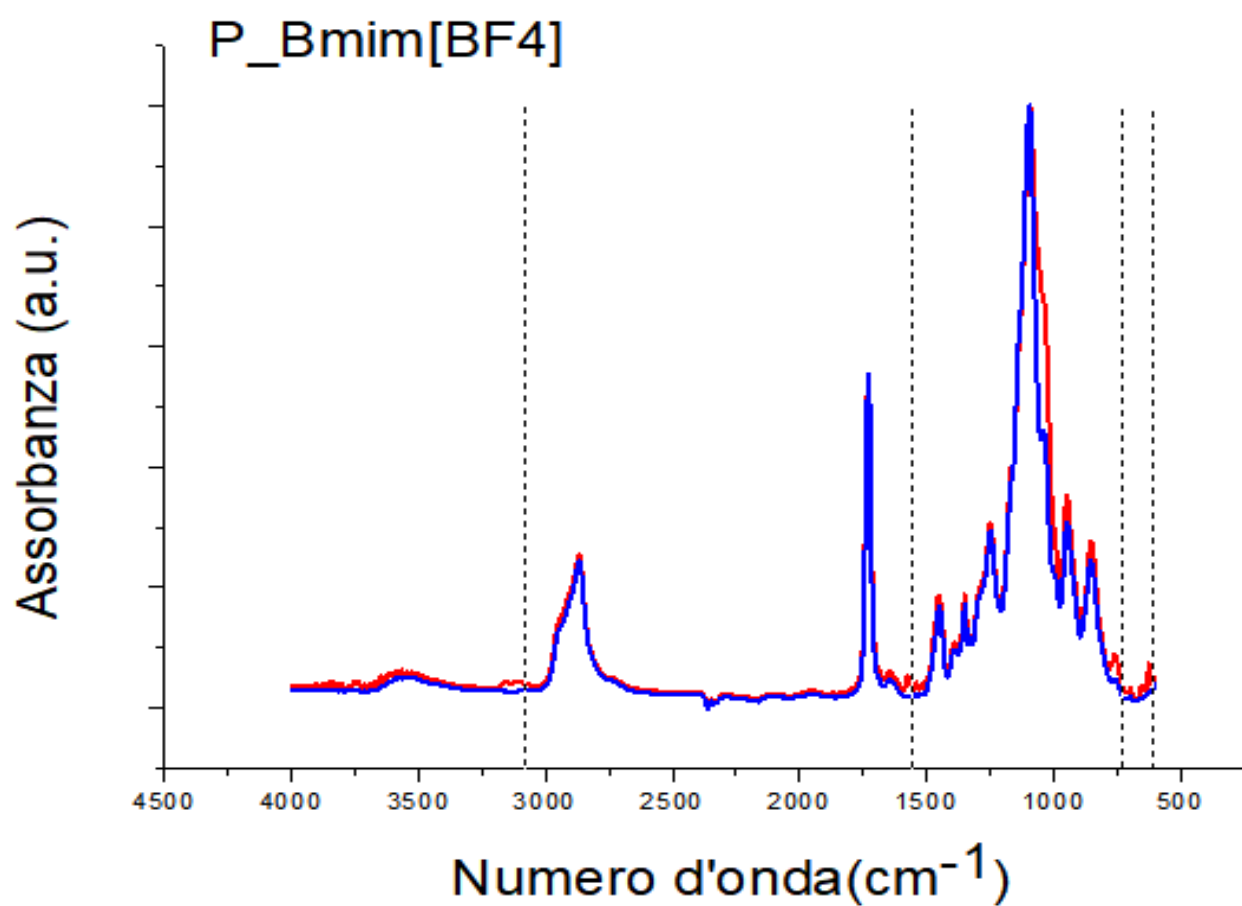
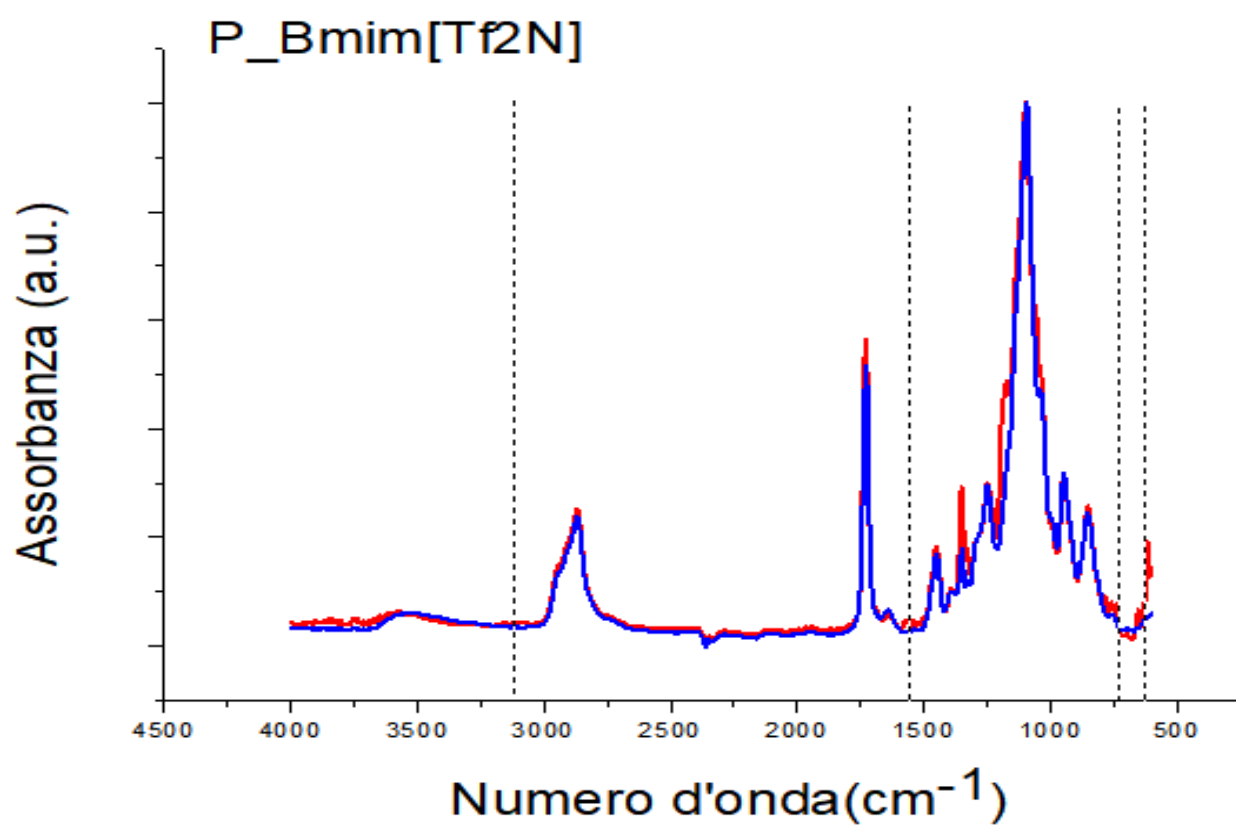


Fig. 6.2.2. Spettro di assorbimento del PEGDA (Mn 575).

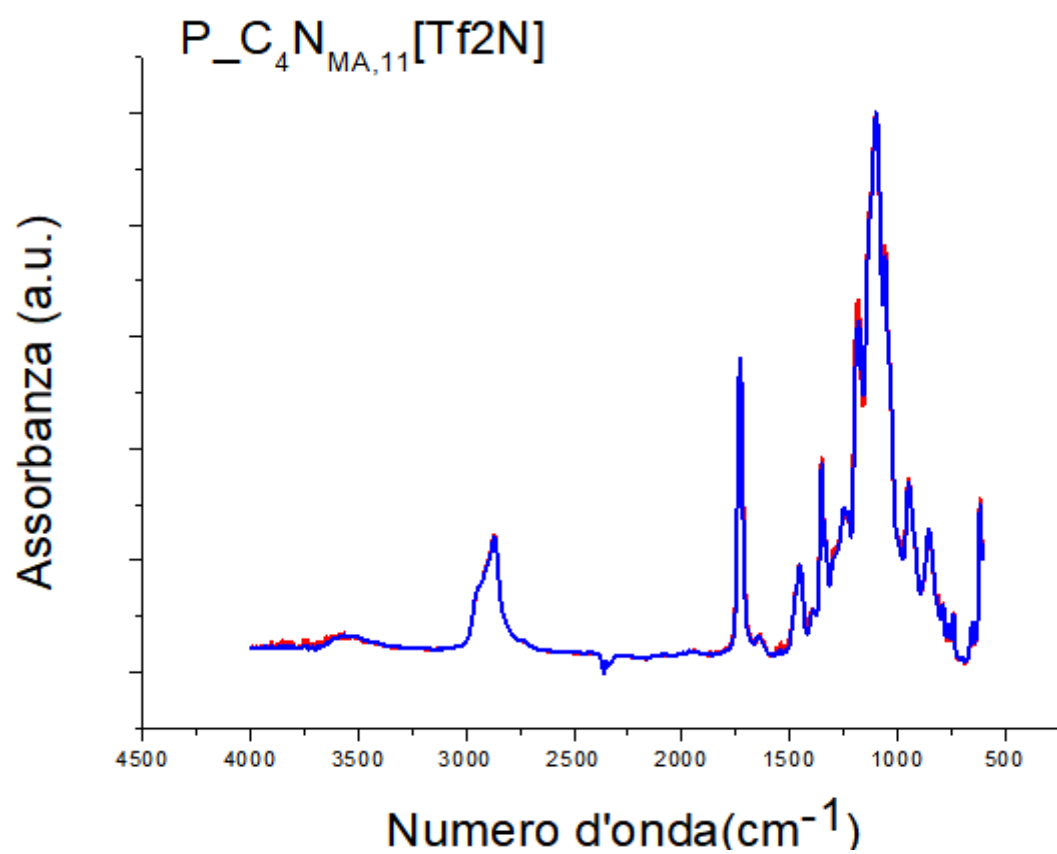
Dal momento che la tecnica ATR riflette il comportamento del materiale in prossimità della superficie (2μm di profondità), il campione polimerizzato viene lavato velocemente con etanolo per allontanare i contaminanti indesiderati che potrebbero rimanere adesi in superficie. L'obiettivo infatti è quello di considerare solo il liquido ionico all'interno della matrice polimerica e valutarne la reattività o il semplice imprigionamento. E' possibile constatare il comportamento del liquido ionico confrontando gli spettri di assorbimento di campioni polimerizzati prima e dopo un trattamento di "lavaggio". Questo trattamento è stato effettuato lasciando immersi per 24 ore in condizioni statiche i campioni in acetone e successivamente fatti asciugare per allontanare il solvente. L'acetone allarga le maglie del reticolo polimerico e in questo modo i liquidi ionici rimasti intrappolati riescono ad allontanarsi, mentre quelli che hanno reagito permangono all'interno. In figura 6.2.3 sono riportati gli spettri sovrapposti dei campioni prima e dopo il trattamento in acetone per ogni liquido ionico indagato e sono messe in evidenza le differenze presenti.



