
SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Preparazione e proprietà di trasporto di gas di membrane a base di polimeri e nanoplatelets grafenici per la cattura di CO₂ da processi energetici

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Silvia Meneguzzo

RELATORE

Chiar.mo Prof. Loris Giorgini

CORRELATORE

Prof.ssa Ing. Maria Grazia De Angelis

PhD. Luca Olivieri

PhD. Simone Ligi

Sessione III

Anno Accademico 2014-2015

Indice

1	Introduzione.....	3
1.1	Processi di cattura della CO ₂	4
1.2	Separazione a membrana	5
1.3	Il trasporto di materia e la permeabilità	9
1.3.1	Trasporto di materia nei polimeri vetrosi	10
1.3.2	Cenni matematici del trasporto di materia [11] [8]	12
1.3.3	Il limite di upper bound	14
1.3.4	Misurare la permeabilità: il permeometro	16
1.4	Membrane vetrose per la cattura della CO ₂	17
1.4.1	Stato dell'arte.....	17
1.4.2	Membrane polimeriche in PTMSP	20
1.5	Grafene e ossido di grafene.....	21
1.5.1	Produzione di grafene	22
1.5.2	Produzione dell'ossido di grafene	23
1.5.3	Filler grafenici per membrane	24
2	Scopo.....	26
3	Parte sperimentale	27
3.1	Preparazione membrane	27
3.1.1	Membrane spesse.....	27
3.1.2	Membrane sottili.....	28
3.2	Misura della permeabilità.....	29
4	Risultati e discussione	31
4.1	Risultati sperimentali per le membrane spesse	32
4.1.1	Selettività	41

4.2	Risultati sperimentali per membrane sottili	44
4.2.1	Selettività	52
4.2.2	Effetto della temperatura [56].....	54
5	Conclusioni.....	57

1 Introduzione

Sebbene il concetto di separare gas tramite membrane polimeriche abbia più di 100 anni, l'uso diffuso della separazione dei gas tramite membrane ha avuto luogo solo negli ultimi 15-20 anni. Infatti al fine di rendere le applicazioni industriali economicamente attrattive, il mercato di tali processi dipende principalmente dallo sviluppo di membrane per la separazione di sufficiente efficacia.

Keller [1] ha stimato che i processi a membrana sono circa ad un terzo del loro sviluppo rispetto alle tradizionali operazioni unitarie come la distillazione. Perciò non c'è da stupirsi se il numero delle separazioni economicamente fattibili mediante processi a membrana sono negli ultimi anni così in aumento e continuano a crescere.

La separazione mediante membrane è stata proposta per la prima volta da Graham [2] alla fine dell'ottocento per la dialisi. Negli anni sessanta Loeb e Sourirajan hanno sviluppato e brevettato la prima membrana asimmetrica [3]. Le prime membrane per la separazione dei gas in particolare per la separazione dell'idrogeno, dagli anni ottanta sono oggetto di un interesse scientifico e commerciale sempre crescente [4]. Infatti l'impiego delle membrane per la separazione dei gas trova diverse applicazioni commerciali (Tabella 1) ed è da più di 25 anni in continua crescita, con un giro d'affari di 180 milioni dollari nel 2010 [5].

Tabella 1 principali impieghi delle membrane commerciali per la separazione di gas e produttori [6]

Gas separation	Application	Supplier
O ₂ /N ₂	Nitrogen generation	Permea (Air Products)
	oxigen enrichment	Generon (IGS), IMS (Praxair)
		Medal (Air Liquide)
		Parker Gas Separation, Ube
H ₂ /hydrocarbons	Refinery hydrogen recovery	Air Products, Air Liquide, Praxair, Ube
H ₂ /CO	Syngas ratio adjustment	as above
H ₂ /N ₂	Ammonia purge gas	as above
CO ₂ /CH ₄	Acid gas treating	Cynara (NATCO)
	enhanced oil recovery	Kvaerner, Air Products
	landfill gas upgrading	Ube
H ₂ S/hydrocarbon	Sour gas treating	as above
H ₂ O/hydrocarbon	Natural gas Dehydration	Kvaerner, Air Products
H ₂ O/air	Air dehydration	Air Products, Parker Balston, Ultratroc, Praxair
Hydrocarbons/air	Pollution control	Borsig, MTR, GMT
	hydrocarbon recovery	NKK
Hydrocarbons from process streams	Organic solvent recovery	Borsig, MTR, GMT
	monomer recovery	SIHI

In questo ambito, particolare attenzione è stata rivolta alla separazione della CO₂ da correnti gassose allo scopo sia di allontanarla dai composti di interesse come nel caso del Syngas, gas naturale o del biogas o per catturarla e stoccarla nei processi di post combustione.

1.1 Processi di cattura della CO₂

La CO₂ rappresenta uno dei principali gas responsabili dell'effetto serra. Essa si trova naturalmente in atmosfera, ma negli ultimi decenni la sua concentrazione è aumentata in maniera spropositata a causa della crescente industrializzazione della società moderna. Bruciare combustibili fossili e disboscare foreste sono solo due tra le attività umane che hanno contribuito in maniera sostanziale a questo fenomeno.

La cattura e lo stoccaggio della CO₂ laddove viene prodotta su larga scala, come nelle centrali termoelettriche, o nei processi di produzione di gas di sintesi o di biogas, così come nella estrazione di gas naturale, risulta per questo di prioritario interesse. In questo contesto, la cattura della CO₂ e quindi la sua separazione dagli altri gas di scarico rappresenta la principale fase del processo di Carbon Capture and Storage (CCS), che richiede la maggior parte degli investimenti sia economici che scientifici.

Tutte le attività di cattura della CO₂ prevedono una fase di rimozione e una di concentrazione del gas per via fisica o chimica. Generalmente la CO₂ viene rimossa per assorbimento in un liquido, quindi rilasciata per mezzo di un cambiamento di temperatura e pressione, infine compressa e stoccata.

Oltre all'assorbimento chimico, con ammine ad esempio, esistono altri processi che hanno avuto più o meno successo:

- Separazione a membrana: le membrane, di natura polimerica o inorganica possono essere usate in due modalità, come adsorbenti del gas che poi passerà in fase liquida oppure come filtri.
- Adsorbimento: la fase adsorbente è un solido capace di catturare sulla propria superficie il gas e di rilasciarlo nella fase di rigenerazione.

Distillazione criogenica: questa tecnica prevede la condensazione dell'anidride carbonica grazie ad un raffreddamento a temperature di molto inferiori allo zero [7].

La separazione tramite membrane presenta diversi vantaggi rispetto alle altre: un design semplice senza parti in movimento, manutenzione limitata, separazione in unico step, continuità del processo, alta affidabilità e assenza di solventi chimici e fasi di rigenerazione. Nonostante questi benefici, la tecnologia a membrana è ancora poco utilizzata a livello industriale perché la maggior parte degli studi applicativi sono realizzati in scala di laboratorio e quindi in condizioni “ideali” rispetto a quelle che si verificano industrialmente. Un altro fattore limite al loro successo è che queste devono confrontarsi con tecnologie ben note e solide come l’assorbimento/adsorbimento e la distillazione criogenica [4].

Le membrane per la separazione dei gas possono essere classificate in:

- polimeriche (organiche);
- inorganiche;
- a matrice mista;
- liquide supportate.

Tra le membrane inorganiche occorre ricordare quelle ceramiche e quelle metalliche che hanno la caratteristica di poter essere utilizzate ad elevate temperature e pressioni. Quando le condizioni operative richieste sono più blande appaiono più competitive le membrane polimeriche grazie al loro costo limitato, alla buona processabilità, alla stabilità temporale ed alla buona scalabilità.

1.2 Separazione a membrana

Le membrane funzionano come barriere selettive che fanno passare alcune specie gassose e bloccano le altre.

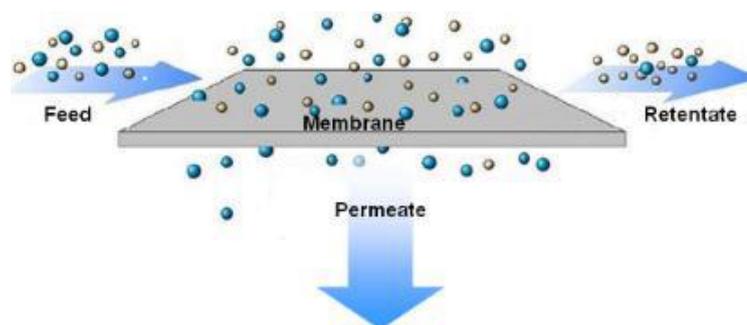


Figura 1 Rappresentazione schematica del meccanismo di separazione dei gas mediante membrana.

Come mostrato in Figura 1 il flusso da separare viene alimentato nel dispositivo a membrana ad elevata pressione, questo lambisce un lato della membrana e la può attraversare poiché il lato opposto è mantenuto a bassa pressione. La differenza di pressione parziale dei diversi componenti ai due lati della membrana fornisce la forza motrice per la diffusione. La separazione dei gas alimentati è dovuta ai diversi flussi di permeato dei componenti della miscela attraverso la membrana. I componenti che permeano maggiormente si concentrano nel lato a bassa pressione (*permeato*), mentre i componenti meno permeabili si concentrano nel *retentato*, cioè nella corrente di monte ad alta pressione [8].

Il grado in cui i componenti vengono separati è governato dall'abilità della membrana di discriminare i componenti stessi, nonché dalla forza motrice di ogni componente.

A differenza dei processi di separazione che si basano sull'equilibrio, come la distillazione o l'estrazione, nei processi di separazione di gas con membrane non avviene nessun cambiamento di fase. I flussi dell'alimentazione e dei prodotti in uscita sono entrambi gassosi. Se al sistema a membrana venisse permesso di raggiungere l'equilibrio, la permeazione continuerebbe fino a che la pressione e la composizione sui due lati della membrana sarebbero le stesse e quindi nessuna separazione sarebbe possibile. La separazione è quindi permessa fintanto che il sistema viene mantenuto lontano dalle condizioni di equilibrio, attraverso la differenza di pressione applicata [8].

Se la membrana contiene pori abbastanza larghi da permettere flussi convettivi, la separazione non avviene. Se la dimensione è minore del cammino libero medio delle molecole di gas, il flusso convettivo è sostituito dalla diffusione di Knudsen (Figura 2-a). In questo caso le molecole interagiscono con le pareti dei pori molto più frequentemente rispetto che con le altre molecole, e i gas con maggiore permeabilità, di solito quelli più piccoli, diffondono più rapidamente rispetto a quelli più pesanti.

In alcuni casi la separazione per diffusione di Knudsen può essere migliorata con altri meccanismi, come la diffusione superficiale, in cui le molecole prima vengono adsorbite sulla superficie dei pori e quindi diffondono rimanendo molto vicine alla superficie dei pori (Figura 2-b). Nel caso in cui ci sia adsorbimento preferenziale di un componente può essere raggiunta un'alta selettività di separazione.

Se i pori sono abbastanza piccoli, le molecole più grandi non riescono ad attraversarli e quindi sono esclusi dalla membrana. Questa particolare membrana chiamata setaccio molecolare è potenzialmente utile per separare molecole di diversa dimensione (Figura 2-c). Applicazioni commerciali di membrane porose per la separazione dei gas sono poco

diffuse. È infatti difficile fabbricare membrane con una distribuzione della dimensione dei pori così piccola come richiesto per i setacci molecolari (mentre letti a base di polveri o granuli zeolitici sono industrialmente utilizzati per la rimozione della CO₂ dal gas naturale).

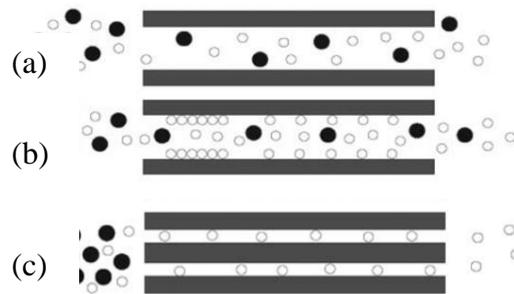


Figura 2 Meccanismi di trasporto in membrane porose: (a) diffusione tipo Knudsen, (b) diffusione di superficie, (c) setaccio molecolare.

Le membrane utilizzate nelle applicazioni commerciali recenti sono principalmente polimeriche dense, e sfruttano il meccanismo di *soluzione-diffusione* [8]. In queste membrane il trasporto avviene quando le molecole di gas si disciolgono nella membrana e quindi diffondono attraverso essa (Figura 3).

Secondo questo particolare meccanismo il processo di trasporto del gas procede con 5 stadi consecutivi [9]:

- diffusione del gas nel seno della fase gassosa,
- assorbimento del gas sul lato ad alta pressione della membrana,
- diffusione del gas attraverso la membrana verso il lato a bassa pressione,
- desorbimento del gas dal lato della membrana a bassa pressione.
- diffusione del gas nel seno della fase gassosa.

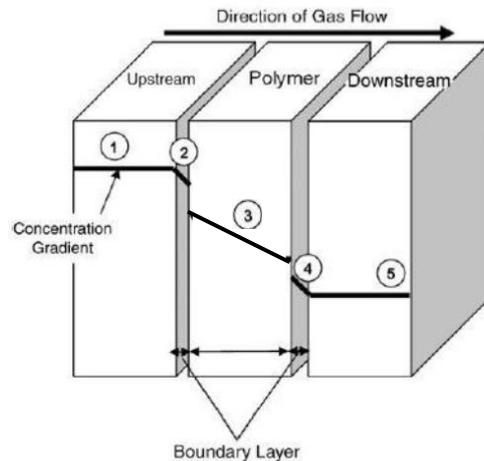


Figura 3 Rappresentazione schematica del processo di permeazione del gas attraverso una membrana polimerica secondo il meccanismo di soluzione – diffusione.

Queste membrane polimeriche possono essere ulteriormente descritte rispetto a quattro livelli strutturali:

- 1- La composizione chimica del polimero che forma il layer selettivo.
- 2- La relazione sterica nelle unità ripetenti del polimero selettivo.
- 3- La morfologia della membrana
- 4- La struttura completa della membrana, compresa la relazione strutturale tra il layer separante e il resto della membrana.

I primi due riguardano la chimica del polimero e la sua influenza sulla velocità di diffusione dei gas all'interno della membrana.

Nel terzo livello, le membrane possono essere classificate come simmetriche o asimmetriche a seconda che la morfologia della membrana sia la stessa o meno per tutto lo spessore della membrana. Quelle simmetriche (omogenee) hanno una densità costante lungo tutto lo spessore, mentre quelle asimmetriche no. Le membrane asimmetriche sono caratterizzate da un supporto poroso che dona resistenza meccanica all'intera struttura. Da un lato del supporto è presente un sottile strato di layer denso selettivo. La velocità con la quale i gas attraversano la membrana è inversamente proporzionale allo spessore del layer attivo. Secondo il 4° livello strutturale, se il layer e il supporto sono fabbricati in un'unica operazione e sono dello stesso materiale la membrana viene detta integrally skinned. Se il layer attivo viene depositato in un secondo momento sul layer di supporto si parla di membrane composite.

In aggiunta ai quattro livelli strutturali delle membrane sopra enunciati, ci sono altri tre livelli di organizzazione. Il primo di questi è la geometria della membrana, le geometrie più comunemente usate sono due: film piani e fibre cave.

