POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

Tesi di Laurea Magistrale

Adsorbimento di CO₂ su carboni microporosi ottenuti da saccarosio e da lignina



Relatore

prof. Marco Armandi

Candidata

Maria Grazia De Carlo

Luglio 2022

Indice

1.	Tecno	ologie CCS per la cattura di CO2	. 1				
	1.1 La lotta al cambiamento climatico e CCS come possibile soluzione						
	1.2	Metodi di cattura di CO2	. 2				
	1.2.1 Absorbimento: la chimica delle ammine						
		1.2.2 Separazione di membrana	. 4				
		1.2.3 Adsorbimento	. 5				
		1.2.3.1 Zeoliti	. 8				
	1.2.3.2 Metal Organic Framework (MOF)						
		1.2.3.3 Carboni attivi	10				
	1.3	Drogaggio di azoto nei carboni attivi	15				
		1.3.1 Urea	18				
	1.4	Un precursore carbonioso alternativo: la lignina	19				
		1.4.1 Carboni attivi da lignina	20				
2.	Tecni	che di caratterizzazione	27				
	2.1 Il p	potenziale di adsorbimento	27				
	2.3 Fis	sisorbimento in mesopori: la condensazione capillare	29				
	2.3 Iso	terme di adsorbimento	30				
		2.3.1 Classificazione isoterme di adsorbimento	31				
		2.3.2 Cappio di isteresi	33				
		2.3.3 Studio delle isoterme di adsorbimento	34				
		2.3.3.1 Modello di Langmuir	35				
		2.3.3.2 Modello BET	36				
		2.3.3.3 Modello DFT	38				
		2.3.3.4 Modello t-plot	39				
		2.3.3.5 Modello D.R.	40				
		2.3.3.6 Calore isosterico (Q _{st})	41				
		2.3.3.7 Modello IAST	42				
	2.4 Di	ffrattometria a raggi X (XRD)	43				
	2.5 Sp	ettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS)	45				
	2.6 FE	-SEM/EDX	47				
	2.7 An	alisi termogravimetrica (TGA)	48				
3.	Lavo	ro Sperimentale	51				
	3.1 Ma	ateriali	51				
	3.2 Sir	ntesi	51				
		3.2.1 Saccarosio	51				
		3.2.2 Lignina	53				

	3.3 Caratterizzazione	54
	3.3.1 Misure di adsorbimento	55
	3.3.2 Caratterizzazione chimica	55
4.	Discussione dei risultati	57
	4.1 Diffrazione di raggi X	57
	4.2 Analisi termogravimetrica	61
	4.2.1 Campioni da saccarosio	61
	4.2.2 Campioni da lignina	64
	4.3 FESEM-EDX	64
	4.4 Isoterme di adsorbimento di N2	72
	4.4.1 Campioni da saccarosio	72
	4.4.2 Campioni da lignina	76
	4.5 Isoterme di adsorbimento di CO ₂	78
	4.5.1 Campioni da saccarosio	79
	4.5.2 Campioni da lignina	82
	4.5.3 Possibili correlazioni	84
	4.6 Calore isosterico	85
	4.6.1 Campioni da saccarosio	85
	4.7 Selettività IAST	89
5.	Conclusioni	91

Elenco delle figure

Figura 1-Concentrazione di CO2 in atmosfera dal 1960 ad oggi [14]	1
Figura 2-Tecnologie per la cattura post-combustione [19]	3
Figura 3-Esempio isoterma di adsorbimento	6
Figure 4-Gruppi azotati tipici dei carboni attivi drogati con N [23]	. 18
Figura 5-Struttura chimica della lignina softwood [42]	. 20
Figura 6-Potenziale di Lennard-Jones [49]	. 27
Figura 7-Potenziale di adsorbimento in micropori di varie dimensioni [3]	. 29
Figura 8-Tipi di isoterme di fisisorbimento secondo la classificazione IUPAC [50]	. 33
Figura 9-Tipi di cappi di isteresi secondo la classificazione IUPAC	. 34
Figura 10-Esempio di curva di calore isosterico di adsorbimento	. 42
Figura 11-Legge di Bragg e interferenza costruttiva [57]	.44
Figura 12-Diffrattometro a raggi X [60]	. 45
Figura 13-Emissione di un fotoelettrone [27]	. 46
Figura 14-Esempio di spettro XPS [61]	. 46
Figura 15-Spettrofotometro a raggi X [62]	.47
Figure 16-Rappresentazione schematica di un FESEM [67] e meccanismo di generazione d	li
raggi X ed elettroni secondari [68]	. 48
Figura 17-Strumento per analisi termogravimetrica [69]	. 49
Figura 18-Grafico TGA e sua derivata	. 49
Figura 19-Char ottenuto dal saccarosio	. 52
Figura 20-FESEM ed EDX della lignina Kraft utilizzata per la sintesi	. 54
Figura 21-Char ottenuto dalla lignina simile ad una pellicola	. 54
Figura 22-Spettri XRD dei campioni senza KOH a 600, 700 e 800 °C	. 57
Figura 23-Spettri XRD campioni con solo KOH trattati a 600, 700 e 800°C	. 58
Figura 24-Spettri XRD dei campioni con KOH e urea a 600, 700 e 800 °C	. 59
Figura 25-Spettro XRD di lignina, lignina carbonizzata a 500°C e non lavata (C5L) e del	
campione C5L-1-1-7	. 60
Figura 26-Spettro XRD dei campioni derivati da lignina	. 60
Figura 27-Spettro XRD dei campioni attivati a 700°C	. 61
Figura 28-Curva TGA integrale (a) e differenziale (b) dei campioni CS-1-Y	. 61
Figura 29-Curva TGA integrale (a) e differenziale (b) dei campioni CS-1-1-Y	. 63
Figura 30-Curva TGA integrale (a) e differenziale (b) dei campioni ottenuti dalla lignina	. 64
Figura 31-Correlazione tra la percentuale di potassio rilevata all'EDX e la percentuale di	
residuo TGA	. 65
Figura 32-Immagini FESEM dei campioni CS-1-6 a) e b) con ingrandimenti a 100X e 250X	X,
CS-1-7 c) e d) con ingrandimenti a 85 X e 250X e CS-1-8 (e) con ingrandimento a 250X	. 66
Figura 33-Immagini FESEM con ingrandimenti a 100X e 250X dei campioni CS-1-1-6 (a)	e
(b),	. 67
Figura 34-Immagini FESEM del campione C5L-1-1-7 con ingrandimento a 250X (a) e 200	0X
(b)	. 67
Figura 35-Immagini EDX e tabella con percentuali atomiche degli elementi dei campioni	

della serie CS-1-Y
Figura 36-Immagini EDX e tabella con percentuali atomiche degli elementi dei campioni CS-
1-6 e CS-1-7
Figura 37-Immagini EDX e tabella con percentuali atomiche degli elementi dei campioni
della serie CS-1-Y
Figura 38- Immagini EDX e tabella con percentuali atomiche degli elementi del campione .71
Figura 39-Confronto tra le isoterme di adsorbimento di N ₂ a 77 K per i campioni della serie
CS-1-Y alle diverse temperature di attivazione
Figura 40- Confronto tra le isoterme di adsorbimento di N ₂ a 77 K per i campioni della serie
CS-1-1-Y alle diverse temperature di attivazione
Figura 41-Distribuzioni dimensionali cumulative dei pori dei campioni della serie CS-1-Y con
ingrandimento nell'intervallo 0-5 nm (immagine a destra)
Figura 42-Distribuzioni dimensionali cumulative dei pori dei campioni della serie CS-1-Y con
ingrandimento nell'intervallo 0-2.5 nm (immagine a destra)
Figura 43-Andamento delle proprietà porose dei campioni ottenuti da saccarosio in funzione
della temperatura di carbonizzazione: superficie specifica BET (a), volume poroso totale (b) e
volume microporoso DFT(c)76
Figura 44-Confronto tra le isoterme di adsorbimento di N2 a 77 K per i campioni ottenuti da
lignina alle diverse temperature di attivazione76
Figura 45- Distribuzioni dimensionali cumulative dei pori dei campioni ottenuti dalla lignina
con ingrandimento nell'intervallo 0-5 nm (immagine a destra)77
Figura 46-Andamento delle proprietà porose dei campioni ottenuti da lignina in funzione della
temperatura di pre-carbonizzazione
Figura 47-Confronto tra le isoterme di adsorbimento di CO ₂ a 273 K alle diverse temperature
di attivazione
Figura 48-Correlazione tra la quantità di CO ₂ adsorbita e il volume poroso cumulativo dei
campioni della serie CS-1-Y
Figura 49-Confronto tra le isoterme di adsorbimento di CO ₂ a 273 K alle diverse temperature
di attivazione
Figura 50- Correlazione tra la quantità di CO ₂ adsorbita e il volume poroso cumulativo dei
campioni della serie CS-1-1-Y
Figura 51- Confronto tra le isoterme di adsorbimento di CO ₂ a 273 K per i campioni ottenuti
da lignina
Figura 52- Correlazione tra la quantità di CO ₂ adsorbita e il volume poroso cumulativo dei
campioni ottenuti da lignina
Figura 53- Confronto tra le isoterme di adsorbimento di CO_2 a 293 K e 1 bar alle diverse
temperature di attivazione per i campioni della serie CS-1-Y (a), CS-1-1-Y (b) e ottenuti da
<i>lignina (c)</i>
Figura 54-Correlazioni tra le proprietà porose e la quantità di CO ₂ adsorbita
Figura 55-Profili di calore isosterico dei campioni della serie CS-1-Y
Figura 56-Protili di calore isosterico dei campioni della seria CS-1-1-Y
Figura 57-Profili di calore isosterico per i campioni ottenuti da lignina
Figura 58- Selettività IAST per i campioni della serie CS-1-1-Y e per il CS-1-8

Elenco delle tabelle

Tabella 1 -Confronto tra gli studi condotti sulla lignina	. 25
Tabella 2-Resa sul char CS dei campioni CS-1-1-Y e CS-1-Y	. 53
Tabella 3- Proprietà porose dei campioni studiati mediante isoterme di adsorbimento di N2	a
77 K	. 78
Tabella 4-Risultati ottenuti dallo studio delle isoterme di adsorbimento di CO2	. 78
Tabella 5-percentuali atomiche determinate dallo spettro survay dell'XPS	. 87

Introduzione

Questo lavoro di tesi nasce dall'esigenza di contrastare le eccessive emissioni di gas serra alla base dei cambiamenti climatici odierni sfruttando una tecnologia di cattura di CO₂ che utilizzi adsorbenti solidi porosi. In questo caso si tratta di carboni attivi ottenuti a partire dal saccarosio e dalla lignina come precursori organici. Si cerca, in particolare, di valutare come ottimizzarne la sintesi variandone alcuni parametri: la concentrazione di agente attivante, la temperatura di attivazione o l'aggiunta di droganti. Questo consente infatti di modificare la struttura porosa, la composizione chimica superficiale e quindi le capacità adsorbenti di questi carboni.

Il riscaldamento globale rappresenta un serio problema per l'uomo e il pianeta e riuscire a contrastare questa minaccia è una delle più grandi sfide del XXI secolo. L'eccessivo innalzamento delle temperature è da ascrivere alle sovrabbondanti emissioni di gas serra (CO₂, CH₄, N₂O), che hanno come causa principale le attività antropiche: la deforestazione, i trasporti, l'agricoltura, l'industria, ecc. In particolare il vero problema è rappresentato dal consumo di combustibili fossili (petrolio, gas naturale, carbone), ovvero di fonti non rinnovabili che non sarà possibile sostituire nell'immediato [1] e il cui utilizzo comporta continue ed enormi emissioni di CO₂.

L'anidride carbonica (CO₂) infatti gioca il ruolo più importante nell'effetto serra, poiché è quella di cui si registra una concentrazione atmosferica sempre più elevata nel tempo.

Si rende perciò sempre più necessario intervenire con tecnologie di cattura e stoccaggio di CO₂ (CSS) sempre più efficienti, come la Post Combustion carbon Capture (PCC), che vede il sequestro di CO₂ dai fumi di combustione. In seno alla PCC il metodo oggi più utilizzato è quello basato sull'absorbimento in soluzioni acquose a base di ammine, una tecnologia facilmente integrabile negli impianti, con costi di esercizio limitati e soprattutto molto efficace nella cattura di anidride carbonica, ma che allo stesso tempo comporta elevati consumi energetici per la rigenerazione dei solventi esausti e problemi di corrosione dell'impianto. [2] Da qui l'esigenza di considerare delle alternative per il futuro che ha portato la ricerca a trovare negli adsorbenti solidi porosi dei validi candidati. Si parla quindi di zeoliti, ossidi metallici, silice mesoporosa, strutture metallorganiche (MOFs), polimeri organici porosi (POPs) e carboni porosi.

I carboni porosi si sono rivelati particolarmente promettenti dati anche i numerosi vantaggi: il loro basso costo sia in termini di materia prima che di energia di rigenerazione, la loro stabilità termica e chimica, l'elevata area superficiale specifica, le proprietà idrofobiche di superficie, elevate capacità di adsorbimento e selettività e una struttura porosa variabile. [3]–[5]

I costi si abbassano ulteriormente se come materiali carboniosi sfruttiamo la biomassa a basso costo e precursori organici derivanti da prodotti di scarto: lignina, bagassa dello zucchero di canna, saccarosio, chitosano, cellulosa, agar, polisaccaridi in generale, ecc. [2][6][5]

La capacità di adsorbimento di CO_2 di questi carboni è legata alle loro proprietà fisiche e chimiche ed è la loro attivazione fisica o chimica che ne migliora la performance. La concentrazione di agente attivante, la temperatura di attivazione e la possibile aggiunta di droganti sono tutti parametri che contribuiscono all'architettura porosa e alle proprietà chimiche di superficie, entrambe determinanti nella cattura di CO_2 . [5], [7] In particolare, da numerosi studi è emerso che la presenza di ultramicropori (< 0.7 nm), insieme ad una distribuzione delle dimensioni dei pori stretta, è determinante nel potenziare l'adsorbimento di CO₂, grazie ad un meccanismo di riempimento del volume microporoso e all'elevato potenziale di adsorbimento nei pori molto stretti. Sono proprio i processi di attivazione chimica o fisica che consentono di ottenere la microporosità. [3]–[5], [8] La situazione migliore, tuttavia, è data da un'architettura ordinata che presenti sia micropori (soprattutto ultra) che mesopori, poiché nei micropori la cinetica di diffusione della CO₂ risulta lenta. [5]

Dal punto di vista della chimica di superficie, anche questa risulta ricoprire un ruolo importante nella cattura della CO₂: come dimostrato dall'aumento del calore isosterico, rendere basica la superficie dei carboni attivi promuoverebbe ulteriormente l'adsorbimento di anidride carbonica, che si comporta da acido debole di Lewis. Uno dei modi per ottenere siti basici è introdurre gruppi funzionali a base di azoto (si parla di N-doped carbons). [1], [5], [7], [9] Questo di solito si ottiene rimuovendo o neutralizzando i gruppi acidi oppure rimpiazzandoli con gruppi basici, quindi appunto con funzioni azotate, ad esempio attraverso trattamenti termici che utilizzino flussi gassosi di ammoniaca oppure, per via chimica, carbonizzando i carboni privi di azoto con composti azotati, come melammina e urea. [7], [9] Il doping con azoto inoltre migliorerebbe la selettività per la CO₂ poiché i siti basici interagirebbero meglio con la molecola acida, rispetto che con l'azoto. [1]

Sebbene l'N-doping comporti diversi vantaggi, l'altro lato della medaglia, come emerge da alcuni studi, è una diminuzione delle proprietà porose [8], [9].

Sicuramente le migliori prestazioni saranno ottenute dalla combinazione di proprietà microporose e dopaggio con azoto. [9]

Fondamentale, inoltre, è valutare come cambiano le caratteristiche di questi carboni attivi al variare della temperatura di attivazione e di utilizzo. Finora una grossa parte degli studi si è concentrata sulla cattura di CO₂ a basse pressioni a temperatura ambiente o a 0°C, cioè a temperature basse rispetto a quelle a cui vengono emessi i fumi a livello industriale che si aggirano intorno ai 70°C. [3] Anche questa trattazione si colloca in questo ambito e sarà così esposta: nel primo capitolo saranno presentati i possibili metodi per la cattura di CO₂, focalizzandosi sul ruolo dei carboni porosi nell'adsorbimento e sui vari studi ad oggi condotti in merito all'azoto come agente dopante e alla lignina come precursore per i carboni attivi; nel secondo capitolo saranno descritti i modelli teorici e le tecniche di caratterizzazione utilizzati nelle misure; infine, gli ultimi tre capitoli, saranno dedicati alla descrizione del lavoro sperimentale e alla discussione dei risultati ottenuti.

Capitolo 1

Tecnologie CCS per la cattura di CO₂

1.1 La lotta al cambiamento climatico e CCS come possibile soluzione

"1. Il presente accordo, nel contribuire all'attuazione della convenzione, inclusi i suoi obiettivi, mira a rafforzare la risposta mondiale alla minaccia posta dai cambiamenti climatici, nel contesto dello sviluppo sostenibile e degli sforzi volti a

- a) ben al di sotto di 2 °C rispetto ai livelli preindustriali e proseguendo l'azione volta a limitare tale aumento a 1,5 °C rispetto ai livelli preindustriali, riconoscendo che ciò potrebbe ridurre in modo significativo i rischi e gli effetti dei cambiamenti climatici;
- b) aumentando la capacità di adattamento agli effetti negativi dei cambiamenti climatici e promuovendo la resilienza climatica e lo sviluppo a basse emissioni di gas a effetto serra, con modalità che non minaccino la produzione alimentare;
- c) rendendo i flussi finanziari coerenti con un percorso che conduca a uno sviluppo a basse emissioni di gas a effetto serra e resiliente al clima."

Così enuncia l'Articolo 2 dell'Accordo di Parigi, un trattato internazionale entrato in vigore il 4 novembre 2016 che impegna 196 Paesi ad attuare delle misure per contrastare il cambiamento climatico. [10] Dal testo si evince quanto sia importante ridurre le emissioni di gas serra nei prossimi anni, in quanto sono proprio questi i principali responsabili del riscaldamento globale: sono ormai innumerevoli gli studi che confermano l'anidride carbonica (CO₂) come protagonista dell'effetto serra, date le sue concentrazioni sempre più elevate nell'atmosfera (Figura 1). [11]–[13]



Figura 1-Concentrazione di CO2 in atmosfera dal 1960 ad oggi [14]

È proprio questa quindi il principale nemico da contrastare, cercando di ridurne il più possibile le emissioni e magari azzerarle del tutto. [15] La temperatura media del globo ormai è aumentata di circa 1,2 °C [5], [16] e ad oggi la concentrazione di CO₂ nell'atmosfera è arrivata a 420.99 ppm come riportano i dati aggiornati al 6 giugno 2022 del Mauna Loa Observatory, nelle Hawaii [14].

Secondo lo Special Report "Global warming of 1.5 °C" redatto nel 2018 dall'IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), ovvero l'organismo delle Nazioni Unite preposto all'analisi del cambiamento climatico e quindi alla valutazione di tutti i dati scientifici, tecnici e socio-economici provenienti da tutto il mondo per consentire una visione chiara dei cambiamenti climatici, ci sono quattro possibili percorsi da attuare per arrivare a emissioni zero. Tra questi quello della tecnologia CCS (cattura e sequestro di CO₂), che entro il 2050 dovrebbe garantire il sequestro di 2,8 gigatonnellate annue di CO₂. [11], [16], [17]

Per raggiungere questo risultato bisognerebbe incrementare di cento volte il numero degli attuali impianti che utilizzano la CCS, la cui implementazione richiede anche notevoli costi. Questa tecnica sarebbe da applicare a impianti come acciaierie, centrali elettriche, cementifici, ecc. e consiste nell'intrappolare la CO2 proveniente dai fumi di combustione di combustibili fossili per poi trasportarla e stoccarla in siti dedicati nel sottosuolo. Inoltre, avere delle strutture CCS ben consolidate consentirebbe lo sviluppo di BECCS (Bioenergy with carbon capture and storage), ovvero processi che sequestrano e stoccano la CO₂ frutto della conversione di biomassa in energia. Ad oggi, l'unico impianto BECCS è l'Illinois Industrial CCS a Decatur: dalla produzione di etanolo dal mais annualmente si riesce a catturare un milione di tonnellate di CO₂ che viene poi stoccata in un sito ad hoc sotto l'impianto. [17], [18]

1.2 Metodi di cattura di CO₂

Date queste premesse, bisogna sicuramente trovare il modo di favorire la diffusione delle tecnologie CCS, studiarne di nuovo e far sì che siano anche adatte alle condizioni in cui l'anidride carbonica viene emessa (pressione, concentrazione, ecc.). La cattura di CO_2 può avvenire per pre-combustione, per post-combustione o per combustione in atmosfera di ossigeno.

Per una questione di sintesi, in questa trattazione verrà descritto solo quanto concerne la postcombustione (PCC), che sfrutta meccanismi di adsorbimento/assorbimento chimico o fisico per catturare la CO₂ contenuta nei fumi di combustione dei combustibili fossili. [19]

Le tecnologie di post-combustione più utilizzate sono: assorbimento, adsorbimento e separazione di membrana [20]. In Figura 2 si riporta uno schema riassuntivo dei metodi utilizzati per ognuno di essi.



Figura 2-Tecnologie per la cattura post-combustione [19]

1.2.1 Absorbimento: la chimica delle ammine

Si tratta della tecnica più utilizzata e consolidata per la cattura di anidride carbonica e si fonda sulla reazione acido-base tra le ammine basiche e la CO₂ acida. Le ammine di solito si trovano in forma di soluzioni acquose, ma anche in materiali porosi, membrane polimeriche, ecc. La soluzione amminica acquosa più comune è composta da 30% MEA (etanolammina) e 70% acqua. Il ruolo dell'ammina è quello di separare la CO₂ proveniente dai fumi di combustione, rendendola più solubile in acqua a temperature elevate[19], [21], [22].

La basicità delle ammine è proprio quella che consente di avere un'elevata quantità di CO_2 absorbita. In particolare le reazioni sono reversibili, infatti l'interazione tra le due specie coinvolte è contenuta, e questo è importante in quanto consente la cattura e il rilascio della CO_2 . I meccanismi di reazione possono essere diversi, ma sicuramente sono reazioni di equilibrio che coinvolgono la formazione di carbammati e bicarbonati. I primi si formano per interazione delle ammine primarie R_1NH_2 (es. MEA) e secondarie $R1R_2NH2$ (DEA) con la CO_2 , dove R indica un gruppo alchilico, in assenza di acqua secondo queste reazioni[23]:

$$CO_2 + 2R_1NH_2 \leftrightarrow R_1NHCOO^- + R_1NH_3^+$$
(1.1)

$$CO_2 + 2R_1R_2NH \leftrightarrow R_1R_2NCOO^- + R_1NH_3^+$$
(1.2)

I bicarbonati si formano, invece, in presenza di acqua o di un'elevata pressione parziale di CO₂ per idrolisi dei carbammati. La reazione produce anche una nuova ammina disponibile a reagire nuovamente con la CO₂ [23]:

$$R_1 \text{NHCOO}^- + H_2 O \leftrightarrow HCO_3^- + R_1 \text{NH}_2 \tag{1.3}$$

(1 4)

$$R_1 R_2 NCOO^- + H_2 O \leftrightarrow HCO_3^- + R_1 R_2 NH$$
^(1.4)

Per questa applicazione CCS, le ammine devono avere certe caratteristiche fisiche e chimiche: solubilità in acqua o altri liquidi che non diano composti stabili con il gas acido; elevata

temperatura di ebollizione, non inferiore a 100°C (altrimenti si avrebbe eccessiva volatilità) e non inferiore alla temperatura di eliminazione selettiva del gas; in conseguenza a ciò deve avere un elevato peso molecolare ed elevate interazioni intermolecolari; bassa viscosità per consentire una cinetica di diffusione più elevata. Inoltre, più è alto il valore di pKa più è basica l'ammina. [20]

Pro e contro

Sebbene le ammine presentino elevata selettività per la CO_2 e sebbene sia un metodo ormai noto, è comunque molto dispendioso: secondo alcuni studi c'è un aumento dell'80% del costo dell'energia elettrica quando il sequestro di CO_2 avviene con soluzioni al 30% di MEA. [21] Inoltre, si utilizzano grandi quantità di acqua, l'energia richiesta per la rigenerazione è molto elevata, i solventi vanno incontro a degradazione termica e ossidativa e in più data la basicità del sistema e la presenza di SO_X, NO_X o altre specie acide disciolte si ha il rischio di corrosione dell'impianto. [20], [21]

1.2.2 Separazione di membrana

Questa tecnologia si basa sulla separazione selettiva dei gas dalla loro miscela attraverso una membrana semipermeabile, sfruttando vari fenomeni come la diffusione, il trasporto ionico, l'azione di setaccio molecolare, ecc. I due parametri fondamentali sono la selettività e la permeabilità: con la prima si fa in modo che la permeazione di un gas sia favorita rispetto a quella di un altro, con la seconda ci si riferisce al flusso di gas, cioè alla portata volumetrica per unità di superficie. Oggi si cerca di migliorare molto la permeabilità, senza perdere in selettività. Queste due caratteristiche, dipendono sicuramente dalle condizioni operative (pressione, temperatura, concentrazione del gas desiderato) e dal materiale di cui è costituta la membrana. In particolare ci possono essere membrane polimeriche (le più usate nelle applicazioni di carbon capture sono poliimmidi), inorganiche porose (carbonio, zeoliti, a base silice o allumina, ecc) e non porose, e membrane a matrice mista (ad esempio nanoparticelle inorganiche in matrice polimerica). Le membrane polimeriche sono meno selettive ma più permeabili alla CO₂, al contrario delle inorganiche che offrono però una maggiore stabilità termica e chimica. Le membrane polimeriche hanno però il vantaggio di contenere i costi ed essere facilmente processabili. [20]

Pro e contro

La separazione tramite membrane è molto recente e gli studi sono ancora in corso. Si tratta comunque di una tecnologia non troppo costosa, semplice nel suo principio e che non richiede rigenerazione. In ogni caso, in base al tipo di membrana si hanno diverse performance, durate e costi più o meno elevati, diversa stabilità chimica e termica. Sotto quest'ultimo aspetto, le membrane attualmente in commercio non sono adatte a temperature elevate e sarebbero necessari cicli di compressione e raffreddamento. In ogni caso, da alcuni studi emerge che questa tecnologia ha un fabbisogno energetico maggiore rispetto a quella di assorbimento in soluzione amminica. [20]

1.2.3 Adsorbimento

Tra le varie alternative per la cattura di CO₂, oggi si rivolge una particolare attenzione all'adsorbimento su materiali adsorbenti solidi e soprattutto solidi porosi.

L'adsorbimento è un fenomeno fisico (fisisorbimento) o chimico (chemisorbimento) per cui molecole, atomi o ioni da fase liquida o gas che si avvicinano ad una superficie di una fase condensata (solida o liquida) sono attratti e "catturati" da questa. La superficie è chiamata adsorbente, mentre la specie adsorbita su di essa è detta adsorbato.

Nell'ambito del sequestro di CO₂, parliamo di un fisisorbimento da fase gas su un solido.

Quando si espone una superficie di una fase condensata ad un gas in un sistema chiuso, per effetto dell'interazione tra adsorbato e adsorbente, si crea un'interfaccia costituita dalle specie adsorbite: finché si avrà trasferimento di molecole dalla fase gas alla superficie, si osserverà un aumento del peso dell'adsorbente e una diminuzione della pressione del gas, finché ad un certo punto si raggiungono un peso e una pressione costanti perché si è raggiunto un equilibrio dinamico tra fase gas e fase adsorbita sulla superficie: il numero di molecole che si adsorbono sulla superficie è uguale al numero di molecole che desorbono da essa. In altre parole, in prossimità della superficie alcune molecole di gas interagiranno con essa, mentre altre rimbalzeranno. All'inizio la superficie è pulita e la velocità di adsorbimento elevata perché tutti i possibili siti di adsorbimento sono disponibili, ma nel tempo questi diminuiscono e quindi la velocità anche. Al contrario la velocità di desorbimento aumenta perché aumenta il numero di molecole che possono desorbire ("rimbalzano") dalla superficie. Dopo un certo tempo le velocità si eguaglieranno e sarà raggiunto l'equilibrio dinamico. [24], [25]

Questo equilibrio può essere genericamente descritto in questo modo:

$$S_{(s)} + A_{(g)} \leftrightarrow S_{(s)} \cdots A_{(ads)} + q_{ads}$$
 (1.5)

dove $A_{(g)}$ è la molecola gassosa, $S_{(s)}$ è il sito superficiale, il prodotto è la molecola adsorbita su quel sito, q_{ads} è il calore prodotto dalla reazione esotermica.

La quantità adsorbita dipende dalla natura di adsorbato, adsorbente, energia di interazione tra le due specie, superficie dell'adsorbente, pressione e temperatura. [19], [26], [27]

L'adsorbimento è sempre un fenomeno spontaneo ($\Delta G<0$) e di superficie. Poiché in un adsorbimento da fase gas si passa dall'avere molecole libere a molecole che interagiscono con la superficie, si avrà una variazione di entropia negativa ($\Delta S<0$). Dall'equazione dell'energia libera di Gibbs, per cui $\Delta G=\Delta H$ -T ΔS , deduciamo che l'adsorbimento è sempre un fenomeno esotermico ($\Delta H_{ads}<0$). Proprio per questo motivo la quantità adsorbita cresce con il diminuire della temperatura e aumenta con l'aumentare della pressione, fino alla massima capacità di adsorbimento. Il desorbimento, al contrario, richiede alte temperature e pressioni. [24], [26] Per convenzione al fisisorbimento è associato un calore di adsorbimento (ΔH_{ads}) da 2 a 35 kJ/mol, mentre al chemisorbimento maggiore di 35 kJ/mol. [25]

Oltre a questa differenza, chemisorbimento e fisisorbimento sono diversi per vari motivi.