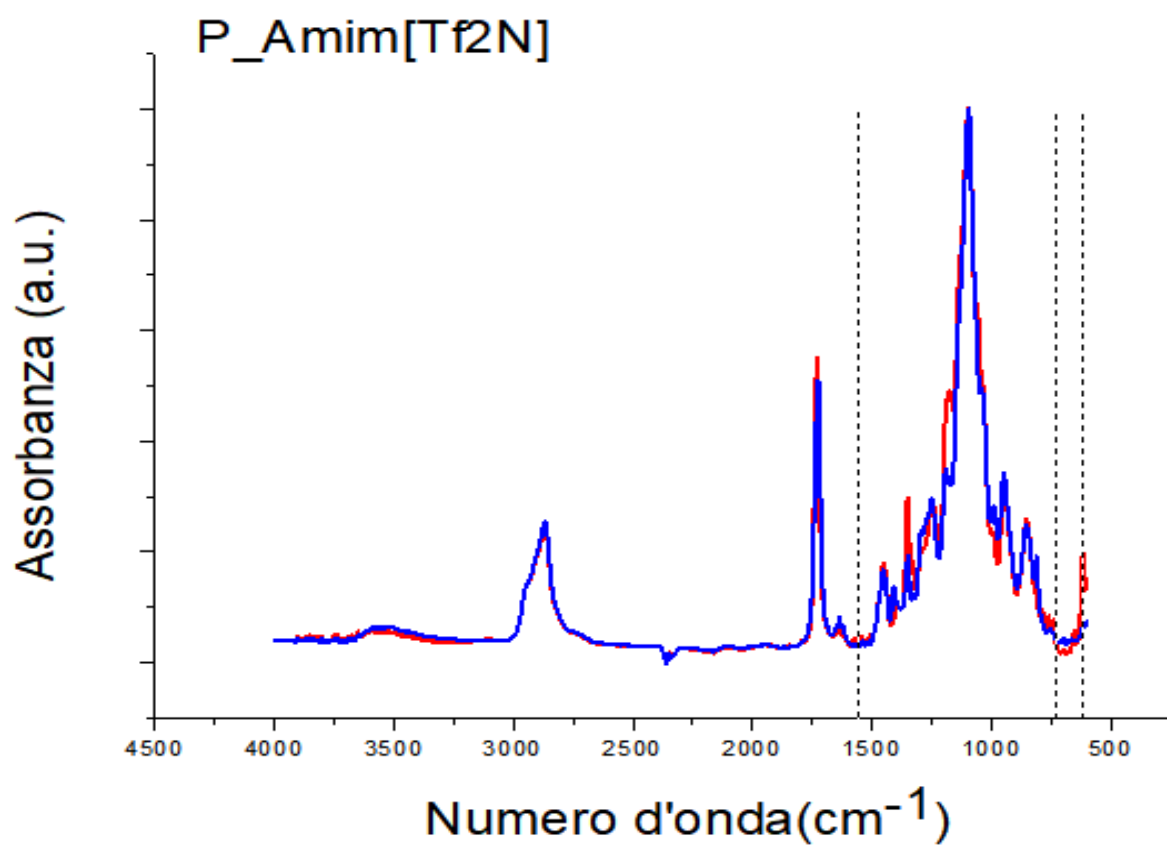
(a)



(b)



(c)



(d)

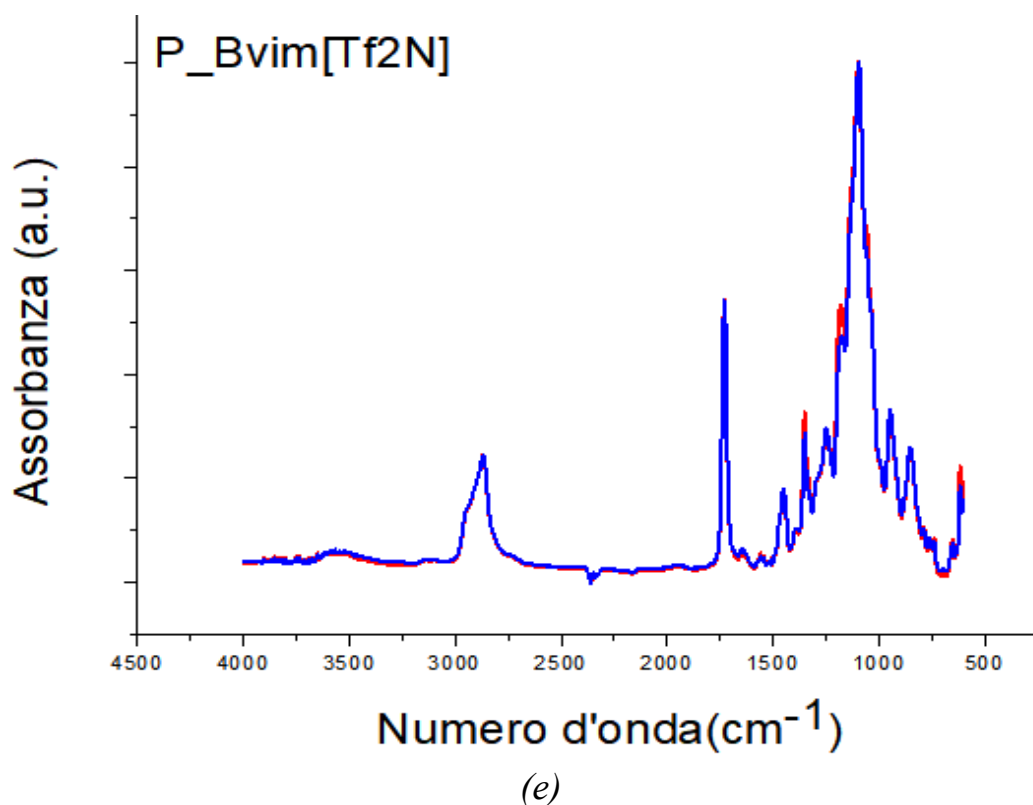


Fig. 6.2.3. Spettri di assorbimento delle diverse formulazioni (a-e), prima (rosso) e dopo (blu) il trattamento di pulizia. Le linee nere verticali indicano la lunghezza d'onda a cui è riscontrabile una differenza nell'assorbimento.

Dai grafici si può constatare come i liquidi ionici $C_4N_{MA,11}[Tf_2N]$ e Bvim $[Tf_2N]$ diventino parte della struttura polimerica dal momento che i due spettri sono coincidenti. Al contrario, invece Bmim $[BF_4]$, Bmim $[Tf_2N]$ e Amim $[Tf_2N]$ rimangono solamente intrappolati all'interno della maglia del reticolo, ma possono essere allontanati dalla matrice facilmente, come dimostrato con il trattamento in acetone.

Per avvalorare maggiormente questa tesi è stata effettuata un'**analisi ponderale** su campioni costituiti dalle medesime formulazioni prima e dopo il trattamento di lavaggio. P_Bmim $[BF_4]$, P_Bmim $[Tf_2N]$ e P_Amim $[Tf_2N]$ hanno fatto registrare una perdita di peso pari a quello del liquido ionico che avrebbe dovuto trovarsi all'interno, come visibile in tabella 6.2.1.

Campione	Concentrazione di liquido ionico (%wt)	Variazione in peso (%wt)
P_Bmim $[BF_4]$	9	8.5
P_Bmim $[Tf_2N]$	15.1	13.9
P_ $C_4N_{MA,11}[Tf_2N]$	17.5	0
P_ Amim $[Tf_2N]$	14.7	14.2
P_ Bmim $[Tf_2N]$	14.7	0

Tab.6.2.1. Contenuto di liquido ionico all'interno dei campioni in relazione alla variazione di peso osservata dopo il trattamento in acetone.

6.3. Caratterizzazione termica e meccanica delle formulazioni.

Le proprietà termiche e meccaniche delle formulazioni contenenti i liquidi ionici sono state effettuate tramite DSC, DMTA e TGA.

Tramite la tecnica **DSC** è stata definita la Temperatura di transizione vetrosa (T_g) dei diversi campioni. In particolare questa caratteristica permette di definire il meccanismo di trasporto delle molecole gassosa all'interno dei sistemi considerati. Come riportato nel capitolo 2, infatti, la mobilità dei segmenti di catena, influisce notevolmente sulla permeabilità e questa è strettamente legata alla T_g del polimero e alle condizioni in cui opera il sistema. In figura 6.3.1. sono presentati i grafici ottenuti tramite l'analisi a calorimetria differenziale per i campioni ottenuti dalle diverse formulazioni e le relative T_g calcolate.