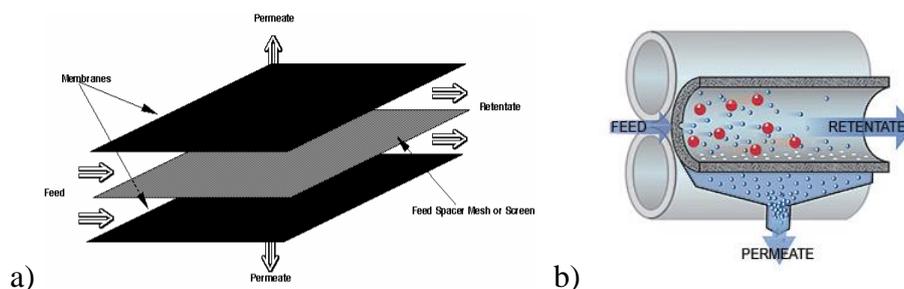


Figura 4 geometrie tipiche per membrane per la separazione di gas: a) film piani, b) fibre cave.

La geometria della membrana influenza il modo in cui le stesse debbano essere utilmente imballate all'interno del modulo a membrana, la forma del modulo a membrana determina il design del permeometro che le ospiterà (secondo livello di organizzazione).

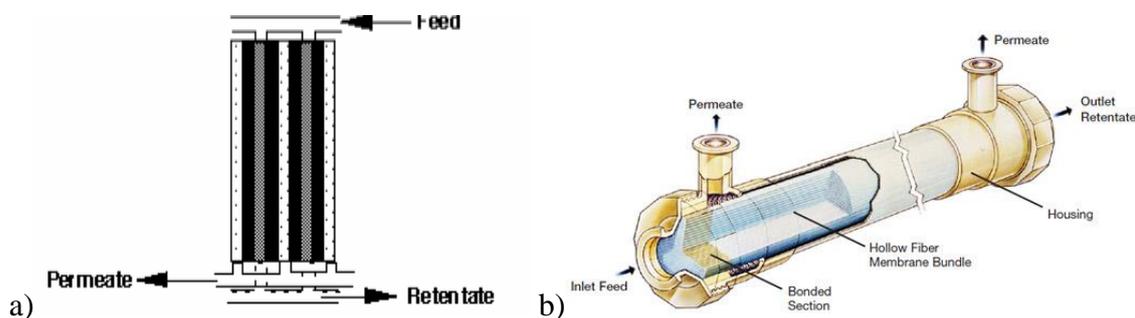


Figura 5 moduli a membrana per a)film piani e b)fibre cave.

Il terzo livello di organizzazione strutturale è il sistema di membrane, che consiste nel determinare come i diversi permeometri debbano essere arrangiati l'uno rispetto all'altro al fine di raggiungere la separazione richiesta [8].

1.3 Il trasporto di materia e la permeabilità

In questo lavoro di tesi sperimentale si farà riferimento a membrane polimeriche piane dense e composite.

Le membrane dense vengono considerate membrane non porose poiché le cavità presenti al loro interno hanno dimensioni inferiori a 1nm. Data l'assenza di veri e propri pori, esse separano i diversi componenti gassosi sulla base delle loro proprietà di soluzione e diffusione.

I polimeri per la separazione dei gas vengono classificati in due categorie principali:

- 1) polimeri gommosi;
- 2) polimeri vetrosi.

Come verrà descritto più avanti, queste due tipologie di polimeri mostrano proprietà diverse per quanto riguarda l'assorbimento dei gas al loro interno.

I polimeri gommosi sono infatti visti come liquidi ad alto peso molecolare e l'assorbimento può essere descritto dalla legge di Henry (concentrazione lineare con la pressione di gas) o di Flory-Huggins (concavità della isoterma di assorbimento rivolta verso l'alto). Nei polimeri vetrosi invece, che sono strutture di non equilibrio, più rigide dei polimeri gommosi, l'isoterma di assorbimento ha concavità rivolta verso il basso, e si può descrivere matematicamente come la somma di una legge di Henry e di una isoterma di adsorbimento di Langmuir. Sebbene questa descrizione sia stata associata a un modello fisico (dual mode model), che distingue tra due popolazioni di molecole di gas assorbite, una che viene assorbita secondo la legge di Henry e una che va a riempire le cavità tramite adsorbimento, non esiste evidenza scientifica di tale tipo di distinzione. In questo lavoro di tesi è stato utilizzato un polimero appartenente alla classe dei polimeri vetrosi, la cui caratteristica principale è quella di avere un elevato volume libero che permette una elevata permeabilità ai gas.

1.3.1 Trasporto di materia nei polimeri vetrosi

Un polimero vetroso è un materiale polimerico amorfo che si trova al di sotto della sua temperatura di transizione vetrosa nelle condizioni di utilizzo. A causa dei ridotti movimenti delle catene molecolari, questi materiali offrono una migliore selettività nella mobilità dei penetranti, rispetto ai polimeri gommosi, per via di una maggiore rigidità e stabilità strutturale durante la permeazione di miscele. Essi, se caratterizzati da basso o medio volume libero, risultano essere maggiormente selettivi sulla base della diversa dimensione dei gas, anche se queste sono poco diverse l'una dall'altra.

Il trasporto nei polimeri gommosi è molto spesso dominato dalla solubilità piuttosto che dalla diffusività, mentre nei polimeri vetrosi è governato dalla dimensione dei penetranti, anche se questo non vale per i polimeri vetrosi caratterizzati da elevato volume libero come il poli(1-trimetilsilil-1-propino) (PTMSP) [8] (Figura 6).

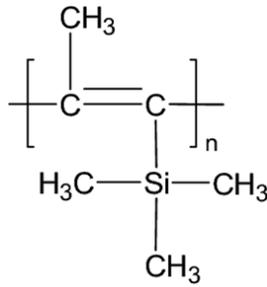


Figura 6 formula chimica del PTMSP.

Nelle membrane a PTMSP la diffusione risente solo debolmente della dimensione dei penetranti e la selettività totale è governata dalla differenza tra le solubilità dei penetranti [10].

1.3.1.1 Modello dual mode

Il modello che descrive la solubilità nei polimeri vetrosi viene chiamato Dual Mode Sorption Model (DMSM). In questo modello si idealizzano due diverse popolazioni cui compete l'assorbimento. Una parte della popolazione gassosa viene vista come disciolta nel polimero come se si trattasse di molecole a basso peso molecolare in un polimero gommoso, che quindi segue la legge di Henry. Il secondo tipo di popolazione è vista come assorbita nel volume non rilassato o "microvuoti" presenti nel polimero. Questa popolazione è descritta dal processo di "riempimento delle cavità" di Langmuir. L'assorbimento totale è dovuto alla somma di queste due popolazioni [8]:

$$c = c_D + c_H$$

Dove c_D e c_H sono la concentrazione della popolazione gassosa nel polimero che segue la legge di Henry e quella che segue il riempimento delle cavità di Langmuir (Figura 7). A bassa pressione, il trasporto per soluzione-diffusione del gas nella membrana, avviene per riempimento delle cavità di Langmuir.

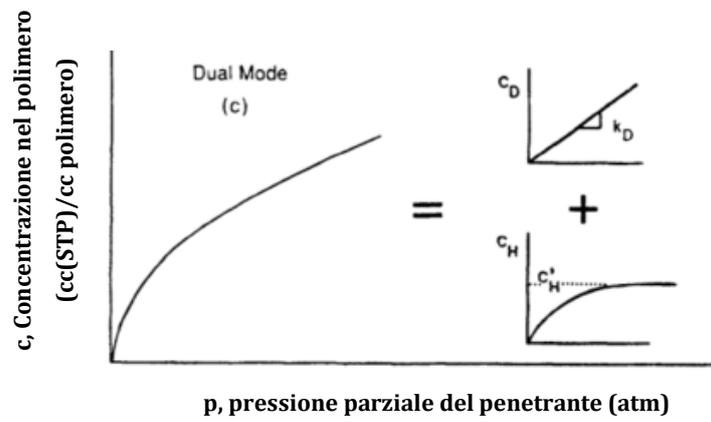


Figura 7 curva di assorbimento per il modello dual mode.

Sempre secondo il modello, le due popolazioni di molecole assorbite hanno diverse mobilità nella matrice polimerica, espressa da un diverso coefficiente di diffusione. Il trasporto del gas espresso quindi dal flusso locale è dato da due contributi:

$$J = -D_D \frac{dc_D}{dx} - D_H \frac{dc_H}{dx}$$

Dove D_D e D_H si riferiscono alla mobilità del gas disciolto e del gas di Langmuir. Tipicamente D_D è più grande di D_H , eccetto per i gas non condensabili come elio o idrogeno [8].

La propensione di un gas a disciogliersi nella membrana è sostanzialmente legata alla sua condensabilità. Più il gas è condensabile più alta è la sua temperatura critica e maggiore sarà la solubilità nella membrana polimerica. Secondo questa descrizione la CO_2 che ha T_c pari a 304,18 K è un gas più condensabile dell'elio che ha T_c di 5,2 K. Per questa ragione si può dire che l'anidride carbonica ha una solubilità maggiore dell'elio e che la sua permeabilità è dovuta principalmente a questo termine.

1.3.2 Cenni matematici del trasporto di materia [11] [8]

La permeabilità di un gas i in una membrana è definita nell'equazione seguente come il rapporto tra il flusso, J_i , che l'attraversa ed il gradiente di pressione parziale, $\Delta p_i/l$, del penetrante ai capi della membrana, essendo l lo spessore della membrana:

$$P_i = \frac{J_i}{\Delta p_i/l} \quad (\text{equazione 1})$$

Il trasporto di materia che avviene nelle membrane per gas ha luogo attraverso un processo di diffusione che segue la prima legge di Fick, che è guidata dal gradiente di concentrazione.

$$J = \frac{D_i \times \Delta c}{l} \quad (\text{equazione 2})$$

dove:

D è il coefficiente di diffusione o diffusività del gas attraverso nella matrice polimerica. Applicando il modello soluzione-diffusione, tale per cui la concentrazione ai capi della membrana può essere espressa tramite la legge di Henry $c_i = S_i * p_i$ sostituendo nell'equazione 2 si ottiene:

$$J = \frac{D_i \times S_i \Delta p}{l} \quad (\text{equazione 3})$$

Per confronto con l'equazione 1 si ottiene che la permeabilità può essere espressa come il prodotto del coefficiente di diffusione D_i e del coefficiente di solubilità S_i .

$$P = D_i \times S_i \quad (\text{equazione 4})$$

Pertanto risulta che la permeabilità è data dalla *solubilità*, che è un parametro di natura termodinamica e risente della condensabilità del gas e delle sue interazioni col polimero, e dal *coefficiente di diffusione* medio D , che è di natura cinetica ed è influenzato dalle dimensioni dei penetranti, dalla flessibilità delle catene polimeriche e dal volume libero. Tipicamente, in assenza di specifiche interazioni, la solubilità cresce con la condensabilità del penetrante che viene di norma legata alla temperatura critica.

La separazione dei diversi componenti della miscela avviene a causa della differenza di solubilità e di mobilità dei diversi gas nel materiale delle membrane. La selettività ($\alpha_{A/B}$) del polimero verso il gas A rispetto a un altro gas B è uguale al rapporto dei rispettivi coefficienti di permeabilità (nell'ipotesi di poter ritenere trascurabile la pressione del permeato).

$$\alpha_{A/B} = \left(\frac{S_A}{S_B} \right) \cdot \left(\frac{D_A}{D_B} \right) \quad (\text{equazione 5})$$

La relazione tra $\left(\frac{S_A}{S_B}\right)$ e $\left(\frac{D_A}{D_B}\right)$ determina se la membrana è selettiva verso le molecole del gas A o del gas B .

Considerando che:

- La solubilità aumenta con la condensabilità del gas, rappresentato dalla sua temperatura critica, che di solito aumenta col peso molecolare del gas. Quindi, la selettività rispetto alla solubilità, $\left(\frac{S_A}{S_B}\right)$, aumenta all'aumentare della differenza fra le temperature critiche dei penetranti o del peso molecolare .
- il coefficiente di diffusione diminuisce all'aumentare della dimensione del penetrante, rappresentata dal suo diametro cinetico. Quindi, la selettività per diffusività aumenta all'aumentare della differenza nelle dimensioni dei due gas penetranti.
- Quindi, mentre i composti piccoli sono favoriti dalla diffusione e sfavoriti dalla solubilità, l'opposto avviene per i composti grandi. Esiste perciò un compromesso fra questi due termini, che limita la selettività globale $\alpha_{A/B}$ [10]. Perciò le membrane polimeriche mostrano, a fissata permeabilità, un limite superiore alla selettività (curva superiore) di Robeson descritta nel paragrafo successivo [4]. Il limite è associato al fatto che aumentando la permeabilità si perde in selettività, e viceversa. Va notato che questo limite esiste nel caso (preponderante) in cui le membrane siano selettive sulla base delle dimensioni (size selective), cioè più permeabili ai composti piccoli. Le membrane selettive per solubilità, ad esempio quelle più permeabili alla CO₂ che a composti quali He e H₂ non presentano questo limite (le membrane più permeabili sono anche le più selettive).

1.3.3 Il limite di upper bound

I parametri chiave per la separazione dei gas sono, come già accennato:

- la permeabilità dei singoli gas. La permeabilità è definita come la quantità di materia che attraversa nell'unità di tempo l'unità di superficie sotto una differenza di pressione unitaria, moltiplicata per lo spessore della membrana.

$$P_i = \frac{J_i}{\Delta p_i/l}$$

- la selettività, cioè la preferenza che la membrana mostra al passaggio di un gas rispetto ad un altro, che può essere stimata indicativamente a partire dalle permeabilità dei gas puri:

$$\alpha_{A/B} = \left(\frac{P_A}{P_B} \right)$$

Per le membrane size-selective si è osservato un compromesso tra permeabilità e selettività, infatti il fattore di separazione diminuisce all'aumentare della permeabilità dei gas [12] ovvero membrane che hanno alti valori di permeabilità sono caratterizzate da basse selettività e viceversa.

Robeson [12] ha suggerito un metodo grafico che mette in relazione il logaritmo della selettività vs il logaritmo della permeabilità, allo scopo di visualizzare direttamente il compromesso tra questi due parametri per diverse coppie di gas, per le membrane polimeriche size selective. Questo limite viene indicato come upper bound e rappresenta il massimo valore raggiungibile per la permeabilità e la selettività per le diverse coppie di gas (O_2/N_2 , CO_2/CH_4 , H_2/N_2 ; H_2/CH_4 , He/CH_4 , He/H_2 , H_2/CO_2) un esempio è mostrato in Figura 8 per la coppia CO_2/N_2 .

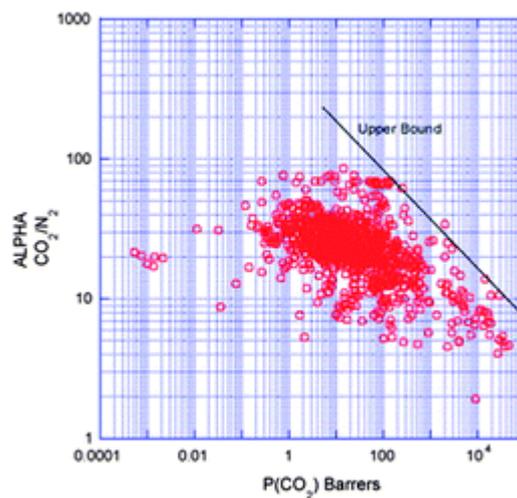


Figura 8 limite di upper bound per la coppia CO_2/N_2 .

La relazione che lega queste due grandezze è data dalla seguente legge di potenza empirica:

$$P_A = k\alpha_{A/B}^n$$

Dove P_A è la permeabilità del gas più permeabile, k ed n sono due costanti di fitting. Fin dalla prima pubblicazione del concetto di upper bound, un numero sempre maggiore di studi sono stati intrapresi per il raggiungimento e il superamento del upper bound per varie coppie di gas [12].