Nel fisisorbimento le interazioni coinvolte sono deboli tipo Van der Waals (spesso ione-dipolo, ione-quadrupolo, ione-dipolo indotto, dipolo indotto-dipolo indotto) e sono aspecifiche, cioè non c'è specificità di un sito superficiale per una certa molecola, ma riguardano qualunque sistema adsorbato-adsorbente; si possono formare più strati adsorbiti (multilayer); è un

fenomeno reversibile, dove il desorbimento è dato da una diminuzione di pressione, e questa reversibilità consente quindi anche la rigenerazione della superficie adsorbente; infine la velocità di adsorbimento è elevata e non è richiesta energia di attivazione. [24]–[26]

Guardando alla carbon capture, l'interazione è tra il quadrupolo della CO_2 e i siti superficiali ionici o polari dell'adsorbente. [21]

Nel chemisorbimento, invece, tra adsorbente e adsorbato si formano dei veri e propri legami chimici forti come legami covalenti; le interazioni sono specifiche; si forma un monolayer; è un fenomeno irreversibile per cui sono richieste elevate temperature per il desorbimento; la velocità di adsorbimento è bassa ed è richiesta un'energia di attivazione nonostante l'esotermicità del processo.[25]

Data questa dipendenza del processo di adsorbimento dalla pressione e dalla temperatura, per rappresentare gli stati di equilibrio si utilizzano le isoterme di adsorbimento, ovvero curve in cui si riporta la quantità adsorbita in funzione della pressione ad una temperatura costante (Figura 3), dal cui studio si ottengono preziose informazioni, come si vedrà nella discussione dei risultati (<u>Capitolo 4</u>). [24], [26]

La stessa motivazione, ovvero questa correlazione tra pressione e temperatura, e il fatto che il fisisorbimento sia reversibile, sono stati ideati dei processi ciclici per la rigenerazione dell'adsorbente in cui variando temperatura e pressione, si hanno alternativamente adsorbimento e desorbimento. Infatti la rigenerazione, data l'esotermicità dell'adsorbimento, avverrà per aumento della temperatura (temperature swing adsorption o TSA) oppure per diminuzione della pressione fino a quella atmosferica (pressure swing adsorption o PSA) o per una combinazione dei due (PTSA) o adsorbendo a pressione atmosferica e rilasciando a pressioni inferiori (vacuum swing adsorption o VSA) ed altri ancora. [19], [20], [26], [27].



Figura 3-Esempio isoterma di adsorbimento

I materiali adsorbenti

Se l'adsorbimento si sta affermando come nuova tecnologia per la cattura di CO_2 lo deve soprattutto alla ricerca che ha promosso e continua a promuovere lo sviluppo di nuovi materiali adsorbenti, soprattutto porosi, con annessi numerosi vantaggi sia da un punto di vista economico, sia operativo.

Ci sono numerosi aspetti da tenere in considerazione nella scelta di un materiale adsorbente: la selettività per la CO₂, la capacità di adsorbimento, la stabilità chimica, termica e meccanica, la cinetica di adsorbimento e desorbimento, l'energia richiesta per la rigenerazione, i costi, l'impatto ambientale e l'influenza di impurezze. [19], [21]

Selettività

Sicuramente un adsorbente ideale deve avere selettività elevata. Questa è influenzata da vari fattori come la concentrazione di CO₂ nei fumi, la presenza di altre impurezze, la pressione e la temperatura a cui si opera, la concentrazione dei siti di adsorbimento, per cui sarebbe desiderabile avere un'area superficiale totale esposta alta, geometria e dimensione dei pori. Maggiore la selettività, maggiore la purezza della CO₂ sequestrata.

Capacità di adsorbimento

L'obiettivo è sempre quello di ridurre i costi, quindi avere un materiale con elevata capacità di adsorbimento riduce il quantitativo di materiale e i volumi richiesti e quindi le dimensioni dell'impianto. La capacità di adsorbimento dipende dalla chimica della superficie, dalla presenza di contaminanti e dall'architettura porosa.

Stabilità chimica, termica e meccanica

I materiali adsorbenti devono resistere ai contaminanti presenti nei fumi come SO_x ed NO_x e ad ambienti ossidanti; devono sopportare le variazioni di temperatura nei vari cicli di adsorbimento/desorbimento; per garantire una cinetica elevata e contenere i costi, le proprietà meccaniche devono essere elevate, in modo da evitare attriti tra le particelle di adsorbente, con conseguente degrado, in modo da sopportare le grosse portate volumetriche dei fumi, ecc.

Cinetica di adsorbimento/desorbimento

Anche in questo caso, come per la capacità di adsorbimento, sono fondamentali le proprietà chimiche della superficie e le proprietà porose dell'adsorbente: le prime per accelerare il processo di adsorbimento e le seconde per contrastare la resistenza alla diffusione del gas, cosa che si potrebbe ottenere ottimizzando la distribuzione delle dimensioni dei pori.

Maggiore la cinetica di adsorbimento, minore il tempo dei cicli, minore il materiale richiesto per l'operazione.

Energia per la rigenerazione

Più il calore di adsorbimento è basso, più economico e vantaggioso sarà il processo di cattura e rigenerazione del materiale adsorbente. Sicuramente rigenerare gli adsorbenti solidi è energeticamente e quindi economicamente più vantaggioso rispetto alla rigenerazione delle soluzioni amminiche acquose, dove è richiesta una grossa quantità d'acqua. C'è da porre

attenzione anche alle eventuali impurezze nei fumi di combustione, il cui desorbimento potrebbe essere difficile da ottenere.

Costi

Più l'adsorbente sarà un materiale a basso costo, più la scelta sarà orientata su di esso, chiaramente cercando sempre il migliore rapporto qualità/prezzo. Il prezzo medio ideale si aggira intorno ai \$10/kg di adsorbente.

I materiali porosi usati per l'adsorbimento fisico della CO₂ si possono classificare in due modi: - da un punto di vista chimico: zeoliti, MOF, carboni attivi, silici mesoporose funzionalizzate, carbonati di metalli alcalini, ecc.,

- dal punto di vista della dimensione dei pori: secondo la IUPAC si distinguono materiali [21], [26]:

- macroporosi: dimensione dei pori > 50 nm (ad esempio i vetri porosi),
- mesoporosi: dimensioni dei pori nel range 2-50 nm (come le argille),
- microporosi: con dimensioni < 2 nm (come le zeoliti e alcuni carboni attivi).

Per ulteriori approfondimenti sul fenomeno dell'adsorbimento si rimanda al Capitolo 2.

Fatte queste premesse, si andranno ora a descrivere i principali materiali adsorbenti.

1.2.3.1 Zeoliti

Molto usate per l'adsorbimento físico dell'anidride carbonica, le zeoliti sono degli alluminosilicati cristallini porosi di origine naturale o sintetica. [19]–[21]

Sono costituiti da unità tetraedriche [TO₄], dove T può essere Si o Al, connesse tra loro tramite gli ossigeni ai vertici. [19] Si distinguono in base al rapporto Si/Al: all'aumentare di questo, quindi al diminuire del contenuto di Al, si va verso zeoliti a maggiore idrofobicità.

Sicuramente la zeolite è altamente selettiva per l'acqua e questo è un punto a sfavore: quest'acqua va rimossa con un trattamento termico prima di poter utilizzare la zeolite in modo utile per la cattura di CO₂. [20], [23]

Se invece si ha un contenuto di Al elevato (basso rapporto Si/Al), viene favorito l'adsorbimento di CO₂ perché c'è una maggiore quantità di cationi. Infatti, quando un atomo di Si viene sostituito da uno di Al, si genera uno scompenso di carica sul reticolo, in quanto passo da un atomo con numero di ossidazione +4 ad uno con numero di ossidazione +3: si ha un eccesso di carica negativa che sarà bilanciata dalle cariche positive di controioni extraframework di metalli di vario tipo. I cationi hanno un ruolo importante nell'adsorbimento: la loro distribuzione, la loro natura, il loro potere polarizzante (che aumenta al diminuire del raggio ionico) e il loro numero, influenzano molto la quantità adsorbita. Soprattutto nelle zeoliti alcaline, per cui si ha un elevata affinità per molecole acide, la CO₂ grazie al suo elevato momento di quadrupolo permanente interagisce molto con il campo elettrico dello ione e riesce ad adsorbirsi sul sito ionico di superficie. [21]

In particolare si è visto ad esempio ioni alcalini e alcalino terrosi, soprattutto Li^+ , presentano una maggiore affinità con la CO₂ poiché rendono più basica la zeolite.[23]

L'affinità per la CO₂ si può aumentare anche funzionalizzando la superficie della zeolite ad esempio con delle ammine, rendendo i siti più basici: in questo caso però la CO₂ chemisorbe e

questo porterebbe a costi di rigenerazione più elevati. [19]

In generale, comunque, i costi di rigenerazione dopo cattura di CO₂ sono inferiori rispetto a quelli richiesti dalle ammine.

Anche la porosità è importante nell'adsorbimento. Le zeoliti presentano elevata microporosità che si mantiene nel range di dimensioni 0.2-1.5 nm, molto vicine, quindi, al diametro delle molecole gassose. Questo consente loro di lavorare come setacci molecolari per la separazione di molecole sulla scala dell'Å [20], [21] In particolare, pori di dimensioni simili al diametro cinetico della molecola gassosa di interesse migliorano la selettività, mentre dimensioni maggiori favoriscono una maggiore velocità di diffusione. [19]

Inoltre la capacità di adsorbimento migliore con l'aumento dell'area superficiale specifica.

La zeolite NaX è la più studiata per la cattura di CO₂; la zeolite 13X è quella per cui si è avuta la miglior capacità di adsorbimento. [26]

Chiaramente anche nelle zeoliti le condizioni operativi in termini di pressione e temperatura sono determinanti nelle proprietà adsorbenti.

Oltre al problema del non poter lavorare in ambiente umido, problema che aumenta sicuramente i costi, c'è anche il fatto che le zeoliti non sono così economiche da sintetizzare rispetto ad altri materiali. [19], [23]

1.2.3.2 Metal Organic Framework (MOF)

Un'alternativa che ha trovato spazio negli ultimi anni è quella dei MOF. Sono i materiali con il più grande volume poroso (fino a 6000 m³/g) che si conoscono, con elevatissima area superficiale (fino a 8000 m²/g), elevata flessibilità della struttura ed una più elevata facilità di rigenerazione rispetto alle zeoliti, caratteristiche che li rendono appetibili per la cattura di CO_2 .[19], [21], [26]

I MOF sono polimeri di coordinazione: sono costituiti da ioni metallici o cluster di ioni metallici che sono tenuti insieme da leganti organici attraverso legami di tipo coordinativo. Si tratta quindi di strutture intrinsecamente ibride che hanno una parte organica e una inorganica, che sono rispettivamente anche idrofobica e idrofilica. La presenza della fase organica è il punto a sfavore di queste strutture: le applicazioni sono limitate a temperature di 500 °C al massimo.

Sono strutture altamente cristalline e hanno il vantaggio di avere un framework elettricamente neutro, a differenza di quello zeolitico dove ci sono cariche che vanno a controbilanciarsi.

Il loro elevato volume interno è ottenibile attraverso un templante, che in generale è il solvente o, a volte, anche il linker in eccesso che non entrerà a far parte del framework. Il templante è facilmente eliminabile con trattamenti a bassa temperatura, in quanto le interazioni con il framework sono di tipo secondario, quindi deboli, come le forze di Van der Waals.[25]

Di solito il linker è un acido carbossilico e dato il legame coordinativo, spesso può subire un displacement da parte di acqua o altre impurezze nel gas, che impedirebbero adeguati processi di cattura per cui è necessario intervenire prima rimuovendoli. In ogni caso, funzionalizzare i MOF con delle ammine consente di ridurre il problema dell'interazione con l'acqua (interazione che in ogni caso resta minore rispetto al caso delle zeoliti). [19], [25]

La funzionalizzazione dei MOF per mezzo delle ammine, inoltre, migliora la loro capacità di adsorbimento e selettività nei confronti della CO2. Questo perché questi gruppi amminici agiscono come basi di Lewis, rendendo più efficace l'interazione con la CO₂. [23], [25], [26]

Una caratteristica importante di questa struttura è la loro flessibilità: si parla infatti di "MOF breathing" per la capacità della struttura di espandersi e contrarsi, allungando i legami in una direzione piuttosto che in un'altra, in base alla presenza o meno di molecole contenute all'interno dei canali creati dal templante all'interno della struttura. Tale flessibilità migliora la risposta alla pressione, alla temperatura o a molecole ospiti. [19], [25]

Per i MOF si parla di assenza di volume inaccessibile bulk, in quanto tutto lo spazio al loro interno è completamente accessibile. Se si pensa ad esempio ad introdurre un MOF in una bombola, al contrario di quanto si penserebbe, pur introducendo un solido che quindi dovrebbe ridurre il volume disponibile, si riesce a contenere tre volte il propano rispetto che in una bombola normale. Questo perché il propano va ad interagire con tutti i siti possibili, con campi elettrici creati dagli ioni, con le forze di Van der Waals, ecc. Nei MOF è come se si perdesse un po' il confine tra adsorbimento e assorbimento. Inoltre nei MOF i fluidi hanno la stessa diffusività che avrebbero nel loro stesso fluido, cioè come se non incontrassero nessun ostacolo. Tuttavia la scarsa resistenza all'acqua, che non solo rende meno efficace la cattura di CO₂, ma anche idrolizzare i legami che tengono insieme la struttura, insieme agli elevati costi di produzione e al fatto che i MOF abbiano capacità adsorbenti inferiori a pressione atmosferica rispetto ad altri materiali, rendono l'utilizzo dei MOF poco fruttuoso e tale da richiedere ulteriori studi. [21], [26][25]

1.2.3.3 Carboni attivi

Tra i materiali che hanno conosciuto un forte sviluppo negli ultimi anni, spiccano i carboni attivi.

Il termine carboni attivi (Activated Carbons = ACs) allude ad una vasta gamma di materiali carboniosi dalla struttura microcristallina, altamente porosi e con un'elevatissima area superficiale. Questa struttura microcristallina è detta turbostratica ed è simile a quella della grafite, ma allo stesso tempo differisce in quanto si presenta disordinata, priva di ordine a lungo raggio, con una sovrapposizione casuale dei piani esagonali e una diversa distanza interplanare rispetto alla grafite tipica. Quest'organizzazione fa sì che tra ci siano degli interstizi che di fatto costituiscono i pori da cui dipenderanno le proprietà adsorbenti. La presenza di vacanze nei vari strati fa sì che per saturare le valenze, i carboni di uno strato instaurino dei legami covalenti con gli atomi di carbonio degli strati superiori o inferiori, tenendo così ben legati questi strati. Oltre alle vacanze il disordine è legato alla presenza di eteroatomi che dipendono dal precursore carbonioso. I precursori possibili sono numerosi: legno, carbone, alghe, chicchi di caffè, torba, gusci di noce di cocco, bambù, lignina, polisaccaridi di vario tipo, come chitosano, cellulosa, agar oppure rifiuti di gomma e distilleria, ecc. Sono proprio questi precursori ad influenzare la struttura porosa, la chimica di superficie e la composizione degli ACs.

Una tipica composizione è questa: C 85-95%, H 0.5%, N 0.5%, S 1%, O 6-7%, dove gli eteroatomi e il contenuto di ossigeno sono legati alla materia prima, come detto, ma anche ai processi di attivazione e di sintesi dei carboni attivi. Si possono ottenere in varie forme come polvere o granuli. [24]

Come si ottengono

I precursori carboniosi diventano carboni attivi secondo un processo di pirolisi in atmosfera

inerte e successiva attivazione. Durante la carbonizzazione, gli eteroatomi si allontanano in forma gassosa e resta uno scheletro carbonioso, dove gli atomi di carbonio si organizzano in piani aromatici disposti in maniera disordinata, tale da lasciare degli interstizi e quindi delle porosità accessibili. Non si tratta comunque di una porosità così importante, per cui per l'applicazione come adsorbente è necessario aumentarla. Questo lo si fa tramite il processo di attivazione che rimuove eventuali residui e composti carboniosi che potevano ostruire gli interstizi, rende la struttura la più porosa possibile, con pori di varie forme e dimensioni distribuiti in modo casuale, e aumenta moltissimo l'area superficiale. [24]

L'attivazione dei carboni può essere fisica o chimica e le proprietà porose e adsorbenti dipendono sicuramente dall'agente attivante, dalla sua quantità, dalla temperatura e tempo di attivazione, dalla materia prima utilizzata ed eventuali pretrattamenti, da eventuali droganti, ecc. [28], [29]

ATTIVAZIONE FISICA

Prevede due fasi [23], [30]:

- una carbonizzazione in atmosfera inerte a temperature maggiori di 500°C durante la quale la maggior parte della materia volatile viene meno e gli atomi di carbonio formano una struttura simile alla grafite; inoltre durante questa fase si ha un aumento di volume di micropori e macropori.
- una gassificazione parziale con vapore, CO₂ o aria (agenti attivanti) a temperature tra 700-1200°C grazie alla quale si ottiene la porosità finale, che presenta micropori più larghi, mesopori e macropori.

Si può riassumere secondo queste reazioni [23]:

$$C + CO_2 \rightarrow 2 CO \tag{1.6}$$

$$C + \frac{1}{2}O_2 \to CO \tag{1.7}$$

$$\mathbf{C} + \mathbf{O}_2 \to \mathbf{CO}_2 \tag{1.8}$$

$$C + H_2 O \to C O + H_2 \tag{1.9}$$

Attivazione chimica

Solitamente prevede un unico step di impregnazione e carbonizzazione del precursore con un agente attivante (di solito KOH, NaOH, ZnCl₂, H₃PO₄ e altri) in atmosfera inerte con tempi e temperature inferiori rispetto a quelle richieste dall'attivazione fisica, cioè temperature comprese tra 400 e 900°C. Dopo l'attivazione chimica bisogna effettuare dei lavaggi per rimuovere eventuali residui inorganici. [23], [29], [30]

Consente di ottenere un'area superficiale specifica maggiore rispetto al caso precedente e una migliore distribuzione delle dimensioni dei pori.[30]

Tra tutti gli agenti attivanti il più utilizzato e performante è il KOH: rende infatti i carboni adatti alla cattura di CO₂ perché dà la migliore porosità in termini di volume e dimensioni. [29]

Il processo di attivazione però non è ancora ben noto e vede coinvolti vari processi e reazioni [23], [29] :

$$6 \text{ KOH} + 2 \text{ C} \rightarrow 2 \text{ K} + 3 \text{ H}_2 + 2 \text{ K}_2 \text{CO}_3 \tag{1.10}$$

$$4 \text{ KOH} + \text{CH}_x \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{O} + (2 + \frac{x}{2})\text{H}_2$$
(1.11)

 $K_2CO_3 \to K_2O + CO_2$ (1.12)

$$_{2}CO_{3} + 2C \rightarrow 2K + 3CO$$
 (1.13)

$$K_2 O + C \rightarrow 2K + CO \tag{1.14}$$

$$2 \text{ KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$$
 (1.15)

$$C + H_2 O \rightarrow CO + H_2 \tag{1.16}$$

$$CO + H_2O \to CO_2 + H_2$$
 (1.17)

Le specie a base potassio erodono la matrice carboniosa. La prima reazione è spontanea per temperature maggiori di 570°C, mentre le reazioni raggruppate da parentesi graffa richiedono temperature superiori a 700 °C per avvenire. [29] Il KOH risulta completamente consumato a 600°C. [31] Nelle prime due reazioni si forma del carbonato: questo può essere totalmente (a circa 800 °C [31]) o parzialmente consumato nelle reazioni successive e consente di evitare l'eccessivo consumo di matrice carboniosa. [11] La presenza di CO₂ e H₂O come prodotti nelle altre reazioni vede la contemporanea presenza di un processo di attivazione fisica, secondo le equazioni descritte in precedenza, che contribuisce ad aumentare la porosità.[23], [29]

Sopra i 700 °C tra i prodotti compare poi il potassio metallico K. Il potassio metallico evapora a 759 °C e il restante va ad intercalarsi nella struttura carboniosa, mentre si sviluppa la porosità, allargando così gli spazi interstiziali, che rimangono con queste dimensioni più grandi anche post-lavaggio, quando il potassio metallico e composti a base potassio vengono eliminati.[23]

Comportamento del KOH con Tattivazione

In generale l'area superficiale specifica (SSA) e il volume poroso aumentano all'aumentare di tempo di carbonizzazione, temperatura di attivazione e rapporto KOH/C e diminuiscono al di sopra di una certa soglia. [11], [31]

In particolare, si può osservare un aumento di questi parametri quando si innalza la temperatura di carbonizzazione tra 450 e 750°C perché a queste temperature si ha un forte rilascio di gruppi volatili con la formazione di una grande quantità di pori. Il KOH entra nei pori e reagisce con i carboni secondo la reazione (10). Per temperature di carbonizzazione superiori ai 700°C la quantità di carboni diminuisce, in quanto gassificano, e quindi diminuisce anche l'area superficiale specifica. [13], [31], [32]

Le temperature più alte, quindi, rendono più intensa la reazione precedente oppure il rapporto di impregnazione KOH/C è sufficiente da indurre un allargamento dei pori che passano da micropori a meso- e macro-pori; oltre un certo valore di questa temperatura e/o oltre un certo valore del rapporto, per cui il KOH diventa eccessivo, i pori vanno incontro a collasso e la SSA diminuisce. In altri termini, quello che accade è questo: la reazione tra KOH e C è energivora, per cui a 600 °C potrebbe non essere completa e SSA e dimensione dei pori rimarrebbero contenuti (micro e mesopori). A 700-800 °C la reazione si fa più intensa per cui aumenta la

formazione dei pori e quindi anche la SSA. A temperature ancora maggiori si ha il collasso dei pori, poiché a queste temperature il KOH va ad allargare i micropori fino alle dimensioni dei mesopori: diminuiscono il volume microporoso e la SSA e aumenta quello mesoporoso. Qualcosa di simile accade con il crescere del rapporto in massa KOH/C.[13], [31], [32] L'aumento di tale rapporto amplifica anche l'intercalazione del potassio. [31]

Ruolo del potassio intercalato

Di solito, dopo l'attivazione, si esegue un lavaggio in HCl per rimuovere le specie a base potassio come il carbonato K_2CO_3 che altrimenti ostruirebbero i pori. In questo lavoro come in quello di *Liu et al.* si è utilizzata solo acqua bidistillata: si ritiene, in particolare, che sopra i 700°C si formino delle funzioni a base ossigeno e potassio intercalato che non possono essere rimosse tramite lavaggio con acqua:

$$K_2 0 + C \to K + C - 0 - K$$
 (1.18)

Il prodotto finale è una struttura del tipo $K^{\delta \pm}O^{\delta}$ Il potassio intercalato si suppone essere in forma di catione K^+ . Questo rende la superficie più polare e fa sì che ci sia un'interazione elettrostatica con la CO₂ che favorisce quindi il suo adsorbimento. [11], [23] Questo è visibile anche da un aumento del calore isosterico, che conferma come la presenza di K⁺ aumenti l'affinità della superficie per la CO₂ soprattutto a basse pressioni.

Come ulteriore evidenza nel lavoro di *Liu et al.* si legge che in presenza di potassio intercalato si ha anche una diminuzione di area BET e volume microporoso, per cui l'aumento di CO_2 adsorbita non è legato a tali proprietà porose, ma solo alla presenza di micropori e soprattutto alla presenza di questo K⁺. [11]

L'intercalazione del potassio, poi, sembra ridurre la grafitizzazione.

Adsorbimento di CO2 negli ACs : porosità e chimica di superficie

Una volta ottenuta la porosità attraverso i processi di attivazione, si può andare a vedere come questa influenzi le proprietà adsorbenti degli ACs.

Sicuramente la microporosità svolge un ruolo fondamentale a basse pressioni, come ormai concordano diversi studi. In particolare a migliorare moltissimo l'adsorbimento di CO₂ soprattutto a basse pressioni sono gli ultramicropori (dimensioni < 0,7 nm) con una distribuzione dei pori stretta. Questo perché più i pori sono stretti, più è elevato il potenziale di adsorbimento e più la distribuzione dei pori è larga, più la capacità di adsorbimento è bassa. [3], [5], [20] Inoltre è diverso il meccanismo di adsorbimento di CO₂ basato sul riempimento del volume microporoso. [4]

I micropori tuttavia si presenta un problema legato alla scarsa accessibilità per diffusione della CO₂ e alla scarsa cinetica, per cui in realtà la situazione ottimale si raggiunge con una struttura porosa ordinata che comprende mesopori e micropori: in questo modo si avrebbero contemporaneamente capacità adsorbente, diffusività e tempi di rigenerazione adeguati. La struttura porosa desiderata si può ottenere variando la quantità di agente attivante, il tipo, la temperatura e il tempo di attivazione, ecc, ma bisogna tener conto del fatto che l'adsorbimento varia anche in basse alle condizioni di temperatura e pressione a cui si opera. [5]

Le proprietà adsorbenti dipendono non solo dalla struttura porosa, ma anche dalla chimica superficiale.

Sulla superficie vi sono siti saturi nei piani basali aromatici, elettroni π delocalizzati lungo i piani basali, siti insaturi al bordo dei piani e siti saturati da gruppi funzionali contenenti eteroatomi. Tutti questi determinano le proprietà acide o basiche da cui dipendono le capacità adsorbenti e la selettività dei carboni.

I piani basali infatti hanno dimensioni definite, quindi sono delimitati da bordi che rappresentano la principale superficie adsorbente, in quanto qui si trovano atomi di carbonio insaturi altamente energetici e quindi reattivi che costituiscono i siti di adsorbimento. A questi atomi sono legati eteroatomi, così che in superficie ci siano vari gruppi che di fatto determinano l'adsorbimento. L'attivazione con un determinato agente attivante o un eventuale dopaggio, comportano una variazione delle proprietà adsorbenti.

Sicuramente tra i gruppi funzionali più importanti ci sono quelli ossidici, che aumentano molto dopo l'attivazione e che danno alla superficie proprietà acide e idrofiliche. Data l'acidità di Lewis della CO₂, per rendere la superficie più affine ad essa ed evitare la competizione con l'acqua, questi gruppi ossigenati vanno rimossi favorendone il processo di decomposizione con trattamenti termici a temperature superiori a 800 °C in atmosfera inerte.

Di solito, comunque, gli ACs hanno caratteristiche idrofobe e basiche per i loro elettroni π delocalizzati sui piani grafitici, il cui effetto però è mitigato dagli eteroatomi di superficie. Per rendere quindi la superficie più affine alla CO₂ e quindi più basica, occorre graffarla con funzionalità basiche come i gruppi azotati. [7], [19], [24], [33]

Pro e contro

Questi carboni attivi presentano tutte le caratteristiche adatte allo scopo di cattura e separazione di gas [5], [11]:

- elevata disponibilità della materia prima e basso costo, soprattutto se proveniente da biomassa
- elevata area superficiale
- elevata microporosità
- architettura porosa variabile
- buona stabilità chimica e termica
- resistenza all'umidità
- proprietà idrofobiche
- facilità di rigenerazione
- stabilità nei processi ciclici.

I carboni attivi, rispetto all'adsorbimento, sono più performanti a basse temperature e alte pressioni parziali e hanno una bassa selettività per la CO_2 in miscela con altri gas, quindi non proprio adeguati per l'utilizzo a basse pressioni come richiederebbe la PCC, anzi a basse pressioni parziali di CO_2 le zeoliti hanno performance migliori [5], [11], [21]. Tuttavia, modificando l'architettura porosa con un design adatto e le proprietà superficiali, si possono ottenere ottimi risultati anche con i carboni attivi, sia dal punto di vista della selettività sia delle capacità adsorbenti, come si vedrà procedendo nella trattazione.

1.3 Drogaggio di azoto nei carboni attivi

Come discusso nei paragrafi <u>1.2.3.1</u> e <u>1.2.3.3</u>, per migliorare l'affinità della superficie per la CO_2 , si può funzionalizzare la superficie con degli eteroatomi e in particolare con gruppi contenenti azoto (N).

Questi infatti si comportano da basi di Lewis e rendono più basica la superficie e quindi più importante l'interazione con l'anidride carbonica, debole acido di Lewis, migliorando la selettività e la capacità di adsorbimento, come evidenziato da un aumento del calore di adsorbimento. [1], [3]–[5], [7], [31]

In altri termini, l'introduzione di azoto aumenta la densità elettronica, fornendo quindi gli elettroni mancanti al C della CO₂ che ne è carente, legandolo alla superficie per interazione acido-base. Inoltre migliora anche le interazioni dipolo-dipolo e i legami idrogeno, per cui sarebbe più opportuno sfruttare il drogaggio con fumi secchi. [31]

Tuttavia il ruolo dell'azoto nei carboni attivi è controverso: se secondo alcuni studi è importante progettare carboni che prevedano l'incorporazione di specie azotate, secondo altri l'azoto non è così fondamentale per la capacità adsorbente che è legate più alla microporosità. [3], [5], [9] A motivo di ciò, in questo lavoro di tesi si è cercato anche di trovare delle conferme sull'effettiva influenza del drogaggio con azoto negli ACs. Inoltre bisogna considerare anche eventuali costi aggiuntivi che questo potrebbe comportare. [5]

Ci sono fondamentalmente due modi con cui si può accrescere la basicità di superficie: trattamento termico o introduzione di gruppi azotati.