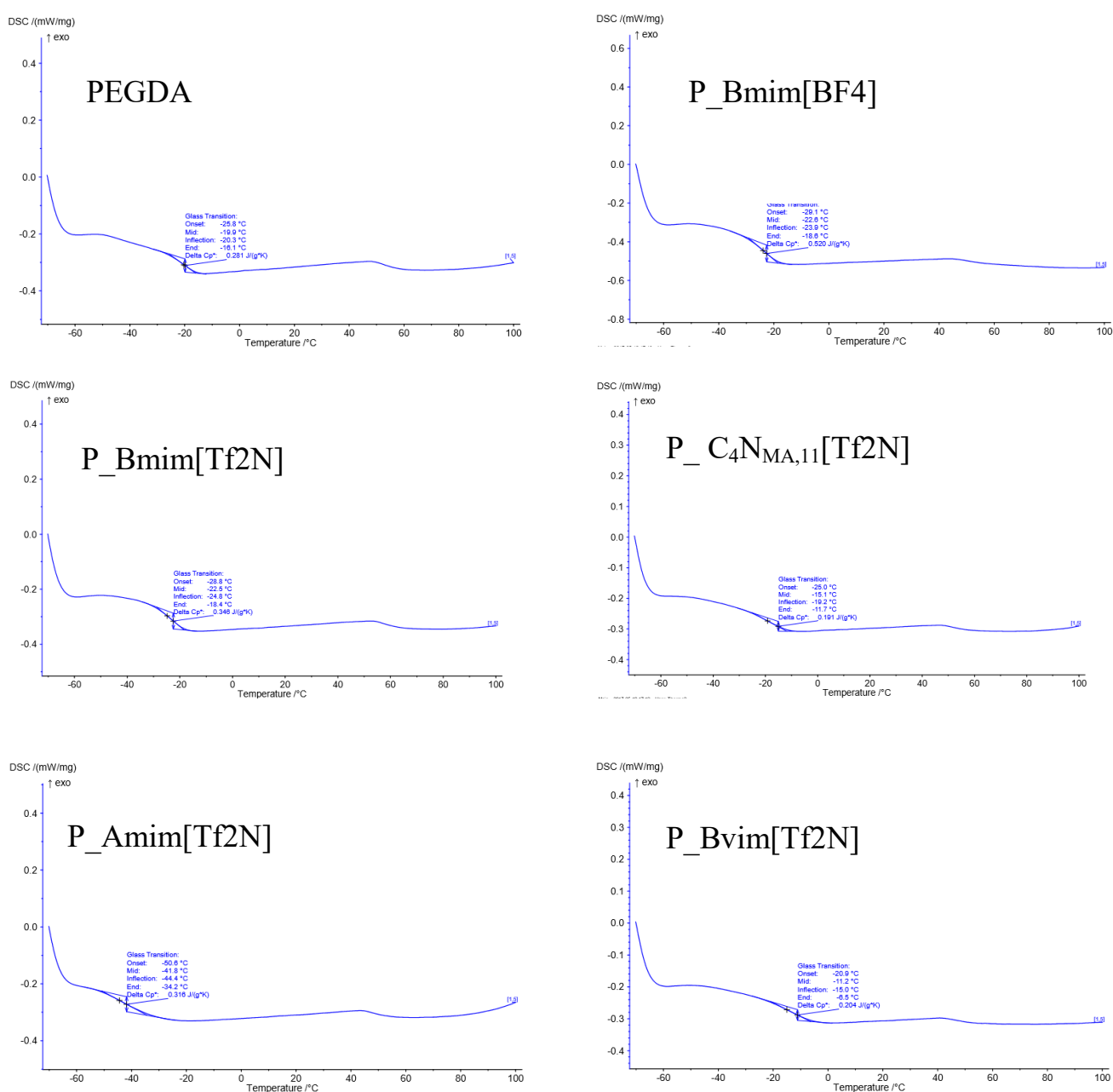


Fig. 6.3.1. Analisi DSC delle formulazioni prese in esame.

Oltre ai valori della temperatura di transizione vetrosa, la tecnica DSC è stata utilizzata per poter riscontrare eventuali fenomeni termici, associabili alla presenza dei liquidi ionici all'interno della formulazione. Per questo motivo anch'essi sono stati sottoposti al medesimo ciclo termico e sono state identificate le seguenti temperature di fusione: il $C_4N_{MA,11}[Tf_2N]$ ($T_m = -55^\circ\text{C}$) e il $Bvim[Tf_2N]$ ($T_m = 85^\circ\text{C}$) (figura 6.3.2.). Osservando il comportamento a quelle temperature dei campioni contenenti questi due liquidi ionici, non è però riscontrabile alcuna trasformazione.

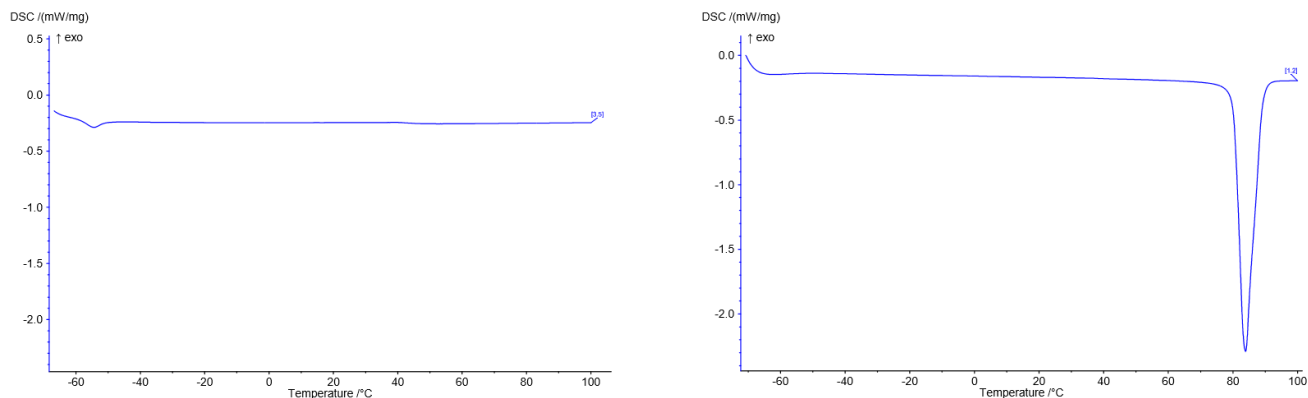
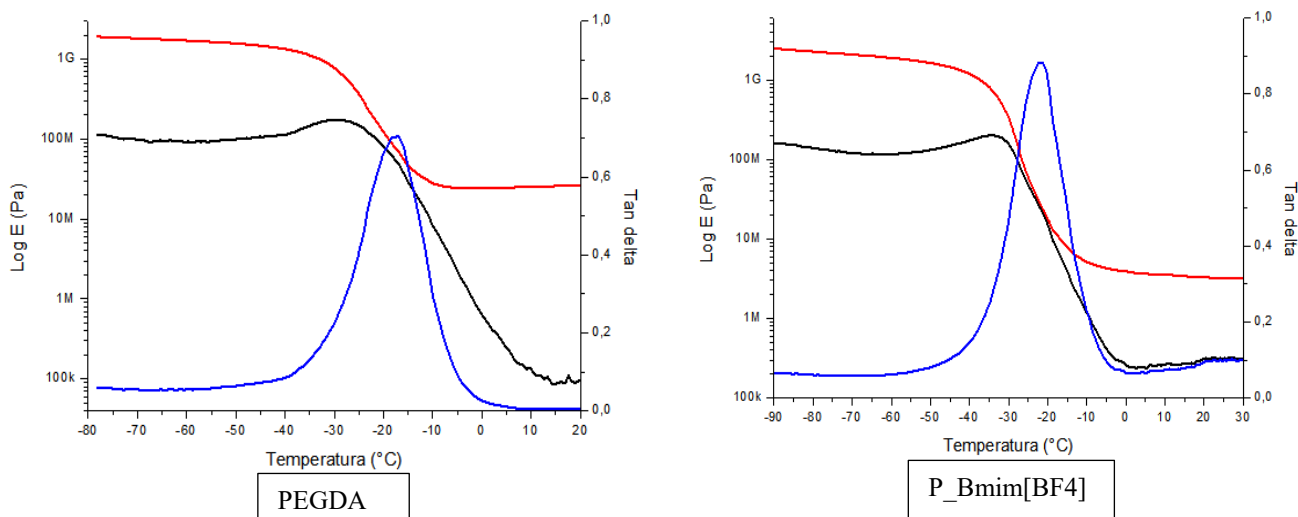


Fig. 6.3.2. Analisi DCS per il $C_4N_{MA,11}[Tf_2N]$, a sinistra e il $Bvim[Tf_2N]$, a destra.

La temperatura di transizione vetrosa è stata calcolata anche tramite l'**analisi dinamo-meccanica** (DMTA). In questo caso il suo valore è legato al rapporto esistente tra il modulo conservativo e quello dissipativo durante l'applicazione di uno sforzo di natura sinusoidale. Di seguito sono riportati i diversi grafici ottenuti applicando uno sforzo di ampiezza pari a $20\mu\text{m}$, frequenza 1Hz ed una rampa termica di $3^\circ\text{C}/\text{min}$ tra -80°C e 30°C , per le differenti formulazioni (figura 6.3.3.).