1.3.4 Misurare la permeabilità: il permeometro

Per misurare la permeabilità di un gas attraverso una membrana polimerica si effettuano prove in un apposito strumento di misura chiamato permeometro.

Il permeometro usato è un apparato a volume costante, costituito da una cella di permeazione inserita all'interno di un circuito di tubazioni nel quale si riconoscono, rispetto alla membrana, due zone chiamate ramo di monte e ramo di valle.

Nella cella di permeazione viene inserita la membrana, mentre i due rami vengono mantenuti a pressione diversa. Il ramo di monte è collegato ad un serbatoio contenente il gas in esame alla pressione desiderata p_1 . Il ramo di valle è mantenuto sotto vuoto e collegato ad un manometro che misura la pressione p_2 .

Appena la prova inizia, il gas a monte passa attraverso la membrana e, istante per istante, si misura l'aumento di pressione a valle. Questo permette di risalire al numero di moli che hanno attraversato il polimero nel tempo. È importante ricordare che la pressione a valle (p_2) si considera sempre trascurabile rispetto alla pressione a monte p_1 .

Il flusso di gas attraverso la membrana allo stato stazionario, può essere scritto come:

$$|J| = \left(\frac{dn}{dt} \right)_{t \rightarrow \infty} \cdot \frac{1}{A} \quad (\text{equazione 6})$$

in quanto, per definizione, esso indica la quantità di sostanza che, nell'unità di tempo, attraversa la membrana per unità di superficie. Il numero di moli di gas nel ramo di valle è indicato con n .

Poiché le pressioni in gioco nelle prove di permeazione sono in genere molto basse, è possibile ritenere valida la legge dei gas ideali. L'espressione del flusso, nel caso di stato stazionario, diventa pertanto:

$$|J| = \left(\frac{dp_2}{dt} \right)_{t \rightarrow \infty} \cdot \frac{V}{RT} \cdot \frac{1}{A} \quad (\text{equazione 7})$$

Dove p_2 e V sono rispettivamente la pressione e il volume di valle. In condizioni stazionarie, essendo il flusso costante, la concentrazione del gas nel volume di valle tenderà a crescere linearmente nel tempo, così come la pressione p_2 ; la sua derivata rispetto al tempo sarà quindi costante.

Dalla definizione di permeabilità si ha che:

$$J = P \frac{p_1 - p_2}{s} \quad (\text{equazione 8})$$

Allora la permeabilità può essere calcolata dai dati raccolti nell'impianto a volume costante, tenendo conto delle ultime due relazioni (equazione 7) e (equazione 8) come:

$$P = \frac{|J| \cdot l}{p_1 - p_2} = \left(\frac{dp_2}{dt} \right)_{t \rightarrow \infty} \cdot \frac{V}{RT} \cdot \frac{1}{A} \cdot \frac{l}{p_1 - p_2} \quad (\text{equazione 9})$$

In questo modo risulta possibile misurare la permeabilità del gas attraverso la membrana, una volta giunti alle condizioni di stato stazionario.

Diverse sono le unità di misura con le quali è possibile esprimere la permeabilità, ma la più utilizzata è il Barrer definita come:

$$1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \cdot \left(\frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}} \right)$$

Dove il $\text{cm}^3(\text{STP})$ è il volume in cm^3 occupato in condizioni standard ($T=0^\circ\text{C}$, $P=1 \text{ atm}$) dal gas.

1.4 Membrane vetrose per la cattura della CO_2

1.4.1 Stato dell'arte

Come già detto precedentemente un paradigma chiave nelle scienze delle membrane, riguarda la ricerca di materiali per la separazione di gas, che abbiano sia elevata permeabilità che selettività.

Dallo studio della vastissima letteratura presente in materia di membrane polimeriche è stato possibile dedurre che statisticamente, i polimeri molto permeabili hanno un basso fattore di separazione.

Un'approfondita analisi di questo problema per molte coppie di gas è stata eseguita da L. M. Robeson nel 1991 [13] e aggiornata nel 2008 [12], il quale mostrò che in un grafico doppio logaritmico la selettività contro la permeabilità si evidenziava la così detta “upper bound” cioè il limite sotto il quale sono presenti tutti i dati conosciuti. Purtroppo la maggior parte delle membrane esistenti si posizionano proprio sotto questo limite.

L'approccio principale per ottenere una buona combinazione di permeabilità e selettività è la ricerca (o la sintesi) di polimeri con ben determinate strutture chimiche che possano fornire le proprietà richieste. Oltre alla ricerca o alla sintesi di polimeri “tal quali”, da utilizzare direttamente come membrane, ultimamente sta divenendo molto popolare la preparazione di membrane a matrice mista (MMM) [14]. Questo approccio implica l'introduzione di fillers organici o inorganici di piccole dimensioni (nel range di 10-100 nm) nella matrice polimerica. In molti casi questa strategia sembra migliorare la permeabilità o la selettività e a volte entrambe [14]. Sono stati studiati numerosi polimeri, sia vetrosi che gommosi, come matrici per le MMM. Tra i polimeri vetrosi si possono ricordare i poliacetileni [15] [16] [17] [18] [19] [20] [21] [22], policarbonati [23], polisolfoni [24] [25], poliacrilonitrile [26], ecc....

Sono stati utilizzati filler nanoparticellari di varia natura, i più popolari sono rappresentati da: fumed silica (particelle contenenti silicio) [15] [16] [17] [18] [19] [20] [21], setacci molecolari a base di carbonio, nanotubi di C [27] [28], TiO₂ [21] [22] [29], MgO [30] [31], fullerene [25], zeoliti [32] [23] e frameworks metallorganici (MOFs) [33] [34].

Queste nano-particelle possono essere divise in due classi: impermeabili (fumed silica, ossidi, grafene) o permeabili (zeoliti e MOFs).

L'azione delle nano-particelle impermeabili e permeabili si compie nella distorsione dell'allineamento delle catene della matrice polimerica continua, che a volte è accompagnata da un aumento del volume libero e della permeabilità. Le nano-particelle permeabili poi, possono anche portare ad una diversa selettività nella diffusione dei gas. Questi effetti possono migliorare la selettività di queste MMM.

Dopo l'introduzione di un nanofiller sono stati riportati in letteratura diversi tipi di risposta della P e di α , come mostra lo stato dell'arte dei sistemi MMM mostrato in Tabella 2. In molti casi il comportamento di compromesso tipico osservato (tipo 1 e 2), è

quello che porta un aumento della permeabilità accompagnata da una riduzione della selettività o vice versa. In alcuni casi, è stato osservato l'aumento simultaneo di P e α (tipo 3). Alcuni autori invece riportano il decremento sia di P che di α (tipo 4) e comportamenti più complicati. Naturalmente, i risultati più attraenti per l'implementazione pratica delle MMM, sono rappresentati dalle membrane di tipo 3. È inoltre importante sottolineare che i risultati in Tabella 2 si riferiscono a diversi penetranti (gas leggeri e idrocarburi) e che anche la combinazione “polimero-filler” è di fondamentale importanza, poiché, il comportamento della membrana cambia a seconda della coppia scelta come mostrato nel caso del PTMSP e di un altro polimero vetroso ad alto volume libero come il Matrimid [14].

Tabella 2 Andamento permeabilità-selettività per varie MMMs [14]

Type	Behavior ^a		System ^b	Gases	Type of experiments ^c	Refs
	P ₁	α				
1 (trade off)	↑	↓	Matrimid/MgO	He, H ₂ , O ₂ , N ₂ ; CO ₂ ; CH ₄	P	[30]
			Matrimid/MOF	H ₂ ; O ₂ ; N ₂ ; CO ₂ ; CH ₄	P, MG	[36]
			Matrimid/ZIF-8	H ₂ ; O ₂ ; N ₂ ; CO ₂ ; CH ₄	P, MG	[37]
			PSF/FS	He; H ₂ ; O ₂ ; N ₂ ; CO ₂ ; CH ₄	P	[24]
			PIM-1/silica	H ₂ ; O ₂ ; N ₂ ; CO ₂ ; CH ₄ ; C ₃ H ₈	P, MG	[38]
			PEI Ultem/FS	He; H ₂ ; O ₂ ; N ₂ ; CO ₂ ; CH ₄	P	[39]
2 (trade off)	↓	↑	PC/Zeolite 4°	H ₂ ; O ₂ ; N ₂ ; CO ₂ ; CH ₄	P	[23]
3	↑	↑	PMP/FS	H ₂ ; N ₂ ; CH ₄ ; C ₂ H ₆ ; C ₃ H ₈ ; C ₄ H ₁₀	P	[18]
			PTMSP/FS	H ₂ ; CH ₄ ; C ₂ H ₆ ; C ₃ H ₈ ; C ₄ H ₁₀	P, MG	[13]
			AF2400/FS	H ₂ ; O ₂ ; N ₂ ; CH ₄ ; C ₄ H ₁₀	P, MG	[17]
			Matrimid/FS, Ultem/FS	O ₂ ; N ₂ ; CO ₂ ; CH ₄	P	[40]
			ABS-copolymer/AC	CO ₂ ; CH ₄	P	[27]
			Polybenzimidazole/ZIF-7	H ₂ ; CO ₂	P, MG	[35]
4	↓	↓	PEI ULTEM/ZIF-8	N ₂ ; CO ₂	P, MG	[42]
			PTMSP/TEOS based silica	He, O ₂ ; N ₂ ; CH ₄ ; C ₃ H ₈ ; C ₄ H ₁₀	P, MG	[22]
5	↑	Const	PTMGP/TiO ₂	H ₂ ; O ₂ ; N ₂ ; CH ₄ ; C ₄ H ₁₀	P, MG	[21]
6	Min	Const	PTMGP/TiO ₂	H ₂ ; CO ₂ ; N ₂ ; CH ₄	P	[32]

^a Il simbolo \uparrow indica l'aumento, e \downarrow il decremento del parametro dovuto all'introduzione delle nanoparticelle.

^b Matrimid e Ultem sono polimidi registrate, MOF indica framework metallorganici, PSF polisulfone, PIM polimeri a microporosità intrinseca; PTMGP poli(trimetilgermilpropino), PEI polieterimmide, PTMSP poli(trimetilsililpropino), PMP poly(metilpentino), AF2400 Teflon amorfo AF, ABS-copolimero acrilonitrile-butadiene-stirene copolimero, FS fumed silica, AC activated carbon, TEOS tetraetossidossilossano, min indica che la dipendenza di P vs il contenuto di particelle passa attraverso un minimo.

^c P permeazione del gas puro, MG separazione di miscela di gas.

1.4.2 Membrane polimeriche in PTMSP

Il Poli[1-(trimetilsilil)-1-propino], PTMSP, è tra i polimeri più promettenti per l'utilizzo in membrane per la separazione dei gas grazie alla sua permeabilità elevatissima e selettività moderatamente alta, fanno sì che esso giaccia a ridosso della Robenson bound e poiché, presenta alcune criticità che devono essere migliorate; per questi motivi è stato scelto come caso di studio in questa tesi sperimentale.

Il PTMSP è un polimero vetroso ad alto volume libero a catena rigida che appartiene alla famiglia dei poliacetileni sostituiti. Mostra una delle permeabilità (P) più alte mai misurate, che però nel tempo tende a diminuire a causa dell'invecchiamento. L'alta P del PTMSP è attribuita in parte al suo elevatissimo volume libero (26%); che si crede essere una conseguenza della rigidità e della conformazione disordinata delle catene e ad una loro bassa energia di coesione [36]. Il volume libero della matrice polimerica è caratterizzato da una distribuzione bimodale delle microcavità, in particolare: cavità più piccole con raggio di circa 0,4 nm e cavità più grandi con raggio di circa 0,8 nm [37]. Diversamente dai polimeri vetrosi tradizionali usati nella separazione dei gas (e.g., O₂/N₂, H₂/N₂, etc.), il PTMSP è più permeabile a molti vapori organici come C₃H₈, rispetto ai gas supercritici come azoto e idrogeno. Il PTMSP esibisce infatti una più alta selettività e permeabilità per gas idrocarburici condensabili e ingombranti, in quanto le differenze di permeabilità dipendono più dalla solubilità che dalla diffusività. Per le membrane utilizzate nelle separazioni, l'alta permeabilità e l'alta selettività sono caratteristiche desiderabili del materiale polimerico poiché esse riducono l'area necessaria della membrana (i.e. costo capitale) e aumentano la purezza del prodotto [10]. Nonostante l'alta P del PTMSP, la sua stabilità fisica non è delle migliori e potrebbe essere molto migliorata per poterlo usare al meglio come materiale per membrane da separazione. A causa della sua natura vetroso, la P dei gas diminuisce nel tempo come conseguenza dell'invecchiamento fisico, che è un graduale rilassamento del volume libero di non-equilibrio in eccesso [38]. Il PTMSP ha una bassa resistenza ai solventi ed è solubile in numerosi solventi organici sia alifatici che aromatici che potrebbero trovarsi nelle correnti di alimentazione interessate. La sua sensibilità ai composti organici e la sua tendenza all'invecchiamento compromettono il suo utilizzo in applicazioni di tipo industriale.

Per migliorarne la stabilità, è stato quindi chimicamente e fisicamente modificato in varie maniere, con diverse strategie. Per esempio è stato legato a polimeri gommosi [39], addizionato con nanoparticelle [40] [18], è stato bromurato [41] [42] oppure reticolato con azidi [36]. Solitamente, all' invecchiamento si accompagna una riduzione di permeabilità.

La strategia utilizzata in questo lavoro sperimentale di tesi è stata quella di aggiungere al PTMSP grafene e ossido di grafene all'1% in peso. Essi infatti mescolandosi al polimero ne modificano la struttura, l'impacchettamento delle catene e quindi la distribuzione delle microcavità, e di conseguenza il modo in cui il penetrante attraversa la membrana.

Risulta perciò interessante poter studiare quale effetto tali nanofiller hanno sulle proprietà di trasporto e sull'invecchiamento delle membrane.

1.5 Grafene e ossido di grafene

Il grafene è il nome che viene dato ad un singolo layer di atomi di carbonio organizzati in un reticolo 2D di anelli benzenici policondensati. In questa struttura il carbonio è ibridato sp^2 con angoli di legame di 120° . Esso viene utilizzato per spiegare le proprietà di diversi materiali basati sul carbonio quali grafite, fullereni e nanotubi. La particolarità del grafene consiste nel fatto che, sebbene si tratti di un singolo layer atomico risulta stabile in condizioni ambiente. Questa caratteristica ha permesso di studiarne le proprietà elettriche, termiche e meccaniche.

Dal punto di vista delle proprietà elettriche esso rappresenta un materiale unico nel suo genere, risulta infatti un semiconduttore con bandgap uguale a zero. La conduzione elettrica avviene sia per movimento degli elettroni che delle vacanze, esso possiede una mobilità di carica varia da 3000 a 10000 $\text{cm}^2/\text{V s}$ [43].

Il grafene è caratterizzato da un'elevata conduzione termica, è stata misurata infatti una conducibilità termica che oscilla tra 3080-5150 W/m K [44]. Queste proprietà mostrano che il grafene potrebbe essere utilizzato in dispositivi elettronici, poiché grazie alla sua alta conducibilità termica faciliterebbe la diffusione del calore tra i contatti. Per quanto riguarda le proprietà meccaniche per il grafene è stato misurato il modulo di Young pari a 0,5 TPa [44].

Sono allo studio numerosi dispositivi che, grazie all'utilizzo del grafene, potrebbero mostrare un miglioramento delle loro caratteristiche. Sfruttando le proprietà straordinarie del grafene infatti, si assisterebbe al perfezionamento e all'ottimizzazione delle funzionalità di molti dispositivi.