Precedentemente è stato detto che sono i gruppi ossigenati presenti sulla superficie a determinarne l'acidità, ma questi possono essere rimossi attraverso un trattamento termico a temperature di 800-1000 °C in atmosfera inerte di azoto o elio oppure in atmosfera di idrogeno, che è più efficiente e satura i siti attivi formando ad esempio legami stabili C-H o portando allo stato gas i carboni più instabili. Questa rimozione dei gruppi acidi rende i piani basali di superficie insaturi e conferisce proprietà idrofobiche e basiche: restano infatti i siti di base di Lewis rappresentati dai piani aromatici con i loro elettroni π delocalizzati e due gruppi basici contenenti ossigeno, ovvero pirone e cromene [7], [19]

L'altro metodo invece prevede una reazione tra la superficie e gruppi azotati e si può realizzare in vari modi.

Si può ad esempio effettuare un trattamento termico in atmosfera di ammoniaca, dove si è visto che la temperatura ideale per un migliore adsorbimento di CO₂ è pari a 800°C: l'effetto della temperatura comporta la decomposizione di NH₃ con conseguente formazione di radicali liberi come NH, NH₂, N e H, specie reattive che andranno ad attaccare i carboni di superficie portando ad avere siti basici con funzioni azotate. In particolare, questi gruppi azotati saranno diversi a seconda della temperatura a cui viene condotto il trattamento: a temperature inferiori a 600°C si potrà osservare la presenza di ammidi, ammine, immidi, immine; per temperature al di sopra dei 600°C si vedranno anelli aromatici simil a pirrolo e piridina. [7], [19], [34], [35]

Questo trattamento con ammoniaca può far sì che i gruppi -OH o etere vengano sostituiti da gruppi azotati, rispettivamente -NH₂ e -NH-, piridine e immine. [7]

Altri metodi prevedono invece di sfruttare la reazione con altre molecole contenenti azoto: urea, ammine, acido nitrico, melamina, polianilina, polipirrolo, cianammide, ecc. [19], [36]

Per questo studio si è scelto di seguire la seconda via e di impregnare il precursore carbonioso

con urea. Di seguito si riporta un confronto tra lavori in cui sono stati utilizzati sia KOH e urea, rispettivamente come agente attivante e dopante, come nel caso studiato, in modi diversi e su substrati diversi e lavori in cui si è usato un agente dopante diverso, con lo scopo sia di valutare l'effettiva importanza dell'azoto nell'adsorbimento di CO₂, sia anche di conoscere ulteriori strategie per la sintesi di questi carboni.

Sevilla et al.[9]hanno studiato dei carboni microporosi a diversi gradi di attivazione: hanno sintetizzato dei campioni senza azoto a partire da microsfere a base di resorcinolo-formaldeide attivate fisicamente con la CO_2 e dei campioni con il 3% di azoto a partire da un polimero ricco in azoto (polybenzoxazine-co-resol). Nel prepararli si è fatta molta attenzione affinchè questi potessero avere delle proprietà strutturali simili e in particolare questi presentano microporosità che passa dall'essere molto stretta (<0.6 nm) per bassi gradi di attivazione a dei supermicropori (0.9-1.6 nm) ad alti gradi di attivazione. I campioni con azoto sono quelli che presentano una distribuzione delle dimensioni dei micropori (micropore size distribution MPSD) con un massimo ben definito a 0.7-0.8 nm. Dall'analisi XPS si è visto che sulla superficie sono presenti certi gruppi azotati (pirrolo/piridina/N-quaternario, ecc). Dalle misure di adsorbimento di CO_2 è stato rilevato che le capacità adsorbenti sono aumentate solo dall'ultramicroporosità, ma tali gruppi non ne determinano alcun miglioramento. Questo è confermato anche da *Wang*. [23] Ciò non implica che in presenza di altre funzionalità azotate non si riescano ad ottenere risultati migliori. [9]

Pevida et al. concordano nel dire che a migliorare l'affinità per la CO₂ non è la quantità totale di azoto presente sulla superficie, ma il tipo di gruppi funzionali azotati.[21]

Il gruppo di *Zhang* condivide invece il ruolo predominante dell'ultramicroporosità sul miglioramento della quantità di CO₂ adsorbita, rispetto a quello dell'azoto che è considerato ininfluente. [3]

Cui et al. hanno invece utilizzato come precursore della carta da filtro, che è stata impregnata con una soluzione di urea, essiccata e poi attivata fisicamente tramite CO_2 . Si tratta di un metodo facilmente riproducibile anche utilizzando precursori diversi, miscelandoli direttamente con urea o appunto impregnandoli con una soluzione. La carbonizzazione e l'attivazione fisica creano porosità. Quello che si è osservato è che il drogaggio con azoto, il cui contenuto è regolato dalla quantità di urea e dalle temperature di attivazione, influenza lievemente la capacità di adsorbimento di CO_2 , ma il suo principale contributo è alla selettività e al calore di adsorbimento, in quanto si rafforza molto l'interazione acido-base tra il carbone e l'anidride carbonica. [1]

Dal lavoro del gruppo di *Tian* emerge lo stesso: l'azoto migliora molto la selettività soprattutto a basse pressioni, anche perché la CO_2 ha un momento di quadrupolo 4 volte maggiore di quello di N_2 , e le capacità adsorbenti invece sono migliorate dalla microporosità. La struttura microporosa dipende anche dalle temperature di attivazione. In particolare la taglia critica dei micropori è di 0.7 nm a 25 °C e 1.08 nm a 0°C. Qui si è partiti dal realizzare per policondensazione un polimero poroso rigido come precursore. A questa reazione ha partecipato anche il nitrobenzene che ha anche consentito di avere non solo il polimero, ma anche il dopaggio con azoto. Si è usato KOH come agente attivante. [4]

Un ulteriore lavoro che si può considerare è quello di *Balou et al.* che affermano la sinergia di agente attivante e funzionalità azotate nell'ottimizzare la capacità di adsorbimento di CO₂: il primo genera moltissimi ultramicropori , creando un'elevata area superficiale specifica, e il

secondo crea un elevato numero di siti attivi basici che danno una più forte interazione con la CO_2 . In particolare hanno osservato che il solo drogaggio con azoto aumenta l'uptake di CO_2 da 5.24 a 5.88 mmol/g a 273 K, mentre per effetto del solo agente attivante si passa da 5.24 mmol/g a 6.09 mmol/g. Entrambi i contributi danno un risultato che supera la somma dei due effetti singoli: da 5.24 mmol/g a 8.43 mmol/g, che è uno dei risultati più incoraggianti tra i vari studi fatti. Questo studio è stato condotto su foglie di scarto attivate fisicamente e chimicamente con CO_2 e ZnCl₂ e dopate con azoto tramite la *Spirulina platensis*, una microalga che ne è ricca: si tratta di qualcosa di facilmente riproducibile e sostenibile da un punto di vista ambientale. [8]

In conclusione quindi ci sono ancora molte controversie sull'effettivo miglioramento apportato da una modifica chimica della superficie tramite drogaggio con azoto.

In generale, mettendo a confronto i vari studi, dalle analisi XPS emerge che i gruppi azotati generati dal drogaggio sono sempre (Figure 4): N piridinico o N-6 (397.7-398.9 eV), N-pirrolico/piridonico o N-5 (399.9-400.7 eV) e N quaternario o grafitico o N-Q (401-401.8 eV), con un ordine di stabilità N-5<N-6<N-Q. [1], [3]–[5], [9]. N-5 è predominante tra 600 e 750°C e a circa 900°C tende a trasformarsi in N-6 ed N-Q per effetto del calore e lo stesso accade per N-6. N-Q quindi è la forma di azoto più stabile e perciò predominante alle alte temperature (dai 900°C in su), che si troverà all'interno degli strati grafitici: la sua concentrazione aumenta all'aumentare della temperatura di attivazione, poichè questo favorisce la grafitizzazione. [1], [4], [5]

In particolare N-Q ed N-6 danno una forte interazione acido-base di Lewis, mentre N-5 facilita la formazione di legami idrogeno tra l'idrogeno del pirrolo di superficie e l'ossigeno della molecola di CO₂ senza produrre un complesso acido-base. [3], [5] È proprio il gruppo N-5 (pirrolico/piridonico) a contribuire maggiormente all'adsorbimento di CO₂ soprattutto a temperature di attivazione di 600-700°C, temperature a cui questa specie insieme alle N-6 è presente in abbondanza, mentre la presenza di N-Q a 900°C è correlata con un'elevata micro e ultramicro-porosità, che, come noto, è fondamentale per osservare un aumento nell'adsorbimento di CO₂ alle basse temperature. [5], [31]

Si può affermare quindi che la temperatura di attivazione influisce sulla quantità di azoto finale e sul tipo di gruppi azotati presenti; il drogaggio sembra invece incrementare la microporosità, insieme a selettività ed energia di adsorbimento e quindi calore isosterico, ma probabilmente non ha effettive conseguenze sulla capacità di adsorbimento.



Figure 4-Gruppi azotati tipici dei carboni attivi drogati con N [23]

1.3.1 Urea

Anche quella dell'urea come fonte di azoto (vedi *Cui et al.*) è una scelta sostenibile, oltre che economica e maneggevole. [1] Con la carbonizzazione a temperature elevate, questa si decompone in NH_3 gas e acido cianico che reagiscono con il carbonio creando siti azotati e lo scavano formando pori, soprattutto di dimensioni micrometriche. [1], [37]

Per vedere qualcosa di più simile a quanto è stato fatto in questa trattazione, si considerano i lavori in cui l'urea è stata usata in sinergia con l'agente attivante KOH, come quelli di *Lee et al.* e *Zhang et al.* In letteratura si fa frequente uso del KOH unito all'urea, come fonte di azoto: con il solo agente attivante, infatti, si riduce il contenuto di azoto, soprattutto a 800°C con l'evaporazione delle specie azotate volatili.[31]

Nel primo caso si è usato come precursore il chitosano che è stato semplicemente miscelato con urea e KOH, miscela disidratata a 100°C per 12 h e precarbonizzata a 160°C per 3 h, carbonizzata 6h in flusso di azoto a temperature tra 700 e 1000 °C, lavata con soluzione acquosa HCl 0.33 M ed essiccata. Questo ha consentito di ottenere una struttura porosa gerarchica, con micro-, meso- e macro-pori, che sembra essere più interessante anche nell'applicazione della cattura di CO₂. Lo studio ha rivelato che mentre l'uso di solo KOH (che a temperature elevate passa in fase gas) promuove la formazione soprattutto di micropori, l'azione combinata con l'urea consente di ottenere mesopori in quantità elevata oltre ai micropori dovuti al solo agente attivante. Questo studio più che sull'adsorbimento di CO₂, in realtà si è incentrato proprio sul capire come si forma la porosità e cosa accade a livello di struttura per effetto della carbonizzazione. [36]

Zhang et al. invece hanno ideato un metodo sol-gel per realizzare un aerogel carbonioso partendo da una soluzione di agar, in cui che viene fatto gelificare e sottoposto a freeze-drying, cioè raffreddamento in vuoto con conseguente rimozione di acqua o solventi. L'attivazione e il drogaggio si ottengono per aggiunta di KOH e urea nella soluzione prima della gelificazione. L'aerogel di agar viene così pirolizzato in atmosfera di azoto in forno tubolare, lavato poi con HCl per rimuovere le eventuali specie basiche rimaste ed essiccato. Anche qui si è analizzato più che altro il ruolo di KOH e urea nel determinare l'architettura porosa e si è riscontrato che aumenta la microporosità, favorendo l'adsorbimento di una maggiore quantità di N₂. La combinazione dei due porta anche ad avere un'elevatissima area superficiale che arriva anche

a 2000 m²/g, cosa che si è anche riscontrata nello studio condotto in questa tesi e a ridurre la mesoporosità sotto i 5 nm. Il drogaggio con azoto inoltre sembra aumentare il grado di grafitizzazione, perché l'ammoniaca derivante dalla decomposizione dell'urea può rimuovere i gruppi ossigenati ristabilendo una struttura sp² del carbonio. [6]

Dall'articolo di *Jurewicz et al.* e di *Pietrzack et al.* che hanno usato urea come sorgente di azoto, si evince che le superfici più ricche di azoto sono quelle in cui il drogaggio avviene dopo la carbonizzazione, perché facendolo prima le alte temperature ne rimuoverebbero una parte.[38], [39] Tuttavia, dalla review di *Petrovic et al.* emerge che eseguire il trattamento con urea post-attivazione è meno vantaggioso rispetto ad uno precedente o contestuale all'attivazione con KOH, in quanto vi sarebbe una ridotta porosità dovuta proprio all'eccessiva presenza di gruppi azotati che potrebbero rendere poco accessibili i pori, diminuendo anche l'area superficiale specifica. [31]Anche la temperatura di carbonizzazione ha un ruolo, perché a bassa T c'è una maggiore quantità di gruppi azotati (N/C diminuisce se aumenta la temperatura [5]) che però bloccano i pori. Allo stesso modo influisce anche la dose di urea, attraverso cui si può regolare il contenuto di azoto. Se se ne mette tanta, si registra un aumento di SSA. [1] La presenza di solo urea, in assenza di KOH, dà comunque una struttura spugnosa. In presenza di urea e KOH contemporaneamente, aumentare solo il KOH comporta una riduzione delle funzionalità azotate, mentre aumentare solo il contenuto di urea lo fa aumentare.

Ad ogni modo, sebbene continui a prevalere il meccanismo di riempimento dei micropori, i gruppi azotati sono fondamentali per l'adsorbimento di CO2, soprattutto in presenza del gruppo N-pirrolico.[31]

1.4 Un precursore carbonioso alternativo: la lignina

Come già discusso in precedenza, per realizzare carboni attivi negli ultimi anni si è pensato all'utilizzo di biomasse, data la loro abbondanza e basso costo.

Uno dei precursori carboniosi di interesse è la lignina, oggetto di studi soprattutto come condensatore elettrico a doppio strato (electric double layer capacitor o EDLC), ma anche come materiale adsorbente: in entrambi i casi è usato quindi per la preparazione dei carboni attivi.

La lignina è un biopolimero che si trova nella parete cellulare delle piante ed è il secondo per abbondanza dopo la cellulosa. È una macromolecola complessa (Figura 5), con elevato peso molecolare (2500-10000 g/mol quella isolata dal legno) e la cui struttura si fonda su tre unità alcoliche fenilpropanoiche. La loro quantità varia a seconda della pianta da cui provengono. [40], [41]



Figura 5-Struttura chimica della lignina softwood [42]

La lignina vede un mercato crescente negli anni, anche se i prodotti più venduti sono quelli a base di cellulosa. Esistono due tipi di lignine a livello commerciale: lignine da processo Lignosulfonate e lignine da processo Kraft, entrambi processi che consentono la separazione della lignina dalla cellulosa. [41], [43]

Il primo metodo è quello più diffuso per la produzione di lignina commerciale e prevede la solforazione delle catene alifatiche della lignina e l'ottenimento di una lignina molto solubile in acqua anche a pH molto bassi. La lignina Kraft, invece, che è quella utilizzata in questo lavoro di tesi, è una lignina solubile solo a pH>10. Il processo Kraft è un processo di "spappolamento" in cui la lignina viene immersa in una soluzione a base di NaOH e Na₂S. [40], [41], [43]

La lignina comunque è un prodotto di scarto dell'industria della cellulosa e della carta che viene usato soprattutto come comburente per il suo elevato potere calorifico. [44], [45] Poiché se ne producono oltre 70000 tonnellate/anno, si vuole cercare di valorizzare questo materiale con nuove applicazioni: nei calcestruzzi, come agente legante o disperdente, quindi nei mangimi per bestiame, nei prodotti chimici agricoli, nelle vernici, nella plastica o nelle resine, come colorante o come precursore dei carboni porosi, proprio come si vedrà nella trattazione. [45], [46]

1.4.1 Carboni attivi da lignina

In questa sezione si riportano degli studi in cui la lignina è stata trattata in vari modi per ottenere dei carboni attivi porosi e valutarne le proprietà adsorbenti.

Hayashi et al. hanno utilizzato una lignina proveniente dall'abete rosso del New Brunswick in Canada e hanno provato a impregnarla con una soluzione acquosa di diversi agenti attivanti

(KOH, K₂CO₃, Na₂CO₃, NaOH, ZnCl₂ e H₃PO₄). Il rapporto agente attivante/char è para a 1:1. Questa miscela è stata poi essiccata a 110°C e il campione ottenuto è stato carbonizzato in forno tubolare in atmosfera di azoto, dove è rimasto per 1h alla temperatura di attivazione (500-900°C) raggiunta con una rampa di 10°C/min. Dopo il raffreddamento in atmosfera di azoto, sono seguiti lavaggi abbondanti prima con acqua calda e poi fredda per eliminare eventuali residui e un essiccamento a 110°C. Si è così ottenuto il carbone attivo.

- Da questo lavoro in particolare si è osservato come agiscono i diversi agenti attivanti:
 - H₃PO₄ e ZnCl₂ agiscono per temperature inferiori ai 600°C;
 - tutti gli altri, che sono composti di metalli alcalini, agiscono invece per temperature tra i 600°C e gli 800 °C, mentre la loro azione diminuisce a temperature superiori.

Questo è reso evidente dalle diverse SSA ottenute: alte a 600°C per i primi due e basse per gli altri alla stessa temperature e, al contrario, basse per i primi a temperature superiori e molto alte per i secondi. Il campione con area superficiale più elevata è stato quello trattato con K_2CO_3 a 800 °C pari a 2000 m²/g. Per i composti basici le aree hanno il loro massimo valore proprio a 800 °C, mentre H₃PO₄ e ZnCl₂ a 600°C (massimo valore per ZnCl₂ pari a poco più di 1000 m²/g). Per quanto riguarda il volume poroso (volume dei micropori + volume dei mesopori), il trend seguito è esattamente lo stesso. Quello che si può aggiungere è che i pori si allargano fino a 800°C, mentre a temperature superiori collassano così che si ottiene un aumento dei mesopori e una diminuzione del volume microporoso e dell'area superficiale specifica. Quindi il volume mesoporoso aumenta progressivamente con la temperatura di attivazione. [44]

Per lo studio di Saha et al. è stata considerata una lignina de-alcalinizzata commerciale (TCI America). In particolare 3 g di lignina sono stati miscelati meccanicamente con KOH in rapporto in massa 1:1 e il tutto è stato carbonizzato in forno tubolare sotto flusso di azoto fino alla temperatura di attivazione di 800 °C raggiunta con una rampa di 10 °C/min. Il campione è rimasto in temperatura per 2 minuti e poi è stato raffreddato sempre in atmosfera di azoto. Successivamente è stato lavato numerose volte con acqua bidistillata e poi filtrato ed essiccato. Si è quindi ottenuto il carbone attivo che si è poi voluto drogare con azoto. Questo si è realizzato mettendo 1 g di carbone attivo nuovamente nel forno tubolare in flusso di N2 e arrivando a 800°C con una rampa di 10°C/min; una volta raggiunta questa temperatura il flusso di N₂ è stato modificato in flusso di NH₃ di 50 cm³/min e per un tempo variabile (25, 45 o 60 minuti). Una volta terminato il trattamento, si ritorna in atmosfera di azoto e si raffredda a temperatura ambiente. Dall'analisi XPS è emerso che con l'aumentare del tempo di attivazione, molto carbonio viene perso in forma di CO \circ CO₂ e diminuiscono i carboni sp² ed sp³, mentre aumenta il contenuto di azoto, tranne nel campione tenuto più a lungo in forno. I gruppi azotati che funzionalizzano la superficie sono il gruppo piridinico (che dà l'interazione acido base più forte), amminico, pirrolico/piridonico e quello N-quaternario o grafitico, gruppo nitroso e nitro. Il gruppo piridinico e i gruppi amminici sono i maggiori contribuenti al drogaggio in tutti i campioni poiché sono quelli che si decompongono meno. Le isoterme di adsorbimento di N2 a 77 K sono di tipo I e rivelano una struttura microporosa per l'80-90%, mentre la restante parte è mesoporosa. Si ha quindi una struttura gerarchica che favorisce l'adsorbimento di gas. La SSA-BET e la porosità crescono ma oltre i 45 minuti di esposizione diminuiscono, probabilmente perché subentra un allargamento dei pori e corrosione eccessiva della matrice carboniosa. In particolare la SSA-BET ottenuta con questi campioni è la più grande rispetto a quelle dei carboni attivi drogati con azoto in letteratura, esclusi MOF e zeoliti. Le isoterme di adsorbimento di CO₂ invece sono state studiate alle temperature di 273, 298 e 313 K. A 273 K, l'uptake è pressoché simile e pari a ≈ 8.7 mmol/g. A 298 K il massimo uptake si ha per un tempo di attivazione di 45 minuti, seguito da 25 e 60, mentre a 313 K la capacità di adsorbimento è in linea con l'area BET, cioè maggiore l'area, maggiore l'uptake: la quantità adsorbita aumenta dai campioni attivati per 25 minuti a quelli attivati per 60. In generale si è notata una corrispondenza tra un maggiore uptake di CO₂, una maggiore porosità e un maggiore contenuto di funzionalità azotate che rendono la superficie più basica, che favorisce un'interazione acido-base più forte e la formazione di legami idrogeno. Come d'accordo con quanto discusso nel Paragrafo 1.3, è la combinazione di microporosità, area superficiale specifica e gruppi azotati ad aumentare la capacità di adsorbimento di CO₂. Nei campioni dove abbondano le funzionalità azotate si ha anche la migliore selettività per la CO₂. I calori di adsorbimento a bassi ricoprimenti ammontano a ≈ 40 kJ/mol per i campioni attivati per 25 min e per 60 min e a \approx 33.5 kJ/mol per quello a 45 min, mentre ad alti ricoprimenti per i primi due campioni si ha una notevole riduzione rispettivamente a 32.5 e 23 kJ/mol, mentre per il campione attivato a 45 minuti il calore isosterico resta costante. Questa differenza di comportamento nel calore isosterico nei campioni attivati per 25 e 60 minuti e quello a 45 minuti denota una differenza nella superficie: eterogenea nei primi due (e questo è anche il caso più comune) dove ci sono zone più o meno energetiche, quelle ad alta energia responsabili della cattura di piccole quantità di adsorbato e quelle a bassa energia che ne catturano una quantità maggiore; omogenea nell'altro caso. Quest'ultima situazione è poco comune e si attribuisce ad un effetto combinato di forze di Van der Waals, legami idrogeno e interazioni acido-base. [46]

Demir et al. hanno invece realizzato dei carboni porosi drogati con eteroatomi a partire da lignina ottenuta tramite tecnica Organosolv (dove si utilizza un solvente organico con un catalizzatore acido inorganico per solubilizzare lignina ed emicellulosa) dalla Lignol Innovation Company. Il processo prevede due step: sintesi del biochar attraverso una carbonizzazione idrotermale (HTC) e drogaggio con eteroatomi. La HTC prevede la preparazione di una miscela di 10 g di lignina in 80 ml di acqua bidistillata, miscela che viene inserita in un reattore a 300°C e 100 bar e mantenuta così per 30 minuti. Dopo questo tempo, si passa a raffreddamento fino a raggiungimento della temperatura ambiente e si fa una filtrazione per separare acqua e biochar ottenuto.

Si passa quindi alla seconda fase, dove 1.5 g di biochar, 1.5 g di adenina (per il drogaggio con azoto) sono aggiunti ad una soluzione di 6 g KOH e 25 ml di acqua bidistillata. La miscela viene inserita in un'autoclave rivestita in Teflon e riscaldata a 90°C per 10h. Seguono filtrazione ed essiccamento a 90°C e poi attivazione in flusso tubolare in atmosfera di azoto alle temperature di 700, 850 e 1000 °C (rampa di 5°C/min) per 1h. Così si ottiene il carbone attivo da lignina. L'analisi XPS rivela che con l'aumentare della temperatura di attivazione si ha un aumento della quantità di carbonio e una diminuzione del contenuto di azoto (da 5.6 a 2.4 %), dove i gruppi azotati principalmente presenti sono N-5, N-6 e N-Q. Dalle isoterme di azoto, una via di mezzo tra quelle di tipo I e quelle di tipo IV, si possono rilevare una struttura con micro e meso-pori, di taglia compresa tra 0.85 e 5 nm, ed un'elevata SSA-BET. La massima area e struttura mesoporosa sono raggiunti a 850 °C, mentre a temperature inferiori e superiori si registrano numeri più bassi. A temperature più basse infatti non si ha sufficiente KOH da innestare una struttura micro o meso-porosa e a temperature superiori si ha il collasso dei pori.

Queste proprietà porose e i gruppi azotati sono stati studiati rispetto all'adsorbimento di CO₂. Come già noto, la presenza dei micropori (<0.7 nm) sicuramente contribuisce a dare buone capacità adsorbenti, ma la situazione migliora con la presenza di funzionalità azotate. I carboni drogati con azoto hanno dato risultati leggermente migliori rispetto al campione preparato solo con KOH: questo è legato sia alla presenza di gruppi basici che rende più favorevoli le interazioni acido-base, la formazione di legami idrogeno e di dipolo-quadrupolo tra la CO₂ e la superficie del carbone attivo. La capacità adsorbente migliore si ha a 700°C: questo campione è quello con più elevato volume microporoso e con più elevato contenuto di eteroatomi. Segue poi il campione a 800 °C, che effettivamente ha più basso volume microporoso e contenuto di eteroatomi. Il campione attivato a 1000°C e quello senza drogaggio presentano un uptake simile: il primo deve l'adsorbimento ai gruppi ossigenati e il secondo ai micropori scavati dal KOH. L'effetto simultaneo di elevato drogaggio, elevata microporosità e area superficiale non troppo elevata danno anche la migliore selettività di CO₂ rispetto ad N₂. [45]

Un lavoro innovativo è quello che è stato portato avanti da *Geng et al*.: hanno realizzato aerogel di carbonio combinando la lignina kraft con delle nanofibre di cellulosa ossidate con 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-ossile (TEMPO) che saranno denominate come TOCNFs.

La lignina in polvere è stata miscelata con acqua distillata e con una sospensione di TOCNF (1% wt.) per generare una sospensione lignina/TOCNFs con l'8, il 10 o il 12 % wt. di TOCNFs. 20 g di questa sospensione sono stati congelati per ice-templating in maniera unidirezionale a 10°C/min e poi il campione congelato è stato liofilizzato per ottenere il precursore. Questo precursore è stato poi carbonizzato a 1000 °C in forno tubolare sotto flusso di N₂, temperatura a cui è rimasto per 1h per poi essere raffreddato fino a temperatura ambiente. I campioni sono stati quindi lavati ed essiccati a 80 °C tutta la notte. Il campione ottenuto è stato chiamato LCTA-8/10/12 (aerogel di carbonio derivato da lignina/TOCNFs con 8/10/12% wt. di fibre). I campioni mostrano un aumento della porosità all'aumentare del contenuto di TOCNFs, poiché la carbonizzazione comporta la degradazione della lignina e delle fibre, oltre che la perdita di ossigeno e idrogeno che rende la superficie più idrofobica. Sembra che il ruolo dei TOCNFs sia quello di template sacrificale, poiché se ne perde più della lignina, e che quindi genera un elevato volume poroso. Data la larghezza molto piccola delle fibre, negli aerogel si ha una distribuzione molto omogenea di mesopori e micropori come risulta anche dalla distribuzione della taglia dei pori. La SSA-BET e il numero di micro- e meso-pori crescono con l'aumentare della quantità di fibre, mentre diminuiscono i macropori. Le isoterme di CO₂ sono state misurate a 273, 298 e 373 K e a pressioni di 0-120 kPa. A 273 K la performance migliore è stata quella di LTCA-8 in particolare a basse pressioni, mentre a 298 e 373 K i campioni si sono comportati tutti allo stesso modo, con uptake più bassi di quelli a 273 e simili a quelli di carboni ottenuti da altri precursori. LTCA-8 infatti è il campione con il più alto contenuto di ultramicropori, il cui maggiore contributo, come noto, è alle basse pressioni. Sono sempre questi ultramicropori i responsabili dell'elevato calore di adsorbimento del campione e quindi dell'elevata affinità per la CO₂. LTCA-10 e -12 presentano degli uptake più bassi probabilmente per la presenza di cristalli di sodio sulla superficie (come da SEM) che rendono i pori meno accessibili. Per verificarlo i campioni sono stati lavati con acqua distillata ed effettivamente avevano una SSA e un volume poroso maggiori e un conseguente migliore uptake di CO₂ e calore di adsorbimento ΔH_{ads}. Le isoterme di CO₂ ripetute sui campioni lavati hanno mostrato lo stesso comportamento per basse pressioni a dimostrazione che la rimozione dei sali ha annullato le differenze nella

microporosità; resta, invece, un comportamento diverso ad alte pressioni (da 100 kPa), con capacità adsorbenti crescenti con l'aumentare del contenuto di fibre. Il calore di adsorbimento, l'uptake, l'area e la microporosità per i campioni lavati aumentano con il contenuto di fibre, per cui il campione migliore alla fine si è rivelato LTCA-12 lavato a 273 k e 100 kPa (pressione ambiente). [47]

Un altro studio originale è stato quello di *Zhao et al.* che hanno realizzato un sistema supraparticellare di nano e micro-sfere di lignina legate da nanofibrille di cellulosa (CNF) con l'obiettivo di contrastare il problema della lenta diffusione e cinetica dei processi di adsorbimento/desorbimento dei gas causata da una topologia irregolare e interconnessa che si trova generalmente nei carboni. Quindi sono state sintetizzate particelle nanometriche, particele micrometriche e nanofibrille. Per realizzare le particelle nanometriche hanno utilizzato della lignina Kraft (BioPiva 100) che è stata dissolta in una soluzione THF/H₂O (rapporto in massa 3:1) e messa in agitazione per 3h, ottenendo una soluzione al 4% wt. di lignina disciolta. Da questa soluzione per effetto di una forte agitazione sono precipitate le particelle di lignina (LP), si è fatto evaporare il THF e dopo numerose centrifughe, rimozione di acqua e ridispersione in acqua deionizzata si sono ottenute le particelle pure completamente prive di THF dal diametro di 420 nm (LP420). Con una soluzione di lignina 1.8% wt. sono state ottenute invece delle particelle di diametro 200 nm (LP200).