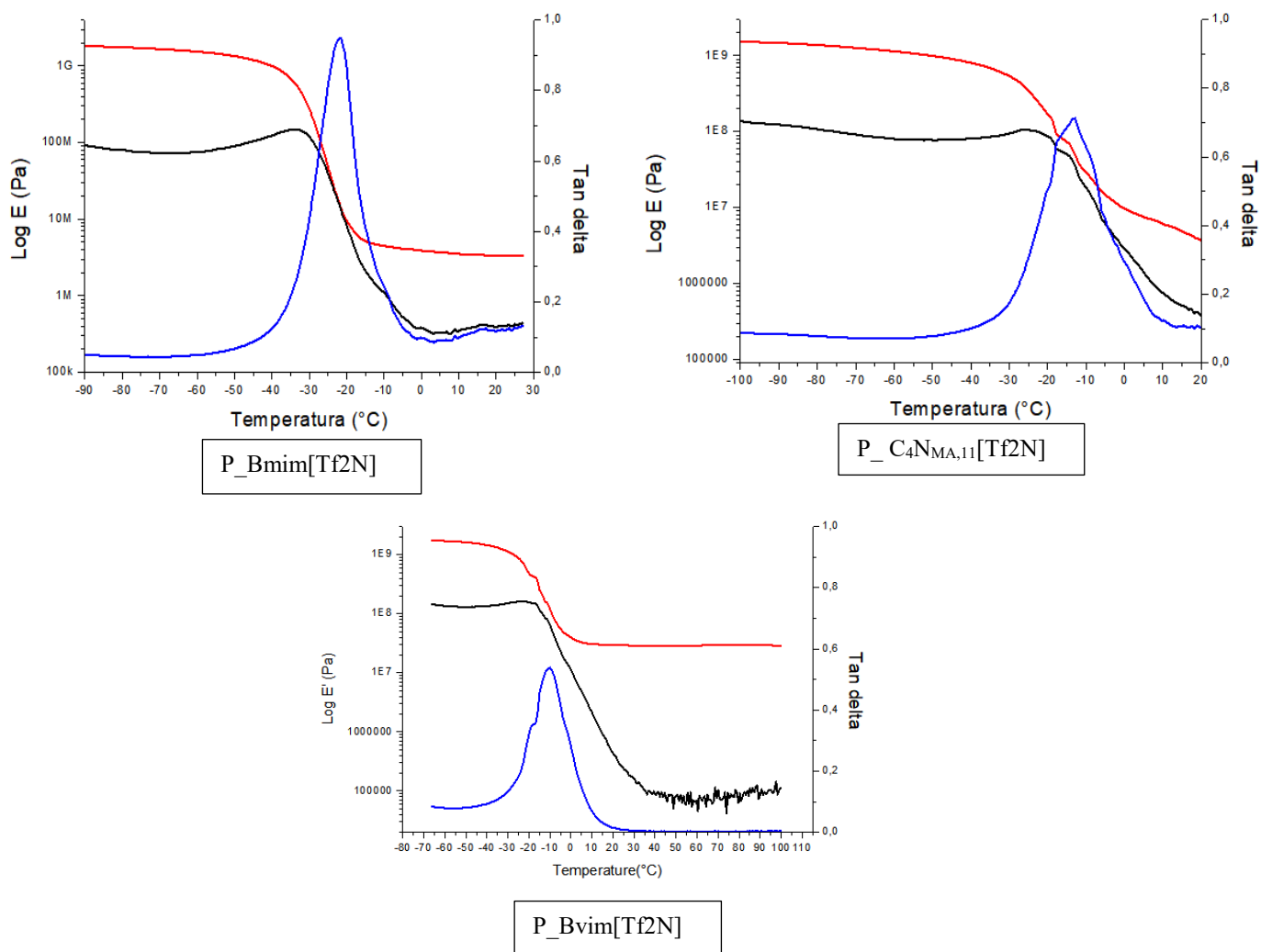


Fig. 6.3.3. Confronto tra le diverse DMTA.

In tabella 6.3.1. sono riportati i valori di Tg calcolati tramite le due analisi. I valori confermano come la temperatura di transizione vetrosa non sia una grandezza assoluta del materiale, ma di come sia influenzata dalle condizioni in cui esso si trova. La differenza di qualche grado tra le due tecniche dunque è più che accettabile e si può perciò identificare un range termico in cui avviene questa trasformazione.

Campione	Tg (DSC) °C	Tg (DMTA) °C
PEGDA	-19.9	-17
P_Bmim[BF4]	-22.6	-21.3
P_Bmim[Tf2N]	-22.5	-21.6
P_C4NMA,11[Tf2N]	-15.1	-12.8
P_Amim[Tf2N]	-44.8	Non calcolato
P_Bvim[Tf2N]	-11.2	-10

Tab.6.3.1. Valori della Tg (°C) calcolati tramite tecnica DSC e DMTA

In conclusione la temperatura caratteristica risulta, in tutti i casi, inferiore a 0°C e questo comporta il fatto che le formulazioni esaminate si presentano allo stato gommoso già a temperatura ambiente. Si può osservare, inoltre, come i liquidi ionici che durante la polimerizzazione reagiscono entrando a far parte del reticolo alzano la Tg, poiché aumentano la densità di reticolazione. In particolare il Bvim_[Tf2N] provoca l'innalzamento maggiore, poiché, essendo bifunzionale causa fenomeni di cross-linking. Gli altri liquidi ionici, invece rimanendo allo stato liquido hanno un effetto plasticizzante sulla matrice polimerica e ciò genera un abbassamento della Tg.

Tramite la tecnica DMTA, inoltre, è possibile ottenere informazioni in relazione alla variazione delle proprietà meccaniche generate dalla presenza del liquido ionico. In particolare mettendo a confronto i diversi moduli conservativi a 20°C è possibile effettuare un confronto della rigidità del materiale. Queste informazioni forniscono le basi di un'analisi di tipo qualitativo dal momento che il modulo ottenuto non rappresenta il modulo elastico di Young. Il diagramma, in figura 6.3.4, mette in evidenza i valori dello storage modulus per le differenti formulazioni.

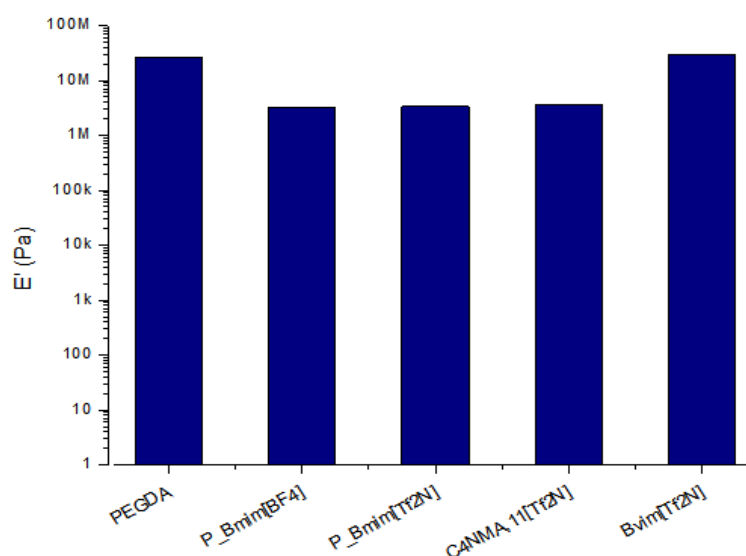


Fig. 6.3.4. Moduli conservativi a 20°C ricavati dalla prova DMTA

Il Bvim[Tf2N] è l'unico campione che non subisce una riduzione delle proprietà meccaniche, mentre l'aggiunta degli altri liquidi ionici comporta una drastica caduta del valore del modulo, di oltre un ordine di grandezza. Questo aspetto può essere associato al discorso relativo alla temperatura di transizione vetrosa fatto in precedenza: il Bvim[Tf2N], essendo bifunzionale aumenta notevolmente la densità di reticolazione con conseguenze ovvie sulla rigidità del materiale. Al contrario i liquidi ionici che rimangono solo intrappolati all'interno della matrice hanno un effetto plasticizzante e riducono le proprietà meccaniche.

L'analisi TGA, infine ha permesso di ottenere informazioni riguardanti la massima temperatura di utilizzo e il comportamento dei diversi campioni al crescere della temperatura (figura 6.3.5.). Si è deciso di effettuare la prova in aria da 0 a 800°C, con una rampa termica di 10°C/min.

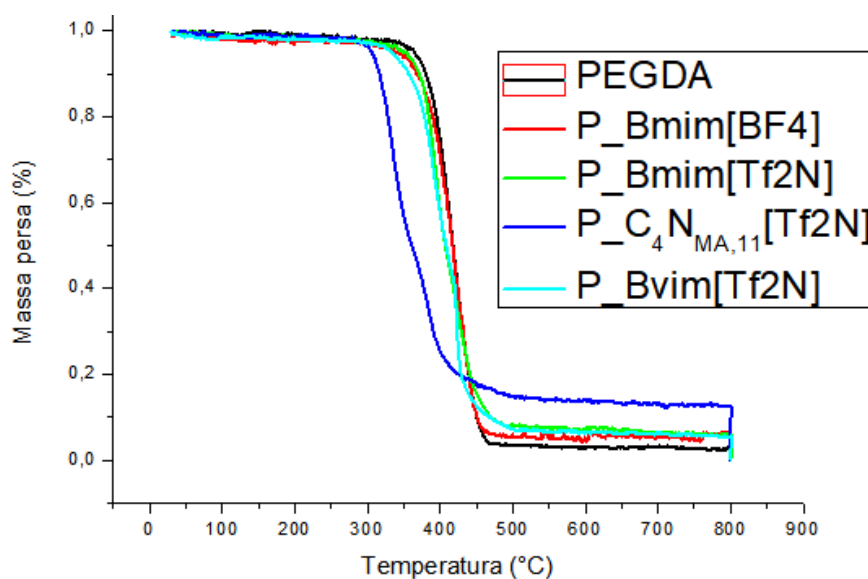


Fig.6.3.5. Analisi TGA effettuata in atmosfera inerte delle diverse formulazioni.

Il comportamento termico dei campioni contenenti i liquidi ionici è molto simile a quello del PEGDA: temperatura di inizio degradazione intorno ai 360°C, residuo a 800°C sostanzialmente nullo ed inoltre la degradazione termica avviene in un unico stadio senza la formazione di composti intermedi. Il campione con il $C_4N_{MA,11}[Tf_2N]$, invece rappresenta un'eccezione. In questo caso la degradazione inizia prima, intorno ai 300°C e il residuo finale non è trascurabile (circa 15%).

6.4. Cattura dell'anidride carbonica.

Dopo avere definito il primo requisito di stampabilità ed avere effettuato la caratterizzazione chimica e meccanica delle formulazioni in esame, ulteriori analisi sono state impiegate per dimostrare l'interazione con la CO_2 .