Tra i dispositivi allo studio ci sono i transistor ad effetto di campo nei quali il grafene andrebbe a sostituire il silicio come materiale conduttore. Sfruttandone invece le proprietà ottiche come l'elevata trasparenza e la bassa riflettanza, potrebbe essere utilizzato in dispositivi optoelettronici, come negli elettrodi trasparenti, andando a sostituire il più comune ed utilizzato ITO (ossido di indio stagno) di origine inorganica. Il vantaggio del grafene in questo tipo di applicazione è costituito dalla sua flessibilità e stabilità particolarmente adatta nella costruzione degli OLEDs e dei display touch screens.

Anche nel campo del fotovoltaico, e quindi della produzione di celle solari ad alto rendimento, si stanno studiando metodi per utilizzare il grafene. Esso infatti grazie alla sua trasparenza e alta conducibilità elettrica potrebbe migliorarne notevolmente l'efficienza. Ad oggi sono molti gli studi che si possono trovare in letteratura ma la strada risulta ancora lunga se si vuole raggiungere e superare le performance delle celle solari basate su silicio e ITO.

Oltre alla possibilità di usare il grafene in dispositivi optoelettronici molta ricerca si sta rivolgendo all'utilizzo di questo materiale come sensore elettrochimico o biosensore grazie alla sua elevata sensibilità ai materiali adsorbiti [44].

1.5.1 Produzione di grafene

Da quando è stato scoperto il grafene nel 2004 da Geim e Novoselov con il famoso metodo dello "scotch tape", si è iniziato a pensare a come poter produrre singoli layer di grafene senza dover ricorrere allo scotch! Il gruppo di Geim e Novoselov applicando questo metodo di esfoliazione meccanica è riuscito ad ottenere fogli di grafene della dimensione di 10 micron. Ovviamente questa tecnica è adatta per applicazioni di ricerca e non è possibile farne lo scale up industriale.

Sono molti i metodi utilizzati che si pongono l'obiettivo di ottenere grafene ad elevata mobilità elettronica e bassa difettosità:

- Decomposizione termica del carburo di silicio: questa tecnica consiste nel decomporre il carburo di silicio in una camera ad ultra alto vuoto ad elevate

temperature (1000 - 1500 °C), in questa maniera il silicio viene sublimato mentre il carbonio rimane sulla superficie. Si forma così un layer di carbonio grafatico che può raggiungere le dimensioni laterali di 50 micron.

- Deposizione chimica in fase vapore (CVD): a differenza della decomposizione termica dove il carbonio è già presente sul substrato, nella deposizione chimica il carbonio viene alimentato in fase gas (metano) su una superficie metallica che funge sia da substrato che da catalizzatore, tipicamente rame o nichel. Grazie alle elevate temperature raggiunte (1000 °C) e alla presenza del catalizzatore il gas carbonioso si decompone sulla superficie metallica formando uno strato monoatomico di carbonio. Le condizioni ottimali di crescita del grafene dipendono molto dal metallo, dalla pressione e dalla temperatura. Il processo CVD permette di ottenere strati omogenei di buona uniformità e purezza.
- Deposizione per fascio molecolare: una corrente di etilene viene decomposta ad elevate temperature 1200°C grazie ad un cracker termico e depositata su un substrato di nichel. Con questa tecnica si ottengono layer grafenici di alta qualità ed alta area superficiale, con la possibilità di depositare più strati l'uno sull'altro a seconda delle esigenze.
- Riduzione dell'ossido di grafene: l'ossido di grafene possiede ossigeno e gruppi OH che lo rendono idrofilo, sfruttando questa sua caratteristica viene sonicato in ambiente acquoso per poter separare i diversi layer. Le molecole d'acqua inserendosi tra i piani li separano ottenendo così singoli foglietti di ossido di grafene. I foglietti ottenuti vengono depositati su un substrato quindi ridotti per via chimica o termica.

1.5.2 Produzione dell'ossido di grafene

L'ossido di grafene è un materiale stratificato prodotto dall'ossidazione della grafite. A differenza della grafite l'ossido di grafene presenta gruppi ossidrilici ed epossidici sui piani basali e gruppi carbonilici e carbossilici ai bordi dei piani. La presenza di questi gruppi funzionali rendono l'ossido di grafene idrofilo e quindi facilmente dispersibile in acqua.

Il metodo di sintesi principale è basato sulla esfoliazione ossidativa della grafite, fin dalle prime preparazioni (Brodie 1860 [45]) ci si è sempre affidati ad una miscela di reagenti ossidanti, che nel tempo ha subito diverse modifiche e aggiornamenti per quanto

concerne la natura e la concentrazione di questi (Tabella 3) . Oggi il metodo più utilizzato è quello di Hummers [46] in cui la grafite viene trattata con una soluzione di KMnO_4 e NaNO_3 in acido solforico concentrato. Recentemente è stato proposto un nuovo metodo che permette un più facile controllo della temperatura e una resa maggiore: viene utilizzata una maggior quantità di permanganato in ambiente acido di $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ evitando l'utilizzo di nitrato di potassio. La presenza del nitrato provocava, infatti, la produzione di gas tossici che, con il presente metodo, vengono del tutto evitati [47].

Tabella 3 metodi di esfoliazione chimica più usati.

METODO	OSSIDANTE	SOLVENTE	TEMPO DI OSSIDAZIONE	RAPPORTO C/O	VANTAGGI	SVANTAGGI
Brodie [45]	KClO_3	HNO_3	3-4 giorni	2.16	Molto stabile, bassa contaminazione, piccola distanza tra gli strati	Lento
Staudenmaier [48]	KClO_3	HNO_3 , H_2SO_4	4 giorni	2.6		
Hummers [46]	NaNO_3 , KMnO_4	H_2SO_4	1 ora	2.25	Reazione veloce, pochi difetti	Alta contaminazione e degradazione
Hummers modificato [47]	KMnO_4	H_2SO_4 , H_3PO_4	19 ore	-		

L'efficacia del metodo di ossidazione può essere stimata attraverso la porzione di ossido di grafene nel prodotto; un criterio per capire il grado di ossidazione è il colore, se il prodotto è ricco di ossido presenterà un colore tendente al giallo chiaro altrimenti sarà di colore verde o nero.

1.5.3 Filler grafenici per membrane

I composti a base grafenica, essendo costituiti da un solo layer atomico, sono stati considerati come promettenti materiali per la preparazione di membrane per la separazione dei gas. Essendo molto sottili, se presenti in basse quantità non riducono il flusso di gas permeato permettendo un'alta produttività. Inoltre godono di ottima stabilità e resistenza meccanica.

Alcuni recenti lavori hanno dimostrato che la presenza di filler inorganici impermeabili modifica la risposta di permeabilità e selettività di alcune membrane. Per esempio i lavori di Geim et al. [49] hanno dimostrato che le membrane di GO sono impermeabili ai gas e ai liquidi mentre permettono il solo passaggio dell'acqua. Più recentemente invece è stato scoperto che le membrane contenenti GO esibiscono caratteristiche di separazione dei gas se viene controllata la loro struttura a strati [50].

Altre due scoperte si sono aggiunte fino ad ora. Kim et al. [51] hanno osservato che ricoprendo una membrana con un sottile strato di grafene si ha diffusione selettiva dei gas (CO_2 o H_2). Questo perché lo strato di grafene presenta dei difetti strutturali dovuti al processo CVD e quando più layer grafenici vengono impilati l'uno sull'altro si creano canali dovuti alla imperfetta adesione tra questi. Li et al. [52] hanno mostrato invece che i difetti strutturali delle membrane contenenti GO permettono un'alta selettività per la permeazione di H_2 rispetto a CO_2 e N_2 . Questo sembra dimostrare che i differenti approcci utilizzati per la fabbricazione portino all'ottenimento di membrane a base di GO e grafene con differenti microstrutture e proprietà.

Sulla base di queste recenti scoperte è stato deciso di utilizzare l'ossido di grafene e il grafene come filler per il poli-trimetil-sililpropino. Inoltre poiché sembra che il metodo di preparazione influisca in maniera preponderante sulle proprietà finali di separazione, è stato deciso di affiancare alle membrane spesse preparate per "solution-casting" membrane sottili preparate per spin-coating. Questa seconda procedura consente di ottenere PTMSP nella forma di film sottile, che è quella usata nelle applicazioni industriali. Si è visto inoltre in letteratura che lo spessore della membrana vetrosa ha un notevole effetto sull'invecchiamento. Le proprietà di permeabilità di film spessi e film sottili sono state quindi messe a confronto anche in relazione alla stabilità temporale delle proprietà.

2 Scopo

Il presente lavoro di tesi magistrale sperimentale ha avuto lo scopo di studiare l'effetto dell'aggiunta di nanofiller a base grafenica a membrane polimeriche utili alla separazione di gas, con particolare riferimento alla cattura di CO₂.

Uno dei polimeri più promettenti in questo campo è sicuramente il Poli[1-(trimetilsilil)-1-propino], PTMSP, un poliacetilene sostituito caratterizzato da una struttura vetrosa ad alto volume libero, dotato di permeabilità elevatissima e selettività moderata [36].

La problematica principale di questo materiale è il suo invecchiamento fisico che ne compromette le prestazioni nel breve e lungo periodo. L'obiettivo è stato quindi quello di studiare quale effetto potesse avere l'aggiunta di due tipologie di nanofiller: grafene e ossido di grafene sulle prestazioni nel tempo del polimero.

Si è deciso di investigare il polimero in film in due forme, spesso (56-180 micron) e sottile (1-10 micron).

Le membrane spesse sono state preparate per solvent casting, mentre per le sottili si è utilizzata la deposizione per spin coating su un supporto microporoso di polipropilene commerciale.

L'effetto nel tempo dei filler è stato controllato tramite misure di permeabilità. È risultato subito evidente come lo spessore del PTMSP e la velocità di evaporazione, fossero due variabili determinanti per la permeabilità, tanto quanto difficili da controllare.

Infine per i film sottili è stato anche studiato l'effetto della temperatura nel range 30-60 °C, sulla permeabilità e selettività delle membrane così preparate.

L'effetto nel tempo dei filler è stato controllato tramite misure di permeabilità. È risultato subito evidente come lo spessore del PTMSP e la velocità di evaporazione, fossero due variabili determinanti per la permeabilità, tanto quanto difficili da controllare.

Infine per i film sottili è stato anche studiato l'effetto della temperatura nel range 30-60 °C, sulla permeabilità e selettività delle membrane così preparate.

3 Parte sperimentale

3.1 Preparazione membrane

Il Poli[1-(trimetilsilil)-1-propino] in forma solida è stato fornito da Gelest inc. mentre come solvente è stato utilizzato il cloroformio (purezza > 99,5%) fornito dalla Sigma Aldrich.

Il grafene (M60) fornito da Gnext sas, è caratterizzato dalle seguenti specifiche: dimensione laterale dei foglietti di 5 μm e spessore di 2-8 nm, 2% w/w di un agente disperdente non dichiarato e circa 1% w/w di contenuto di ossigeno nella struttura grafenica.

L'ossido di grafene (GO) è stato anch'esso fornito da Gnext sas, con le seguenti caratteristiche morfologiche: dimensione laterale del foglietto di 2 μm e spessore di 1,1 nm, un contenuto di foglietti monolayer >95% e un rapporto in massa C/O = 1.

3.1.1 Membrane spesse

Il polimero in forma solida è stato disciolto nella quantità dell'1% in peso in circa 40 mL di cloroformio. Alla soluzione è stato poi aggiunto il filler nella quantità dell'1% in peso rispetto al PTMSP solido.

Le soluzioni così preparate sono state sonicate fino alla completa dispersione degli additivi.

Per aumentare la viscosità delle soluzioni e quindi evitare la precipitazione dei fillers, le soluzioni sono state fatte evaporare ottenendo un volume finale di circa 20 mL. Sono state quindi versate in una piastra in teflon e chiuse con un coperchio per permettere la lenta evaporazione del solvente.

La membrana secca così ottenuta è stata posta in stufa sotto vuoto statico per 24h a 30 °C per eliminare ogni traccia del solvente. Le membrane (Figura 9) così ottenute, di spessore compreso tra 56-183 μm , una volta estratte dalla stufa sono state inserite nel permeometro per le misure di permeabilità.

Le membrane contenenti M60 e GO sono state denominate rispettivamente MMM-M60 e MMM-GO.



Figura 9 membrane spesse in PTMSP con e senza filler grafenici.

3.1.2 Membrane sottili

Poiché lo spessore delle membrane sottili si aggira intorno a pochi micron, queste non sono “self-standing”, non è possibile perciò maneggiarle senza romperle e tantomeno inserirle nella cella di permeazione. Per questo motivo hanno avuto bisogno di un supporto polimerico poroso che ne aumentasse le prestazioni meccaniche senza interferire nelle misure di permeabilità, senza cioè modificare i valori di permeabilità associati al solo PTMSP.

Per depositare il layer di polimero sul film di supporto è stato utilizzato il metodo dello spin coating. Questo strumento, spin coater, per effetto dell’elevata velocità di rotazione, permette la distribuzione omogenea del liquido depositato sul substrato piano, ancorato al suo rotore. In questa maniera sono stati ottenuti layer di polimero di spessore compreso tra 1 e 10 micron.

Come supporto per la preparazione delle membrane sottili è stato scelto un film microporoso di polipropilene commerciale (Celgard®) con spessore di circa 25 μm ed una porosità del 37% (pori di dimensioni 0,117 μm x 0,042 μm). Essendo un supporto poroso la resistenza offerta al passaggio dei gas è trascurabile rispetto a quella del layer di PTMSP.

Per la preparazione di questi layer, sono state utilizzate le stesse soluzioni polimeriche preparate per le membrane spesse. Lo spessore del film di polipropilene è stato misurato, prima della deposizione del polimero, tramite micrometro a spillo. Il polipropilene è stato quindi inserito nello spin coater e messo in rotazione, 2000 rpm, quindi sono state depositate due aliquote di soluzione polimerica da 200 μL a distanza di circa un minuto l’una dall’altra. Una prima serie di campioni sottili, sono stati posti in stufa sotto vuoto statico a 30°C per 2h per eliminare ogni traccia del solvente.

Una seconda serie di campioni invece sono stati inseriti direttamente nel permeometro, senza passare dalla stufa a vuoto.

Una terza serie infine è stata trattata a 120°C per 2 ore per stabilizzarle.

Lo spessore del layer di PTMSP, per tutte le membrane, è stato misurato mediante microscopio elettronico a scansione (SEM).

Questo procedimento di preparazione e misurazione è stato ripetuto per tutte le membrane sottili: sia con il PTMSP puro che il PTMSP addizionato dei nanofiller.

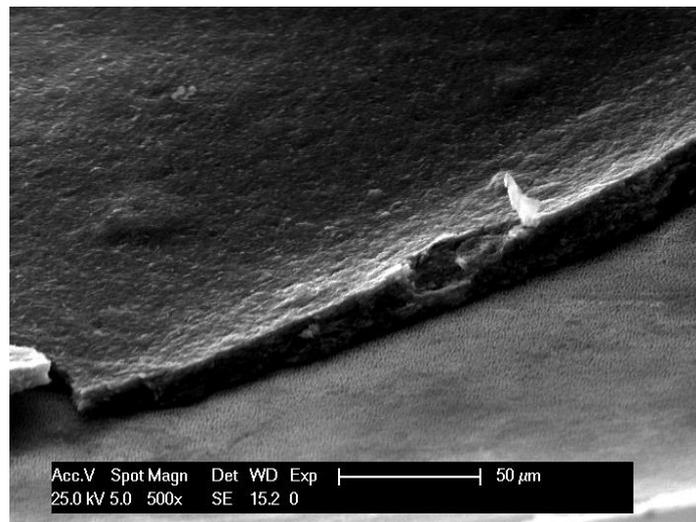


Figura 10 micrografia SEM di una membrana sottile di polipropilene ricoperto di PTMSP.