Per le particelle micrometriche di 2,3 μ m (LP2300) si è usata lignina Kraft proveniente dal pino (Indulin AT), che è stata messa in soluzione in dimetilformammide (DMF) (1% wt. di lignina). La soluzione è stata atomizzata in goccioline che sono state essiccate e setacciate per ottenere la taglia desiderata.

Le CNF sono state preparate per microfluidizzazione ottenendo una sospensione acquosa gelatinosa.

Tutti e tre questi componenti sono stati messi insieme per autoassemblaggio indotto da evaporazione. Quindi sospensioni acquose di LP e CNF sono state miscelate secondo determinati rapporti particella/CNF e poi omogeneizzate con vortice sequenziale e ultrasuoni. Dalla sospensione così ottenuta sono state colate delle gocce su una superficie superidrofobica e poi essiccate a 60 °C. Così si sono ottenute le supraparticelle SPs usate come precursori.

Una volta sintetizzate, le particelle sono state termostabilizzate a 250 °C per 2h in aria (altrimenti sarebbero completamente fuse o comunque ci sarebbero stati molti difetti) e poi carbonizzate per 1h a 600-900 °C in forno tubolare in atmosfera di N₂. Si è poi passati all'attivazione fisica. Per alcune particelle si è usato un flusso di azoto saturato con vapore acqueo e per altre un flusso di saturato con vapore acquoso di ammoniaca per ottenere il drogaggio con azoto. Dopo l'attivazione le particelle sono lasciate raffreddare in atmosfera di azoto fino a temperatura ambiente.

Rispetto alle fasi di preparazione, sicuramente si può dire che il processo termossidativo è dispendioso in termini energetici e quindi è stato adattato per ogni particella per ottenere il risultato desiderato. Più la particella è piccola, più facilmente fonde e ha bisogno di tempi più lunghi di termossidazione e quindi più energia. Per questo motivo le supraparticelle SPs sono state realizzate solo con le LP420. Queste SPs grazie alla presenza delle nanofibirlle hanno una maggiore resistenza meccanica, che cresce all'aumentare del contenuto di CNF. A questa migliore resistenza contribuisce anche la carbonizzazione, durante la quale si genera anche la struttura interparticellare.

Anche in questo caso le isoterme di N_2 a 77 K sono risultate di tipo I, per cui la struttura è tipicamente microporosa. Le isoterme di CO₂ sono state ottenute a 313 K e 1 bar. Si osserva che all'aumentare della temperatura di attivazione diminuisce leggermente la SSA, ma aumenta la capacità di adsorbimento di CO₂ e questo sicuramente a causa dei micropori. Il drogaggio con azoto, tuttavia, non favorisce un migliore uptake di CO₂, mentre comporta una aumento della SSA all'aumentare del tempo di attivazione. La porosità resta comunque molto simile tra campioni drogati e non. Nei campioni contenenti azoto l'analisi XPS rivela la presenza dei gruppi N-5, N-6 ed N-Q, dove N-6 risulta essere il più abbondante e avere il ruolo principale nella cattura di CO₂. Si evince poi che l'unica vera differenza tra i carboni con azoto e quelli senza è solo il contenuto di azoto, perché SSA, porosità e gradi di grafitizzazione restano molto simili. A conclusione di questo studio si può dire che si è trovato un modo abbastanza sostenibile, economico e riproducibile di sintetizzare queste SPs che danno un adsorbimento a 40 °C e 1 bar competitivo con altri adsorbenti e sicuramente migliore di adsorbenti inorganici. Inoltre la loro resistenza meccanica più elevata garantisce una migliore maneggevolezza e la possibilità di applicazione in letti impaccati e basse perdite di carico. [48]

Qui di seguito si riporta una tabella di confronto dei risultati ottenuti dai vari studi sulle lignine.

Precursore	Attivante	Drogante	T di attivazione (°C)	Capacità adsorbente @ 273 K, 1bar (mmol/g)	Calore isosterico (kJ/mol)
Lignina dealcalinizzata commerciale[46]	КОН	NH3	800	8.64 (25 min) 8.56 (45 min) 4.92(60 min)	40-32.5 33.5 40-23
L. Organosolv (Lignol Innovation Company)[45]	КОН	Adenina	700 850 1000 850 (no N)	8.2 7.6 6.5 6.7	28.6-25.9 28.4-27.4 27.3-26 27.6-21.8
Lignina Kraft + TOCNF[47]	-	-	1000	4(W-LTCA8) 4.4(W-LTCA10) 5.23 (W-LTCA12)	16.18 21.99 26.70
Lignina Kraft (BioPiva 100)+ L.ignina Kraft proveniente dal pino (Indulin AT)[13]	Vapore	NH3	600 700 800 900	75*/77*(N)	Non riportato

Tabella 1 -Confronto tra gli studi condotti sulla lignina

*questi valori sono in mg CO₂·g⁻¹ e riferiti alla temperatura di adsorbimento di 313 K
Capitolo 2

Tecniche di caratterizzazione

In questa sezione si andranno a considerare i fondamenti teorici e i modelli matematici alla base dell'adsorbimento, che sono stati utilizzati per acquisire e analizzare i dati relativi ai campioni realizzati per questa trattazione.

2.1 Il potenziale di adsorbimento

Nel <u>paragrafo 1.2.3</u> è stato descritto il fenomeno dell'adsorbimento, facendo una distinzione tra fisisorbimento e chemisorbimento ed esaminando i materiali adsorbenti e la loro classificazione IUPAC in merito alla porosità.

Si vuole andare ora a indagare cosa c'è dietro il l'adsorbimento e come questo può variare a seconda delle dimensioni dei pori.

Quando si parla di potenziale di interazione ci si riferisce all'energia di interazione interatomica o intermolecolare. La molecola quando si sposta dalla fase gas o da soluzione verso una superficie adsorbente risente di una variazione di energia.

Il potenziale di adsorbimento esprime l'energia di interazione di una molecola o ione di una fase gas o liquida con la superficie, cioè è la misura della forza attrattiva netta tra la superficie e la molecola. Il modello adottato per descriverlo è il modello empirico di Lennard-Jones, che riguarda esclusivamente l'interazione tra una coppia di molecole o atomi elettricamente neutri e assume che l'energia di interazione dipenda solo dalla distanza delle molecole dalla superficie. Questo potenziale è dato dalla sovrapposizione di due termini che esprimono due energie di interazione, quella attrattiva e quella repulsiva, per cui l'energia netta risulta essere pari a

$$V = \frac{B}{r^{12}} - \frac{A}{r^6}$$
(2.1)

dove r è la distanza tra i due interagenti.

Il modello di Lennard-Jones si può rappresentare come in Figura 6:



Figura 6-Potenziale di Lennard-Jones [49]

Quindi a distanza infinita dalla superficie l'energia è pari a 0, cioè non si ha interazione con la superficie. Man mano che la molecola o atomo si avvicina ad essa, risentirà di una forza attrattiva, per cui l'energia tenderà progressivamente a diminuire fino a raggiungere un minimo. Se si cerca di avvicinare ulteriormente alla superficie la molecola, si vede invece che la curva sale bruscamente ($\propto r^{-12}$), poiché iniziano a prevalere le forze repulsive.

Quando si raggiunge il minimo quindi si ha un perfetto equilibrio tra forze attrattive e repulsive: lo stato di adsorbimento corrisponde proprio a questo punto di minimo.

Le interazioni attrattive che governano l'adsorbimento secondo il modello di Lennard-Jones sono deboli e di tipo elettrostatico: interazioni tipo dipolo-dipolo indotto, ione-dipolo, ione-dipolo indotto e quindi in generale forze di Van der Waals.

Quando si considerano i pori, bisogna tenere presente che ci sono due superfici affacciate ad una certa distanza, che è proprio la dimensione del poro. Nel <u>paragrafo 1.2.3</u> si è fatta la distinzione fra macropori (d > 50 nm), mesopori (2 < d < 50 nm) e micropori (d < 2 nm).

Date le grandi dimensioni dei pori, l'adsorbimento sulla superficie interna di un macroporo non si distingue da quello sulla superficie esterna di un materiale non poroso: la superficie interna può essere considerata quasi come una superficie esterna piana, per cui vale quanto detto sopra rispetto al potenziale, ovvero nessun effetto attrattivo a distanza infinita della molecola dalla superficie, poi aumento dell'attrazione man mano che questa si avvicina alla superficie e, infine, minimo corrispondente allo stato adsorbito.

Nei mesopori, invece, ci sono due potenziali di adsorbimento, uno per ognuna delle due superfici, cioè per ogni parete. Questi sono sufficientemente distanti: l'adsorbimento, dunque, è governato sia da interazioni adsorbato-superficie, condizione rappresentata dai minimi, sia da interazioni adsorbato-adsorbato per la formazione di una fase multilayer. A quest'ultimo tipo di interazioni si deve il fenomeno della condensazione capillare: la tensione di vapore di un fluido in un poro è minore di quella del fluido bulk e quindi nel poro il fluido condensa prima (vedi <u>paragrafo 2.2</u>). [27]

Infine, nei micropori i due potenziali continuano ad avere due minimi separati, ma questa distanza si riduce sempre di più man mano che il diametro dei pori diminuisce, ovvero man mano che le pareti si avvicinano. Quando il poro è molto piccolo, perciò, i potenziali delle due pareti si sovrappongono completamente (Figura 7): si osserva un unico minimo molto profondo che rappresenta la molecola adsorbita che di fatto però sta interagendo con una superficie e l'altra allo stesso identico modo, cioè tutto è governato dall'interazione della molecola con tutta la superficie del poro. Qui ,poi, non si ha condensazione capillare, perché non si ha nessuna transizione vapore-liquido. Le interazioni prevalenti, dunque, sono quelle adsorbatoadsorbente. Questa condizione si osserva per pori di dimensioni < 0.7 nm (che per questo sono chiamati ultramicropori) e la sovrapposizione dei potenziali è responsabile dell'elevato potenziale di adsorbimento che caratterizza i micropori, per cui questi interagiranno in maniera forte con le molecole di CO₂ e potrebbero determinare calori di adsorbimento più elevati.[9], [27] Saranno, quindi, i materiali adsorbenti con una quantità molto elevata di micropori ad avere la meglio nell'adsorbimento di CO2 e quindi nell'aumentare le capacità adsorbenti. Il meccanismo di adsorbimento nei micropori è detto di "volume-filling", quindi meccanismo di riempimento del volume dei micropori, e avviene sempre a pressioni relative basse $(p/p^0 < 0.01)$ o a temperature di adsorbimento elevate. Sono questi due parametri a determinare la taglia critica dei pori (di solito 0.7 nm a 25°C): questa diminuisce per pressioni relative più basse o temperature più alte.[3] Il meccanismo "volume-filling" dei micropori è stato ben definito dal modello di Dubinin-Radushkevich che sarà approfondito successivamente. [9] Le molecole di adsorbato che riempiono i micropori sono condensate, cioè allo stato liquido. [9], [50]



Figura 7-Potenziale di adsorbimento in micropori di varie dimensioni [3]

I pori, poi, sono interconnessi tra loro e possono separare le molecole gassose con vari meccanismi: o sfruttando l'effetto di setaccio molecolare o per via cinetica o per questioni di equilibrio. [26]

2.3 Fisisorbimento in mesopori: la condensazione capillare

Nei mesopori si verifica il fenomeno della condensazione capillare: un fluido in un poro condensa ad una pressione p minore della tensione di vapore p^0 del fluido bulk. La relazione tra la p/ p^0 e la dimensione del poro è descritta dall'equazione di Kelvin[27]:

$$ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = -\frac{2\gamma V_m}{RTr} \tag{2.2}$$

dove:

 $\frac{p}{p^0} = \frac{pressione \ di \ saturazione \ nel \ poro \ di \ raggio \ r}{pressione \ di \ saturazione \ nominale}$ $\gamma = tensione \ superficiale$ $V_m = volume \ molare$ $R = costante \ dei \ gas$

C C

T = temperatura

 $r = raggio \ del \ mesoporo$

Questa equazione è la stessa che descrive la tensione di vapore su una superficie convessa, come una goccia di liquido. Quando la superficie è convessa, il raggio di curvatura r maggiore

di zero (r > 0): la tensione di vapore di una goccia è maggiore della tensione di vapore su una superficie piana o del liquido bulk.

Nel caso di un capillare o di un mesoporo, la curvatura è opposta a quella di una goccia, ovvero r < 0, per cui la tensione di vapore di un fluido nel poro è minore di quella di bulk. La dimensione del poro, quindi, determina la pressione a cui si ha condensazione capillare: più è piccolo il raggio del poro, minore sarà la p e dunque il rapporto p/p⁰ a cui si osserva la condensazione capillare. [27]

2.3 Isoterme di adsorbimento

L'adsorbimento è rappresentato mediante isoterme, ovvero funzioni che correlano la quantità adsorbita *n* all'equilibrio termodinamico o con la pressione *p* di equilibrio termodinamico della fase gas a T costante o con la pressione relativa p/p^0 , dove p^0 è la tensione di vapore dell'adsorbato alla temperatura T a cui si effettua la misura. Si tratta quindi di una funzione n(p) o $n(p/p^0)$, in cui *n* è espressa come cm³ STP/g o mmol/g, cioè come volume occupato dall'adsorbato in condizioni STP per grammo di adsorbente o come mmol di adsorbato adsorbite per grammo di adsorbente. Per condizioni STP si intende temperatura e pressione standard rispettivamente di 273.15 K e 10⁵ Pa. Il fatto che il grafico sia in funzione di p o di p/p^0 dipende dalla temperatura alla quale si effettua la misura: si usa p se si è al di sopra della temperatura critica (T>T_c), per cui non si avrà condensazione né una tensione di vapore, quindi per i gas, mentre si usa p/p^0 per T<T_c cioè per lo stato vapore. [25], [27]

In altre parole, un'isoterma descrive la variazione del grado di ricoprimento di una superficie in condizioni di equilibrio termodinamico.

La quantità adsorbita n del gas può essere valutata in vari modi:

- misure volumetriche, in cui si misura la variazione di pressione del gas in un volume confinato noto e in condizioni di temperatura costante e la pressione sarà trasformata in volume mediante l'equazione dei gas perfetti;
- misure gravimetriche, in cui si tiene conto della variazione di peso dell'adsorbente;
- misure che tengono conto di altri parametri come il calore di adsorbimento, in quanto l'adsorbimento da fase gas è sempre esotermico o l'assorbanza, se l'adsorbimento è accompagnato da variazioni di assorbanza nell'UV visibile o nell'IR ad esempio, ecc.[27], [50]

Il primo metodo è sicuramente il più utilizzato e le misure possono essere effettuate sia in condizioni di equilibrio sia di quasi equilibrio, cioè in condizioni statiche o dinamiche. Ai fini di questo lavoro di tesi, si considerano solo misure statiche.

Le isoterme si costruiscono punto per punto, inviando ad una massa nota di adsorbente, contenuto in un volume noto, quantità note e crescenti di gas a temperatura costante, sfruttando delle tecniche di dosaggio e le leggi dei gas. In particolare, si sfrutta il principio di conservazione della massa del gas, supponendo che il gas si comporti in modo ideale, ovvero segua la legge:

$$PV = nRT \tag{2.3}$$

Si considerano due comparti chiusi da una valvola di volume V_1 e V_2 , dove V_2 contiene il materiale adsorbente. Inizialmente la zona 1 avrà pressione p₁ e la zona 2 pressione p₂; alla fine, dopo aver aperto la valvola, in entrambe si raggiunge la stessa pressione p. Se non ci fosse adsorbimento, cioè se nel comparto 2 non ci fosse nulla, sarebbe soddisfatta questa equazione:

$$(p_1 - p)V_1 = (p - p_2)V_2$$
(2.4)

Nel comparto 2, in realtà, essendoci adsorbente, ci sarà adsorbimento: quando si sarà raggiunto l'equilibrio e la pressione non varia più, la legge soddisfatta sarà

$$(p_1 - p)V_1 = (p - p_2)V_2 + \Delta nRT$$
(2.5)

dove il termine aggiuntivo tiene conto delle molecole che sono passate dalla fase gas alla fase adsorbita, andando a contribuire alla variazione di pressione. Δn è quindi il numero di moli adsorbite alla temperatura costante T e alla pressione p di equilibrio (equilibrio tra i due comparti e tra la fase gas e la fase adsorbita), cioè la differenza tra la quantità di gas immessa e quella necessaria a riempire lo spazio morto, ovvero lo spazio attorno all'adsorbente.[25], [27], [50] È importante conoscere il volume morto con esattezza, onde evitare errori sulla quantità adsorbita. Durante l'adsorbimento, la pressione nel volume noto diminuisce fino al raggiungimento dell'equilibrio. La quantità adsorbita dipenderà da temperatura (costante), area superficiale esposta, distribuzione dimensionale e forma dei pori (costanti), massa del campione (costante), interazioni adsorbato-adsorbente (costanti) e pressione del gas (variabile). [50]

2.3.1 Classificazione isoterme di adsorbimento

Secondo la classificazione IUPAC, si possono individuare sei tipi di isoterme, come mostrato in (Figura 8) [50]

Isoterma di tipo I

È tipica di materiali microporosi: la I(a) descrive materiali con micropori stretti (< 1 nm), mentre la I(b) descrive materiali con una distribuzione dimensionale dei pori più ampia che arriva a comprendere i mesopori stretti (< 2.5 nm). Questo tipo di isoterma è ben descritto dal modello di Langmuir, che verrà analizzato più avanti (vedi <u>paragrafo 2.3.3.1</u>)

In generale, presenta una concavità verso il basso, con una pendenza della curva che diminuisce con l'aumentare della pressione fino a diventare nulla, cioè fino a raggiungere un plateau. A basse pressioni l'adsorbimento è molto favorito, come suggerisce il tratto della curva molto ripido: con un piccolo Δp aumenta significativamente la quantità adsorbita. Questo è legato o al riempimento dei micropori a basse p/p⁰, dato il loro potenziale di adsorbimento elevato, come visto precedentemente, o alla presenza di siti forti di adsorbimento. L'isoterma di tipo I, quindi, è indice di una forte affinità dell'adsorbato per la superficie, infatti si osserva per chemisorbimento o fisisorbimento in mesopori. [24], [27], [50] Il raggiungimento del plateau invece è legato al fatto che i pori sono così stretti, da consentire solo l'adsorbimento di un singolo strato, un monolayer. [24]

Isoterma di tipo II

Questo tipo di isoterma descrive di solito il fisisorbimento su materiali non porosi o macroporosi. Si osservano la presenza di un ginocchio e di un tratto quasi lineare: il primo indica la formazione di un monostrato, il secondo la formazione di un multistrato. [27], [50]

Isoterma di tipo III

È l'opposto dell'isoterma di tipo I, infatti presenta una concavità verso l'alto. A basse pressioni l'incremento di quantità adsorbita è minore di quello che si osserva ad alte pressioni a parità di Δp . Descrive una bassa affinità dell'adsorbato per la superficie, per cui l'interazione diretta adsorbato-adsorbente può essere minore di quella adsorbato-adsorbato: all'aumentare della pressione aumenta il ricoprimento proprio perché l'adsorbato si adsorbe su quello che è già adsorbito. I siti di adsorbimento del primo strato diventano i siti di adsorbimento per le molecole dei layer successivi, più forti dei siti della superficie pulita. [27], [50]

Isoterma di tipo IV

Rappresentativa del fisisorbimento in mesopori, vede una concavità verso il basso nell'intervallo a basse p/p^0 , poi una rapidissima crescita della quantità adsorbita in un piccolo Δp e un plateau finale ad alte pressioni. Il primo tratto quindi è simile all'isoterma di tipo II: all'aumentare della pressione aumenta il ricoprimento sulla superficie interna fino ad arrivare alla quantità adsorbita che corrisponde al monolayer, ovvero al ginocchio; il tratto lineare corrisponde alla formazione del multistrato sulla superficie interna dei pori. L'impennata in un intervallo piccolo di pressione è proprio una condensazione capillare del vapore all'interno dei pori, con prevalenza delle interazioni adsorbato-adsorbato [27], [50]. Infine il plateau finale è indice del ricoprimento multistrato sulla superficie esterna, perché tutti i pori sono stati riempiti. In un'isoterma IV (a) la condensazione vede anche un'isteresi, dovuta al fatto che la dimensione dei pori è maggiore di una dimensione critica che dipende dal sistema e dalla temperatura; un'isoterma di tipo IV (b) è completamente reversibile, cioè ramo di adsorbimento e desorbimento coincidono, e si osserva per mesopori più piccoli, conici e cilindrici con estremità rastremata. [50]

Isoterma di tipo V

Si ritrova questo tipo di isoterma per descrivere l'adsorbimento di acqua su materiali idrofobici micro- e meso- porosi. La concavità della curva a basse p/p^0 è rivolta verso l'alto, per cui c'è bassa affinità adsorbato-superficie, mentre a p/p^0 più elevate si ha il riempimento dei pori e condensazione capillare. Il plateau finale raggiunto indica la saturazione dei pori, per cui l'adsorbimento proseguirà sulla superficie esterna del materiale poroso. [27], [50]

Isoterma di tipo VI

Rappresenta l'adsorbimento multistrato su materiali non porosi. L'altezza di ogni gradino indica la capacità di ogni singolo strato adsorbito. [50]



Figura 8-Tipi di isoterme di fisisorbimento secondo la classificazione IUPAC [50]

2.3.2 Cappio di isteresi

Come si è visto, nelle isoterme di tipo IV e V, si osserva la presenza di un fenomeno di isteresi al di sopra di una certa p/p^0 a cui avviene la condensazione capillare, cioè al di sopra di una certa dimensione critica dei pori. C'è quindi una differenza tra andata e ritorno dei rami di adsorbimento e desorbimento e man mano che la dimensione dei pori cresce, per cui cresce anche la p/p^0 a cui si ha la condensazione capillare, il cappio di isteresi si fa più evidente. I pori quindi si riempiono per condensazione capillare a p/p^0 più elevate (adsorbimento) rispetto a quelle a cui si svuotano (desorbimento). Quando si desorbe, si libera prima la superficie esterna e poi si iniziano a svuotare i pori. Le curve poi torneranno a sovrapporsi, quando sto desorbendo dalla superficie interna. Il valore limite di p/p^0 è pari a 0.4: per $p/p^0 < 0.4$ non si ha il cappio si isteresi, mentre c'è se la condensazione avviene a $p/p^0 > 0.4$.

Il cappio di isteresi si presenta in diverse forme a seconda della forma dei pori e della loro connettività e meccanismo di adsorbimento (Figura 9). [27]



Figura 9-Tipi di cappi di isteresi secondo la classificazione IUPAC

Il cappio di isteresi H1 è relativo ad adsorbenti con mesoporosità uniforme, di solito associata a pori cilindrici e paralleli, accessibili dall'esterno. Il tipo H2(a) vede la caduta del ramo di desorbimento ortogonale a quello di adsorbimento e di solito riguarda pori a collo di bottiglia con restringimenti e allargamenti, quindi con difficoltà di svuotamento per un blocco dei pori. È tipico di gel di silice o materiali con mesoporosità ordinata. H2(b) è associato a pori con dimensione del collo ancora superiore. H3 si ritrova in isoterme di adsorbimento di alcune argille e materiali con macropori non del tutto riempiti. H4 è tipico di carboni micro- e mesoporosi, mentre H5 è poco diffuso e per materiali con dei mesopori aperti e non totalmente accessibili. [27], [50]

Se si ha un'ampia distribuzione dei pori, come spesso accade per materiali mesoporosi, la condensazione capillare avverrà in un intervallo ampio di valori di p/p^0 . [27], [50]

2.3.3 Studio delle isoterme di adsorbimento

Dall'analisi delle isoterme di adsorbimento si possono ricavare diverse informazioni applicando diversi modelli, come quelle relative all'area superficiale specifica, al volume microporoso, alla distribuzione dimensionale dei pori, energia caratteristica dei siti di adsorbimento, ecc.

Di solito come gas adsorbente per valutare volume e dimensioni di meso- e micro-pori si usa l'azoto a 77 K. Purtroppo, però, a questa temperatura N_2 ha una cinetica lenta soprattutto a basse pressioni, per cui a volte il riempimento dei micropori più stretti non avviene in maniera efficace, ma con dei limiti di diffusione, considerando anche il diametro cinetico di N_2 che è maggiore di quello della CO₂.

Per studiare pori di dimensioni <0.7 nm, quindi, bisogna utilizzare la CO₂.

La CO₂ a 273 K viene utilizzata nelle misure di adsorbimento per il calcolo del calore isosterico e dell'energia caratteristica. A questa temperatura, il diametro cinetico è di 0.33 nm, la tensione di vapore è elevata e quindi la CO₂ riesce a diffondere più velocemente fino a pori di 0.4 nm. Si analizzeranno dunque le isoterme di adsorbimento di N₂ e CO₂ e i modelli utilizzati per ricavare le informazioni relative al fisisorbimento sui carboni sintetizzati.

2.3.3.1 Modello di Langmuir

Si tratta di un modello semplice che descrive l'isoterma di tipo I. Descrive dunque l'adsorbimento reversibile di un singolo strato in condizioni di equilibrio della fase adsorbita con la fase gas. Il modello di Langmuir si basa su alcune assunzioni:

- il gas si adsorbe in uno stato localizzato, ovvero si trascurano fenomeni di diffusione sulla superficie, per cui una molecola che è già adsorbita, al massimo può solo desorbire;
- su ogni sito può adsorbirsi una sola molecola;
- tutti i siti sono equivalenti, ovvero hanno stessa energia di adsorbimento e la superficie è ideale, omogenea e priva di difetti
- > tutti i siti sono indipendenti, cioè si trascurano le interazioni adsorbato-adsorbato tra molecole adiacenti per cui il calore di adsorbimento ΔH_a non è influenzato dal ricoprimento e la forza di interazione sarà sempre la stessa.

Il processo di adsorbimento viene descritto come una reazione chimica, per cui la molecola A della fase gas si adsorbe sul sito S formando il complesso adsorbato-adsorbente, indicato con A_{ads} (molecola adsorbita):

$$A_{(g)} + S \leftrightarrow A_{ads} \tag{2.6}$$

Nella derivazione originale di Langmuir si considera un equilibrio dinamico, per cui la velocità di adsorbimento r_{ads} e quella di desorbimento r_{des} si eguagliano:

$$r_{ads} = k_{ads} P[S] \tag{2.7}$$

$$r_{des} = k_{des}[A_{ads}] \tag{2.8}$$

per cui:

$$k_{ads}P[S] = k_{des}[A_{ads}]$$
(2.9)

$$\frac{k_{ads}}{k_{des}} = K_{eq} = \frac{[A_{ads}]}{P[S]}$$
(2.10)

dove k_{ads} e k_{des} sono le costanti cinetiche di adsorbimento e desorbimento, P è la pressione parziale della specie A, [S] è la concentrazione dei siti liberi all'equilibrio per cm² di superficie e [A_{ads}] è la concentrazione di molecole adsorbite per cm² e quindi dei siti occupati all'equilibrio. K_{eq} è la costante di equilibrio termodinamico della reazione.

Considerando [S₀] come la concentrazione dei siti totali presenti per cm² di superficie, si può definire la frazione di siti di adsorbimento occupati come θ

$$\theta = \frac{[A_{ads}]}{[S_0]} \tag{2.11}$$

e quella di siti liberi come

$$1 - \theta = \frac{[S]}{[S_0]} \tag{2.12}$$

poiché $[S_0]=[S]+[A_{ads}]$. Si raggiunge la saturazione quando $\theta=1$, cioè $[S_0]=[A_{ads}]$. Quindi, con le opportune sostituzioni e riarrangiamenti, diventa:

$$\theta = \frac{K_{eq}P}{1 + K_{eq}P} \tag{2.13}$$

Quanto più è grande K_{eq} , tanto più la "reazione" è spostata verso destra, quindi è favorito l'adsorbimento e il raggiungimento di θ =1, e tanto più il primo tratto dell'isoterma, quello a basse p/p⁰, sarà ripido. K_{eq} fornisce informazioni sull'affinità: più è grande, più l'adsorbato è affine per quella superficie. La costante inoltre è legata alla temperatura e in particolare K_{eq} diminuisce, ovvero diminuisce la quantità adsorbita, con l'aumentare della temperatura. Considerando V come il volume di gas adsorbito in condizioni STP e V_m come il volume occupato dal monolayer di gas adsorbito, si può riscrivere

$$\theta = \frac{V}{V_m} \tag{2.14}$$

Per cui

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{[A_{ads}]}{[S_0]} = \frac{K_{eq}P}{1 + K_{eq}P}$$
(2.15)

che linearizzata diventa:

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{K_{eq}V_m} \frac{1}{P} + \frac{1}{V_m}$$
(2.16)

Quando i punti sperimentali soddisfano l'equazione di una retta, allora soddisfano anche l'equazione di Langmuir e da questa retta si possono ricavare i dati che serviranno a costruire la Langmuir: $\frac{1}{V_m}$ sarà l'intercetta con l'asse y e $\frac{1}{K_{eq}V_m}$ sarà la pendenza della retta.