La tecnica **FT-IR** è comunemente utilizzata per identificare quali siano i legami chimici che caratterizzano la struttura di un materiale. E' stata inoltre impiegata per osservare l'interazione tra i liquidi ionici e l'anidride carbonica, attraverso l'analisi della formazione di nuovi picchi nello spettro di assorbimento. Questo aspetto ha permesso di identificare il meccanismo di reazione del Bmim[ac] e l'anidride carbonica [14,15]. I campioni sono stati ottenuti depositando la formulazione su un supporto di Silicio, tramite uno stendi-film, ed in seguito la polimerizzazione è stata effettuata in atmosfera inerte all'interno di un forno UV. Lo spettro che viene considerato come il background per le analisi effettuate in seguito è stato ottenuto sottoponendo i campioni ad un trattamento in vuoto per due ore per eliminare il più possibile le molecole contenute in atmosfera e che possono facilmente adsorbire superficialmente. La fase di assorbimento è stata effettuata inserendo i campioni all'interno dell'unità di cattura della CO_2 , per 4 ore ad una pressione di 4Bar.

La matrice in PEGDA non reagisce con l'anidride carbonica, ma durante la fase di assorbimento le molecole di CO_2 possono adsorbire in superficie o rimanere intrappolate all'interno della maglia del reticolo. In figura 6.4.1. una sezione dello spettro di assorbimento viene riportato per mettere in evidenza come prima della fase di assorbimento nell'intervallo compreso tra 2380 e 2320 cm^{-1} , non era riscontrabile alcun picco. In seguito, invece sono presenti due picchi di bassa intensità associabili al biossido di carbonio.

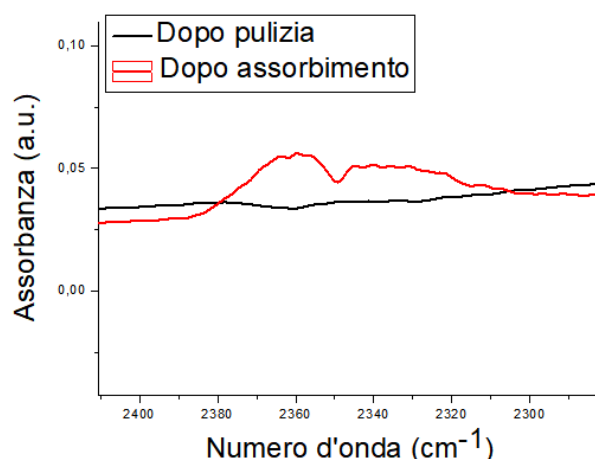


Fig. 6.4.1. Spettro di assorbimento tra 2450 e 2200 cm^{-1} del campione di PEGDA prima (nero) e dopo la fase di assorbimento(rosso).

Il comportamento dei campioni contenenti i liquidi ionici è analogo a quello del PEGDA e dunque l'unica variazione nello spettro di assorbimento indica come il meccanismo di cattura dell'anidride carbonica sia fisico senza la formazione di nuovi legami chimici.

La tecnica FT-IR è stata impiegata inoltre per valutare il rilascio del biossido di carbonio attraverso due possibili strade: depressurizzazione e riscaldamento. Nel primo caso i campioni sono stati mantenuti sotto vuoto per 24 ore, mentre nel secondo sono stati portati a 80°C per 4 ore. Osservando gli spettri di assorbimento non sono riscontrabili evidenti modifiche ed inoltre anche dopo questi processi di pulizia più intensi la banda di assorbimento compresa tra 2380 e 2320 cm^{-1} rimane sempre presente, anche se sembra ridursi l'intensità dei picchi. In figura 6.4.2. viene riportato come esempio il confronto tra gli spettri di assorbimento dopo la fase di assorbimento e di pulizia del campione P_Bmim[BF₄].

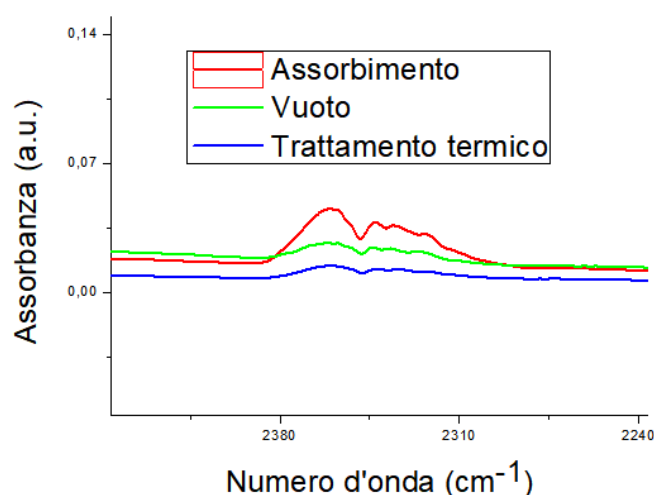


Fig. 6.5.2. Ingrandimento degli spettri di assorbimento del P_Bmim[BF₄], dopo la fase di assorbimento (rosso), di pulizia sotto vuoto(verde) e di pulizia per riscaldamento(blù).

Questo fatto può essere legato al ridotto spessore dei campioni e all'elevata solubilità della CO₂: durante gli spostamenti da uno strumento all'altro i campioni interagiscono con i gas nell'atmosfera, tra cui l'anidride carbonica assorbendola molto rapidamente.

La permeabilità è uno dei parametri cardine per lo sviluppo di sistemi che sfruttano le membrane con supporto liquido (SLM), per la cattura dell'anidride carbonica. Il valore deve essere massimizzato per poter garantire un'efficiente separazione della CO₂, da una miscela gassosa costituita da diversi composti. La permeabilità, inoltre, è definita come il prodotto tra la diffusività e la solubilità. La prima è legata alla velocità con cui le molecole riescono ad attraversare la membrana e dipende principalmente dal volume libero e dalla mobilità delle catene polimeriche. La seconda, invece, rappresenta l'affinità che i materiali in gioco possiedono tra loro. Per ottenere i valori di queste tre proprietà sono state testate delle membrane, di spessore compreso tra 180 e 500µm, attraverso analisi al **permeometro**. Inizialmente si è studiato il comportamento delle membrane contenenti la stessa percentuale di liquido ionico e i dati ottenuti sono riportati in tabella 6.4.1.

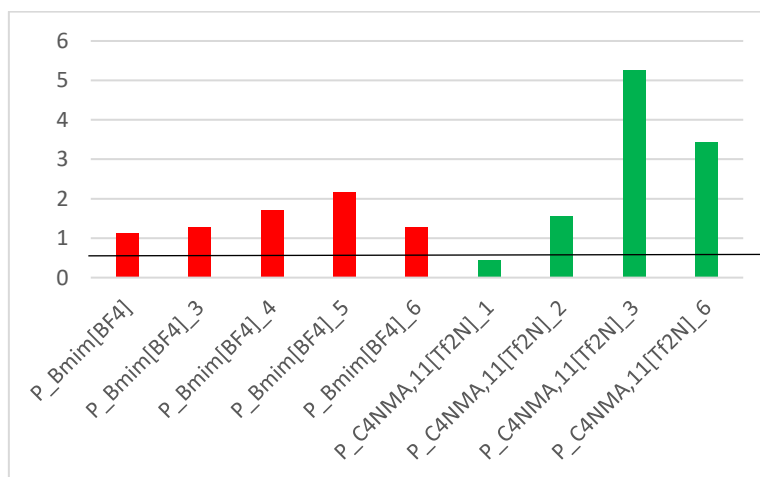
Campione	D [$\frac{cm^2}{s}$]	S [bar^{-1}]	P [$\frac{cm^2}{s \times bar}$]
PEGDA	6,73	4.71	3,17
P_Bmim[BF4]	11,33	2.99	3,39
P_Bmim[Tf2N]	8,65	5.26	4,55
P_C ₄ N _{MA,11} [Tf2N]	4,46	4.22	1,88
P_Amim[Tf2N]	9,53	14.47	13,79
P_Bmim[Tf2N]	8,45	3.20	2,70

Tab.6.4.1. Valori di diffusività(D), Solubilità(S)e Permeabilità (P).

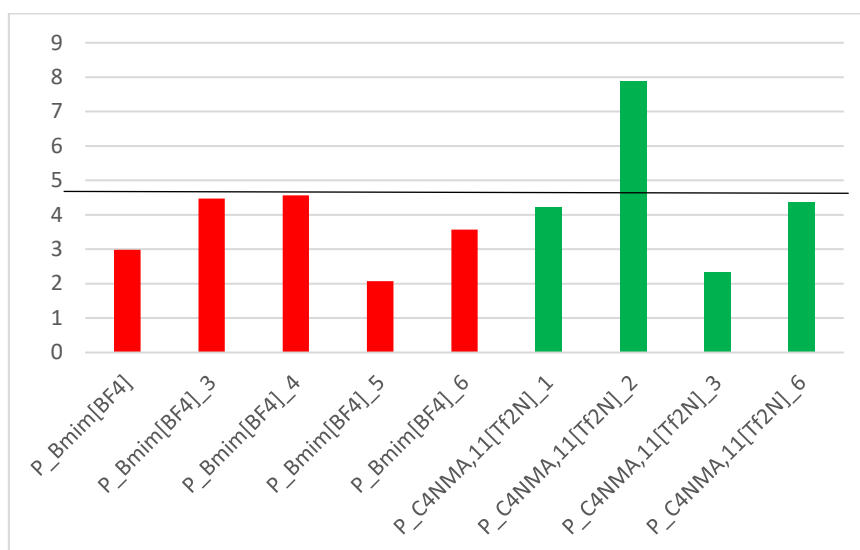
Con l'aggiunta dei liquidi ionici nelle formulazioni, la diffusività aumenta in tutti i casi, ad eccezione del C₄N_{MA,11}[Tf2N]. Il risultato migliore è fornito dal Bmim[BF4] che presenta un valore circa doppio rispetto a quello del solo PEGDA. Per quanto riguarda la solubilità, invece, l'unico composto che genera un aumento significativo è l'Amim[Tf2N], che però non risulta stampabile. La caratteristica che permette di valutare l'efficacia dell'utilizzo di un sistema SLM è la permeabilità e tra i campioni analizzati i più promettenti sembrano essere il Bmim[BF4] e il Bmim[Tf2N].