3.2 Misura della permeabilità

In questa sezione sono descritte le prove sperimentali di permeazione eseguite.

Le condizioni iniziali dell'apparato di permeazione (Figura 11) sono le seguenti:

- il sistema mostrato in Figura 11 è posto all'interno di una camera termostata a temperatura costante.
- la membrana polimerica viene montata all'interno della cella.
- il serbatoio D1 contiene il penetrante desiderato alla pressione di circa 1,30 bar.
- i rami del circuito sotto vuoto.

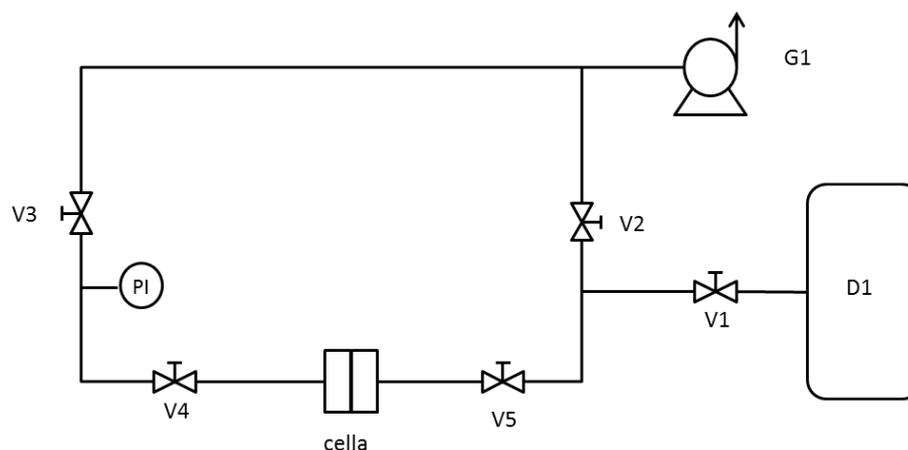


Figura 11 schema dell'apparato di permeazione sperimentale.

La prima operazione necessaria alla buona riuscita delle prove è la messa a vuoto del sistema. Per fare questo viene azionata la pompa rotativa G1 e vengono aperte tutte le valvole. Quando il sistema si trova sotto vuoto si chiudono le valvole e si spegne la pompa. Si aprono quindi nell'ordine le valvole V1 e V5, quest'ultima è chiamata "valvola di inizio prova", in questo modo si pone in comunicazione la parte ad alta pressione con il lato a monte della membrana. La differenza di pressione causa un flusso di materia dal lato a monte al lato a valle, si osserva perciò l'aumento di pressione a valle. Il programma di acquisizione dati provvederà alla registrazione della variazione di pressione ogni secondo.

Poiché la diffusione dei gas nel PTMSP risulta molto veloce non è possibile determinare il time lag per gli spessori dei film ottenuti (1-180 μm). La prova si considera conclusa quando la pressione è variata in maniera sufficientemente significativa da poter valutare la pendenza della curva in funzione del tempo, ma la pressione a valle (circa 100 mbar) rimane comunque trascurabile rispetto alla pressione a monte.

Conclusa la prova sperimentale si evacua il sistema per riportare l'apparato nelle condizioni per effettuare un nuovo esperimento.

I risultati delle prove che vengono registrati tramite il programma di acquisizione Lab View ed opportunamente elaborati, tramite un foglio di calcolo elettronico, permettono di ottenere la curva pressione di valle-tempo. Con il medesimo programma si può poi procedere ad ottenere la pendenza della retta. Il valore della pendenza così ricavata viene inserita nell'equazione 9 per ottenere il valore di permeabilità.

4 Risultati e discussione

Questo progetto di tesi si inserisce all'interno di un contesto più articolato per lo studio di membrane per la separazione di gas, ed in particolare ha lo scopo di continuare un lavoro iniziato precedentemente e i cui risultati si trovano pubblicati sul seguente articolo:

“Effect of Graphene and Graphene Oxide Nanoplatelets on the Gas Permselectivity and Aging Behavior of Poly(trimethylsilyl propyne) (PTMSP)” [37]. Nei paragrafi successivi si faranno quindi riferimenti e confronti con i dati precedentemente ottenuti.

Le prove eseguite con il permeometro descritto precedentemente sono state condotte su due tipologie di campioni:

- membrane sottili;
- membrane spesse.

Queste membrane sono state sottoposte ad una serie di prove con 4 gas penetranti, a distanza di giorni per poter osservare l'andamento della permeabilità nel tempo e quindi valutare l'invecchiamento delle membrane e l'effetto dei filler.

L'ordine di permeazione dei penetranti è stato scelto in base al loro effetto plasticizzante, cioè alla loro capacità di cambiare o influenzare la storia dei materiali vetrosi e la tendenza a rigonfiare matrici polimeriche. L'ordine scelto risulta: He, N₂, CH₄, CO₂.

In Tabella 4 sono riportate le temperature critiche dei penetranti:

Tabella 4 ordine di permeazione dei gas e le specifiche temperature critiche.

1 [^]	2 [^]	3 [^]	4 [^]
He	N ₂	CH ₄	CO ₂
T _c	T _c	T _c	T _c
5,2 K	126,19 K	190,6 K	304,18 K

La determinazione dello spessore delle membrane è un punto chiave fondamentale per la misura della permeabilità.

Lo spessore delle membrane spesse è stato determinato mediante un micrometro a spillo (con precisione $\pm 0,001$ mm). Per le membrane sottili non è stato possibile utilizzare lo stesso strumento di misura a causa degli spessori molto ridotti che andavano a confondersi con l'errore associato alla misura.

Per questo motivo si è preferito utilizzare il microscopio elettronico a scansione, SEM. Al fine di misurare lo spessore del layer polimerico in PTMSP, i campioni sono stati ritagliati, montati su un supporto, quindi metallizzati in modo da rendere visibile la sezione trasversale al fascio elettronico. I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 5 e le prove sono state condotte in collaborazione col prof. Sacconi del DICAM.

Tabella 5 spessori delle membrane spesse e sottili preparate e caratterizzate.

	PTMSP	MMM-GO	MMM-M60
Spesse	180	50	80
(μm)	60		
	56		
	1,6	3,2	6
	4,9	2,6	1,5
	2,6	1,7	2,1
	5,7	1,8	3
Sottili	1	6	5,4
(μm)	9	1,6	2,3
	1		
	7		
	8,5		
	7		
	2		

4.1 Risultati sperimentali per le membrane spesse

In questo paragrafo verranno discussi i risultati ottenuti dalle membrane spesse in PTMSP e delle membrane a matrice mista (MMM) caratterizzate dalla presenza dei filler grafenici: GO e M60.

Uno dei problemi relativi al PTMSP è la riproducibilità della permeabilità poiché essa è estremamente dipendente dal protocollo di preparazione utilizzato, ed in particolare dalla velocità di evaporazione del solvente che è particolarmente difficile da controllare. È stato quindi deciso di misurare la permeabilità in diverse membrane preparate a partire dalla stessa soluzione polimerica. Per questo la membrana una volta pronta è stata testata al permeometro e quindi ridisciolta in cloroformio, ripreparata e risottoposta a misura.

Sono state quindi preparate 3 membrane in PTMSP di spessore pari a 56, 66 e 183 micron e confrontate con la membrana da 115 micron [37]. È ragionevole considerare tali membrane abbastanza spesse da non risentire di effetti superficiali, quindi la permeabilità e l'ageing non vengono influenzati dallo spessore e solo il valore iniziale di permeabilità viene influenzato dalla velocità di evaporazione del solvente. La permeabilità infatti, come già accennato, dipende molto dal volume libero e quindi dal metodo di preparazione. Si pensa infatti che tempi di evaporazione prolungati del solvente (cloroformio) favoriscano un maggior impaccamento delle catene polimeriche e quindi un minor volume libero. Tempi di evaporazione più brevi portano ad un volume libero maggiore a causa di una maggiore distanza dallo stato di equilibrio e quindi una struttura macromolecolare meno impaccata. Quindi, all'aumentare della velocità di evaporazione la permeabilità del film finale aumenta. In Figura 12 sono riportati i risultati sperimentali della permeabilità misurata per i vari film spessi testati, confrontati con il film di 115 micron precedentemente studiato.

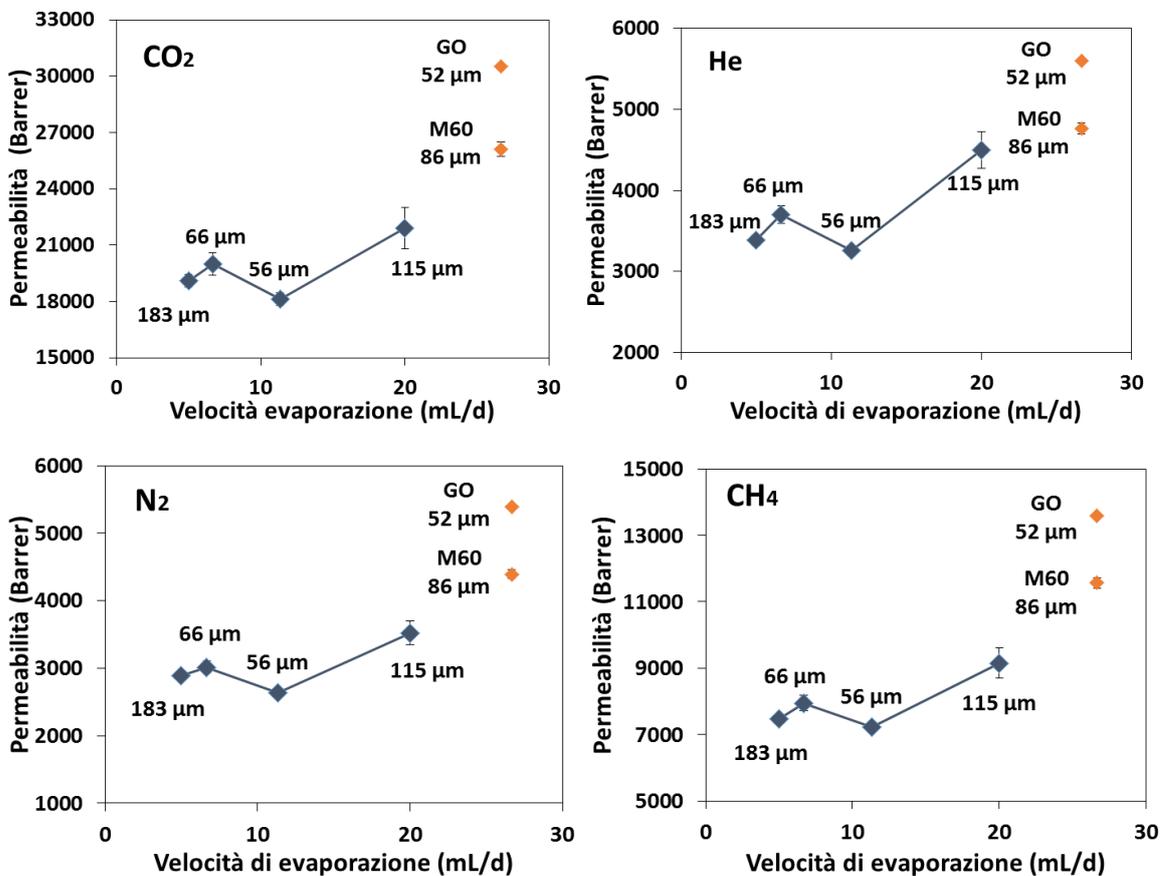


Figura 12 permeabilità vs velocità di evaporazione del solvente per le membrane spesse in PTMSP (◆) e composite (◆).

In Figura 13 si osserva inoltre come, per tutte le membrane, la permeabilità sia legata alla temperatura critica dei gas. La temperatura critica è legata alla dimensione dei penetranti ma ancora di più alla loro condensabilità. È attraverso la condensabilità dei gas che viene spiegata la loro solubilità nei polimeri. I gas con temperatura critica maggiore sono quelli con solubilità maggiore. E poiché nel PTMSP si osserva che i gas con permeabilità maggiore sono quelli con T_c maggiore, si pensa che la permeazione in questo polimero sia governata dalla solubilità [37].

L'He invece esce dalla correlazione poiché essendo molto piccolo ha una bassa condensabilità che viene però compensata da una diffusività molto elevata (Figura 13).

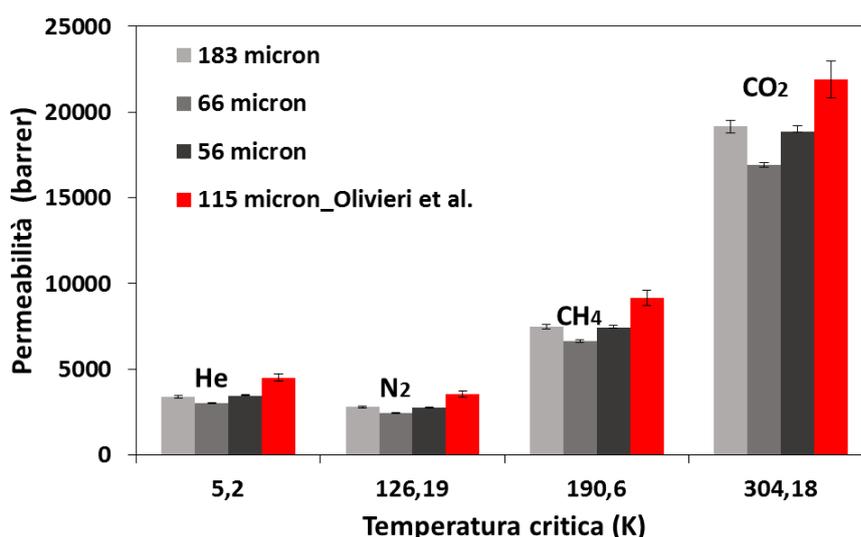


Figura 13 confronto tra le permeabilità per le membrane in PTMSP prodotte e testate in questo lavoro (— ■ —) e i dati pubblicati da Olivieri et al. [37] (— ■).

Come mostrato in Figura 13 la permeabilità delle membrane nuove e quella precedentemente studiata [37] non risultano molto differenti. I valori appartenenti alla membrana spessa 115 micron appaiono il 30% superiori a quelli misurati con le nuove membrane per tutti e 4 gas testati. Questa differenza potrebbe essere dovuta al diverso metodo di preparazione della membrana ed in particolare alla velocità di evaporazione del solvente che era stata pari a 20 mL al giorno.

In Figura 14 viene mostrato l'andamento della permeabilità relativa di ogni gas, calcolata come il rapporto tra la permeabilità misurata al tempo t e la permeabilità misurata a 24 ore dalla loro preparazione.