Se il comportamento del gas è quello ideale, si può convertire il volume in moli considerando che in condizioni STP (0°C, 1 bar) una mole di gas occupa 22.414 litri. [27], [33]

2.3.3.2 Modello BET

A partire dal modello di Langmuir, gli studiosi Branauer, Emmet e Teller hanno ricavato il modello BET. Questo deriva dall'intuizione che se le interazioni adsorbato-adsorbente regolano l'adsorbimento del monolayer di gas sulla superficie, saranno le interazioni adsorbato-adsorbato-adsorbato-adsorbato-adsorbato-

Il modello di Langmuir, che considerava trascurabili queste interazioni, continua a valere per

le regioni di superficie ricoperte da un singolo strato, mentre per le regioni coperte da più strati si userà l'equazione BET.

L'assunzione cui si fonda il modello BET è che l'isoterma di Langmuir si può applicare ad ogni strato di adsorbimento. Si pensa quindi la superficie come costituita da siti di adsorbimento non ricoperti, siti ricoperti da un singolo strato, siti ricoperti da un doppio strato, e siti ricoperti da *i* strati distribuiti casualmente. Ogni strato funge da base per il successivo, quindi considerendo *i* strati adsorbiti sulla superficie:

- per il primo strato adsorbito sulla superficie, vale l'equazione di Langmuir, vista prima:

$$K_{1} = \frac{[A_{ads}]_{1}}{P[S]} = \frac{\theta_{1}}{P\theta_{0}}$$
(2.17)

con θ_1 che rappresenta la frazione di superficie occupata dal monolayer e θ_0 la frazione di superficie libera;

- per il secondo strato, che occupa siti già coperti da una molecola si ha

$$K_{2} = \frac{[A_{ads}]_{2}}{P[A_{ads}]_{1}} = \frac{\theta_{2}}{P\theta_{1}} = \frac{\theta_{2}}{P(PK_{1}\theta_{0})}$$
(2.18)

con θ_2 che è la frazione di superficie coperta dal doppio strato;

- per lo strato *i*-esimo vale

$$K_{i} = \frac{[A_{ads}]_{i}}{P[A_{ads}]_{i-1}} = \frac{\theta_{i}}{P\theta_{i-1}}$$
(2.19)

che esprime l'equilibrio tra la molecola gassosa che reagisce con i siti coperti da *i*-1 molecole per avere i siti coperti da *i* molecole.

Si assume che $K_2=K_3=...=K_i=K_m$, perché tutte le interazioni sono simili del tipo adsorbatoadsorbato, mentre la costante K_1 ha un valore diverso in quanto le interazioni sono adsorbatoadsorbente, come già detto sopra.

Riscrivendo il tutto rispetto a θ , si ha

$$\theta_{1} = K_{1}P\theta_{0}$$

$$\theta_{2} = K_{2}P\theta_{1} = K_{2}K_{1}P^{2}\theta_{0}$$

...

$$\theta_{i} = K_{m}^{i-1}P^{i}K_{1}\theta_{0}$$
(2.20)

dove θ_i è la frazione di siti occupati.

Siccome si ha che S₀ che è il numero di siti totali sulla superficie, con $[A] = \sum_{i=1}^{\infty} i[A]_i$ si indica la concentrazione di tutte le molecole adsorbite sulla superficie di tutto il multistrato, cioè quante molecole ci sono nel sito coperto da quelle molecole, supponendo di avere un numero infinito di siti, e siccome si suppongono queste sostituzioni per cui $x=P/P^0$ e $c=K_1/K_m$, riprendendo il concetto visto nel paragrafo precedente, si può scrivere:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{[A]}{[S_0]} = \frac{xc}{(1-x)[1+(c-1)x]}$$
(2.21)

che riarrangiata e linearizzata diventa

$$\frac{x}{V(1-x)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{x(c-1)}{V_m c}$$
(2.22)

dove V è il volume di tutte le molecole adsorbite riferite al multilayer (compreso il monostrato) e V_m è il volume occupato dalle molecole che andrebbero a ricoprire tutti i siti sulla superficie formando il monolayer.

L'isoterma BET dà un buon fitting dell'isoterma sperimentale solo a bassi ricoprimenti, cioè ad un intervallo di p/p^0 bassi, che corrisponde alla formazione del monostrato: consente, come visto, di ricavare quanto gas viene adsorbito al monolayer, ovvero quanto gas serve per formarlo e quindi qual è l'area superficiale.

A questo punto, quindi, si inseriscono i punti sperimentali dell'isoterma in quest'ultima equazione e si plotta un grafico $\frac{x}{V(1-x)}$ vs x. Se i punti nell'intervallo considerato (basse p/p⁰) stanno su una retta, si può concludere che il modello BET funziona bene: prolungando la retta fino all'asse y si ottiene l'intercetta pari a $\frac{1}{V_mc}$, mentre la pendenza sarà $\frac{(c-1)}{V_mc}$ e si possono così ricavare i valori V_m e c.

Noto V_m, come già detto nel paragrafo precedente, si può ricavare il numero di moli n_m in condizioni STP e quindi il numero di molecole N_m che formano il monolayer. Per fare ciò si considera che il gas che di adsorbe, quando riempie i micropori, è condensato, cioè allo stato liquido. Poiché una molecola adsorbita occupa una certa area A (per esempio N₂ occupa 16.2 Å²), N_m molecole occupano un'area superficiale specifica S= $n_m N_{Avogadro}A$ = N_mA.

Questo è il motivo per cui il modello BET viene utilizzato nei materiali porosi come strumento per conoscere la superficie specifica totale SSA_{BET}.

Il modello funziona bene anche se la superficie non è in realtà coperta dal monolayer, ma semplicemente sulla superficie è adsorbito un numero di molecole corrispondente a quelle necessarie a formarlo. Il modello BET quindi si usa nell'intervallo di ricoprimento (rapporto tra le molecole tutte sulla superficie e i siti presenti sulla superficie) corrispondente al monostrato. [27], [33]

2.3.3.3 Modello DFT

Tra i vari metodi che consentono di studiare la distribuzione dimensionale dei pori (pore size distribution o PSD), si è scelto di utilizzare il QSDFT (Quenched solid density functional theory), che si basa sul modello DFT e in particolare migliora quello NLDFT (Non-local density functional theory), ma risulta più affidabile in quanto tiene conto anche dell'eterogeneità della superficie. [50], [51] Questo metodo, implementato nello strumento Quantachrome Autosorb-1C, consente di analizzare carboni disordinati micro-mesoporosi, come i carboni attivi, e con slit pores (pori a fessura) dalle isoterme di adsorbimento di azoto a 77 K. Si può applicare su

un range di taglia dei pori compreso tra 0.35 e 40 nm. [52] Il QSDFT prende come riferimento le isoterme sperimentali ottenute da carbon black grafitizzati e non per quanto riguarda la rugosità e l'interazione fluido-solido, e le isoterme da carbon black parzialmente grafitizzati per quanto concerne la superficie. In particolare, la curva teorica e quella sperimentale trovano corrispondenza nella regione a basse p/p^0 relativa al riempimento dei micropori. [51]

Il modello DFT è un modello quanto-meccanico per calcolare isoterme di materiali con una porosità ideale, ovvero pori di uguale dimensione e forma. Esso è nato per descrivere il comportamento molecolare di un fluido nei pori, comportamento sensibilmente diverso da quello di un fluido bulk, correlandolo alle proprietà macroscopiche. In questo modo si ottengono informazioni su come si comporta il fluido a livello locale nei confronti della superficie adiacente, infatti alla base della teoria ci sono le interazioni fluido-fluido e fluido-solido. Queste ultime implicano la presenza di diversi modelli disponibili in base alla forma dei pori (cilindrici, a fessura (slit), ecc.), le altre con la loro difficoltà di rappresentazione hanno portato ad definire altre due metodi LDFT ed NLDFT, che è il più accurato dei due.

Con questi approcci, per un determinato sistema adsorbato-adsorbente si ottiene un insieme di isoterme teoriche $n (p/p^0, w)$, detto kernel, che moltiplicato per la distribuzione della dimensione dei pori f(w) su un certo intervallo dimensionale, restituisce un'isoterma totale che verrà correlata all'isoterma sperimentale $n(p/p^0)$. La relazione tra l'isoterma teorica e quella sperimentale è data dall'equazione [50], [53]:

$$n(p/p^{0}) = \int_{W_{min}}^{W_{max}} n(p/p^{0}, w) f(w) dw$$
(2.23)

dove:

 $n (p/p^0)$ = isoterma sperimentale $n (p/p^0, w)$ = isoterma di un adsorbente ideali con pori della stesso dimensione w w = larghezza del poro f(w) = distribuzione dimensionale dei pori. Dal DFT si ottengono informazioni anche sul volume microporoso.

2.3.3.4 Modello t-plot

Il volume microporoso si può valutare anche tramite il modello t-plot. In questo metodo si prende come isoterma di riferimento quella relativa ad un materiale non poroso, simile al campione per composizione chimica, quindi un carbone attivo in questo caso.

Alla base del metodo c'è l'equazione di Halsey, con cui si valuta il valore di t, ovvero dello spessore statistico, che è una funzione di p/p^0 . Il t-plot è un grafico volume adsorbito vs t. Il tratto lineare intercetterà l'asse y nel punto che indicherà il volume adsorbito nei micropori in condizioni STP. Esso verrà poi convertito in moli, in grammi ed infine nel volume inteso come volume che le molecole occupano quando adsorbite sui micropori, ovvero in volume microporoso.

2.3.3.5 Modello D.R.

Se con il t-plot si misura il volume microporoso a partire dall'adsorbimento di N₂, con l'equazione di Dubinin-Radushkevich (DR) lo si misura sulla base dell'adsorbimento di CO₂. Poiché per un certo range di dimensioni dei pori sia CO₂, sia N₂ possono accedervi, i volumi D.R. non si possono sommare ai volumi DFT. Il volume microporoso che si calcola dal D.R. ha un range spostato più in basso rispetto ad N₂: l'azoto infatti sottostima una parte di ultramicroporosità in quanto accede nei pori da 2 a 0.7 nm, mentre per la CO₂ sono accessibili pori di dimensioni < 0.7 nm.

Come detto nel <u>paragrafo 2.1</u>, il modello DR descrive il meccanismo di riempimento dei micropori in adsorbenti microporosi, come zeoliti e carboni attivi. Esso può essere applicato a materiali microporosi, la cui ci sia una distribuzione dimensionale dei pori, purchè non troppo asimmetrica.

L'equazione DR assume questa forma:

$$\frac{V}{V_0} = exp\left[\left(-\frac{RT}{\beta E_0}\ln\left(\frac{p^0}{p}\right)\right)^2\right]$$
(2.24)

dove:

V = volume adsorbito alla pressione p

 V_0 = volume microporoso

 E_0 = energia caratteristica di un sistema adsorbato convenzionale-adsorbente usato

 β = coefficiente di affinità dell'adsorbato $E = \beta E_0$ = energia caratteristica del sistema

Plottando il logaritmo della quantità adsorbita rispetto al $\log^2(p/p^0)$ si ottiene la curva caratteristica. Nella regione di applicabilità dell'equazione, i punti sperimentali si disporranno lungo una retta, cioè la curva caratteristica sarà una retta di pendenza $-\left(\frac{RT}{\beta E_0}\right)^2$ e di intercetta log (V₀). Da questa retta si calcolano quindi il volume microporoso e l'energia caratteristica, ovvero l'energia di interazione parete del poro-adsorbato. Nota E, si può conoscere la taglia media dei pori del sistema in quanto l'energia caratteristica E è correlata alla dimensione dei pori dall'equazione di Stoeckli. [54]

Quando il plot D.R. è lineare su tutto il range di pressioni, allora si ha un sistema di microporosità abbastanza omogenea con una dimensione media di un certo valore. Se invece, non è lineare su tutto il range, ma si osservano delle deviazioni, quindi per esempio due zone a pendenza diversa, vuol dire che i micropori sono di varie dimensioni e ognuno dei due tratti lineari corrisponde ad una taglia media dei pori diversa. Nel range di bassa pressione la CO_2 si adsorbe nei micropori più stretti.

Con l'equazione D.R., inoltre, si può calcolare il calore isosterico di adsorbimento in modo analitico. Questo si affronterà nel paragrafo immediatamente successivo.

2.3.3.6 Calore isosterico (Q_{st})

Come visto nel <u>paragrafo 1.2.3</u>, l'adsorbimento è un fenomeno esotermico, infatti ΔH_{ads} <0. L'entalpia rilasciata dal processo si riporta in termini di calore isosterico, che tradizionalmente è espresso come valore assoluto. Questo calore è immagine della forza di interazione adsorbatoadsorbente, quindi CO₂-superficie del carbone attivo. Più alto sarà $|\Delta H_{ads}|$, maggiore sarà la quantità adsorbita ad una certa pressione p e temperatura T. Poiché, come discusso precedentemente, gli ultramicropori hanno un potenziale di adsorbimento elevato, questi daranno una forte interazione con la CO₂ e quindi un calore isosterico elevato. Un ruolo importante nel determinare l'entità dell'interazione sarà svolto anche dalle specie presenti sulla superficie, per cui risulta necessario indagare sulla loro natura.

Per il calcolo del calore isosterico si utilizza l'equazione di Clausius-Clapeyron applicata alle isoterme di adsorbimento a 273 e 293 K.

Partendo dall'equazione

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{ads}}{\Delta V \cdot T} \tag{2.25}$$

dove p è la pressione del gas, T la temperatura in gradi K, ΔH_{ads} l'entalpia di adsorbimento in kJ/mol e ΔV la differenza tra il volume molare della fase adsorbita e quello della fase gas, e considerando le seguenti approssimazioni:

- 1) $\Delta V \approx -V_g$, in quanto il volume molare della fase adsorbita è trascurabile rispetto al volume del gas;
- 2) $V_g = \frac{RT}{n}$, poiché si assume che il gas abbia un comportamento ideale;
- 3) $\Delta H_{ads} = \text{cost per un interval} 0 \text{ di temperatura } T_1 T_2 \text{ molto piccolo } (10-20 \text{ K})$

si arriva alla forma finale dell'equazione di Clausius-Clapeyron:

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta H_{ads}}{-RT^2} dT \tag{2.26}$$

che integrata tra le temperature $T_1 e T_2 e$ le pressioni $p_1 e p_2 e$ risolta rispetto al ΔH_{ads} , diventa:

$$\Delta H_{ads}(n) = -R \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) \left(\frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}\right)$$
(2.27)

Applicando questa equazione a due isoterme di adsorbimento a temperature diverse T₁ e T₂ relative allo stesso campione, otteniamo che il ΔH_{ads} è una funzione del ricoprimento, cioè della quantità adsorbita *n*. Alla stessa *n*, infatti, dalle isoterme si osserva che corrispondono due pressioni diverse, p₁ e p₂, considerando che una temperatura di adsorbimento maggiore, è necessaria una pressione maggiore per raggiungere la stessa quantità adsorbita *n*. Dalle due isoterme, quindi, si ricavano delle terne di valori (*n*, p₁, p₂) che sostituite nell'equazione finale restituiscono il calore isosterico ΔH_{ads} . Considerando varie triplette, si ottiene il grafico ΔH_{st} -*n*, come quello riportato in Figura 10 a titolo di esempio.



Figura 10-Esempio di curva di calore isosterico di adsorbimento

In questo caso, si osserva che i valori di calore isosterico diminuiscono all'aumentare del ricoprimento: questo accade quando la superficie è eterogenea, poiché i siti più forti sono coperti prima, cioè a bassi ricoprimenti. Se invece i siti fossero equivalenti, sarei in un caso ideale, e il calore isosterico sarebbe costante, cioè una retta orizzontale. [25]

Spesso accade che nelle isoterme, per una data quantità adsorbita n, i dati sperimentali a disposizione non diano una terna di valori completa. Per ovviare a questo problema, è necessario ricorrere a dei modelli che con un fitting delle isoterme sperimentali, consentano di ottenere tutte le triplette di valori, sia in corrispondenza di dati sperimentali che non. In questo caso si è usato il modello di Toth:

$$n = \frac{n_{max} \cdot b \cdot p}{\sqrt[c]{1 + (b \cdot p)^c}}$$
(2.28)

dove n_{max} è la massima quantità adsorbita, b è una costante che indica l'affinità adsorbatoadsorbente e c indica l'eterogeneità di superficie. [33]

2.3.3.7 Modello IAST

L'adsorbimento, di solito, riguarda un sistema multicomponente, ovvero una miscela di gas. Per ricavare le isoterme di adsorbimento in queste condizioni, si utilizza la teoria IAST (Ideal adsorbed solution theory). Questa consente di ricavare le isoterme di adsorbimento del sistema miscelato, considerata ideale la miscela di gas, a partire dalle isoterme dei singoli componenti puri a parità di temperatura T e di potenziale della superficie Φ_i^* di adsorbimento della miscela e dei gas puri.

Considerando $y_i e x_i$ rispettivamente come la frazione molare del componente *i* della miscela in fase gas all'equilibrio alla pressione totale P e alla temperatura T e la frazione molare del componente *i* della fase adsorbita all'equilibrio alla pressione totale P e alla temperatura T, l'obiettivo della IAST è conoscere proprio x_i . In altre parole, si assumono note le moli di gas adsorbite per ogni componente *i* pura in equilibrio con il gas puro alla pressione totale P e alla

temperatura T, $n_i^*(P)$. A partire da queste, si vuole arrivare a calcolare le moli adsorbite di ogni specie, ma in equilibrio con la miscela gassosa.

Semplificando il tutto al caso di una miscela binaria, di componenti A e B, quale quella CO_2/N_2 usata in questa tesi, si ha:

$$P_A = y_A P \tag{2.29}$$

$$P_A^* x_A = y_A P \tag{2.30}$$

$$\frac{1}{n_{tot}} = \frac{x_A}{n_A(P_A^*)} + \frac{1 - x_A}{n_B(P_B^*)}$$
(2.31)

Vale poi l'uguaglianza dei potenziali chimici in condizioni di equilibrio termodinamico:

$$\Phi_A^*(P_A^{*},T) = cost = \Phi(P,T,y_i)$$
(2.32)

$$-\frac{\Phi_A^*}{RT} = \int_0^{P_A^*} \frac{n_A(P)}{P} \, dP = \int_0^{P_B^*} \frac{n_B(P)}{P} \, dP \tag{2.33}$$

dove:

R =costante dei gas,

P = pressione totale del sistema

 P_A = pressione parziale della singola fase gassosa

 $P_A^* =$ la pressione di adsorbimento del gas A puro all'equilibrio,

 Φ_A^* = potenziale di superficie nell'adsorbimento del componente puro *A* all'equilibrio alla pressione P_A^* e alla temperatura T.

 Φ = potenziale di superficie per la miscela adsorbita all'equilibrio alla pressione P e alla temperatura T

Risolvendo il tutto si otterrà un'unica soluzione per x_A , per la quantità adsorbita totale n_{tot} e quindi della quantità adsorbita di ogni singolo componente *i* n_i(*P*,*T*,*y_i*)=*nx_i*. [55], [56] La teoria IAST è stata, quindi, utilizzata per valutare la selettività dell'adsorbente nei confronti della CO₂, in una miscela CO₂/N₂.

2.4 Diffrattometria a raggi X (XRD)

La diffrattometria a raggi X è una tecnica non distruttiva utilizzata nella caratterizzazione delle superfici che consente di conoscere le fasi cristalline presenti in un campione ed avere informazioni in merito alla composizione chimica.

Questa tecnica si basa sul fenomeno della diffrazione, ovvero sull'interferenza che si ha quando un'onda incontra un ostacolo di dimensioni paragonabili alla sua lunghezza d'onda, come nel caso dei raggi X e delle distanze interatomiche entrambi dell'ordine dell'Ångström (10^{-10} m). Un cristallo quindi è un reticolo di diffrazione ideale.

Quando i raggi X di lunghezza d'onda λ interagiscono con il reticolo cristallino, vengono diffusi in tutte le direzioni, secondo un fenomeno di interferenza che può essere sia costruttiva che distruttiva. L'analisi XRD si gioca sull'interferenza costruttiva, che si verifica quando la differenza di cammino ottico (guardando Figura 11 corrisponde ad a₁+a₂) tra due raggi diffratti paralleli è pari ad un multiplo intero della lunghezza d'onda, ovvero quando viene soddisfatta la legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \tag{2.34}$$

dove d è la distanza interplanare tra due piani cristallini e θ l'angolo di incidenza. [57]–[59]



Figura 11-Legge di Bragg e interferenza costruttiva [57]

Poiché la distanza interplanare è caratteristica di ogni cristallo, conoscendo d, si identificano le fasi cristalline presenti. Il diffrattogramma si ottiene tramite un diffrattometro, che è costituito da una sorgente di raggi X, un detector e un portacampione. Di solito il campione è in polvere per esporre il maggior numero di piani cristallini. La sorgente di raggi X e il detector si trovano su un supporto circolare e al centro del cerchio c'è il portacampione (Figura 12): mentre la sorgente è fissa, portacampione e detector ruotano con una certa frequenza angolare. Prima di arrivare sul campione, il fascio di raggi X viene monocromatizzato. Il detector rileva i raggi X diffratti per i diversi θ per cui si ha interferenza costruttiva e il segnale viene elaborato in forma di picchi di diffrazione che costituiscono il diffrattogramma. Quest'ultimo si confronta con dei diffrattogrammi già noti relativi a vari materiali cristallini, in modo da riconoscere le fasi cristalline presenti. Poiché la diffrazione dipende fortemente dalla periodicità del cristallo, qualunque deviazione da questo ordine verrà registrata dallo spettro di diffrazione, come ad esempio quando si hanno atomi sostituzionali, posizione diversa dell'atomo, formazione di ossidi, ecc. [33], [57], [59]



Figura 12-Diffrattometro a raggi X[60]

2.5 Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS)

La spettroscopia XPS è una tecnica non distruttiva che dà informazioni sulla composizione chimica di superficie e sui legami chimici che un atomo di superficie instaura con i primi vicini, cioè sull'intorno chimico.

Si basa sull'effetto fotoelettrico, cioè sulla possibilità di emettere elettroni da parte di un materiale ad opera di un'onda elettromagnetica. Gli elettroni emessi sono chiamati fotoelettroni e vengono analizzati solo quelli emessi dalla superficie. In particolare, viene inviato un fascio di raggi X monocromatico sul campione con un'energia sufficientemente alta da causare la ionizzazione del materiale, ovvero l'estrazione di alcuni elettroni dagli atomi, i fotoelettroni appunto. Gli elettroni coinvolti sono quelli di core, quindi quelli dei livelli più interni fortemente legati al nucleo. Siccome i livelli di core non risentono dell'influenza dell'intorno chimico, ma sono tipici di ogni specie chimica, questi saranno un'impronta digitale dell'atomo ionizzato: hanno infatti un'energia caratteristica, detta energia di legame o binding energy E_B, definita come la profondità del livello di core rispetto al livello di Fermi (ultimo livello occupato da elettroni).

Detto ciò, l'energia cinetica E_k a cui sarà emesso il fotoelettrone quando un fotone incidente di energia hu viene inviato sul campione, sarà:

$$E_k = hv - E_B - \Phi \tag{2.35}$$

dove Φ è la funzione lavoro, cioè l'energia richiesta per portare l'elettrone dal livello di Fermi

a quello di vuoto, cioè a distanza infinita dal campione. Per una migliore comprensione si veda la Figura 13.

Più alta E_B, più profondo è il livello di core, più bassa l'energia cinetica con cui viene emesso l'elettrone[27].



Figura 13-Emissione di un fotoelettrone [27]

Gli spettri XPS vengono riportati come numero di elettroni emessi dal campione vs E_K con cui gli elettroni sono stati emessi, ma la rappresentazione migliore è in funzione della binding energy: l'energia cinetica dipende dal fascio che si invia, mentre E_B è una proprietà intrinseca del livello ionizzato. I fotoelettroni che arrivano da un certo elemento, quindi, hanno una binding energy ben precisa: i picchi fotoelettronici identificano un certo elemento. Passando da un elemento leggero ad uno pesante, man mano che aumenta il numero atomico e quindi la carica nucleare, uno stesso livello di core avrà una E_B maggiore. I picchi che si osservano, inoltre, sono relativi a fotoelettroni provenienti da livelli di core con $E_B <$ hv. Lo stesso elemento chimico può dare origine a più di un picco, perché più livelli di core possono essere coinvolti nella ionizzazione.



Figura 14-Esempio di spettro XPS [61]

A volte il picco di un determinato elemento può avere degli spostamenti fini (chemical shift), legati alla particolare configurazione con cui l'elemento è legato nella molecola, cioè legati al suo intorno chimico.

Uno strumento XPS si compone di un generatore di raggi X, un collimatore del fascio, un monocromatizzatore che seleziona una determinata lunghezza d'onda, un portacampione, un analizzatore, che seleziona gli elettroni con una determinata energia cinetica che arriveranno al detector, che conterà quegli elettroni (Figura 15). [27]



Figura 15-Spettrofotometro a raggi X [62]

2.6 FE-SEM/EDX

Con SEM si intende la microscopia elettronica a scansione, una tecnica non distruttiva attraverso cui si ottengono immagini in bianco e nero e da cui, quindi, si rilevano informazioni relative alla morfologia e alla topografia del campione. Se dotato di un detector EDX, si può effettuare un'analisi semiquantitativa sulla composizione chimica. L'immagine viene generata per effetto dell'interazione tra il campione e un fascio di elettroni.

Se nel SEM il fascio di elettroni viene emesso per effetto termoionico, nel FE-SEM (Field-Emission-SEM) o emissione per effetto di campo, questo viene generato mediante l'applicazione di una forte differenza di potenziale elettrico che rende più intenso il flusso di elettroni incidenti sulla superficie del campione. In questo modo si ottengono immagini decisamente migliori rispetto al SEM, sia per risoluzione spaziale, sia perché più chiare e meno distorte.

Una volta generato il fascio gli elettroni vengono accelerati sulla superficie attraverso una colonna dotata di un sistema di lenti elettromagnetiche che direzionano il fascio e ne definiscono la spot size, ovvero il diametro del cono del fascio che arriva sulla superficie. Si lavora in condizioni di vuoto (10⁻³-10⁻⁶ torr). L'interazione del fascio con la superficie del campione, comporta l'emissione di raggi X e di elettroni secondari e/o retrodiffusi, in base allo scattering anelastico o elastico, che vengono rilevati dal detector (ci sono vari detector ognuno specifico per il segnale emesso).

In questa tesi si sfrutta il segnale degli elettroni secondari, prodotti dallo scattering anelastico degli elettroni del fascio con quelli degli atomi del campione e provenienti da una profondità di pochi nanometri, cioè dai primissimi strati superficiali. Per questo l'informazione che deriva dalle immagini ottenute è prettamente relativa alla topografia della superficie.

L'urto anelastico, oltre agli elettroni secondari, produce raggi X. Quando l'elettrone incidente scalza l'elettrone secondario, questo lascia dietro di sé una lacuna, che verrà riempita dall'elettrone di un livello più alto. Questa transizione comporta un rilascio di energia, pari alla differenza di energia dei due livelli, in forma di raggi X. Come detto nel paragrafo precedente, ogni elemento ha un'energia caratteristica per ogni livello, al variare del numero atomico, quindi anche i raggi X emessi hanno un'energia specifica, per cui consentono di identificare gli elementi presenti sulla superficie del campione, quindi di avere informazioni composizionali. L'analisi dei raggi X viene effettuata tramite EDX (analisi per dispersione di energia) su zone più o meno estese (dall'area al punto): il detector rileva le energie dei raggi X e restituisce uno spettro intensità dei raggi X vs energia, in cui si osservano dei picchi ognuno relativo ad una specifica energia e quindi ad uno specifico elemento.[63]–[66]



Figure 16-Rappresentazione schematica di un FESEM [67] e meccanismo di generazione di raggi X ed elettroni secondari [68]

2.7 Analisi termogravimetrica (TGA)

Si tratta di una tecnica di analisi termica da cui si ottengono informazioni di tipo quantitativo. Lo strumento (Figura 17) è costituito da un portacampione collegato ad una bilancia con una precisione del centesimo di mg. La quantità di campione sottoposta ad analisi è di circa 10 mg. Questo si trova in un forno con delle resistenze ai lati che consentono un riscaldamento omogeneo alla velocità impostata. Nella camera del portacampione si fa fluire del gas, inerte per l'analisi di pura degradazione termica o una miscela ossigeno/inerte per la degradazione termossidativa. La bilancia misurerà le variazioni di peso.



Figura 17-Strumento per analisi termogravimetrica [69]

Il grafico che si ottiene (Figura 18Figura 18) mostra la perdita di peso percentuale del campione in funzione del tempo (a temperatura costante) o della temperatura (con una rampa), quando questo è sottoposto ad un programma di riscaldamento controllato. Da quest'analisi si hanno informazioni relative alla stabilità termica e alla decomposizione del materiale: il peso infatti diminuisce quando si formano delle specie volatili che lasciano il campione. Quando ciò accade, il sistema che sta controllando il peso registra una variazione di peso negativa e si osserva un abbassamento della curva. Gli intervalli di temperatura a cui avviene la perdita di peso possono dare un suggerimento sulla composizione del campione.

Il grafico TGA ci dà diverse informazioni:

- Temperatura di onset, a cui inizia la degradazione;
- Percentuale di residuo stabile ad alta temperatura (plateau finale), se non è degradato tutto il materiale;
- Step di degradazione, indicati dai "gradini" presenti nella curva.

Altrettanto importante è la derivata del grafico, ovvero della perdita di peso rispetto alla temperatura: qui si osservano dei picchi (laddove sul grafico vi sono i punti di flesso) che indicano la temperatura alla quale si ha la massima velocità di perdita di peso. [70]



Figura 18-Grafico TGA e sua derivata

Capitolo 3

Lavoro Sperimentale

I carboni attivi esaminati in questo lavoro derivano da due precursori organici diversi, il saccarosio e la lignina. Si è voluto, infatti, approfondire un precedente studio su campioni ottenuti da saccarosio e valutare un'eventuale alternativa più sostenibile. La lignina, come prodotto di scarto dell'industria della carta e dei biocarburanti, sarebbe molto meno costosa, oltre che altamente disponibile, e si avrebbe come ulteriore vantaggio la possibilità di restituire valore a ciò che altrimenti diventerebbe un rifiuto.