In seguito sono state effettuate ulteriori prove aumentando la percentuale di liquido ionico all'interno delle formulazioni. In figura 6.4.2 i grafici mettono in risalto l'andamento della diffusività, solubilità e permeabilità, all'aumento della concentrazione dei liquidi ionici Bmim[BF4] e C₄N_{MA,11}[Tf2N].

Diffusività



Solubilità



Permeabilità

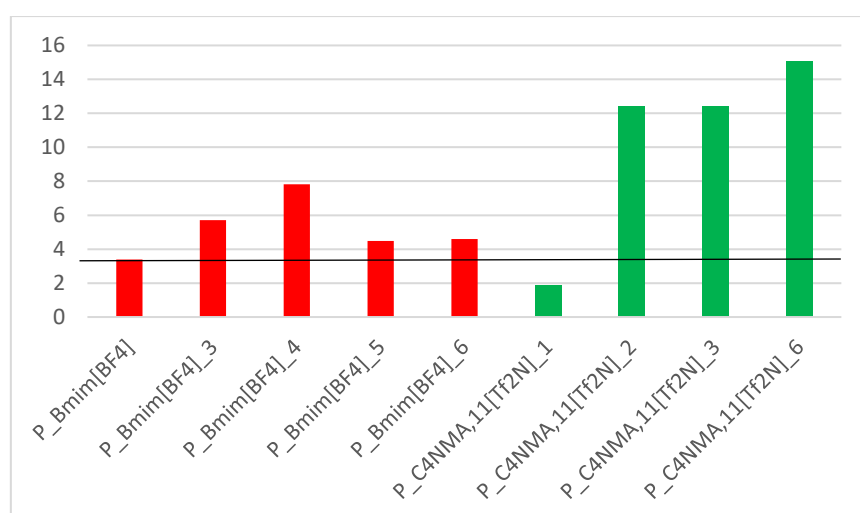


Fig. 6.4.2. Valori di Diffusività, Solubilità e Permeabilità delle formulazioni contenenti concentrazioni crescenti di Bmim[BF4] (rosso) e C₄N_{MA,11}[Tf2N] (verde). La linea nera indica il valore rilevato per il PEGDA.

L'aumento della concentrazione dei liquidi ionici comporta variazioni delle proprietà barriera. Nel caso del Bmim[BF4], tutte e tre le proprietà riportano un comportamento crescente fino ad un massimo per poi decrescere. Il valore più importante è rappresentato dalla permeabilità ed il massimo raggiunto corrisponde ad una concentrazione molare di 17.6mmol/g. Il caso del C₄N_{MA,11}[Tf2N], invece è leggermente differente. La diffusività infatti presenta il medesimo comportamento già descritto, mentre la permeabilità cresce all'aumentare della concentrazione di liquido ionico. Questo aspetto può essere legato ad una differenza dovuta alla compartecipazione del C₄N_{MA,11}[Tf2N] nella fase di polimerizzazione, ma necessita di ulteriori approfondimenti per identificare un valore massimo. L'andamento della solubilità, invece non sembra influenzato dalla concentrazione di liquido ionico e presenta un andamento variabile. In relazione al PEGDA, è riscontrabile, in generale, un aumento dei valori di permeabilità e di diffusività, forse dovuti alla presenza della fase liquida intrappolata nel caso del Bmim[BF4].

Attraverso il permeometro si è voluto studiare il comportamento delle membrane al ripetersi dei cicli di permeazione. Sono così state effettuate più prove mantenendo le stesse condizioni senza movimentare la membrana dallo strumento. In figura 6.4.3. si può osservare come la permeabilità sia massima durante il primo ciclo, ma che in seguito inizi a diminuire. Dopo la ripetizione di un ridotto numero di prove il valore però si assesta senza più decrescere. Dal momento che l'andamento del transmission rate rimane immutato, la variazione è legata non alla diffusività, bensì alla solubilità. Quindi si può ipotizzare che la membrana in un primo momento sia priva di CO₂ al suo interno e perciò è in grado di assorbirne di più. Accumulandosi al suo interno però gli spazi vuoti ancora disponibili si riducono e dunque anche la capacità di assorbimento, fino al raggiungimento di una sorta di saturazione, momento in cui la permeabilità si stabilizza.

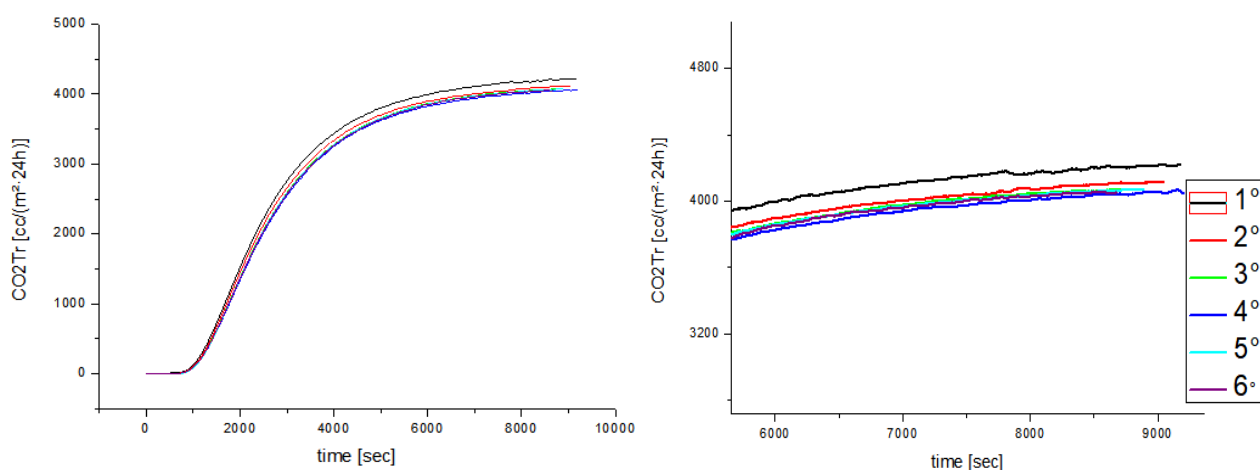


Fig.6.4.3. Andamento ciclico del flusso di CO₂ attraverso una membrana di P_Bmim[BF₄]₄, dello spessore di 500μm. A destra è proposto un ingrandimento per permettere di osservare appieno le differenze tra i cicli.

La capacità di assorbimento rappresenta un aspetto fondamentale poiché strettamente legato all'efficienza del sistema considerato. Questo aspetto è stato osservato utilizzando l'unità di cattura dell'anidride carbonica attraverso la quale sono state svolte più esperienze modificando alcuni parametri in gioco.

In particolare i campioni utilizzati, come riportato in figura 5.1.2. presentano una struttura cubica forata per fare in modo che sia possibile impilare i campioni all'interno dell'unità di cattura della CO₂ e sia massimizzata l'area superficiale per velocizzare il processo di separazione. In tabella 6.4.2. vengono riportati i principali dati relativi alla variazione ponderale percentuale dei campioni prima e dopo il trattamento in atmosfera controllata.

I risultati ottenuti non corrispondono per nulla alle aspettative. Infatti come si può vedere il PEGDA, senza la presenza dei liquidi ionici presenta una capacità di assorbimento superiore. Inoltre aumentando la percentuale di liquido ionico, non sono comunque osservabili cambiamenti significativi nell'assorbimento.

Campione	1 Bar	3 Bar
PEGDA	0,42	0,87
P_Bmim[BF4]	0,24	0,69
P_Bmim[BF4]_2	0,39	0,72
P_Bmim[BF4]_3	0,46	0,63
P_Bmim[BF4]_4	0,32	0,64
P_Bmim[BF4]_6	0,41	0,72
P_Bmim[Tf2N]	0,35	0,21
P_C4NMA,11 [Tf2N]	0,29	0,65
P_Bvim [Tf2N]	0,29	0,79

Tab. 6.4.2. Variazione ponderale percentuale dei campioni sottoposti all'assorbimento in atmosfere a 1bar e 3bar di CO₂.

6.5. Interazione con l'umidità

Un aspetto non trascurabile per un'eventuale futura applicazione di questi materiali è rappresentato da una contestualizzazione. Nel caso specifico si è deciso di ipotizzare il loro utilizzo all'interno di sistemi di combustione Oxyfuels, in cui il processo di cattura della CO₂ avviene attraverso la separazione di questo gas dal vapore acqueo. Perciò particolare interesse è stato rivolto al comportamento delle formulazioni nei confronti dell'umidità. Gli studi effettuati si basano su tre tipi di prove: misure di affinità tramite l'angolo di contatto, studi degli spettri di assorbimento tramite tecnica FT-IR e analisi al permeometro con atmosfere specifiche. Un'analisi qualitativa dell'affinità nei confronti dell'acqua è la **misura dell'angolo di contatto**. Il rigonfiamento della matrice di PEGDA non permette, però, di effettuare la prova in condizioni di equilibrio poiché la goccia d'acqua lasciata cadere sul campione viene rapidamente assorbita deformandolo e annullando l'esperienza. Per questo motivo la misura è stata effettuata con l'angolo in avanzamento. In tabella 6.5.1. sono riportati i valori medi calcolati degli angoli osservati.

Campione	Angolo di contatto
PEGDA	73.3
P_Bmim[BF4]	51.7
P_Bmim[Tf2N]	48.9
P_C4NMA,11[Tf2N]	75.4
P_Amim[Tf2N]	52.5
P_Bvim[Tf2N]	81.4

Tab. 6.5.1. Valori medi dell'angolo di contatto in avanzamento dell'acqua sui diversi campioni.