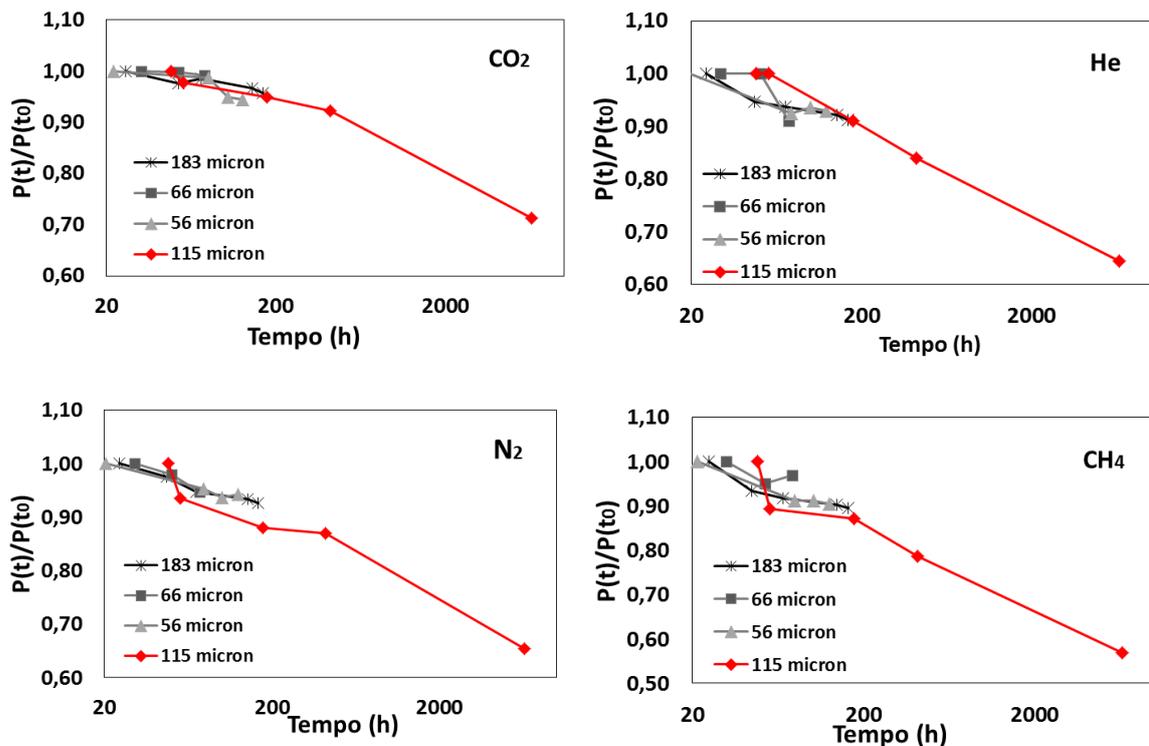


Figura 14 andamento della permeabilità nel tempo per le membrane spesse in PTMSP confrontate con i risultati di Olivieri et. al. [37] per i diversi penetranti.

L'ageing delle membrane risultano abbastanza comparabili per tutta la durata dei test (Figura 14) nonostante la diversa velocità di evaporazione del solvente, questo a dimostrazione che il comportamento nel tempo della matrice polimerica non varia. È possibile osservare che l'invecchiamento ha effetti diversi sulla permeabilità dei diversi gas. In particolare, la CO_2 è il penetrante che meno risente dell'invecchiamento e quindi della riduzione del volume libero della matrice polimerica poiché la sua permeabilità è più dipendente dalla solubilità, che dalla diffusività, che è un parametro molto influenzato dal volume libero. He e N_2 sono i gas con diametro cinetico minore e presentano un invecchiamento simile. Il metano invece ha il diametro cinetico maggiore ed è pertanto il penetrante per cui si osserva un maggior calo della permeabilità per effetto dell'invecchiamento della matrice polimerica.

In Figura 15 sono riportate le permeabilità delle membrane spesse contenenti i filler grafenici a confronto con la permeabilità media ottenuta dalle membrane in solo PTMSP (Figura 15 a) e i risultati ottenuti precedentemente da Olivieri et.al. (Figura 15 b).

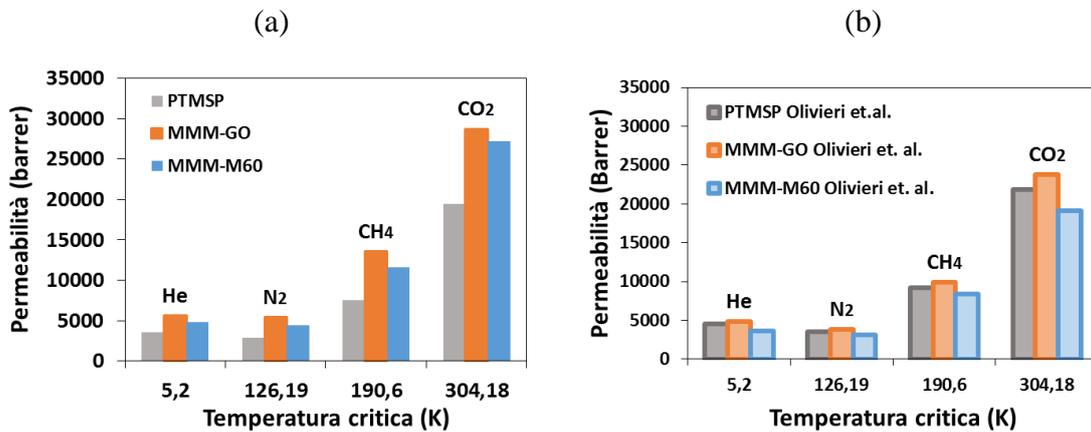


Figura 15 confronto tra permeabilità vs T_c per le membrane in PTMSP e per le MMM contenenti GO e M60 per i diversi gas per (a) le nuove membrane e (b) quelle precedenti di Olivieri et al..

Il confronto tra le permeabilità misurate a 24 h per tutte le membrane evidenzia che la presenza del GO aumenta in entrambi i casi la permeabilità mentre il grafene M60 l'aumenta nel caso (a) e la diminuisce nel caso (b). Questo comportamento ambivalente potrebbe essere dovuto alla diversa velocità di evaporazione dei campioni. Infatti nel caso (b) tutte le membrane sono state evaporate con la stessa velocità (20 mL/d) e quindi risultano confrontabili per quanto riguarda l'effetto del filler. Nel caso (a) che rappresenta le membrane in studio in questo elaborato, il solvente delle membrane composite è evaporato più rapidamente rispetto al solo PTMSP lasciando un volume libero maggiore che si è tradotto in una permeabilità maggiore.

Le prove di permeabilità effettuate nel tempo per le membrane composite hanno confermato l'elevata permeabilità che caratterizza questo polimero. Per tutti i penetranti testati la permeabilità dei campioni composti MMM-GO risulta maggiore rispetto al campione in PTMSP. Questo fenomeno può essere spiegato attraverso l'effetto che il filler ha sull'arrangiamento delle catene macromolecolari, durante l'evaporazione del solvente. In particolare la presenza del GO modifica l'impaccamento delle catene macromolecolari durante l'evaporazione, fungendo da spaziatore tra le catene polimeriche, e aumentando l'elevato volume libero che già caratterizza questo polimero, accrescendone così la permeabilità.

L'effetto dell'invecchiamento per le membrane spesse composite, nel lungo periodo non è stato determinato poiché il tempo durante il quale sono state effettuate le misure sperimentali non è stato sufficiente per evidenziare tale fenomeno. Nelle prove svolte precedentemente [37], nelle quali l'ultima misura per alcuni gas è stata effettuata a 9

mesi dalla preparazione delle membrane, la diminuzione della permeabilità nel tempo è ben evidente (Figura 16).

In Figura 16, si riportano per confronto gli andamenti delle permeabilità nel tempo per le membrane a matrice mista preparate in questo lavoro di tesi e quelli relativi alle membrane presentate nell'articolo di riferimento (Figura 16).

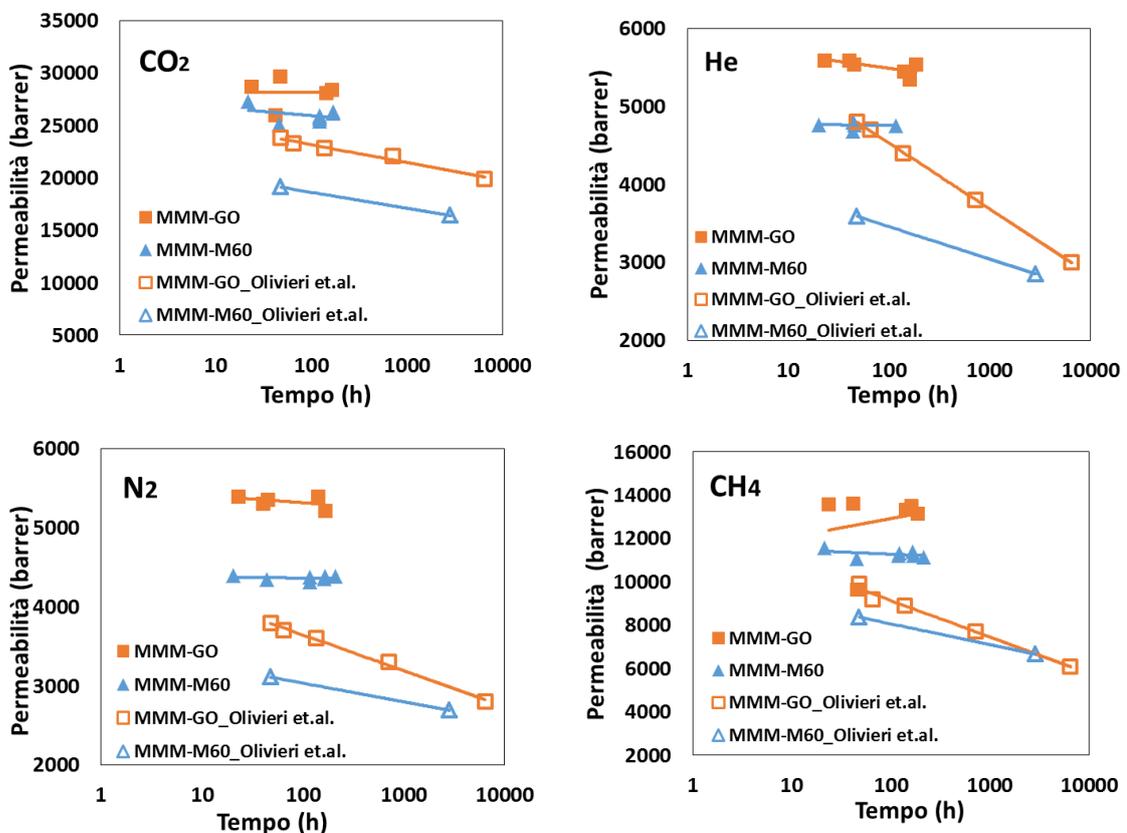


Figura 16 confronto tra la variazione della permeabilità nel tempo per MMM-GO e MMM-M60 nuove e presenti nell'articolo [37] per i diversi gas, interpolazione di tipo logaritmica.

Le membrane di nuova preparazione mostrano permeabilità maggiori rispetto a quelle descritte nell'articolo.

Il decadimento della permeabilità nel tempo, per le due tipologie di MMM addizionate di filler grafenici è mostrato in Figura 17, sia per i nuovi campioni che per le membrane dell'articolo [37]. La prima differenza tra le due serie di campioni è sicuramente la durata delle prove: 8 giorni contro 9 mesi. Per la MMM-M60 di Olivieri et.al. si accusa maggiormente la mancanza di dati intermedi, che non permettono un confronto adeguato con la membrana preparata per questa tesi sperimentale. La prima infatti risulta invecchiare nel lungo periodo, mentre le nuove, nel breve periodo, non invecchiano. Per

la membrana di Olivieri et.al. contenente GO l'invecchiamento è evidente mentre quella di nuova preparazione, nel breve periodo, non invecchia.

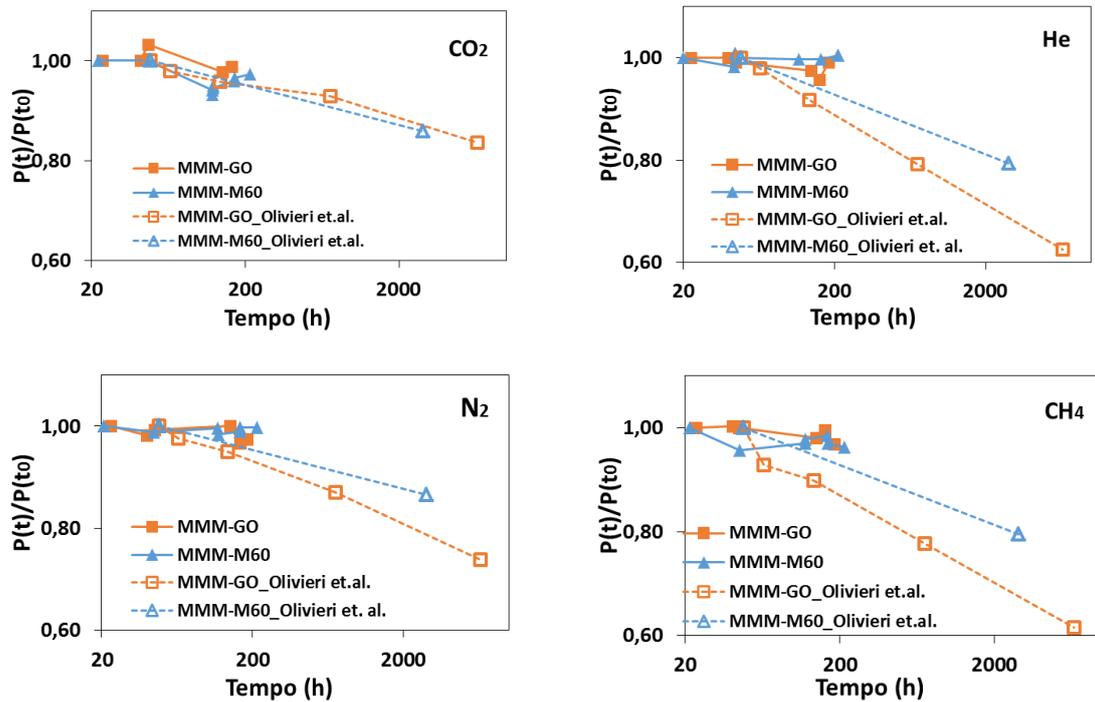


Figura 17 effetto dell'aggiunta dei filler grafenici sulla permeabilità nel tempo per il PTMSP per diversi gas.

In Figura 18 viene riportato l'effetto dell'aggiunta dei filler sulla permeabilità valutata come variazione relativa della permeabilità $[(P / P_{PTMSP}) - 1]$ contro la dimensione dei gas espressa dal diametro cinetico, per le membrane preparate in questo lavoro e per i dati pubblicati da Olivieri et al. [37]. I valori di permeabilità misurati in questo lavoro di tesi per le membrane composite provengono da singoli campioni: una sola membrana addizionata in GO e una sola membrana addizionata in M60. Per la permeabilità del PTMSP invece è stata fatta una media della permeabilità delle tre membrane spesse preparate.

La differenza principale è dovuta all'effetto che il grafene M60 (Figura 18 a) ha sulla permeabilità del PTMSP. In questa tesi, la presenza di M60 aumenta decisamente la permeabilità di PTMSP, nei dati precedentemente pubblicati invece lo stesso filler ha l'effetto di ridurre, anche se leggermente, la permeabilità di PTMSP.

L'aggiunta di GO (Figura 18 b) invece ha lo stesso effetto sulla permeabilità del PTMSP nei due lavori: in entrambi i casi aumenta, anche se in questo lavoro si osserva un aumento nettamente maggiore. Nonostante la diversa velocità di evaporazione del

solvente, l'andamento della variazione relativa della permeabilità è paragonabile per le due coppie di membrane.