In questa sezione dunque si descriveranno i metodi di sintesi e di caratterizzazione dei carboni attivi.

3.1 Materiali

L'uso delle biomasse in questi ultimi anni sta vedendo una sempre maggiore richiesta, dato soprattutto il vantaggio di un minor costo, e nell'ambito della CCS vi sono studi che ne utilizzano diverse: bagassa dello zucchero di canna, chitosano, cellulosa, agar e polisaccaridi in generale. [2], [5], [6]

I precursori organici da cui si è partiti in questo caso sono saccarosio (Aldrich 98%) e Lignina Kraft (Aldrich), la cui composizione è riportata in Figura 20. Questi sono stati attivati chimicamente, usando idrossido di potassio, KOH o carbonato di potassio K_2CO_3 in funzione di agenti attivanti; l'urea ha consentito invece di realizzare il drogaggio con l'azoto. Inoltre l'acido solforico H_2SO_4 (Fluka 95-97%) ha consentito di ottenere una forte disidratazione.

3.2 Sintesi

Per questa fase di preparazione dei carboni attivi si è seguita una procedura analoga a quella descritta da *Armandi et al.* [29]. Si distinguono di seguito i passaggi effettuati per la sintesi degli adsorbenti ottenuti da saccarosio e di quelli ottenuti dalla lignina.

3.2.1 Saccarosio

In un beaker si è realizzata una soluzione acquosa che poi è stata messa in agitazione e versata in una capsula di Petri.

Tale soluzione è composta da:

- 10 g di saccarosio
- 20 ml di acqua bidistillata
- 0.2 µl di H₂SO₄.

La capsula così riempita è stata messa in forno a 100 °C per 3h e poi a 160 °C per altre 3h e si è così ottenuto un char detto CS (Figura 19), che è stato macinato in un mortaio di agata per ricavare delle polveri fini.



Figura 19-Char ottenuto dal saccarosio

A questo punto, per avere i carboni attivi si è proceduto con un'attivazione per via chimica, cioè impregnazione del char CS ottenuto con agente attivante e successiva pirolisi. Queste polveri, quindi, sono state sparse uniformemente in capsula di Petri e impregnate con una soluzione acquosa di KOH, da solo o in combinazione con urea, mantenendo rispettivamente costante il rapporto KOH/CS pari a 1:1 (per i campioni denominati CS-1-Y, dove Y è la temperatura di attivazione) e KOH/CS/urea pari a 1:1:1 (per i campioni denominati CS-1-1-Y). La capsula è stata nuovamente riposta in forno a 90 °C per 12 h per consentire l'evaporazione dell'acqua. Si sono poi raccolte le polveri dei campioni così ottenuti e di queste circa 2.2 g sono state sottoposte a carbonizzazione e contemporanea attivazione in forno tubolare in atmosfera di azoto a flusso costante alle temperature di attivazione Y di 600 °C, 700 °C e 800 °C (Y=6,7 o 8, dove 6=600 °C, 7=700 °C, 8=800 °C), a cui il campione è stato mantenuto per 3 h. La temperatura è stata raggiunta con una rampa di 5°C/min.

Una volta terminato il trattamento, per rimuovere eventuale potassio metallico residuo o altre fasi a base potassio, il materiale carbonizzato è stato lavato secondo questo criterio:

- solo acqua bidistillata (ca.70 ml) per i campioni con KOH e urea (CS-1-1-Y);
- una soluzione HCl 0.1 M (ca. 70 ml) per i campioni con solo KOH (CS-1-Y).

Il beaker contenente, quindi, acqua o soluzione di HCl è stato posto in agitazione tutta la notte e il giorno seguente si è proceduto a filtrare le polveri con 3 lavaggi da 250 ml di acqua bidistillata. Il filtrato è stato fatto essiccare nuovamente in stufa, per poi essere recuperato il giorno seguente. A questo punto il campione è definitivamente pronto per la caratterizzazione. Una procedura analoga è stata eseguita utilizzando come agente attivante il carbonato di potassio K₂CO₃ (al posto del KOH) insieme all'urea, sempre in rapporto stechiometrico 1:1:1. Il campione sintetizzato è stato carbonizzato a 700 °C, sulla base del risultato migliore dei campioni precedenti e denominato CSC-1-1-7. In particolare, nell'ottica di migliorare la scalabilità della sintesi, si è pensato al K₂CO₃ come possibile sostituto del KOH, che è corrosivo.

Per i campioni CS-1-1-Y si è calcolata la resa sul char CS e si è visto che la resa aumenta al diminuire della temperatura ed è inversamente proporzionale al volume poroso totale. Lo stesso

è stato fatto per i campioni CS-1-7 e CS-1-8, per i quali l'andamento della resa è abbastanza simile anche se il volume poroso totale è decisamente minore: probabilmente il processo di attivazione è meno efficace. È come se si perdesse carbone, ma senza generare porosità, cioè con un'erosione soltanto superficiale. (Tabella 2)

Campioni	Resa %	Volume poroso totale
CS-1-1-6	80	0.7
CS-1-1-7	55.7	1.08
CS-1-1-8	40.4	1.25
CS-1-7	60.5	0.52
CS-1-8	39.6	0.89

Tabella 2-Resa sul char CS dei campioni CS-1-1-Y e CS-1-Y

3.2.2 Lignina

I campioni sintetizzati a partire dalla lignina sono tre e sono denominati L-1-1-7 e C2.5L-1-7 e C5L-1-1-7, dove, come per i campioni precedenti, 1-1 indica il rapporto in massa di KOH/L(lignina)/urea pari a 1:1:1 e 7 indica la temperatura di attivazione di 700 °C. La scelta di attivare i derivati dalla lignina solo a questa temperatura è legata al fatto di aver ottenuto dei buoni risultati dai char CS a 700 °C.

Il primo campione L-1-1-7 è stato ottenuto impregnando direttamente la lignina con soluzione acquosa di KOH e urea. Quindi la capsula di Petri contenente questa miscela è stata messa in stufa a 90°C per 12h per consentire l'evaporazione del solvente acquoso. Il prodotto ottenuto è simile ad una pellicola che è stata ridotta in piccoli pezzi (Figura 21) di cui circa 2.2 g sono stati carbonizzati in forno tubolare con flusso costante di azoto alla temperatura di 700 °C (temperatura a cui è stato tenuto per 3 h) con una rampa di 5 °C/min e al termine dell'operazione il tutto era polverizzato. Il materiale carbonizzato è stato lavato subito dopo con acqua bidistillata e lasciato così in agitazione tutta la notte, per poi essere recuperato tramite filtrazione (3 lavaggi con acqua bidistillata da 200 ml ciascuno) il giorno seguente. Dopo un giorno di essiccazione in stufa, il campione è pronto.

Per realizzare i campioni C2.5L-1-1-7 e C5L-1-1-7 si è partiti dal pre-carbonizzare la lignina pura in atmosfera di azoto nel forno tubolare rispettivamente a 250 °C per 1h e 500 °C per 1h. Il precursore carbonizzato è stato poi impregnato con soluzione acquosa di KOH e urea in proporzioni 1:1:1, quindi così messo in stufa a 90 °C per 12 h per far evaporare l'acqua. In particolare, il campione derivato dalla carbonizzazione a 250 °C è risultato simile ad una pellicola, come descritto per la lignina, che è stata ridotta in piccoli frammenti, mentre l'altro si è rivelato polveroso. Per ottenere il carbone attivo finale da poter studiare, circa 2,2 g di polveri sono state attivate a 700 °C in forno tubolare in atmosfera inerte di azoto con una rampa di 5°C/min, successivamente lavate in acqua, messe in agitazione tutta la notte, filtrate ed essiccate (come sopra).

Si può osservare che la preparazione dei campioni C2.5L-1-1-7 e L-1-1-7 è problematica perché

la miscelazione con agente attivante porta ad un sistema eterogeneo costituito da una parte secca (pellicola) e da uno slurry difficile da maneggiare. Inoltre, la carbonizzazione dello slurry porta ad un materiale dall'aspetto paragonabile a quello di un aerogel, con evidenti rigonfiamenti durante il processo. Il loro comportamento è risultato simile per vari aspetti, come porosità e termogravimetria.

Infine si è preso in esame anche il campione C7L, ottenuto per semplice carbonizzazione della lignina a 700°C in atmosfera di azoto in forno tubolare.



100µm

Figura 20-FESEM ed EDX della lignina Kraft utilizzata per la sintesi



Figura 21-Char ottenuto dalla lignina simile ad una pellicola

3.3 Caratterizzazione

I carboni attivi sono stati caratterizzati sotto vari aspetti per poter capire come la concentrazione di agente attivante, la temperatura di attivazione e l'aggiunta di drogante contribuissero all'architettura porosa e alle proprietà chimiche di superficie, determinando quindi le performance di adsorbimento di CO₂.

3.3.1 Misure di adsorbimento

Le misure di adsorbimento di CO₂ sono state effettuate alle temperature di 273 K tra 0 e 1 bar con lo strumento Micromeritics ASAP2020plus[®], previo degasaggio dei campioni a 300 °C, su una quantità di circa 180 mg: questo ha restituito delle isoterme di adsorbimento da cui sono state studiate la capacità adsorbente di CO₂, il volume microporoso D.R. e l'energia caratteristica. In particolare questi ultimi due risultati sono stati ottenuti applicando il modello D.R. alle isoterme a 273 K, per impostazioni dello strumento.

Per valutare un'eventuale frazione di irreversibile sono stati eseguiti due run consecutivi alla stessa temperatura sulla stessa frazione di campione. Il calore isosterico di adsorbimento è stato ottenuto applicando l'equazione di Clausius-Clapeyron alle isoterme a 273 K e a 293 K (ricavate come quelle a 273 K).

Con lo stesso strumento sono state ottenute anche le isoterme di adsorbimento di N_2 a 273 K che hanno consentito di valutare la selettività del materiale nei confronti della CO₂ utilizzando il modello IAST.

Il volume microporoso (t-plot e DFT) è stato calcolato anche dalle isoterme di adsorbimento di N_2 a 77 K, ottenute con lo strumento Quantachrome Autosorb $1C^{(R)}$. Anche per queste misure è stato effettuato un precedente degasaggio a 150 °C per 1h e a 300 °C per 2h a partire da circa 80 mg di campione. Queste isoterme hanno consentito di ricavare anche i dati relativi ad area superficiale specifica (BET), volume totale e distribuzione dimensionale dei pori (DFT).

3.3.2 Caratterizzazione chimica

La composizione superficiale della superficie e lo spettro ad alta risoluzione (HR) dell' N_{1s} sono state studiate mediante spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) utilizzando una sorgente di AlK α a 1486.6 eV. Informazioni sulla morfologia e ulteriori indagini sulla composizione sono state effettuate tramite FE-SEM ed EDX.

Lo spettro di diffrazione di raggi X (XRD) ha dato informazioni sul grado di grafitizzazione: sono state utilizzate delle lunghezze d'onda corrispondenti ai picchi CuKa1 ($\lambda = 1.5405$ Å) e CuKa2 ($\lambda = 1.5444$ Å). L'angolo di diffrazione 20 è stato variato tra 15° e 60°, con risoluzione di 0.02°. L'analisi termogravimetrica è stata condotta su circa 30 mg di campione, per un intervallo di temperatura compreso tra 25°C e 800 °C, con una rampa di riscaldamento di 5°C/min, in flusso di aria sintetica (secca). [33]

Capitolo 4

Discussione dei risultati

Questa sezione verrà affrontata distinguendo i risultati ottenuti dai campioni derivati da saccarosio da quelli dei campioni derivati da lignina.

4.1 Diffrazione di raggi X

L' analisi XRD ha consentito di indagare sul grado di grafitizzazione e sulla purezza dei carboni attivi.

Carboni da saccarosio

Si è osservato che in assenza di agente attivante, cioè nei campioni della serie CS-0-Y, il grado di grafitizzazione aumenta all'aumentare della temperatura di carbonizzazione Figura 22. Il picco relativo alla riflessione dei piani 002 della grafite, infatti, mostra un'intensità maggiore a temperature più elevate. I picchi sia nella riflessione 002 che nella 001 sono molto allargati e la riflessione 002, in particolare, si presenta ad angoli più bassi ($2\theta \approx 22^\circ$) rispetto a quanto si osserva nella grafite tal quale ($2\theta \approx 26^\circ$ [71], [72]). Questo significa, per la legge di Bragg, che lo spazio interlayer è maggiore rispetto a quello della grafite (0.335 nm [24]). Questo tipo di pattern di diffrazione è quello che si osserva spesso in carboni attivi con un parziale grado di grafitizzazione.



Figura 22-Spettri XRD dei campioni senza KOH a 600, 700 e 800 °C

Quando si aggiunge il KOH (serie CS-1-X) si vede come in tutti i campioni, indipendentemente dalla temperatura di carbonizzazione, la banda larga della riflessione 002, che era presente nei campioni delle serie 0, scompare (Figura 23). L'attivazione, quindi, poiché va a scavare il

materiale, generando porosità, fa sì che diminuisca il grado di grafitizzazione.

Si osserva, poi, per temperature di carbonizzazione inferiori a 800 °C, cioè per i campioni CS-1-6 e CS-1-7, la presenza di picchi dovuti a delle fasi a base potassio: in particolare si osservano le riflessioni principali dell'idrogeno-carbonato di potassio (KHCO₃) e di una fase mista (K₄H₂(CO₃)₃), rispettivamente per angoli $2\theta \approx 30^\circ$ e $2\theta \approx 31^\circ$. La formazione di queste fasi durante la sintesi è in accordo con le reazioni che avvengono al di sopra di 500°C (vedi reazioni 1.10-1.15), ma non ci si aspettava la loro presenza dopo un lavaggio di una notte con 0.1M HCl e abbondante risciacquo il giorno successivo. Un secondo lavaggio con HCl più concentrato non ha comunque portato alla scomparsa di quei picchi. [33] La bassa temperatura dunque favorisce la presenza residua di fasi a base potassio.

Nei campioni CS-1-6 e CS-1-7 sembra essere presente anche un picco di lieve intensità a $2\theta \approx 26^{\circ}$ (simbolo +), probabilmente dovuto alla presenza di sporadici domini grafitici.

Di solito, in letteratura si legge che i picchi relativi alle due riflessioni 002 e 101 della grafite vanno di pari passo: sparisce uno e sparisce l'altro, cosa che qui non accade.

In realtà, la 002 è una direzione perpendicolare ai piani della grafite, quindi se questi piani si disallineano e la 002 scompare, la 101 è lungo il piano, quindi questa si può continuare a vedere nonostante il disallineamento.



Figura 23-Spettri XRD campioni con solo KOH trattati a 600, 700 e 800°C

Per quanto riguarda la serie dei campioni CS-1-1-X, ottenuti per aggiunta di urea oltre al KOH, la riflessione 002 della grafite scompare a tutte le temperature di attivazione, cioè l'attivazione porta ad un minore grado di grafitizzazione, come visto per la serie CS-1-X, e l'addizione di urea fa anche sì che non ci siano le riflessioni delle fasi a base potassio (Figura 24). Questo può essere dovuto alla diversa porosità dei campioni preparati con o senza urea (vedi <u>paragrafo 4.4</u>): nel primo caso il lavaggio risulta più efficace. È possibile che nei campioni preparati senza urea le particelle cristalline di KHCO₃ siano inviluppate, inaccessibili. Questo tanto più per il fatto

che i campioni con urea sono lavati non con HCl ma con acqua bidistillata eppure non c'è traccia di fasi residue. Come controllo abbiamo preparato il campione CS-0-1-8, con urea e senza potassio: il pattern di diffrazione è molto simile a quello del CS-0-8 con il picco allargato 002 ben visibile a una posizione di 22.9°, angolo leggermente più alto rispetto al CS-0-8. Questo vuol dire che ha uno spazio interlayer leggermente più piccolo.



Figura 24-Spettri XRD dei campioni con KOH e urea a 600, 700 e 800 °C

Carboni da lignina

Per quanto riguarda la lignina, il pattern della lignina carbonizzata a 500°C e non lavata (C5L) vede come fasi presenti il carbonato idrato di sodio Na₂CO₃•H₂O e l'idrogeno carbonato idrato di sodio Na₃H(CO₃)₂(H₂O)₂ (Figura 25): si tratta infatti di una lignina alcalina che già di base contiene del sodio. Il C5L-1-1-7, impregnato con urea e KOH e trattato termicamente, alla fine presenta i picchi delle riflessioni della grafite, seppur molto allargati e poco intensi, quindi basso grado di grafitizzazione. La posizione del picco 002 è leggermente superiore rispetto agli altri campioni (siamo a circa 24.89°) e quindi si ha uno spazio interlayer ancora più piccolo.



Figura 25-Spettro XRD di lignina, lignina carbonizzata a 500°C e non lavata (C5L) e del campione C5L-1-1-7

Se guardiamo la serie 7 (Figura 27) in generale tutti i campioni hanno un basso grado di grafitizzazione. Il campione ottenuto direttamente da lignina ha il picco 002 ad angoli ancora più alti (26.1°) quindi più vicini a quelli che si osservano per la grafite tal quale, anche se la riflessione appare come una banda allargata; nel C2.5L-1-1-7, invece, è completamente assente. Si conferma quindi che il processo di attivazione porta a campioni amorfi con basso grado di grafitizzazione.



Figura 26-Spettro XRD dei campioni derivati da lignina



Figura 27-Spettro XRD dei campioni attivati a 700°C

4.2 Analisi termogravimetrica

4.2.1 Campioni da saccarosio





Figura 28-Curva TGA integrale (a) e differenziale (b) dei campioni CS-1-Y

Le TGA sono state effettuate in aria. Analizzando la serie dei campioni CS-1-Y (Figura 28), si osserva che il CS-1-8 mostra la minor percentuale in massa di residuo. La perdita di peso è racchiusa in uno stretto range di temperatura compreso tra i 400 e i 600 °C con un residuo finale del 3.5%, probabilmente dovuto alla presenza di potassio rimanente.

La percentuale residua è maggiore per i CS-1-7 e CS-1-6 (\approx 15%) per i quali i raggi X hanno evidenziato la presenza di fasi carbonato e idrogeno-carbonato misto intorno al 9%. Inoltre mostrano una perdita di peso non trascurabile già a basse temperature, cioè a meno di 250 °C. Il motivo di tale perdita di peso può essere duplice: può essere dovuto alla decomposizione di idrogeno-carbonato a carbonato o della fase mista a carbonato e/o alla presenza di specie preadsorbite sul carbone, come acqua e/o CO₂ su potassio intercalato. Molto probabilmente vi è il contributo di entrambi i due aspetti. Quando si scalda il CS-1-7 a 300°C in inerte, i raggi X cambiano e dall'avere i picchi di idrogeno-carbonato e di fase mista, si vedono invece i picchi prevalentemente di un carbonato e qualcosa della fase mista: in quella trasformazione quindi c'è rilascio di acqua e CO₂. Allo stesso tempo potrebbero esserci anche dell'acqua e della CO2 adsorbite nei pori, il cui adsorbimento è favorito dalla presenza di potassio intercalato. Qui non si riescono a distinguere i due contributi.

Se si guarda la derivata, abbassando la temperatura di attivazione e di carbonizzazione, il massimo di decomposizione termica si trova a temperature più basse. In generale un aumento della temperatura di carbonizzazione porta ad una struttura meno difettiva e quindi più difficilmente ossidabile. Dalla derivata di osserva la perdita di peso a basse temperature. La curva non va mai a 0, ma si ha una perdita di peso continua fino a quando il carbone inizia a degradarsi. Questo è legato al fatto che magari sta desorbendo qualcosa dal materiale già fino a 300°C.

Il primo picco presente nei CS-1-6 e CS-1-7 soltanto è proprio una componente che si sovrappone a quella di degradazione del carbonio: dai raggi X si osserva che andando a 300°C e stando anche 1h a 300°C non si trasforma tutto in solo carbonato, ma resta ancora della fase mista di carbonato e idrogeno-carbonato che, scaldandola, deve perdere acqua e CO2 e diventare tutta carbonato. In condizioni normali questo avviene a temperature più basse di 200°C. Il fatto che qui avvenga appena dopo iniziata la degradazione del carbonio, dice che quella fase è incapsulata nella matrice carboniosa e, finché non viene bruciato tutto il carbonio intorno questa fase, non si trasforma completamente in carbonato. Tenendo per 1h a 300°C in flusso di inerte, quella fase è ancora presente e si riesce a trasformare solo quando è liberata. Una seconda evidenza del fatto che ci sia qualcosa di "embedded", oltre alla prova di un doppio lavaggio come da Tesi di Riccardo Franchi [33] dopo cui i raggi X continuavano a mostrare quei picchi di idrogeno carbonato e fase mista, è che questo picco non c'è negli 11X.
SERIE 1-1-Y



Figura 29-Curva TGA integrale (a) e differenziale (b) dei campioni CS-1-1-Y

Dalla Figura 29 si osserva che il campione CS-0-1-8 ha un discreto grado di grafitizzazione e infatti ha un massimo di decomposizione più alto. Il CS-1-1-8 mostra un comportamento relativamente simile al CS-1-8. Anche la temperatura massima è molto vicina: 537°C per il primo contro i 543°C del secondo. La differenza principale potrebbe essere la larghezza del picco che risulta essere inversamente proporzionale all'area superficiale (2804 m²/g per CS-1-1-8 e 1300 m²/g per CS-1-8).

CS-1-1-6 e CS-1-1-7 degradano in un processo a due step, di difficile comprensione: bisognerebbe analizzare i gas sviluppati durante la decomposizione per provare ad assegnare le due componenti, ma questo sarà scopo di lavoro futuro. Sicuramente iniziano a degradare prima del CS-1-1-8 e questo è dovuto alla più basse temperature a cui sono preparati. È interessante, poi, rimarcare il differente comportamento a basse temperature.

Non ci sono carbonati visibili dai raggi X. Si ritiene che ci sia del potassio intercalato e, anche in accordo con i calori isosterici che verranno discussi più avanti, il CS-1-1-6 ne ha una quantità maggiore e questo desorbe a temperature maggiori; i campioni CS-1-1-7, 1-1-8 e 0-1-8 presentano una frazione trascurabile di perdita di peso a basse temperature.

4.2.2 Campioni da lignina



Figura 30-Curva TGA integrale (a) e differenziale (b) dei campioni ottenuti dalla lignina

In generale si osserva un comportamento simile per L-1-1-7 e C2.5L-1-1-7 (Figura 30). La perdita di peso a basse temperature per questi due campioni è relativamente contenuta (a 250°C è 3.2% per L-1-1-7, 3.8% per C2.5L-1-1-7 e 6.3% per C5L-1-1-7). I campioni da lignina nel complesso hanno un range di decomposizione più ristretto rispetto agli altri. In effetti L-1-1-7 ha due picchi definiti di decomposizione. L-1-1-7 e C2.5L-1-1-7 vanno giù a picco e questo lo si vede anche dalla derivata, però nel complesso il picco molto stretto nell'L-1-1-7 è dovuto all'elevata area superficiale e al comportamento simile a quello di un aerogel, dove c'è un'elevata area e uno spazio vuoto molto elevato: qui l'aria diffonde rapidamente e il processo di degradazione termica è rapidissimo. Un conto è la diffusione dell'aria nei micropori, un conto nei macropori di un aerogel.

4.3 FESEM-EDX

Nelle figure seguenti (Figura 32- Figura 38) sono riportate le immagini FESEM/EDX di alcuni campioni. Con solo KOH (Figura 32) le particelle sembrano più scavate e l'azione erosiva si concentra molto in alcuni punti. Con l'aggiunta di urea, invece, la porosità aumenta molto di più, ma le particelle sono tutte molto omogenee, per cui si potrebbe ipotizzare che l'urea favorisca un'azione del potassio più dispersa. Il campione C5L-1-1-7 (Figura 38) ha una taglia delle particelle decisamente più piccola (10-30 µm) e queste mantengono la stessa morfologia della lignina (vedi Figura 20).

Scelta una particella, si è fatta una mappa EDX. Dalle tabelle nelle immagini si vede la quantità in % atomica di elementi.

Lo zolfo S è sempre basso (<0.2% atomico). Sul CS-1-8 il potassio K è ben distribuito. Le particelle più brillanti sono quelle dove c'è un elemento pesante, che backscattera meglio gli elettroni. In una foto di insieme fatta con il backscattered, si è cercato un frammento che brillasse più degli altri nel CS-1-7 (Figura 36). Qui il potassio è distribuito ovunque, ma un

po' più concentrato dove si vedono in foto le parti più brillanti, come conferma anche l'analisi quantitativa da cui si vede che c'è molto potassio.

Anche nel CS-1-6 si osserva che una particella normale ha il 2.15% di K, mentre la particella brillante ne contiene il 3.5%.

Si è cercato, infine, di trovare una correlazione tra i valori di %K atomica rispetto al residuo TGA (Figura 31). Se ci fosse zero potassio, un po' di residuo ci potrebbe essere, ma, al di quella che potrebbe essere l'intercetta, c'è una chiara correlazione tra la quantità di potassio rilevata dall'EDX e la percentuale di residuo della TGA.

Nonostante EDX non sia la tecnica ideale per fare un'analisi quantitativa di K su carbone, il fatto che ci sia una buona proporzionalità diretta tra questa grandezza e il residuo della TGA indica che le misure sono affidabili.

Dai campioni della serie CS-1-Y, si vede che quelli che hanno più potassio sono CS-1-7 e 1-6 in accordo anche con il residuo, mentre della serie CS-1-1-Y, il CS-1-1-7 ne ha di più del CS-1-1-6. Si sarebbe ipotizzato il contrario: più è bassa la temperatura, più potassio mi resta. C5L-1-1-7 riporta anche del Na residuo, anche se poco.



Figura 31-Correlazione tra la percentuale di potassio rilevata all'EDX e la percentuale di residuo TGA



Figura 32-Immagini FESEM dei campioni CS-1-6 a) e b) con ingrandimenti a 100X e 250X, CS-1-7 c) e d) con ingrandimenti a 85 X e 250X e CS-1-8 (e) con ingrandimento a 250X



Figura 33-Immagini FESEM con ingrandimenti a 100X e 250X dei campioni CS-1-1-6 (a) e (b), CS-1-1-7 (c) e (d) e CS-1-1-8 (e) ed (f)



Figura 34-Immagini FESEM del campione C5L-1-1-7 con ingrandimento a 250X (a) e 2000X (b)



Figura 35-Immagini EDX e tabella con percentuali atomiche degli elementi dei campioni della serie CS-1-Y



Figura 36-Immagini EDX e tabella con percentuali atomiche degli elementi dei campioni CS-1-6 e CS-1-7



0	12.39		
S	0.15		
K	1.89		
Total:	100.00		



C Ka1_2

100µm

100µm

O Kal



100µm CS-1-1-7

Element	Atomic %	
С	88.80	
0	9.61	
S	0.04	
к	1.55	
Total:	100.00	

Κ Κα1

100µm

100µm

100µm



Figura 37-Immagini EDX e tabella con percentuali atomiche degli elementi dei campioni della serie *CS-1-Y*

C Ka1_2



K Kal



Ο Κα1

C5L-1-1-7

25µm

25jum

25µm

25µm

Na Ka1_2



Element	Atomic %		
С	91.71		
0	7.42		
Na	0.16		
S	0.10		
K	0.62		
Total:	100.00		



Figura 38- Immagini EDX e tabella con percentuali atomiche degli elementi del campione C5L-1-1-7

4.4 Isoterme di adsorbimento di N₂

Qui si discutono i risultati ottenuti dallo studio delle isoterme di adsorbimento di N_2 a 77 K. Nelle figure seguenti sono riportate le isoterme dei vari campioni, mentre nella Tabella 3 si leggono i valori di area e volumi porosi ottenuti dall'analisi delle stesse. Si è utilizzato il metodo QSDFT disponibile sullo strumento per indagare le curve di distribuzione dei pori dei campioni.

4.4.1 Campioni da saccarosio

SERIE 1-Y

Le isoterme dei campioni CS-1-Y sono tutte di tipo I (vedi paragrafo <u>Isoterme di adsorbimento</u>) tipiche di materiali microporosi; la curvatura del tratto a $p/p^0 < 0.1$ è abbastanza pronunciata indicando una distribuzione dei micropori piuttosto omogenea e stretta. In tutti i casi si osserva un ampio cappio di isteresi di tipo H4 come comunemente osservato nei carboni micro/meso porosi (Figura 39). In questo caso la forma del cappio di isteresi suggerisce la presenza di mesoporosità collegata alla superficie esterna da aperture più strette, tipo poro a collo di bottiglia.



Figura 39-Confronto tra le isoterme di adsorbimento di N₂ a 77 K per i campioni della serie CS-1-Y alle diverse temperature di attivazione

Nel caso di CS-1-7 e CS-1-6 il cappio di isteresi non si chiude perfettamente e questo può essere dovuto alla presenza di porosità molto stretta (<0.7 nm) che è la porosità tipica della serie CS-0-Y [33]. Questa porosità molto stretta causa dei limiti di diffusione dell'azoto nei pori portando alla non chiusura del cappio. A 800 °C, quindi per il CS-1-8, l'attivazione è completa, si allargano tutti i pori, non restano pori residui molto stretti e il cappio si chiude. Questa porosità

stretta potrebbe essere insieme al potassio una causa del maggiore calore isosterico a bassi ricoprimenti, come sarà discusso nel <u>paragrafo 4.6</u>. All'aumentare della temperatura di carbonizzazione aumenta il volume poroso totale, aumenta l'area superficiale e aumenta il volume microporoso (Tabella 3). Questo si può spiegare in accordo anche con quanto visto dai raggi X che dicono che nel CS-1-6 e nel CS-1-7 si hanno delle fasi di idrogeno-carbonato, quindi delle fasi cristalline, che possono comportare del pore blocking e aumentano il peso senza dare un contributo all'area superficiale. D'altro canto, quando la carbonizzazione avviene a 800°C, la temperatura elevata rende più efficace la rimozione del potassio e più efficace l'erosione del carbone (vedi reazioni <u>1.10-1.18</u>). Il potassio una volta che si è ridotto evapora come evidenziato dalle misure EDX.