I valori dell'angolo di contatto dimostrano come il comportamento idrofilico sia rispettato anche nei sistemi contenenti i liquidi ionici. Per avere un comportamento idrofobico, l'angolo dovrebbe essere infatti superiore a 90° , fatto che non accade per i campioni analizzati. L'affinità nei confronti dell'acqua però cambia: i liquidi ionici Bmim[BF₄], Bmim[Tf₂N] e Amim[Tf₂N] rendono i provini più idrofili a differenza del C₄NMA₁₁[Tf₂N] e del Bvim [Tf₂N]. Questa analisi non permette di ottenere informazioni più accurate, ma i differenti effetti generati, possono essere legati alla natura degli ioni.

Al permeometro, infine sono state svolte prove di permeabilità della CO₂, facendo variare oltre al contenuto di liquido ionico all'interno delle formulazioni, anche l'atmosfera in cui viene effettuata la prova. Le analisi sono state effettuate mantenendo costante il valore di umidità relativa al 25, 50 e 80%. In figura 6.5.1. vengono riportati i dati di permeabilità delle formulazioni prese in esame.

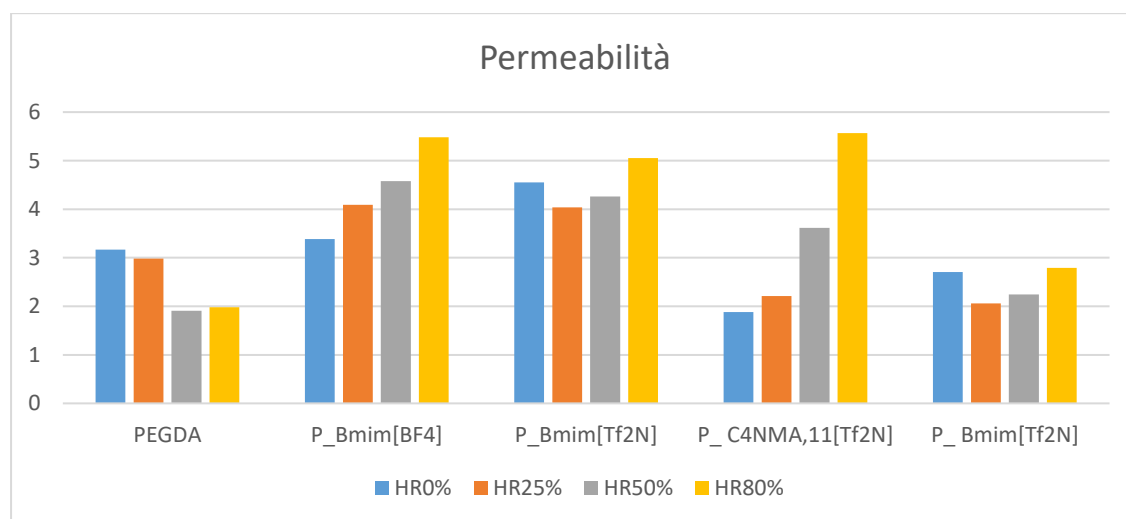


Fig. 6.5.1. Andamento della permeabilità per le differenti formulazioni al crescere dell'umidità relativa.

La prima considerazione che si può compiere è legata alla differenza tra l'andamento crescente con l'umidità per le formulazioni contenenti i liquidi ionici e quello decrescente rilevato per il PEGDA. Dal momento che l'elevata affinità con l'acqua è stata dimostrata per tutti i campioni, l'umidità interagisce in modo differente nel caso in cui siano presenti i liquidi ionici. Si può supporre che, nel caso del PEGDA la riduzione di permeabilità sia causata dalla maggiore interazione con l'acqua che non con il biossido di carbonio. Per le altre formulazioni, invece, la forte affinità dei liquidi ionici con la CO₂, fa in modo che la plasticizzazione superficiale dovuta all'umidità, velocizzi il trasporto del gas attraverso le membrane.

Aumentando la concentrazione di liquido ionico, la permeabilità cresce con l'umidità relativa, e viene rispettato lo stesso andamento con un picco identificato a HR0% (figura 6.4.2.). Ad esempio è riportato in figura 6.5.2. la permeabilità delle membrane a contenenti diverse frazioni di Bmim[BF₄] analizzate con prove a umidità pari al 50%.

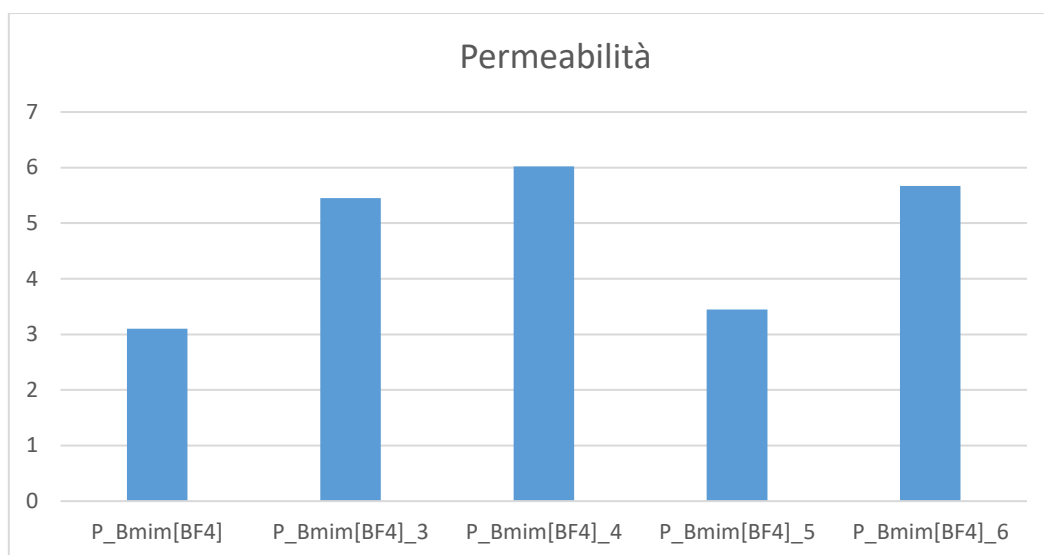


Fig. 6.5.2. Permeabilità ottenuta con prove al 50%HR, per campioni contenenti diverse concentrazioni molari di Bmim[BF4].

6.6. Bibliografia

- [1] L. M. Robeson, “*Polymer membranes for gas separation*”, Current Opinion in Solid State and Materials Science 4 (**549–552**), PERGAMON, 1999.
- [2] C. H. Lau, P. Li et al., “Reverse-selective polymeric membranes for gas separation”, Progress in Polymer science, 38(740-766), Elsevier, 2013.
- [3] N. P. Patel, C. M. Aberg, “Morphological, mechanical and gas-transport characteristics of crosslinked polypropylene glycol: Homopolymers, nanocomposites and blends”, Polymer Volume 45, Issue 17(**5941-5950**), 2004.
- [4] R. Raharjo, H. Lin et al., “*Relation between network structure and gas transport in crosslinked poly(propylene glycol diacrylate)*”, Journal of Membrane Science, Volume 283, Issues 1–2(**253-265**), 2006, Journal of Membrane Science.
- [5] P. Patel, A. Hunt et al., “*Tunable CO₂ transport through mixed polyether membranes*” Volume 251, Issues 1–2 (**51-57**), 2005, Journal of Membrane Science.
- [6] A.Kusumaa, B. Freemana et al., “*Influence of chemical structure of short chain pendant groups on gas transport properties of cross-linked poly(ethylene oxide) copolymers*”, Volume 327, Issues 1–2(**195-207**), 2009, Journal of Membrane Science.
- [7] D. Havas, H. Lin et al., “Optimal membranes for biogas upgrade by removing CO₂: High permeance or high selectivity?”, Separation Science and Technology, 52:2(186-196), 2016.
- [8] S. Liu, G. Liu et al., “Ceramic Supported PDMS and PEGDA Composite Membranes for CO₂ Separation”, SEPARATION SCIENCE AND ENGINEERING, Chinese Journal of Chemical Engineering, 21:4(348—356), 2013.
- [9] H. Lin, Z. He et al., “CO₂-selective membranes for hydrogen production and CO₂ capture – Part I: Membrane development”, Journal of Membrane Science, Volume 457(149-161), 2014.
- [10] Articolo IIT
- [11] H. Lin, T. Kai et al., “*The Effect of Cross-Linking on Gas Permeability in Cross-Linked Poly(Ethylene Glycol Diacrylate)*”, Macromolecules, 38(**8381-8393**), 2005.
- [12] Stansbury, J.W. et al, 2012, *Dimethacrylate network formation and polymer property evolution as determined by the selection of monomers and curing conditions*; Dental Materials 38, 13-22
- [13] Fairbanks, B.D. et al, 2009, *Photoinitiated polymerization of PEG-diacrylate with litium phenyl-2,4,6-trimethylbenzoylphosphinate: polymerization rate and cytocompatibility*, Biomaterials 30, 6702-6707
- [14] Mao J., Steckel J., “Understanding the mechanism of CO₂ capture by 1,3 di-substituted imidazolium acetate based ionic liquids.”, Phys Chem Chem Phys. 2016, 18, 1911-7.
- [15] Besnard M., Cabaço M., “On the spontaneous carboxylation of 1-butyl-3-methylimidazolium acetate by carbon dioxide.”, Chem Commun, 2012, 48, 1245-7.

7. Conclusioni

L'obiettivo del lavoro di tesi è quello di sviluppare nuovi materiali che coniughino due aspetti: la possibilità di essere processati attraverso la stampa DLP e di presentare interessanti proprietà per un eventuale applicazione nell'ambito della cattura dell'anidride carbonica. Dopo un'iniziale fase di ricerca bibliografica sono stati selezionati i materiali e si è deciso di utilizzare delle formulazioni contenenti PEGDA (Mn. 575) e sei liquidi ionici che presentano delle interessanti proprietà necessarie per permettere la cattura della CO₂ (Bmim[BF₄], Bmim[Tf₂N], Bvim[Tf₂N], Amim[Tf₂N], Bmim[ac] e C₄N_{MA,11}[Tf₂N]).