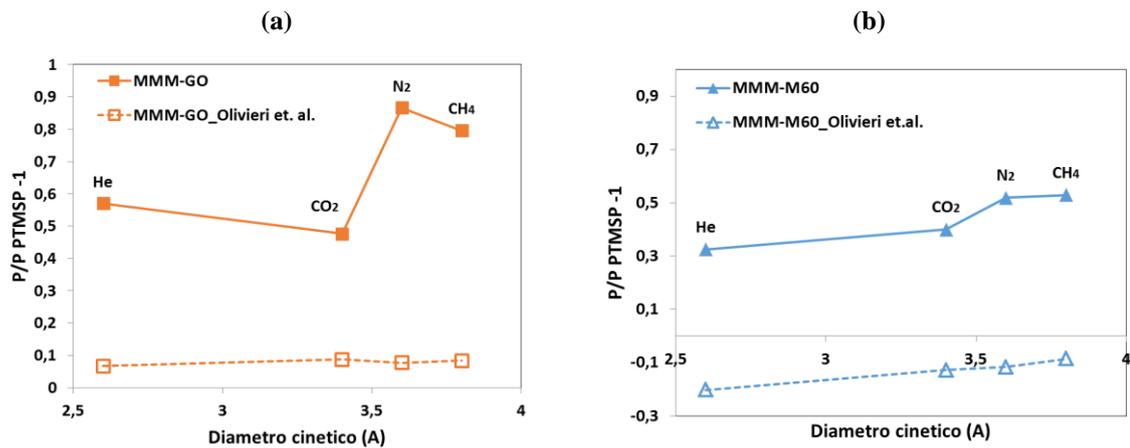


Figura 18 variazione relativa della permeabilità del PTMSP indotta dai nanofiller (a)GO e (b) M60 calcolata come $P/P_{PTMSP} - 1$ in questo lavoro e per i dati presenti nell'articolo di Olivieri et al. [37].

In Figura 19 e Figura 20 si riporta il decremento relativo della permeabilità nel tempo, calcolato come rapporto tra la permeabilità stimata al tempo t , $P(t)$ e la permeabilità misurata a 24 h e 48 h rispettivamente dal casting $P(t_0)$. In Figura 19 sono riportati i dati delle membrane in PTMSP e composite preparate per questo lavoro di tesi. In Figura 20 si riportano per confronto i risultati ottenuti da Olivieri et.al. pubblicati nell'articolo di riferimento [37].

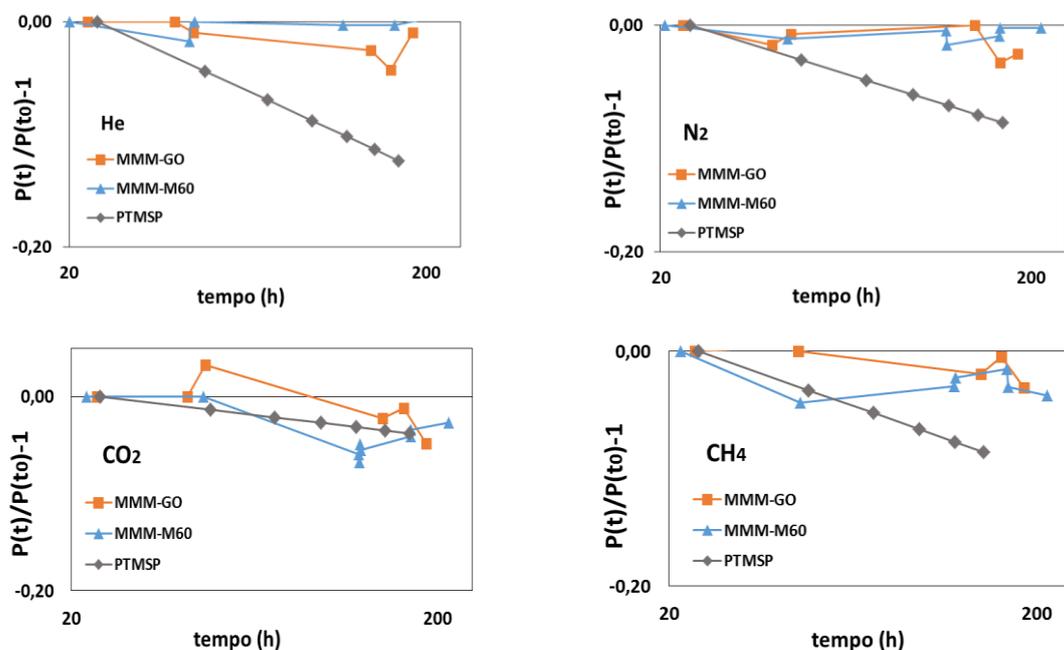


Figura 19 riduzione della permeabilità relativa nel tempo per le membrane composite e non per i penetranti He, N₂, CO₂ e CH₄ a 30°C.

In Figura 19 l'andamento per la membrana in PTMSP è stato ricavato come media delle tre membrane spesse preparate (56, 66 e 183 micron), mentre i campioni compositi si riferiscono a membrane singole. La permeabilità dell'elio, così come anche quella di metano e azoto, indicano chiaramente l'effetto stabilizzante del filler grafenico: la permeabilità ad He, CH₄ e N₂ delle membrane composite infatti si mantiene pressoché costante nel tempo, mentre quello delle membrane polimeriche pure cala drasticamente. La permeabilità della CO₂ in PTMSP è quella che risente meno dell'invecchiamento, e si notano dei deboli cali, comparabili tra loro, sia per le membrane di PTMSP, che per quelle composite. La scarsa dipendenza dal tempo è legata al fatto che l'invecchiamento comporta principalmente un calo di volume libero della membrana, che ha un grande effetto sulla diffusività dei gas, un minore effetto sulla solubilità. Essendo la CO₂ un gas la cui permeabilità prende un forte contributo dalla solubilità (a differenza degli altri esaminati), la sua permeabilità ragionevolmente risente meno dell'ageing.

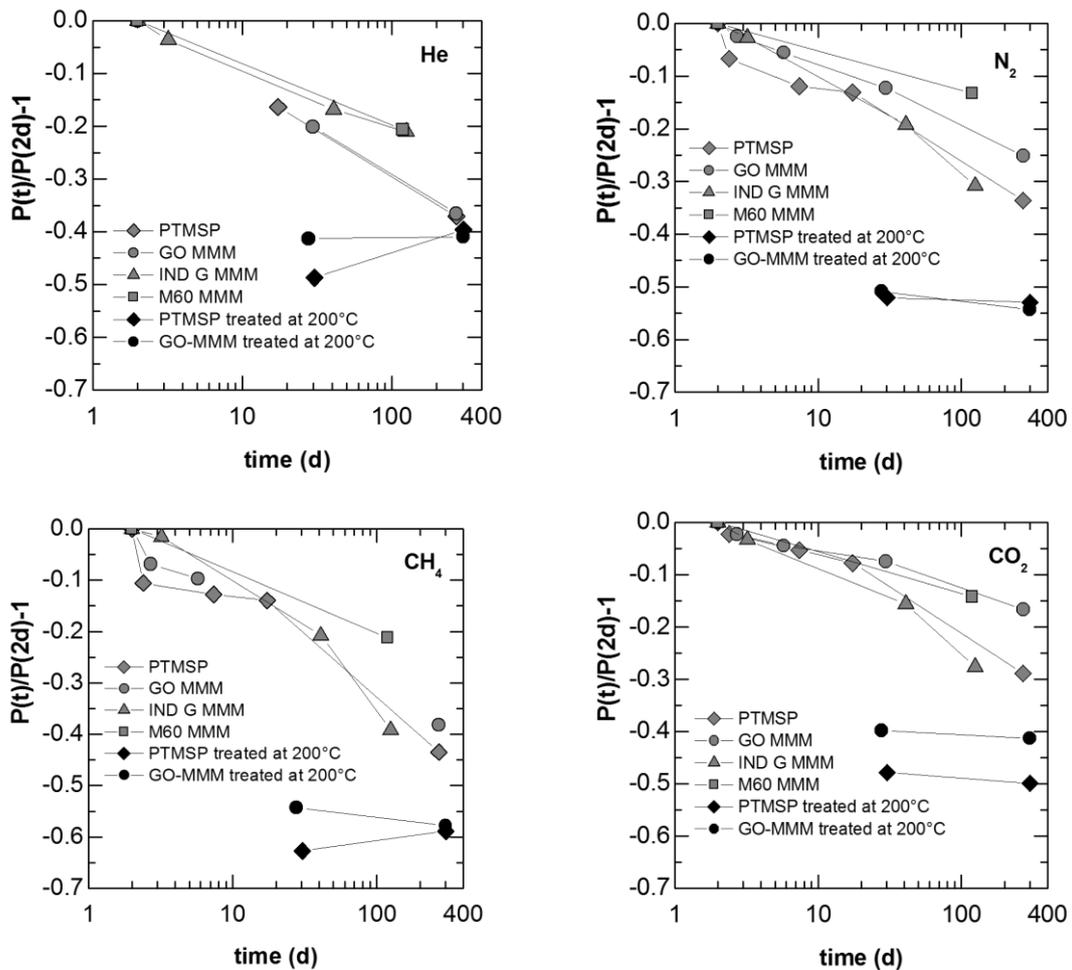


Figura 20 riduzione della permeabilità relativa nel tempo, dovuto all'ageing e al trattamento termico per PTMSP e le membrane composite valutato per He, N₂, CH₄ e CO₂ a 30°C.

Ci sono alcune differenze tra i lavori confrontati, in particolare in Figura 20 si osserva che le prove di permeabilità sono state portate avanti per 9 mesi, è presente un terzo filler grafenico (IND) e alcuni campioni hanno subito un trattamento termico a 200°C. Concentrandoci sui campioni comuni ai due lavori, è possibile osservare che la presenza dei fillers (GO e M60) riducono l'invecchiamento in entrambi gli studi, infatti le curve appartenenti alle membrane composite si posizionano al di sopra delle curve riferite al PTMSP. L'He è l'unico caso in cui la presenza del GO sembra non influenzare l'andamento della membrana (Figura 20).

4.1.1 Selettività

Affinché le membrane possano essere utilizzate per la separazione della CO₂ da miscele complesse di gas, queste devono mostrare elevata selettività. La selettività, in questo caso, viene misurata come rapporto tra le permeabilità dei gas puri.

In Figura 21 si riporta la selettività per diverse coppie di gas a diverso invecchiamento dei campioni. Le frecce rappresentano l'evoluzione nel tempo della selettività.

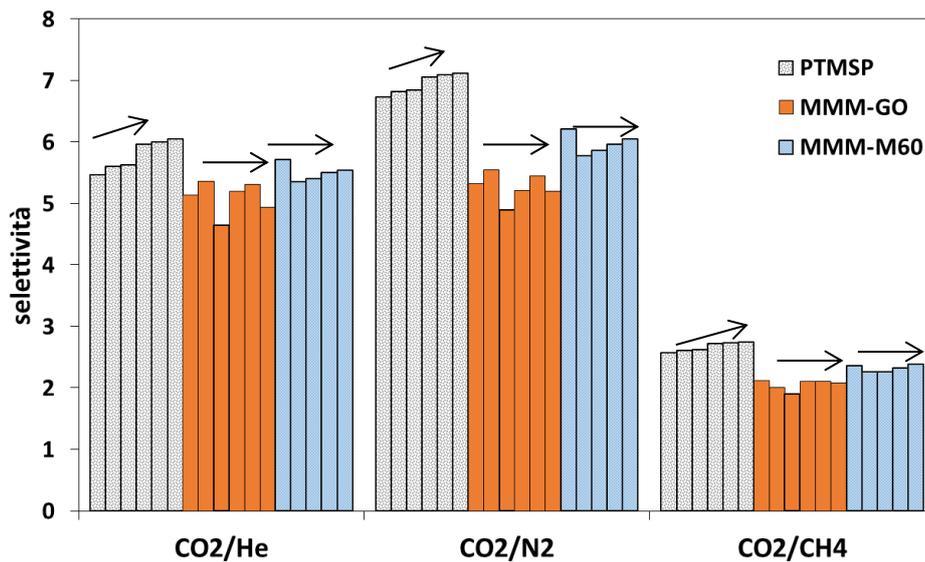


Figura 21 selettività per le coppie di gas CO₂/He, CO₂/N₂ e CO₂/CH₄ per le membrane di PTMSP e le relative MMM nel tempo (24-200 h).

Si osserva un comportamento di trade off secondo il quale MMM-M60 mostra caratteristiche di selettività leggermente migliori rispetto alla MMM-GO per le coppie CO₂/N₂ e CO₂/CH₄. Ciò non stupisce poiché, come qualsiasi membrana, rispettano la

condizione limite tra selettività e permeabilità: maggiore è la permeabilità minore è la selettività (MMM-GO), minore è la permeabilità maggiore è la selettività (MMM-M60). Considerando che per le membrane di bulk la permeabilità solitamente diminuisce molto lentamente nel tempo e che, le nostre misure sono state effettuate in una scala dei tempi breve, non è stato possibile osservare tale comportamento. È perciò evidente come anche la selettività si mantenga pressochè costante nel tempo per le membrane composite. Per il comportamento della selettività del PTMSP è stata fatta una media tra le permeabilità delle tre membrane preparate. Poiché per queste membrane la permeabilità cala nel tempo la selettività aumenta per le coppie CO_2/He e CO_2/N_2 mentre sembra rimanere costante per la coppia CO_2/CH_4 . Per confronto si riporta in Figura 22 l'andamento della selettività per diverse coppie di gas ottenuto da Olivieri et al. [37]; le membrane in questo caso sono state testate per 9 mesi e si è potuto osservare un aumento della selettività nel tempo.

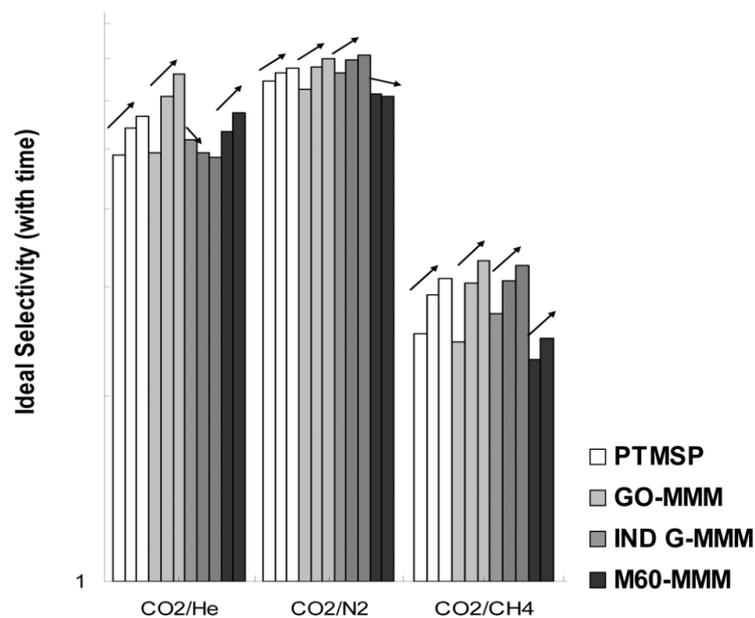


Figura 22 selettività per diverse coppie di gas per le membrane in PTMSP e composite a diversi tempi (2, 100 e 300 giorni). Figura riportata in [37].

Questo comportamento indica che, all'aumentare del tempo, le performance delle membrane si sposteranno in direzione parallela alla curva di trade-off di Robeson [12] verso cioè permeabilità decrescenti e selettività crescenti.

Inserendo i dati ottenuti in questa nuova campagna sperimentale all'interno del diagramma di Robeson per le coppie CO_2/CH_4 e CO_2/N_2 (Figura 23) si può osservare che

le MMM si posizionano al di sotto del trade-off alpha-permeabilità, e che le selettività cambiano debolmente al diminuire della permeabilità della CO₂.