SERIE 1-1-Y



*Figura 40- Confronto tra le isoterme di adsorbimento di N*² a 77 K per i campioni della serie CS-1-1-Y alle diverse temperature di attivazione

L'attivazione combinata di KOH e urea ha un effetto molto marcato e positivo sulle proprietà porose dei materiali. Le isoterme sono tutte di tipo I come prima. Le principali differenze con la serie 1-Y sono:

- 1) a parità di temperatura, i maggiori volumi adsorbiti;
- l'assenza del cappio di isteresi, per cui non c'è una mesoporosità interna collegata all'esterno da dei narrow pore, ma ci sono solo micropori. La curva di adsorbimento e quella di desorbimento, quindi, coincidono;
- la curvatura delle isoterme aumenta all'aumentare della temperatura: già dal punto di vista qualitativo ci si aspetta una pore size distribution più stretta per il CS-1-1-6 e via via più allargata fino al CS-1-1-8.

Come descritto nel capitolo precedente, si è voluto provare a sostituire il KOH con del K₂CO₃ per avere una sintesi più semplice, volendo evitare problemi di corrosione legati al KOH nella

prospettiva di una scalabilità del processo. Così si è sintetizzato il campione CSC-1-1-7: questo mostra comunque una buona area superficiale, un buon volume microporoso e una discreta capacità adsorbente di CO₂, come si vedrà nel seguito.

Anche in questo caso l'area superficiale e i volumi microporosi aumentano all'aumentare della temperatura.

DFT SERIE 1-Y



Figura 41-Distribuzioni dimensionali cumulative dei pori dei campioni della serie CS-1-Y con ingrandimento nell'intervallo 0-5 nm (immagine a destra)

In accordo con le isoterme, il campione CS-1-8 presenta una porosità molto maggiore per qualunque taglia di pori. Il volume microporoso è stato calcolato per dimensioni < 2 nm come da zoom e per il CS-1-8 è circa il doppio degli altri campioni. Le isoterme di azoto a 77 K tendono a sottostimare la frazione di ultramicropori (ampiezza < 0.7 nm) all'interno dei quali l'azoto diffonde molto lentamente. CS-1-6 e CS-1-7 sembrano avere dei volumi porosi più simili, leggermente maggiori per il CS-1-7, ma le due curve sembrano sovrapporsi al limite dei 0.7 nm.

Da questi grafici sembrerebbe che più della metà del volume poroso (0.8-0.4) sia costituito da pori tra i 3 e i 3.5 nm. In realtà questa è la dimensione del neck del collo di bottiglia, ma per andare a stimare la reale dimensione del poro interno bisognerebbe analizzare la curva di adsorbimento, mentre il metodo DFT si può applicare solo al ramo di desorbimento. Provando ad analizzare il CS-1-8 con un BJH si ha una distribuzione al confine tra meso- e macro-pori: sono pori molto grandi, perché la condensazione avviene p/p^0 maggiori di 0.8. Si ha una broad distribution tra i 3 e i 20 nm.

Il gradino, quindi, non rappresenta un volume di pori di 3 nm, ma di pori con collo di 3.5 nm. La microporosità di tutti i campioni è costituita prevalentemente da pori inferiori al nm.

DFT SERIE 1-1-Y



Figura 42-Distribuzioni dimensionali cumulative dei pori dei campioni della serie CS-1-Y con ingrandimento nell'intervallo 0-2.5 nm (immagine a destra)

La cosa che si conferma da un'osservazione qualitativa della forma del gomito dell'isoterma, è che la porosità dei campioni CS-1-1-Y è tutta costituita da micropori perché le curve raggiungono un plateau a circa 2 nm. Le curve si incrociano intorno ai 7 nm, quindi la ultramicroporosità di CS-1-1-6 e CS-1-1-7 è probabilmente maggiore, senza contare che questa è sottostimata dall'azoto. La porosità del CS-1-1-6 è tutta entro 1.5 nm, quella del CS-1-1-7 leggermente di più, per il CS-1-1-8 si arriva a 2 nm, in accordo con quanto visto prima. Come si vedrà dalle misure di adsorbimento di CO₂, la presenza di micropori più stretti gioca un ruolo fondamentale, ovvero non è detto che chi ha il volume microporoso più alto (il CS-1-1-8 in questo caso) sia quello che adsorbe più CO₂.

La sostituzione del KOH con il K_2CO_3 ha un'influenza in particolare sui pori > 1 nm. Se si confrontano CSC-1-1-7 e CS-1-1-7 si vede che il volume DR è maggiore per CSC-1-1-7, cioè l'ultramicroporosità nel CSC-1-1-7 è sottostimata dall'azoto, ma di fatto ne è presente una frazione maggiore, per questo ci si aspetta di conseguenza un calore leggermente più alto. L'energia caratteristica è più bassa, ma è una media, mentre il calore è funzione del ricoprimento.

Le proprietà porose e l'insieme delle condizioni di sintesi si possono riassumere come in Figura 43, dove si vede che in generale le proprietà porose aumentano all'aumentare della temperatura di attivazione sia per la serie CS-1-Y che per le serie CS-1-1-Y. Si osserva un effetto benefico dell'aggiunta di urea soprattutto sul volume microporoso DFT.



Figura 43-Andamento delle proprietà porose dei campioni ottenuti da saccarosio in funzione della temperatura di carbonizzazione: superficie specifica BET (a), volume poroso totale (b) e volume microporoso DFT(c)



4.4.2 Campioni da lignina

*Figura 44-Confronto tra le isoterme di adsorbimento di N*² a 77 K per i campioni ottenuti da lignina alle diverse temperature di attivazione

Le proprietà porose migliori in termini di area e volume microporoso sono ottenute dal campione C2.5L-1-1-7, che presenta anche la forma più arrotondata a basse p/p^0 . In tutte le curve il cappio di isteresi è esiguo e di tipo H4.

DFT LIGNINA



Figura 45- Distribuzioni dimensionali cumulative dei pori dei campioni ottenuti dalla lignina con ingrandimento nell'intervallo 0-5 nm (immagine a destra)

Il campione L-1-1-7 ha il volume microporoso più basso e che risulta essere costituito da pori al di sotto di 1.3 nm. La frazione di pori più stretti è evidentemente maggiore per il C5L-1-1-7, mentre gli altri due, come il CS-1-1-8, hanno una porosità distribuita su tutto il range dei micropori. La microporosità più stretta sarà uno dei fattori determinanti per il C5L-1-1-7 nell'adsorbimento di CO2. Il C5L-1-1-7, infatti, è il campione migliore in assoluto, però richiede due step di carbonizzazione: il primo a 500 °C per preparare il precursore e il secondo a 700 °C, per cui come tipo di sintesi è meno vantaggiosa e sostenibile rispetto a quella dove si ha un unico step di carbonizzazione e attivazione.



Figura 46-Andamento delle proprietà porose dei campioni ottenuti da lignina in funzione della temperatura di pre-carbonizzazione

Confrontiamo poi le proprietà porose dei campioni ottenuti da lignina con il migliore dei CS, cioè CS-1-1-7 (Figura 46). Le proprietà migliori sono ottenute dal C2.5L-1-1-7 che però non ha le migliori capacità adsorbenti.

Nella seguente tabella si riassumono tutti i valori di area e volume microporoso, sia per i campioni ottenuti da saccarosio, sia per quelli ottenuti dalla lignina.

Campione	S _{BET}	V _{tot}	V _{MP} (t-plot)	V _{MP} (DFT)
	m^2/g	cm ³ /g	cm ³ /g	cm ³ /g
CS-1-6	542	0.43	0.17	0.175
CS-1-7	690	0.52	0.23	0.22
CS-1-8	1300	0.89	0.41	0.39
CS-1-1-6	1667	0.7	0.59	0.62
CS-1-1-7	2434	1.08	0.9	0.96
CS-1-1-8	2804	1.25	1.07	1.12
CSC-1-1-7	1940	0.81	0.69	0.75
L-1-1-7	2142	1.03	0.68	0.84
C2.5L-1-1-7	2909	1.39	0.88	1.14
C5L-1-1-7	1814	0.79	0.65	0.3

Tabella 3- Proprietà porose dei campioni studiati mediante isoterme di adsorbimento di N₂ a 77 K

4.5 Isoterme di adsorbimento di CO₂

Le isoterme di CO₂ sono state ottenute:

- conducendo l'adsorbimento a due temperature diverse, 273 K e 293 K, per il calcolo del calore isosterico;
- effettuando due run di misura consecutivi alla temperatura di 273 K, intervallati da uno stadio di degasaggio in vuoto di 1h a 25 °C, per valutare la reversibilità o meno del processo. Il secondo run è riconoscibile in figura dal simbolo vuoto. Per motivi pratici per alcuni campioni questo è stato effettuato a 293 K. La differenza tra le massime quantità adsorbite nei due run rappresenta il numero di moli di gas adsorbite irreversibilmente: nel secondo run il carbone adsorbe meno CO₂ a causa dei siti che sono rimasti occupati anche dopo il degasaggio in vuoto.

Le isoterme sono mostrate nei paragrafi successivi e i risultati ottenuti con le energie caratteristiche e il volume microporoso DR sono riportati in Tabella 4.

Campione	V _{mp} (D.R.) (cm ³ /g)	Uptake max @ 273 K, 1 bar (mmol/g)	E(D.R.) (kJ/mol)	Frazione irreversibile	Calore isosterico (kJ/mol)
CS-1-6	0.19	3.67	38.8	0.14	36-27
CS-1-7	0.19	4.48	42.7	0.19	34.8-23.7
CS-1-8	0.3	5.47	31.3	0.01	31.9-25.3
CS-0-1-8	0.18	2.9	33.3	0	34.6-28.8
CS-1-1-6	0.3	7.2	35.7	0.1	37.8-27
CS-1-1-7	0.25	7.36	35	0.11	32.1-21.1
CS-1-1-8	0.25	6.64	30.5	0	29.7-24.7
CSC-1-1-7	0.29	6.73	32.7	0.08	34.1-24.4
L-1-1-7	0.21	5.77	32	0.06	31-22.8
C2.5L-1-1-7	0.24	6.68	31.9	0.13	31.3-22.4
C5L-1-1-7	0.3	7.4	33.5	0.1	34.6-24.9
C7L	0.22	3.81	34.9	0.14	36.7-29

Tabella 4-Risultati ottenuti dallo studio delle isoterme di adsorbimento di CO2

4.5.1 Campioni da saccarosio

SERIE 1-Y



Figura 47-Confronto tra le isoterme di adsorbimento di CO₂ a 273 K alle diverse temperature di attivazione

Come si può osservare dalla Figura 47, il campione CS-1-8 è quello che ha raggiunto l'uptake più alto, mostrando quasi il 100% di reversibilità, ma a basse pressioni sono il CS-1-6 e il CS-1-7 ad adsorbire maggiori quantità, come evidenziato dall'inset in scala logaritmica. Le isoterme di CS-1-6 e CS-1-7 incrociano quella del CS-1-8, raggiungendo un plateau più rapidamente rispetto a quest'ultimo, per il quale, invece, la quantità adsorbita continua ad aumentare all'aumentare della pressione.

Dalla forma dell'isoterma ci si aspetta un'interazione più forte su CS-1-6 e CS-1-7 rispetto a CS-1-8, come verrà confermato anche dalle misure di calore isosterico. Il modello DR applicato a queste isoterme fornisce delle energie caratteristiche per CS-1-6 e CS-1-7 maggiori di quelle del CS-1-8: rispettivamente 38.8 kJ/mol e 42.7 kJ/mol vs 31.3 kJ/mol.

Le misure sui due run di CS-1-6 e CS-1-7 hanno evidenziato una frazione irreversibile rispettivamente del 4.2 % e del 3.8%: questa è attribuita all'interazione della CO_2 con ioni K⁺ intercalati particolarmente esposti e accessibili, i quali hanno un potere polarizzante verso le molecole di anidride carbonica tale da rendere irreversibile l'interazione a temperatura ambiente. Questo sembra essere in accordo anche con la quantità totale di potassio presente, infatti il CS-1-7 ha un residuo percentuale misurato in TGA e delle quantità misurate all'EDX di potassio maggiori di quelle del CS-1-6. Avendo più potassio, quindi, avrà anche una frazione di potassio più esposta in grado di adsorbire irreversibilmente la CO_2 .



Figura 48-Correlazione tra la quantità di CO₂ adsorbita e il volume poroso cumulativo dei campioni della serie CS-1-Y

Si è cercato poi di correlare la quantità adsorbita alle proprietà porose. La maggior quantità adsorbita sul CS-1-8 è da attribuirsi ai maggiori volumi microporosi (Figura 48), nonché ai maggiori volumi microporosi misurati dal metodo DR.

Per i campioni CS-1-6 e CS-1-7 grava la presenza di fasi a base K (come l'idrogeno-carbonato) evidenziate dai raggi X, le quali possono portare all'occlusione dei pori e all'aumento del peso del campione senza contribuire all'adsorbimento: tolgono infatti volume poroso e area. Il CS-1-8 ha un volume poroso maggiore in tutto il range.

SERIE 1-1-Y



Figura 49-Confronto tra le isoterme di adsorbimento di CO₂ a 273 K alle diverse temperature di attivazione

Per motivi di tempo si è deciso di non investigare il rapporto KOH/urea ma di focalizzarsi sull'effetto della temperatura. La prima cosa che sicuramente emerge dall'osservazione di questi grafici è che l'aggiunta di urea migliora notevolmente le capacità adsorbenti dei campioni: tutti i campioni infatti adsorbono una quantità superiore a 6 mmol/g e in ordine crescente di uptake si ha CS-1-1-8< CS-1-1-6< CS-1-1-7. Si vede subito che l'urea ha un effetto

positivo solo se utilizzata in combinazione con il KOH, infatti il campione CS-0-1-8, che contiene solo urea, ha delle capacità adsorbenti piuttosto limitate rispetto agli altri campioni.

Il CS-1-1-6 è il campione che nella regione a basse pressioni adsorbe quantità maggiori, seguito dal CS-1-1-7. Questi, quindi, sono i campioni che danno un'interazione più forte soprattutto a basse pressioni, come evidenziato dai valori di energia caratteristica maggiori rispetto al CS-1-1-8 (35.7 kJ/mol e 35 kJ/mol rispettivamente per il CS-1-1-6 e il CS-1-1-7 e 30.5 kJ/mol per il CS-1-1-8) e come sarà confermato dalle curve di calore isosterico che si vedranno successivamente.

Per quanto riguarda la frazione di irreversibile, si osserva qualcosa di simile a quanto accade nella serie 1-Y. Quando la temperatura di attivazione è di 800°C, si osservano due cose correlate: TGA ed EDX attestano che resta poco potassio, in accordo con le reazioni di attivazione per cui a 800°C il K metallico evapora. La presenza di una frazione irreversibile nei campioni preparati a 600 e 700 °C è da attribuire all'interazione della CO₂ con cationi K⁺ o particolarmente esposti o presenti in pori molto stretti, ovvero l'effetto del poro stretto che dà un'energia di interazione di per sé maggiore è amplificato dalla presenza di questi cationi.

Le percentuali di irreversibile sono inferiori, perché sono 1.4-1.5 % ma a fronte di quantità totale adsorbita maggiore. Per il tipo di studio condotto, cioè la ricerca di carboni che fisisorbono l'azoto, la presenza di irreversibile non è desiderata, perché vuol dire che è richiesta una maggiore energia per la rigenerazione, soprattutto se si vuole pensare ad un'applicazione per PSA dove la T è quella ambiente e si lavora solo sulla pressione.

L'assenza di fasi carbonato in questi campioni, come discusso nel capitolo XRD, è un altro fattore positivo a livello di capacità adsorbenti. Dalle misure EDX si direbbe che il potassio è disperso probabilmente in forma di potassio intercalato.



Figura 50- Correlazione tra la quantità di CO₂ adsorbita e il volume poroso cumulativo dei campioni della serie CS-1-1-Y

Andando a considerare una possibile correlazione con la pore size distribution, si può notare come il CS-1-1-8, che è il campione che ha il maggiore volume poroso e costituito prevalentemente da micropori sotto i 2 nm, non è in realtà quello che adsorbe più CO₂. D'altro canto, come estremo opposto vi è il CS-1-1-6, che è quello che adsorbe di più, avendo il volume poroso minore e la maggior parte della porosità < 1.5 nm. Nella PSD si vede che le curve di

CS-1-1-8 e CS-1-1-6 si intersecano a circa 0.78 nm. Questo indica che il CS-1-1-6 ha una porosità minore, ma ha una frazione di micropori più stretti (ultramicropori) più abbondante, senza contare che l'azoto a 77 K in genere sottostima questa frazione. Da letteratura è noto, infatti, che gli ultramicropori sono più efficienti nell'adsorbire la CO₂, come discusso precedentemente. Sicuramente quindi un primo fatto che influisce sulla capacità adsorbente è la diversa distribuzione di taglia dei pori.

Infine, si riporta anche lo studio del campione CSC-1-1-7 ottenuto miscelando urea con K_2CO_3 piuttosto che con KOH, pensando ad un'applicazione scalabile che limita il rischio di corrosione in fase di sintesi. Il campione ottenuto adsorbe ancora una buona quantità di CO₂, con una microporosità < 1.5 nm e con una consistente frazione di ultramicropori.

In conclusione, in accordo con la letteratura, si può dire con certezza che la porosità più stretta sia un parametro importante nel miglioramento delle capacità adsorbenti di CO₂.



4.5.2 Campioni da lignina

Figura 51- Confronto tra le isoterme di adsorbimento di CO₂ a 273 K per i campioni ottenuti da lignina

La capacità adsorbente migliore è del campione C5L-1-1-7, che è stato ottenuto mediante due step di carbonizzazione: pre-carbonizzazione a 500 °C e attivazione con KOH e urea a 700 °C. Da un punto di vista di scale-up della sintesi, è vero che la lignina può essere un precursore più conveniente rispetto al saccarosio (anche se in realtà come reagente alla Sigma-Aldrich costa di più), però per ottenere questo campione è stato necessario passare per un doppio trattamento termico.

La capacità adsorbente diminuisce all'aumentare della temperatura di pre-carbonizzazione. Se la lignina viene pre-carbonizzata a 250 °C la capacità adsorbente diminuisce, ancor più se la carbonizzazione viene fatta con un singolo stadio sulla lignina tal quale.

Dal punto di vista delle frazioni irreversibili, il campione L-1-1-7 è l'unico ad avere quasi la totale reversibilità (frazione irreversibile 0.06)

Si è voluta confrontare la capacità adsorbente del CS-1-1-7 anche con la capacità adsorbente di una lignina semplicemente carbonizzata a 700 °C e senza attivanti, che corrisponde al campione C7L. La capacità adsorbente cala drasticamente; anche se a basse pressioni il C7L adsorbe in maniera simile al C5L-1-1-7, poi ad alte pressione c'è un incrocio delle curve e il C7L tende ad andare a plateau. La motivazione di tale comportamento è che la porosità del C7L è costituita da pori più stretti.



Figura 52- Correlazione tra la quantità di CO₂ adsorbita e il volume poroso cumulativo dei campioni ottenuti da lignina

La cosa più interessante osservata dal confronto dei campioni è che il C5L-1-1-7 è quello che ha la porosità minore, ma costituita prevalentemente da pori al disotto di 1,5 nm, con un'evidente frazione maggiore di ultramicroporosità, dove la curva del C5L-1-1-7 incrocia quella del C25L-1-1-7 intorno a 1 nm. C2.5L-1-1-7 è quello con area maggiore e volume maggiore in assoluto, ma non è quello con capacità adsorbente maggiore di CO₂: questo, di nuovo, dimostra l'importanza della porosità più stretta.

Per completezza in Figura 53 si riportano le isoterme di adsorbimento di CO_2 a 293 K e 1 bar di tutti i campioni studiati.



Figura 53- Confronto tra le isoterme di adsorbimento di $CO_2 a$ 293 K e 1 bar alle diverse temperature di attivazione per i campioni della serie CS-1-Y (a), CS-1-1-Y (b) e ottenuti da lignina (c)



4.5.3 Possibili correlazioni

Figura 54-Correlazioni tra le proprietà porose e la quantità di CO₂ adsorbita. In rosso i dati relativi a questo lavoro di tesi, in blu quelli relativi al precedente lavoro di tesi.

Nel tentativo di trovare una correlazione tra proprietà porose e capacità adsorbente, tutti i dati relativi ai campioni studiati in questo lavoro di tesi ed in quello precedente [33] sono stati riportati nella Figura 54. Per nessuno dei parametri analizzati, si ha una correlazione evidente. Apparentemente, un miglioramento delle proprietà porose misurate dalle isoterme di N₂ (*i.e.* SSA, volume poroso totale, volume microporoso DFT) porta ad un miglioramento della capacità adsorbente. Tuttavia, occorre evidenziare due criticità in questa correlazione: i) la dispersione dei dati ad alte capacità adsorbenti è elevata (ad esempio CS-1-1-8 ha una SSA doppia rispetto a CS-1-1-6, ma una capacità adsorbente leggermente inferiore); ii) una eventuale curva di interpolazione porterebbe ad un'intercetta sull'asse delle ascisse maggior di zero (comportamento di difficile interpretazione). Una miglior correlazione sembra esserci tra capacità e volume microporoso D.R.. In effetti questo valore (ricavato dalle stesse isoterme di CO₂ a 273 K) è sicuramente quello che meglio descrive la ultra-microporosità dei campioni, ovvero la proprietà porosa più importante per questa applicazione. Anche in questo caso dei dati risultano relativamente dispersi, ma occorre ricordare come, oltre alla taglia dei pori, anche la presenza di K⁺ intercalato e di gruppi azotati di superficie abbiano un ruolo nel determinare capacità adsorbenti ed energia di interazione.

4.6 Calore isosterico

I profili di calore isosterico di adsorbimento della CO_2 (Q_{st}), calcolati applicando l'equazione di Clausius-Clapeyron alle isoterme alle temperature di 273 e 293 K, sono riportati in Figura 55, Figura 56 e Figura 57. La massima quantità adsorbita che compare in queste figure rappresenta la massima quantità adsorbita a 293K.

4.6.1 Campioni da saccarosio

SERIE 1-Y



Figura 55-Profili di calore isosterico dei campioni della serie CS-1-Y

Il campione CS-1-8, che è quello che ha mostrato la maggiore capacità adsorbente, presenta un calore di adsorbimento abbastanza costante (≈ 26 kJ/mol) in un ampio range di ricoprimento. I calori un po' più elevati a bassi ricomprimenti sono dovuti probabilmente all'adsorbimento della CO₂ nelle porosità più strette.

I due campioni sintetizzati a temperatura più bassa, mostrano un calore di adsorbimento meno costante con il ricoprimento, ma più elevato rispetto a quanto visto per il CS-1-8, in un ampio range di ricoprimento. La maggiore energia di interazione in questo caso è dovuta prevalentemente alla presenza di potassio intercalato. L'analisi EDX, infatti, ha evidenziato una maggior quantità di potassio in questi campioni rispetto al CS-1-8. A supporto di questa ipotesi, il calore misurato sul campione CS-1-7, dopo aver subito un ulteriore lavaggio in HCl più concentrato, si abbassa rispetto al caso di un solo lavaggio: i raggi X hanno mostrato che il doppio lavaggio non rimuove tutte le specie carbonato, ma la spettroscopia XPS ha evidenziato la rimozione del potassio dalla superficie. Per questo è probabile che il secondo lavaggio abbia rimosso il potassio intercalato, ma non le fasi carbonato che non partecipano al processo di adsorbimento.[33]

Se si osservano le pore size distribution della serie 1-Y, il CS-1-8 sembra avere una porosità maggiore in tutto il range di larghezza dei pori (Figura 41), per cui è improbabile che il più alto calore di adsorbimento dei CS-1-6 e CS-1-7 sia legato alla presenza di pori più stretti.

Il CS-1-8, infine, presenta un calore più costante con il ricoprimento, per cui sembra avere una superficie più omogenea, cosa desiderabile in alcune applicazioni come in una TSA, anche se questi campioni sono stati pensati per una PSA.

Una più marcata diminuzione del Q_{st} con il ricoprimento, dovuta all'occupazione di siti via via più deboli, indica una maggiore eterogeneità nei siti di adsorbimento. La maggiore quantità adsorbita sul CS-1-8 rispetto agli altri due campioni, alla luce di quanto visto finora, è quindi correlabile al maggiore volume microporoso, sebbene non vi sia una diretta proporzionalità tra le due grandezze: nonostante il volume poroso sia il doppio degli altri due, non si adsorbe il doppio della CO₂ (vedi Tabella 3 e Tabella 4)

SERIE 1-1-Y



Figura 56-Profili di calore isosterico dei campioni della seria CS-1-1-Y

In generale, i campioni della serie 1-1-Y hanno meno potassio della serie 1-Y, ma nella serie 1-Y tanto potassio era in forma di carbonato.

CS-0-1-8 ha una capacità molto limitata e la sua energia di interazione elevata è dovuta probabilmente sia alla porosità costituita prevalentemente da ultramicropori, sia alla presenza di azoto rilevata dall'XPS (vedi Tabella 5).

Campione	С	0	K	Ν	Na
CS116	78,4	15,14	1,91	4,55	-
CS117	83,68	13,36	1,1	1,86	-
CSC117	85,41	9,52	0,74	4,33	-
CS118	87,5	10,66	0,72	1,12	-
CS018	91,46	6,31	-	2,23	-
L117	82,97	12,09	1,23	3,71	-
C25L117	86,39	8,96	2,31	2,34	-
C5L117	88,15	9,26	2,12	0,46	-
C7L	89,37	9,78	-	-	0,62

Tabella 5-percentuali atomiche determinate dallo spettro survay dell'XPS

Il CS-1-1-8, come nel caso precedente, presenta un calore costante in un ampio range di ricoprimento (da 1 a 4 mmol/g è 25 kJ/mol), con un aumento a bassi ricoprimenti. Pur essendo il campione con volume microporoso maggiore, non è quello che ha le migliori capacità adsorbenti. Questo risultato sembra indicare che solo i micropori più stretti (< 1.5 nm) diano un significativo contributo alla capacità adsorbente. L'aumento di Q_{st} a bassi ricoprimenti (ca. 30 kJ/mol) è probabilmente dovuto alla presenza di K nei micropori più stretti.

Per quanto riguarda CS-1-1-6 e CSC-1-1-7 questi hanno calori molto alti.

Il CS-1-1-7 ha un calore più alto del CS-1-8 a bassi ricoprimenti, e un andamento meno costante con il ricoprimento. Il più alto calore a bassi ricoprimenti può essere dovuto a due fattori:

- alla maggior frazione di pori più stretti evidenziata nella pore size distribution;
- alla maggior quantità di potassio.

Se si confrontano le due curve, si osserva che hanno un profilo molto simile, ma quella del CS-1-1-6 è spostata verso l'alto. Le motivazioni che possono portare ad un'energia di interazione maggiore sono almeno due: la PSD che nel CS-1-1-6 sembra dare una frazione di micropori maggiore (come anche evidenziato dal volume D.R.), ma soprattutto la presenza di azoto, che porta a Q_{st} maggiori in tutto il range di ricoprimento.

Il Q_{st} di CSC-1-1-7 ha un comportamento interessante: ha un andamento simile agli altri due, ma ha un calore leggermente maggiore del CS-1-1-7. Le analisi XPS hanno evidenziato per questo campione un minor contenuto di potassio, ma un contenuto di azoto simile al CS-1-1-6. Questi due campioni sono quelli che mostrano un Q_{st} maggiore, e sono anche quelli che hanno il contenuto di azoto più elevato. Il picco HR dell'azoto N1s ha evidenziato principalmente le componenti tipiche di azoto piridinico e pirrolico che in letteratura sono indicati come quelli che favoriscono l'interazione più forte con la CO₂ (vedi <u>paragrafo 1.3</u>).

SERIE LIGNINA



Figura 57-Profili di calore isosterico per i campioni ottenuti da lignina

Per questi campioni, l'effetto della taglia dei pori sembra essere quello prevalente nella determinazione del Q_{st} . La porosità sotto il nm è simile per L-1-1-7 e C25L-1-1-7, mentre è il C5L-1-1-7 a mostrare la frazione micropori più stretti più abbondante. A tale frazione si devono la maggiore capacità ed il maggior Q_{st} di questo campione, nonostante sulla base del contenuto di N ci si sarebbe aspettato un calore più alto per L-1-1-7. Occorre evidenziare come le misure EDX su C5L-1-1-7 abbiano rilevato piccole quantità di Na, probabilmente in forma di Na⁺ intercalato. Il minor raggio ionico di Na⁺ rispetto a K⁺ potrebbe portare ad una maggior polarizzazione della CO₂ adsorbita, con calori di adsorbimento maggiori.