Lo studio delle formulazioni è stato effettuato su diversi livelli. In un primo momento è stato dimostrata la stampabilità di alcune di esse tramite le prove fotoreologiche e la definizione dei parametri di stampa necessari per l'ottenimento di strutture semplici e complesse. Analisi spettroscopiche hanno permesso di osservare il comportamento dei liquidi ionici durante la fase di reticolazione fotoindotta. E' stata, inoltre, effettuata la caratterizzazione delle diverse formulazioni tramite analisi termiche e meccaniche. Prove di assorbimento e di permeabilità hanno evidenziato l'interazione dei differenti materiali con il biossido di carbonio e infine è stato studiato l'effetto dell'umidità e della concentrazione dei liquidi ioni all'interno delle formulazioni sulla cattura dell'anidride carbonica.

I risultati ottenuti possono essere riassunti nel seguente modo:

- La fotoreologia ha messo in evidenza come la presenza dei liquidi ionici all'interno delle formulazioni, in larga parte non comporti la modifica delle cinetiche di polimerizzazione. Il C₄N_{MA,11}[Tf₂N], invece allunga i tempi di risposta e rallenta la velocità del processo.
- Tramite la stampa 3D di membrane e di elementi con geometria complessa, è stato possibile effettuare una selezione sui materiali utilizzati. Infatti il Bmim[ac] e l'Amim[Tf₂N], non permettono l'ottenimento di manufatti con strutture tridimensionali attraverso la tecnica DLP. Tutti gli altri liquidi ionici, invece, non modificano eccessivamente i parametri di stampa rispetto al PEGDA, facilmente

processabile. Anche modificando la percentuale dei composti ionici all'interno delle formulazioni i parametri risultano inalterati.

- L'analisi degli spettri di assorbimento, ottenuti con l'ATR, ha permesso di definire come i liquidi ionici interagiscano con gli altri elementi durante la fotopolimerizzazione. Confrontando i picchi prima e dopo un trattamento di pulizia in acetone, è stato dimostrato come il Bmim[BF₄], Bmim[Tf₂N] e l'Amim[Tf₂N] non reagiscano in fase di polimerizzazione, ma rimangano intrappolati fisicamente all'interno del reticolo e di conseguenza possono essere allontanati facilmente. Al contrario il C₄N_{MA,11}[Tf₂N] e il Bvim[Tf₂N] diventano parte integrante del reticolo polimerico legandosi al PEGDA.
- Prove ponderali hanno confermato le conclusioni fatte in seguito al confronto dei picchi di assorbimento. Il trattamento in acetone ha permesso di registrare la perdita in peso della quantità corrispondente al liquido ionico presente nel caso dei campioni P_Bmim[BF₄], P_Bmim[Tf₂N] e P_Amim[Tf₂N].
- La DSC ha permesso di studiare il comportamento termico dei materiali. Sono state definite le T_g delle diverse formulazioni ed è stato messo in evidenza come tutti i campioni non siano soggetti a trasformazioni fisiche al di sotto dei 100°C. E' stata fornita inoltre una conferma ulteriore della reattività del C₄N_{MA,11}[Tf₂N] e del Bvim[Tf₂N]. Infatti è stato riscontrato che allo stato puro questi liquidi ionici fondono all'interno dell'intervallo indagato, mentre in seguito alla reticolazione, questo processo non viene più rilevato.
- La caratterizzazione termomeccanica ha confermato i dati relativi alla temperatura di transizione vetrosa per i diversi campioni. I valori di T_g inferiori a 0°C per tutte le formulazioni provano lo stato gommoso del polimero a temperatura ambiente. Confrontando i moduli conservativi a 20°C è stato inoltre possibile affermare che la presenza dei liquidi ionici modifichi le proprietà meccaniche riducendo la rigidità del PEGDA, ad eccezione del Bvim[Tf₂N] che genera un irrigidimento della struttura. L'effetto sulle proprietà meccaniche e sulla T_g è imputabile alla reattività dei liquidi ionici nella fase di polimerizzazione. Quelli che rimangono esclusivamente intrappolati causano una plasticizzazione della matrice di PEGDA che comporta una riduzione della T_g e del modulo conservativo. Quelli, invece, che reagiscono aumentano densità di reticolazione ed in conseguenza le proprietà termiche e meccaniche. In particolare i maggiori incrementi sono associati al Bvim[Tf₂N], che essendo bifunzionale genera un forte effetto di cross-linking.
- La TGA in aria, ha permesso di stabilire la similitudine nei processi degradativi e nelle temperature di massimo utilizzo tra il PEGDA e le formulazioni analizzate. Solamente il C₄N_{MA,11}[Tf₂N] anticipa la termossidazione e genera un residuo ad alte temperature.
- E' stata impiegata la tecnica FT-IR per studiare il meccanismo di cattura. Poiché dopo la fase di assorbimento non si registrano nuovi picchi negli spettri ad eccezione fatta per quelli legati al biossido di carbonio molecolare, si può dedurre che nei casi specifici analizzati non si formi alcun legame chimico tra i diversi componenti. Di conseguenza

l'anidride carbonica viene catturata fisicamente tramite adsorbimento o rimanendo intrappolata all'interno del reticolo polimerico. Questo aspetto necessita di ulteriori approfondimenti. In letteratura infatti l'assorbimento chimico è associato ad apparati sperimentali con composti puri ed alte pressioni, lontani da quelli impiegati in questo lavoro di tesi.

- Il permeometro ha permesso di valutare come le proprietà barriera nei confronti dell'anidride carbonica siano influenzate dalla presenza dei liquidi ionici. Nel caso specifico i dati migliori sono stati ottenuti per quelli che non reagiscono in fase di polimerizzazione. In un secondo momento è stato osservato il comportamento a differenti concentrazioni di liquido ionico. Nel caso del Bmim[BF₄], la permeabilità si raggiunge il picco alla concentrazione molare di 17.6mmol/g, mentre per il C₄N_{MA,11}[Tf₂N] è stato riscontrato un andamento crescente che necessita di ulteriori indagini. E' stato osservato, inoltre, il comportamento delle membrane alla ripetizione ciclica della prova di permeabilità. Il transmission rate è massimo nella prima prova, ma poi diminuisce, assestandosi dopo 4-5 ripetizioni. Questo fatto è presumibilmente legato al fatto che la CO₂, occupi poco alla volta gli spazi disponibili, rallentando il passaggio attraverso la membrana.
- Le prove di assorbimento non hanno rispettato le aspettative dal momento che i campioni di PEGDA hanno riportato una maggiore capacità di assorbimento rispetto ai campioni contenenti i liquidi ionici.
- Infine è stata valutata l'influenza dell'umidità sulle proprietà barriera. In un primo momento è stata confermata l'idrofilia delle diverse formulazioni attraverso le misure di angolo di contatto. I liquidi ionici modificano l'affinità nei confronti dell'H₂O, positivamente o negativamente, probabilmente in funzione degli ioni in questione. In seguito sono state eseguite prove al permeometro, variando l'umidità relativa. I dati ottenuti indicano una forte influenza dell'acqua sotto forma di vapore sulle proprietà barriera. In particolare il PEGDA ha visto decrescere la permeabilità e la diffusività, all'aumentare dell'HR% e ciò può essere legato alla maggiore affinità nei confronti dell'H₂O rispetto all'anidride carbonica. I campioni contenenti i liquidi ionici, invece hanno visto aumentare la permeabilità al crescere dell'umidità e ciò potrebbe essere dovuto alla plasticizzazione delle membrane per effetto dell'acqua.

Questo lavoro rappresenta un primo studio sulle formulazioni stampabili a base di PEGDA e liquidi ionici per la cattura dell'anidride carbonica. I risultati ottenuti sembrano promettenti per l'applicazione di questi materiali soprattutto se associati alle strutture SLM, in cui la permeabilità gioca un ruolo fondamentale. Ovviamente sono necessari ulteriori approfondimenti, per chiarire certi aspetti qui solamente accennati. Uno dei limiti principali, di questo lavoro, è legato all'utilizzo di un solo polimero nella realizzazione dei componenti e il numero ristretto di liquidi ionici testati. Bisognerebbe dunque analizzare nuovi sistemi per poter identificare quello più performante e avere a disposizione una strumentazione in grado di simulare le condizioni reali di una futura applicazione.

Ringraziamenti

Il mio primo ringraziamento va a coloro che in questi ultimi sei mesi mi hanno stimolato, supportato e soprattutto mi hanno aiutato a rendere fattibile questo nostro progetto di tesi; ho trovato in voi non solo dei bravissimi insegnanti, ma anche dei cari amici. Grazie Ignazio, Annalisa e Matteo.

Al Professore Marco Sangermano, non che relatore di questo nostro progetto, che con la sua passione, mi ha fatto innamorare del mondo dei polimeri, grazie di cuore.

Ringrazio tutti coloro all'interno del Politecnico e dell'IIT che con pazienza mi hanno aiutato fin dal primo giorno ad ambientarmi e a crescere personalmente e professionalmente. Grazie Adriano, Ju Chin, Erika, Gustavo, Alessandra, Arnaud e Simone.

Agli amici di una vita, che da sempre mi sono vicini anche se sparsi per il mondo. Grazie Mauri, Ferra, Gino, Steve, Teo, Ghesio e Fedo.

A tutte le persone fantastiche conosciute in uno dei periodi più belli della mia vita, in particolare Alessandro, Ciro, Greta, Iulia, Ray e Ivana, grazie per aver reso il nostro Erasmus indimenticabile.

Alla mia famiglia che mi ha sempre permesso di scegliere la mia strada senza pressioni o vincoli e che in questi 25 anni non mi ha mai fatto mancare nulla. Grazie mamma, papà, Giacomo, nonno Pinino e nonna Uccia.

Grazie a Silvio e Rosita che mi hanno accolto come un terzo figlio.

Grazie a tutti gli amici che non ho citato, siete tanti, ma tutti indispensabili.

A te Cristina, che hai la capacità di trasformare le mie ansie in sorrisi e i miei dubbi in speranze, Grazie

Ed infine grazie alla mia nonna, che non c'è più, ma so che è sempre con me. E' anche grazie a te che oggi sono la persona che sono.