Nelle Figura 56 e Figura 57 sono riportati anche i Q_{st} dei campioni di controllo delle due serie di campioni da saccarosio e lignina: CS-0-1-8 e C7L. Per questi campioni, la mancata chiusura del cappio di isteresi nelle isoterme di adsorbimento di N₂ a 77 K ha evidenziato limiti di diffusione (ovvero i punti di adsorbimento non sono realmente all'equilibrio!) dovuti ad una porosità costituita prevalentemente da ultra-micropori con ampiezza < 7 nm. Ciò potrebbe giustificare l'elevato Q_{st} osservato per entrambi. Questi campioni (dalla limitata capacità di adsorbimento) mostrano lo stesso comportamento nelle curve di calore isosterico, ovvero una leggera "risalita" di Q_{st} a bassi ricoprimenti. È pertanto possibile che anche la diffusione della CO₂ nella porosità di questi campioni sia stata limitata dalla taglia dei pori, non permettendo di raggiungere reali condizioni di equilibrio (specie a bassi ricoprimenti). Considerata la natura dendritica della porosità dei carboni attivi (in cui i pori più stretti sono quelli più in profondità), i limiti di diffusione portano a delle condizioni di "quasi-equilibrio", in cui le prime molecole adsorbite non hanno ancora raggiunto il sito più forte (ovvero il poro più stretto).

Un ulteriore confronto si può fare tra CS-1-1-7 con C5L-1-1-7. Il calore di quest'ultimo risulta essere leggermente maggiore del CS-1-1-7 che ha capacità simili, ma ha una frazione di micropori più stretti meno abbondante. Da quanto osservato i fattori che influiscono sul calore di adsorbimento sono tre (taglia dei pori, presenza di potassio intercalato e presenza N), ma è difficile discernere i tre contributi.

4.7 Selettività IAST



Figura 58- Selettività IAST per i campioni della serie CS-1-1-Y e per il CS-1-8

Per i campioni CS-1-1-Y e CS-1-8 è stata calcolata la selettività IAST su una miscela gassosa di composizione 15% CO₂ / 85% N₂. Dalla Figura 58 si osserva che la selettività è molto più alta a bassi ricoprimenti dove agiscono soprattutto i siti forti quindi i K⁺ e i legami idrogeno, come ci si aspettava. La selettività CO_2/N_2 migliora sicuramente con il contenuto di azoto: il CS-1-1-6, che mostra la selettività più alta, è infatti quello che presenta la maggiore quantità di N, soprattutto di tipo pirrolico.

Il CS-1-8 è il CS-1-1-8 hanno comportamento simile: entrambi, in effetti, presentano poco potassio e una quantità di azoto nulla o scarsa, per cui mostrano una minor selettività già a bassi ricoprimenti.

Conclusioni

In questo lavoro di Tesi sperimentale, saccarosio e lignina sono stati utilizzati come precursori organici per la sintesi di carboni attivi microporosi, che rappresentano dei possibili materiali adsorbenti per la cattura di CO₂. I carboni attivi, da anni oggetto di studi di ricerca, presentano infatti le caratteristiche adatte a tale scopo: ampia disponibilità, basso costo, stabilità chimica e termica, facilità di rigenerazione, elevata area superficiale e microporosità. In base alle condizioni di sintesi, le loro proprietà porose e la chimica di superficie possono essere migliorate, aumentando anche le capacità adsorbenti: è per questo motivo che si gioca sulla variazione di alcuni parametri come la concentrazione di agente attivante, la temperatura di attivazione o l'aggiunta di droganti.

In questo caso si è scelto di utilizzare il KOH come agente attivante, da solo o in combinazione con l'urea, in veste di drogante di N. Quest'ultima, infatti, può portare alla formazione di gruppi basici azotati di superficie che possono incrementare l'entalpia di adsorbimento [1]. Si è qui indagato sull'effetto della T di carbonizzazione/attivazione (600, 700 e 800 °C), ma non su quello della concentrazione di agente attivante o drogante, il cui rapporto in massa, scelto sulla base di lavori precedenti, è rimasto costante. In particolare, sono stati sintetizzati campioni con solo KOH con rapporto in massa KOH/CS pari a 1:1 (CS-1-Y) e campioni con rapporto in massa KOH/urea/CS pari a 1:1:1 (CS-1-I-Y), dove CS indica il char ottenuto dalla disidratazione del saccarosio a bassa T (100-160 °C) e Y indica la temperatura di attivazione.

Nell'ottica di promuovere un'economia circolare, è auspicabile selezionare i precursori organici tra le biomasse. Ciò consentirebbe di ammortizzare i costi di produzione, e di restituire valore a ciò che sarebbe ormai un prodotto di scarto, rendendo così l'operazione più sostenibile. Si è scelto, quindi, di utilizzare la lignina (sottoprodotto della lavorazione della carta) come possibile alternativa al saccarosio. Questa è stata impregnata sempre con rapporto in massa KOH/urea/lignina 1:1:1 e si sono ottenuti i campioni L-1-1-7, C2.5L-1-17 e C5L-1-1-7, dove questi ultimi due sono stati pre-carbonizzati a 250 °C e 500°C.

Tra i campioni della serie CS-1-Y, il più performante è stato il CS-1-8 con capacità adsorbente a 273 K di 5.47 mmol/g CO₂, completa reversibilità a temperatura ambiente (t.a.) e calore isosterico relativamente costante in un ampio range di ricoprimento ($Q_{st} = 27.7-25.3$ kJ/mol per $n_{ads} > 1 \text{ mmol/g}$). In accordo con le reazioni coinvolte nel processo di attivazione con KOH, la T di 800°C è quella che porta ad un minor contenuto di K residuo, come evidenziato anche da TGA e EDX, e a volumi microporosi (V_{MP}) e area superficiale specifica (SSA) maggiori. Per i campioni CS-1-6 e CS-1-7, porosità e SSA sono limitati dalla presenza residua di fasi cristalline a base potassio, come KHCO₃ e K₄H₂(CO₃)₃ che possono comportare del "pore blocking". Di conseguenza, questi campioni dimostrano una minore capacità di adsorbimento di CO₂. Essi, tuttavia, presentano una maggiore energia di interazione solido-gas, specie a bassi ricoprimenti, come è anche evidenziato dalla presenza di una piccola frazione di CO₂ adsorbita irreversibilmente, pari a ca. 4.2% del totale adsorbito. Le mappature EDX hanno suggerito che il potassio residuo, molto più abbondante in questi due campioni, possa essere presente non solo come idrogeno-carbonato cristallino, ma anche come K⁺ intercalato tra i piani (disordinati) grafitici. Quest'ultimo ha un elevato potere polarizzante verso la CO₂, ed è pertanto ritenuto responsabile dei più alti calori di adsorbimento e dell'adsorbimento irreversibile della stessa. Per tutte le temperature di attivazione, l'uso combinato di KOH e urea (serie CS-1-1-Y) ha

portato ad un netto miglioramento delle proprietà porose. In questi campioni non è stata osservata la presenza di fasi cristalline residue, e sia le mappature EDX che le analisi TGA suggeriscono che il potassio residuo (presente in maggiori quantità per $T_{att} = 600 \text{ e } 700^{\circ}\text{C}$) sia presente in forma di K⁺ intercalato. I campioni ottenuti mostrano elevate SSA (fino a ca. 2800 m²/g), ed un volume poroso costituito prevalentemente da micropori (ca. 90% del volume poroso totale), con una frazione rilevante di ultra-micropori (ampiezza < 0.7 nm). Questi ultimi in particolare sono caratterizzati da un elevato potenziale di adsorbimento e rivestono pertanto un ruolo cruciale nella cattura di CO₂. Occorre evidenziare come il campione CS-1-1-8, pur avendo volume microporoso e SSA maggiori, mostri capacità adsorbenti (6.68 mmolg/g CO₂) minori rispetto al CS-1-1-6 e CS-1-1-7 (rispettivamente 7.2 e 7.36 mmol/g). Inoltre, dal confronto dei calori isosterici di adsorbimento, si osserva come il campione CS-1-1-6 mostri anche la maggior energia di interazione su tutto il range di ricoprimento. Questo comportamento è ascrivibile alla presenza di:

- *i)* una frazione maggiore di ultramicropori;
- *ii)* un elevato contenuto di potassio intercalato;
- *iii)* drogaggio con azoto (evidenziata da XPS).

In accordo con la letteratura, i gruppi azotati di superficie diminuiscono in genere con l'aumentare della T_{att} . A 600-750°C prevale la presenza di N-pirrolico, che ha un ruolo molto importante nella cattura di CO₂, in quanto promuove la formazione di legami idrogeno [5].

Considerata la natura corrosiva dell'idrossido di potassio, un ulteriore importante risultato di questo studio ha riguardato la sostituzione del KOH con K₂CO₃, effettuata nell'ottica di una migliore scalabilità del processo. Il campione così ottenuto, denominato CSC-1-1-7, pur avendo capacità adsorbenti leggermente minori del corrispettivo CS-1-1-7, risulta ancora competitivo, mostrando una buona ultra-microporosità ed un più alto calore isosterico, dato dal più elevato contenuto di azoto. Infine, le scarse proprietà del campione di controllo CS-0-1-8, preparato con sola urea, hanno dimostrato come l'urea abbia un effetto benefico solo se usata in sinergia con il KOH.

Tra i campioni ottenuti da lignina il più performante è il C5L-1-1-7 che è anche il migliore in assoluto tra tutti i campioni, con un uptake di 7.4 mmol/g CO₂. Occorre evidenziare tuttavia che la sua sintesi richieda un doppio trattamento termico, rivelandosi quindi sconveniente dal punto di vista di sostenibilità energetica del processo. Anche in questo caso è stata evidente l'importanza dell'ultra-microporosità. Infatti, è proprio l'elevata frazione di ultramicropori (evidenziata da alti valori di volume D.R.) a determinare la maggiore capacità adsorbente di C5L-1-1-7 rispetto a C2.5L-1-1-7 (nonostante quest'ultimo abbia volume microporoso e SSA maggiori). Nei campioni derivati da lignina, la capacità adsorbente, così come la frazione di ultramicropori, diminuiscono con la temperatura di pre-carbonizzazione.

In conclusione, si può dire che l'adsorbimento di CO_2 nei campioni analizzati migliori con la presenza ultramicropori e di potassio intercalato. In accordo con la letteratura, valori più elevati di calore isosterico di adsorbimento ed una migliore selettività CO_2/N_2 sono stati osservati nei campioni a maggior contenuto di N di tipo pirrolico.

Ringraziamenti

Sono convinta che si raggiunge un traguardo solo grazie alla consapevolezza che qualcuno crede in te! Per questo ringrazio chi mi è stato accanto in questo percorso senza mai smettere di donarmi fiducia.

Il mio ringraziamento, quindi, va a Dio, mio Re e Creatore, Principio e Fine, mia Fortezza e mia Roccia, che, con amore di Padre, mi ha condotto fin qui tenendomi per mano attraverso le persone meravigliose che ha messo lungo mio cammino.

Tra queste desidero ringraziare di cuore i miei genitori, Daniela e Luigi, per me persone esemplari e mio punto di riferimento certo. Lontani 1000 km, mi sono stati sempre vicini. Non mi hanno mai fatto mancare il loro sostegno e aiuto concreto, hanno sempre creduto, lottato e sperato con me con tutte le loro forze e hanno saputo infondermi, anche a distanza, amore e dolcezza, pazienza e coraggio, aiutandomi a rialzarmi quando non avevo la forza.

Un grandissimo grazie va anche ai miei nonni, Vincenzo e Maria, senza i quali non sarei quella che sono e che con la loro esperienza hanno illuminato la strada. "Se lotti e resisti, vinci e conquisti" è il motto di nonno Enzo e da quando lo conosco è anche il mio. E un pensiero va anche alla nonna Maria, che mi guarda e gioisce da lassù. Insieme a loro, ringrazio tutto il resto della mia bella e grande famiglia.

Un sentito grazie va al mio relatore, il professor Marco Armandi, che si è rivelato un vero e proprio compagno di squadra, appassionato del suo lavoro, sempre tanto presente, gentile e disponibile, ma soprattutto pronto a ridarmi fiducia quando ho commesso qualche errore.

E ringrazio anche Nico e Jawad che mi hanno aiutata e mi hanno tenuto compagnia nelle ore di laboratorio.

Ringrazio ancora i miei amici Michele, Giovanni e Margherita, con cui ho iniziato la mia nuova vita a Torino appena diciannovenne e su cui ho potuto sempre contare durante il mio percorso. Nonostante la distanza forzata dal Covid, sono stati sempre presenti nella mia vita e hanno e avranno sempre un posto speciale nel mio cuore.

Grazie a Giuliana, la mia coinquilina, ma per me soprattutto amica, con cui ho condiviso gioie e dolori, risate e lacrime, notti insonni e giornate difficili, pranzi in armonia (o armocromia?) e cene in spensieratezza. La sua presenza e i suoi consigli sono stati preziosi, così come pure la pazienza e l'allegria portati da Salvo e la simpatia di Pamela.

In ultimo, ma non per importanza, ringrazio il mio fidanzato Francesco. A te, amore mio, va il mio grande grazie perché è con te che sto diventando Donna. Sei l'unico in grado di farmi andare oltre i miei limiti, oltre i miei orizzonti, l'unico in grado di farmi vedere il mondo da una prospettiva diversa, l'unico a mettermi nelle condizioni di fare delle scelte vere. Grazie per tutta la pazienza, la perseveranza, l'allegria, la fiducia e l'amore che hai portato nella mia vita. Grazie per avermi fatto conoscere una Bellezza senza eguali. Grazie perché con te (e con Dio che è in te) la vita ha sapore.

Insieme a te, voglio ringraziare anche la tua famiglia, che mi ha sempre accolta e sostenuta, affrontando anche lunghi viaggi per fare festa con me.

Un grazie lo voglio riservare a me stessa: non sempre è facile, cara Mary, compiere i passi giusti, ma ogni giorno ne hai fatto uno, a volte deciso, altre incerto, a volte giusto, a volte sbagliato...e proprio così sei arrivata alla meta, a piccoli passi possibili e credendo in te! Ricordati, ogni giorno, di farlo un po' di più, perché puoi!

E infine, grazie Torino! Grazie perché mi hai dato l'opportunità di crescere come persona in tutti i sensi e di conoscere tante altre belle persone a me care (Federica, Aurora, Michela, Antonella, Marco, Marianna, Gianni, Giulia, padre Franco, fra Daniele, don Luca e don Roberto, e tutti gli altri ragazzi del coro e del collegio, insieme ai custodi Emilio e Rossella). Custodirò ogni ricordo!

Ora è il tempo di andare via, ma ogni volta che tornerò a trovarti, avrò il cuore grato e felice.

Bibliografia

- H. Cui, J. Xu, J. Shi, N. Yan, and Y. Liu, "Facile fabrication of nitrogen doped carbon from filter paper for CO2 adsorption," *Energy*, vol. 187, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.energy.2019.115936.
- [2] Y. Guo, C. Tan, J. Sun, W. Li, J. Zhang, and C. Zhao, "Porous activated carbons derived from waste sugarcane bagasse for CO2 adsorption," *Chemical Engineering Journal*, vol. 381, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.122736.
- [3] Z. Zhang *et al.*, "Critical Role of Small Micropores in High CO 2 Uptake," 2013.
- [4] Z. Tian *et al.*, "Ultra-microporous N-doped carbon from polycondensed framework precursor for CO2 adsorption," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 257, pp. 19–26, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.micromeso.2017.08.012.
- [5] E. Maruccia *et al.*, "Nanocast nitrogen-containing ordered mesoporous carbons from glucosamine for selective CO2 capture," *Materials Today Sustainability*, vol. 17, p. 100089, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.mtsust.2021.100089.
- [6] F. Zhang *et al.*, "The potassium hydroxide-urea synergy in improving the capacitive energystorage performance of agar-derived carbon aerogels," *Carbon N Y*, vol. 147, pp. 451–459, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.carbon.2019.03.011.
- [7] M. S. Shafeeyan, W. M. A. W. Daud, A. Houshmand, and A. Shamiri, "A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 89, no. 2. Elsevier B.V., pp. 143–151, 2010. doi: 10.1016/j.jaap.2010.07.006.
- [8] S. Balou, S. E. Babak, and A. Priye, "Synergistic Effect of Nitrogen Doping and Ultra-Microporosity on the Performance of Biomass and Microalgae-Derived Activated Carbons for CO2Capture," ACS Applied Materials and Interfaces, vol. 12, no. 38, pp. 42711–42722, Sep. 2020, doi: 10.1021/acsami.0c10218.
- [9] M. Sevilla, J. B. Parra, and A. B. Fuertes, "Assessment of the role of micropore size and Ndoping in CO2 capture by porous carbons," ACS Applied Materials and Interfaces, vol. 5, no. 13, pp. 6360–6368, Jul. 2013, doi: 10.1021/am401423b.
- [10] "Accordo di Parigi," *https://ec.europa.eu/info/index_it*. https://ec.europa.eu/clima/eu-action/international-action-climate-change/climate-negotiations/paris-agreement_it (accessed Jun. 27, 2022).
- [11] J. Liu *et al.*, "Spherical potassium intercalated activated carbon beads for pulverised fuel CO2 post-combustion capture," *Carbon N Y*, vol. 94, pp. 243–255, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.carbon.2015.06.036.
- [12] J. Shi, H. Cui, J. Xu, N. Yan, Y. Liu, and S. Zhang, "One-step synthesis of highly porous nitrogen doped carbon from the direct pyrolysis of potassium phthalimide for CO2 adsorption," *Journal of CO2 Utilization*, vol. 39, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.jcou.2020.101164.
- [13] X. Y. Zhao *et al.*, "Preparation and characterization of activated carbons from oxygen-rich lignite for electric double-layer capacitor," *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 13, no. 3, pp. 2800–2816, Mar. 2018, doi: 10.20964/2018.03.50.
- [14] "Trends in Atmospheric Carbon Dioxide," *https://gml.noaa.gov/.* https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/ (accessed Jun. 27, 2022).
- [15] Piana., *L'accordo di Parigi sul clima*. Lulu Editore, 2016.
- [16] "Global Warming of 1.5°C An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty Headline Statements from the Summary for Policymakers* Understanding Global Warming of 1.5°C."
- [17] T. Gasser and G. Luderer, "Edgar Hertwich (USA/Austria), Lena Höglund-Isaksson," Pallav Purohit, 2018.
- [18] B. Andrea, "BECCS: a che punto è la cattura e sequestro di CO2 dalla biomassa,"

https://www.infobuildenergia.it/, Dec. 03, 2020.

- [19] C. Chao, Y. Deng, R. Dewil, J. Baeyens, and X. Fan, "Post-combustion carbon capture," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 138, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.rser.2020.110490.
- [20] S.-I. Nakao, K. Yogo, K. Goto, T. Kai, and H. Yamada, "SPRINGER BRIEFS IN ENERGY Advanced CO2 Capture Technologies Absorption, Adsorption, and Membrane Separation Methods." [Online]. Available: http://www.springer.com/series/8903
- [21] A. Samanta, A. Zhao, G. K. H. Shimizu, P. Sarkar, and R. Gupta, "Post-combustion CO 2 capture using solid sorbents: A review," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 51, no. 4. pp. 1438–1463, Feb. 01, 2012. doi: 10.1021/ie200686q.
- [22] J. M. Kolle, M. Fayaz, and A. Sayari, "Understanding the Effect of Water on CO2Adsorption," *Chemical Reviews*, vol. 121, no. 13. American Chemical Society, pp. 7280–7345, Jul. 14, 2021. doi: 10.1021/acs.chemrev.0c00762.
- [23] Q. Wang, "Post-combustion Carbon Dioxide Capture Materials," in *Post-combustion Carbon Dioxide Capture Materials*, 2018, pp. 1–317. doi: 10.1039/9781788013352-fp001.
- [24] R. C. Bansal and Meenakshi. Goyal, *Activated carbon adsorption*. Taylor & Francis, 2005.
- [25] Prof. Sangermano, "Appunti dal corso di Ingegneria dei nanomateriali, Politecnico di Torino." 2020.
- [26] N. Hedin, L. Andersson, L. Bergström, and J. Yan, "Adsorbents for the post-combustion capture of CO2 using rapid temperature swing or vacuum swing adsorption," *Applied Energy*, vol. 104. Elsevier Ltd, pp. 418–433, 2013. doi: 10.1016/j.apenergy.2012.11.034.
- [27] Prof. Cicero-Onida-Gobber, "Appunti dal Corso di Chimica, fisica e ingegneria delle superfici, Politecnico di Torino." 2020.
- [28] R. C. Bansal and Meenakshi. Goyal, *Activated carbon adsorption*. Taylor & Francis, 2005.
- [29] M. Armandi, B. Bonelli, F. Geobaldo, and E. Garrone, "Nanoporous carbon materials obtained by sucrose carbonization in the presence of KOH," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 132, no. 3, pp. 414–420, Aug. 2010, doi: 10.1016/j.micromeso.2010.03.021.
- [30] D. Atwood, B. Crabtree, G. Meyer, D. Woollins, and H. V. Huynh, "Introduction to Porous Materials Inorganic Chemistry A Wiley Series of Advanced Textbooks Editorial Board The Organometallic Chemistry of N-heterocyclic Carbenes." [Online]. Available: www.wiley.com/go/inorganic
- [31] B. Petrovic, M. Gorbounov, and S. Masoudi Soltani, "Influence of surface modification on selective CO2 adsorption: A technical review on mechanisms and methods," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 312. Elsevier B.V., Jan. 01, 2021. doi: 10.1016/j.micromeso.2020.110751.
- [32] Y. Wu *et al.*, "Preparation of porous carbons by hydrothermal carbonization and KOH activation of lignite and their performance for electric double layer capacitor," *Electrochimica Acta*, vol. 252, pp. 397–407, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.08.176.
- [33] R. Franchi, "Sintesi e caratterizzazione di carboni attivi derivati dal saccarosio per l'adsorbimento di CO2," Tesi di Laura in Ing. Dei Materiali 2021.
- [34] M. G. Plaza, C. Pevida, B. Arias, J. Fermoso, F. Rubiera, and J. J. Pis, "A comparison of two methods for producing CO2 capture adsorbents," in *Energy Procedia*, Feb. 2009, vol. 1, no. 1, pp. 1107–1113. doi: 10.1016/j.egypro.2009.01.146.
- [35] M. G. Plaza *et al.*, "Development of low-cost biomass-based adsorbents for postcombustion CO2 capture," *Fuel*, vol. 88, no. 12, pp. 2442–2447, Dec. 2009, doi: 10.1016/j.fuel.2009.02.025.
- [36] D. W. Lee, M. H. Jin, D. Oh, S. W. Lee, and J. S. Park, "Straightforward Synthesis of Hierarchically Porous Nitrogen-Doped Carbon via Pyrolysis of Chitosan/Urea/KOH Mixtures and Its Application as a Support for Formic Acid Dehydrogenation Catalysts," ACS Sustainable Chemistry and Engineering, vol. 5, no. 11, pp. 9935–9944, Nov. 2017, doi: 10.1021/acssuschemeng.7b01888.
- [37] F. Zhang *et al.*, "The potassium hydroxide-urea synergy in improving the capacitive energystorage performance of agar-derived carbon aerogels," *Carbon N Y*, vol. 147, pp. 451–459, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.carbon.2019.03.011.
- [38] R. Pietrzak, H. Wachowska, and P. Nowicki, "Preparation of nitrogen-enriched activated

carbons from brown coal," *Energy and Fuels*, vol. 20, no. 3, pp. 1275–1280, May 2006, doi: 10.1021/ef0504164.

- [39] K. Jurewicz, R. Pietrzak, P. Nowicki, and H. Wachowska, "Capacitance behaviour of brown coal based active carbon modified through chemical reaction with urea," *Electrochimica Acta*, vol. 53, no. 16, pp. 5469–5475, Jun. 2008, doi: 10.1016/j.electacta.2008.02.093.
- [40] G. Orofino, "Depolimerizzazione riduttiva della lignina: studio dell'effetto del MoOx/Al2O3 sul processo," 2021.
- [41] "Lignina," *https://it.wikipedia.org/wiki/Lignina*. https://it.wikipedia.org/wiki/Lignina (accessed Jun. 11, 2022).
- [42] B. M. Upton and A. M. Kasko, "Strategies for the conversion of lignin to high-value polymeric materials: Review and perspective," *Chemical Reviews*, vol. 116, no. 4. American Chemical Society, pp. 2275–2306, Dec. 14, 2016. doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00345.
- [44] * Jun'ichi Hayashi, A. Kazehaya, K. Muroyama, and A. P. Watkinson, "Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation," 2000.
- [45] M. Demir *et al.*, "Lignin-derived heteroatom-doped porous carbons for supercapacitor and CO2 capture applications," *International Journal of Energy Research*, vol. 42, no. 8, pp. 2686– 2700, Jun. 2018, doi: 10.1002/er.4058.
- [46] D. Saha, S. E. van Bramer, G. Orkoulas, H. C. Ho, J. Chen, and D. K. Henley, "CO2 capture in lignin-derived and nitrogen-doped hierarchical porous carbons," *Carbon N Y*, vol. 121, pp. 257–266, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.carbon.2017.05.088.
- [47] S. Geng, J. Wei, S. Jonasson, J. Hedlund, and K. Oksman, "Multifunctional Carbon Aerogels with Hierarchical Anisotropic Structure Derived from Lignin and Cellulose Nanofibers for CO2 Capture and Energy Storage," ACS Applied Materials and Interfaces, vol. 12, no. 6, pp. 7432–7441, Feb. 2020, doi: 10.1021/acsami.9b19955.
- [48] B. Zhao *et al.*, "Lignin-Based Porous Supraparticles for Carbon Capture," ACS Nano, vol. 15, no. 4, pp. 6774–6786, Apr. 2021, doi: 10.1021/acsnano.0c10307.
- [49] J. Zhang, "Canonical dual theory applied to a Lennard-Jones potential minimization problem," Jul. 2011, [Online]. Available: http://arxiv.org/abs/1107.5146
- [50] M. Thommes *et al.*, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, Oct. 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [51] Quantachrome, "Application of QSDFT (Quenched solid densitu functional theory)- a novel density functional theory for an accurate pore size analysis of disordered porous carbons", Accessed: Jun. 18, 2022. [Online]. Available: https://atc.ahpu.edu.cn/_upload/article/files/1a/8a/23ba8ef04839b037da84b2d210e6/77661240-2e46-4658-a338-8ae564782b3f.pdf
- [52] "DFT Models library of DFT and GCMC methods in Quantachrome's data reduction softARE." https://www.quantachrome.com/technical/dft.html (accessed Jun. 18, 2022).
- [53] "Characterization techniques."
- [54] C. Nguyen and D. D. Do, "The Dubinin-Radushkevich equation and the underlying microscopic adsorption description," 2001.
- [55] G. Fraux, A. Boutin, A. H. Fuchs, and F.-X. Coudert, "On the use of the IAST method for gas separation studies in porous materials with gate-opening behavior," Jul. 2018, doi: 10.1007/s10450-018-9942-5.
- [56] S. Sircar, "Influence Adsorbent of Adsorbate Size and Heterogeneity on IAST."
- [57] H. Stanjek and W. Häusler, "Basics of X-ray Diffraction," 2004.
- [58] P. Barbara Onida Correlatori Luigi Manna Dottssa Marta Gallo Candidato Vito Martorella, "POLITECNICO DI TORINO Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali Tesi di Laurea Magistrale Adsorbimento di vitamina D 3 su SBA-15 mediante CO 2 supercritica Relatore," 2021.
- [59] "Tecniche di caratterizzazione dei materiali."
- [60] "12 X-ray Diffraction and Mineral Analysis," *opengeology.com*. https://opengeology.org/Mineralogy/12-x-ray-diffraction-and-mineral-analysis/ (accessed Jun.

30, 2022).

- [61] "MEASURING SURFACE FEATURES-II ELECTRONS FOR CHEMICAL ANALYSIS," 2009. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/236619753
- [62] "X-ray photoelectron spectroscopy," *en.wikipedia.org*. https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_photoelectron_spectroscopy (accessed Jun. 30, 2022).
- [63] G. Montalbano, "Scanning Electron Microscopy," 2021.
- [64] "Come funziona l'analisi EDX nel microscopio elettronico a scansione(SEM)," *https://www.microscopiaelettronicadabanco.it/analisi-edx-nel-microscopio-sem.*
- [65] "Microscopia elettronica a scansione (SEM)," *https://www.alfatest.it/tecniche/semmicroscopia-elettronica-scansione/*.
- [66] "Scanning Electron Microscopy (SEM)," https://photometrics.net/scanning-electronmicroscopy-sem/.
- [67] A. Billah, "Investigation of multiferroic and photocatalytic properties of Li doped BiFeO3 nanoparticles prepared by ultrasonication Bismuth Based Multiferroics View project Crystal Structure refinement, Optical and Magnetic Properties Investigation of Lanthanum Ferrite Perovskite Prepared by Citric Sol-gel Technique View project," 2016, doi: 10.13140/RG.2.2.23988.76166.
- [68] "Energy-20table-20for-20EDS-20analysis-1," https://www.jeol.co.jp/en/, Accessed: Jun. 30, 2022. [Online]. Available: https://www.unamur.be/services/microscopie/sme-documents/Energy-20table-20for-20EDS-20analysis-1.pdf
- [69] "Engineering mixed surfactant systems to template hierarchical nanoporous materials."
- [70] A. Frache and R. Arrigo, "Appunti dal Corso di Degradazione e riciclo dei materiali polimerici." 2020.
- [71] Q. T. Ain, S. H. Haq, A. Alshammari, M. A. Al-Mutlaq, and M. N. Anjum, "The systemic effect of PEG-nGO-induced oxidative stress in vivo in a rodent model," *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 10, pp. 901–911, 2019, doi: 10.3762/BJNANO.10.91.
- [72] M. Todica, T. Stefan, S. Simon, I. Balasz, and L. Daraban, "UV-Vis and XRD investigation of graphite-doped poly(acrylic) acid membranes," *Turkish Journal of Physics*, vol. 38, no. 2, pp. 261–267, 2014, doi: 10.3906/fiz-1305-16.