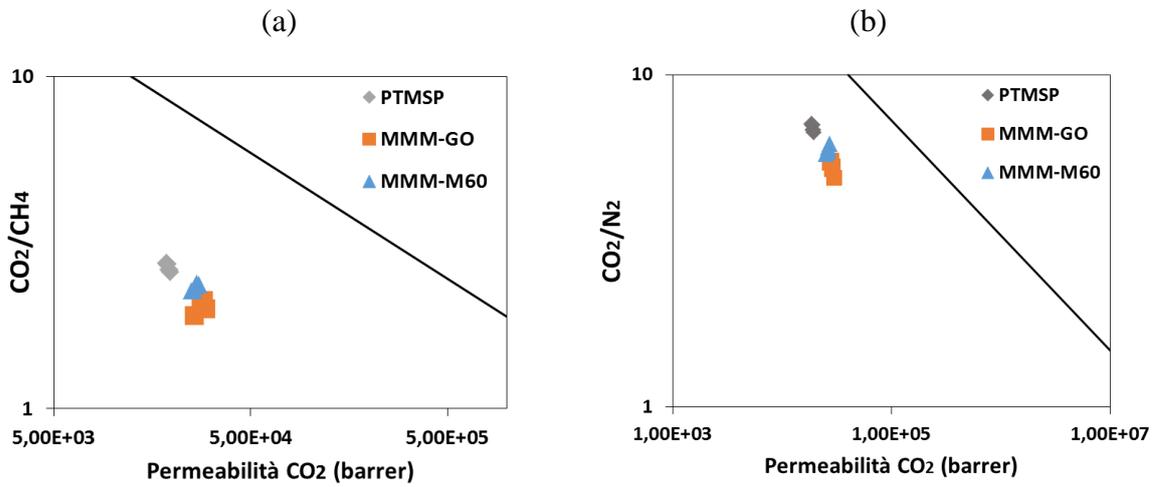


Figura 23 limite di upper bound secondo Robeson e selettività delle coppie (a) CO₂/CH₄ e (b) CO₂/N₂ per le membrane di PTMSP, MMM-GO e MMM-M60 testate.

Poiché i campioni compositi non invecchiano nel periodo di riferimento analizzato non è stato possibile valutare l'effetto del filler, in termini di stabilizzazione dell'invecchiamento nel lungo periodo, mentre è risultato chiaro il loro effetto nel breve periodo rispetto al solo PTMSP. In particolare, entrambi i filler aumentano sensibilmente la permeabilità del polimero a tutti i penetranti, ma ne riducono la selettività. La selettività tuttavia sembra rimanere costante nell'intervallo di tempo considerato, ad indicare l'effetto stabilizzante di questi filler nei confronti della matrice polimerica. L'effetto stabilizzante del filler può essere dovuto all'azione vincolante delle piastrine di grafene, che bloccano il collasso delle catene macromolecolari. In particolare si riporta l'andamento nel tempo della selettività per la coppia CO₂/He in Figura 24.

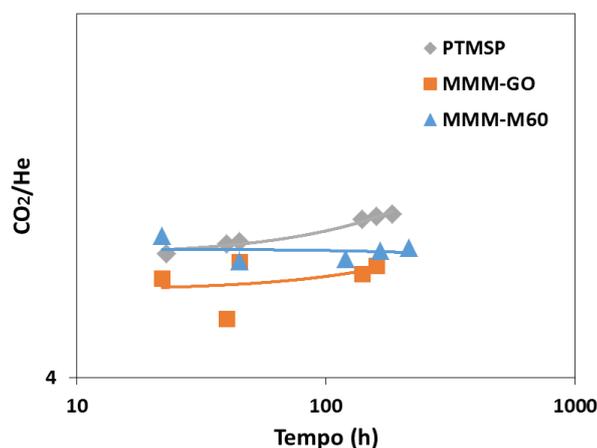


Figura 24 selettività CO₂/He versus tempo per le membrane di PTMSP, MMM-GO e MMM-M60.

L'aumento della selettività nel tempo per il PTMSP è dovuto al più lento calo della permeabilità della CO₂ rispetto agli altri gas. L'invecchiamento infatti agisce principalmente sulla riduzione del volume libero e quindi sul termine diffusivo del processo. Poiché la permeazione della CO₂ è dovuta principalmente all'effetto della solubilità, essa risente meno della diminuzione del volume libero, per questo la permeabilità della CO₂ cala più lentamente rispetto agli altri gas [37].

4.2 Risultati sperimentali per membrane sottili

In questa sezione verranno descritti i risultati sperimentali riguardanti le membrane sottili. Come già precedentemente detto, le membrane sottili sono state preparate per spincoating delle soluzioni in cloroformio all'1% in peso di PTMSP e l'1% in peso, rispetto al PTMSP, dei filler grafenici. Come supporto per la deposizione del layer attivo è stato scelto un film di polipropilene poroso.

Lo spessore dello strato attivo è stato determinato mediante SEM.

Determinare con precisione lo spessore del layer di PTMSP è sicuramente la fase critica della procedura in quanto da essa dipende il valore della permeabilità. L'errore associato ai valori di permeabilità è quindi dovuto in maniera preponderante all'errore commesso sulla misura dello spessore, in appendice sono riportati i valori di permeanza per le membrane sottili.

È noto che le proprietà del PTMSP sono estremamente sensibili e variabili in funzione del protocollo di preparazione utilizzato e dal tempo trascorso dalla preparazione al test.

Per questo motivo in letteratura si usa un pretrattamento della membrana che prevede il rigonfiamento del polimero per immersione in metanolo liquido. Tale protocollo ha effetto “ringiovanente” sulla membrana, e ne cancella la storia termica subita durante la preparazione. Il metanolo, inserendosi nella matrice polimerica ha la proprietà di far recuperare al polimero tutto il suo volume libero di non equilibrio e quindi di riportarlo al “tempo zero”. Questo accorgimento non è stato utilizzato in questo lavoro per il rischio del distacco del layer polimerico dal supporto di polipropilene.

La sensibilità all’invecchiamento del PTMSP è tanto maggiore quanto è minore lo spessore. Questo fenomeno si osserva in letteratura anche per altri polimeri vetrosi [38] ed è legato a una maggiore mobilità delle catene nelle zone superficiali del film [53]. Si vuole perciò, con l’inserimento dei filler, verificare come questi nanoadditivi agiscono sull’invecchiamento del PTMSP anche nel caso dei film sottili, che è il più critico.

Effettuando le misure di permeabilità su un campione di PTMSP sottile 20 minuti dopo la deposizione per spin coating, si è potuto constatare che i valori di permeabilità erano simili a quelli delle rispettive membrane spesse, misurate dopo 24 h (Figura 25). Questo prova che, indipendentemente dallo spessore, tutte le membrane in PTMSP tendono ad uno stesso valore “zero” di permeabilità, come è ragionevole attendersi. Poiché non è stato possibile testare tutte le membrane sottili di PTMSP a tempi così brevi (20 min), si è tuttavia deciso di assumere che esse avessero, inizialmente, tutte lo stesso valore di permeabilità.

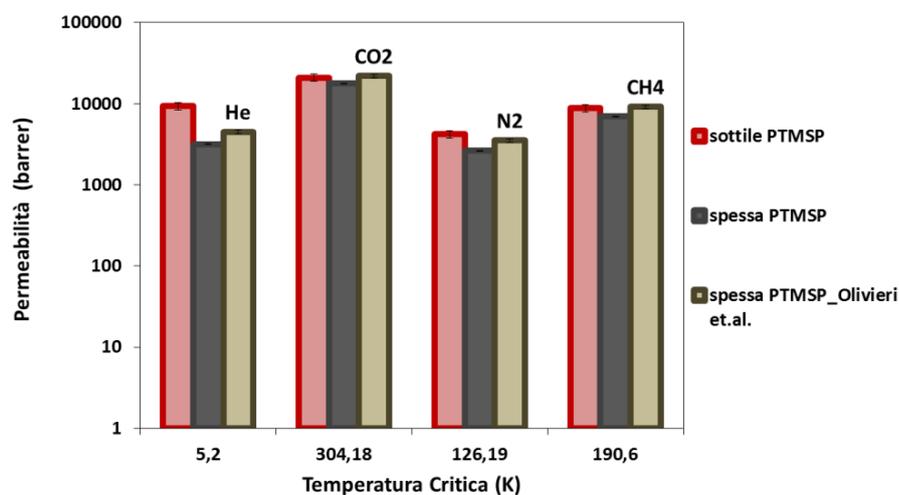


Figura 25 confronto delle permeabilità al tempo zero per i diversi gas per le due tipologie di membrana sottile e spessa in PTMSP.

Le membrane depositate per spin coating, ed in generale tutte le membrane sottili subiscono una rapidissima evaporazione del solvente. La veloce evaporazione le porta ad assumere una struttura macromolecolare poco impaccata e quindi con una grande quantità di volume libero di non equilibrio. Il volume libero decade poi molto velocemente, e così la permeabilità. La rapidità di invecchiamento decresce in maniera monotona all'aumentare dello spessore della membrana (Figura 26).

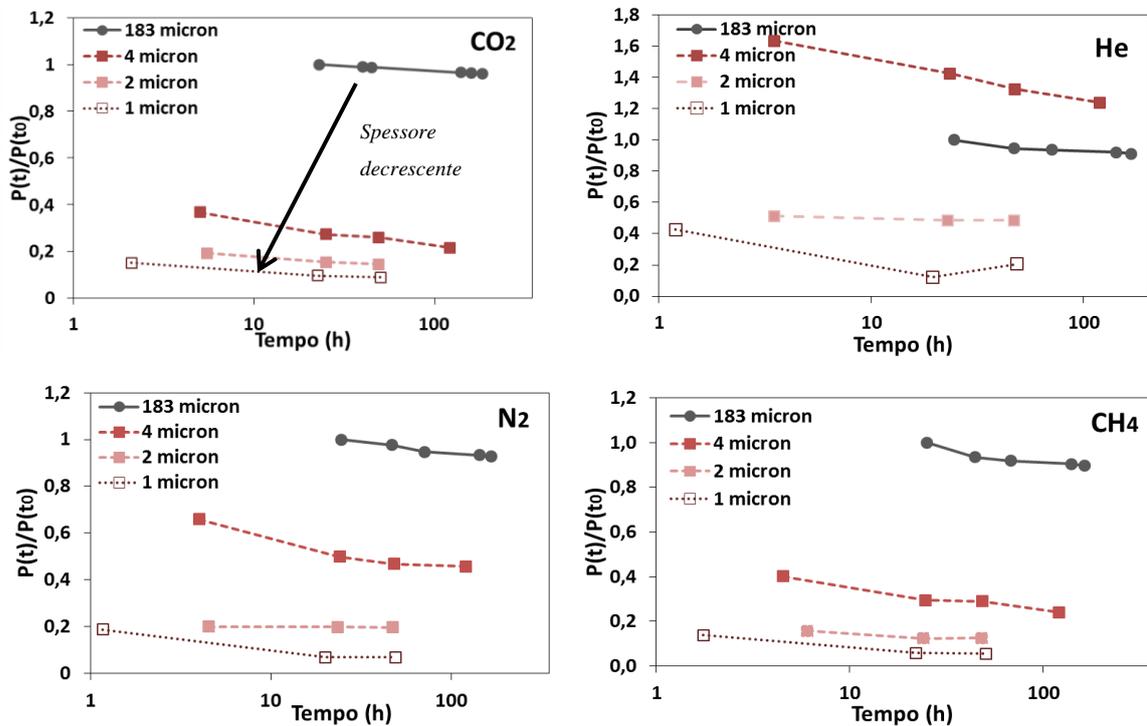


Figura 26 invecchiamento fisico del PTMSP in funzione dello spessore 1-4 μ m (—) e 183 μ m (—).

L'invecchiamento, misurato come il rapporto tra la permeabilità al tempo (t) e la permeabilità al "tempo zero" (P_0), valutata come spiegato in precedenza, è riportato in (Figura 25). Come si può osservare in Figura 26 l'andamento dell'ageing ha lo stesso andamento con lo spessore per tutti e 4 i gas penetranti testati. Ciò conferma la validità della interpretazione fisica data ai dati sperimentali. Si nota inoltre quanto sia forte la riduzione di permeabilità per questi campioni sottili, che arriva ad assumere valori molto bassi, quasi un ordine di grandezza inferiore rispetto al valore teorico iniziale. Si noti che, dal punto di vista operativo, questa riduzione è mitigata dal fatto che le membrane sono sottili, quindi il flusso attraverso di esse, che è legato al rapporto tra permeabilità e spessore, si mantiene comunque sugli stessi livelli delle membrane spesse, anche in seguito ai drastici cali osservati.

L'ageing del PTMSP è un fattore limitante per l'utilizzo delle membrane a livello industriale. La variazione nel tempo della permeabilità e quindi della selettività fa sì che questa tipologia di materiale, così com'è, non possa essere ritenuta sufficientemente affidabile nel lungo periodo. È per questo che si è pensato di aggiungere al polimero tal quale gli stessi filler grafenici visti per le membrane spesse, data la loro capacità di ritardare l'invecchiamento [37].

Le membrane polimeriche addizionate dei filler sono state quindi testate al permeometro. È stato osservato che la presenza del filler agisce sulla capacità di impaccamento delle catene macromolecolari ritardandone l'invecchiamento ed eliminando l'effetto dello spessore: i dati riportati in Figura 27 mostrano cali di permeabilità, nelle membrane addizionate di GO e M60, meno drastici di quelli che si osservavano (Figura 26) nella membrana di PTMSP puro, stabilizzandosi intorno al 40% e 60% rispettivamente dei valori iniziali. Inoltre si nota dalla Figura 27 che, nonostante un diverso spessore dei campioni composti in GO, questi invecchiano tutti con la stessa cinetica. Questo conferma il fatto che la presenza del filler agisce sulla struttura macromolecolare ritardandone il collasso.

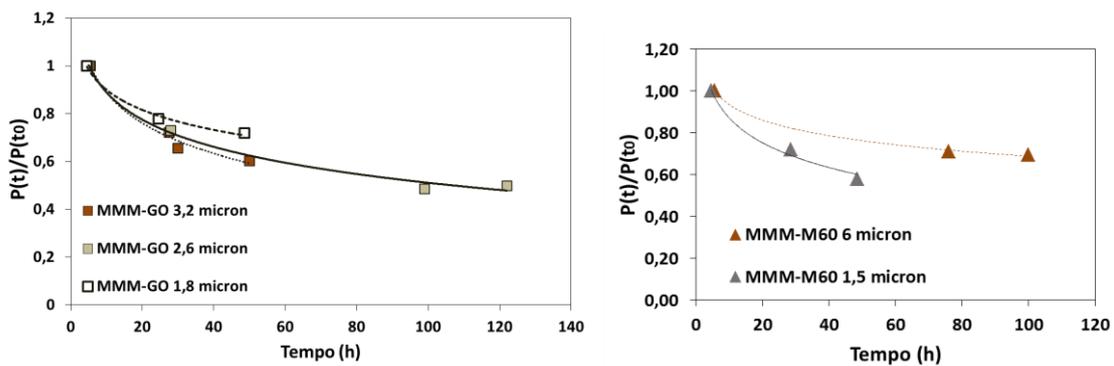


Figura 27 invecchiamento per le membrane sottili MMM-GO e MM-M60 a diverso spessore per la CO₂.

Confrontando membrane di PTMSP, PTMSP-GO e PTMSP-M60 con spessore del layer polimerico comparabile (1,5; 1,7; 1,6 micron) allo stesso tempo di invecchiamento (3 ore) in Figura 28, si può osservare che la presenza dei filler aumenta la permeabilità di tutti i gas ad eccezione dell'elio. In particolare la presenza del GO ha l'effetto migliore, come osservato anche per le membrane spesse.

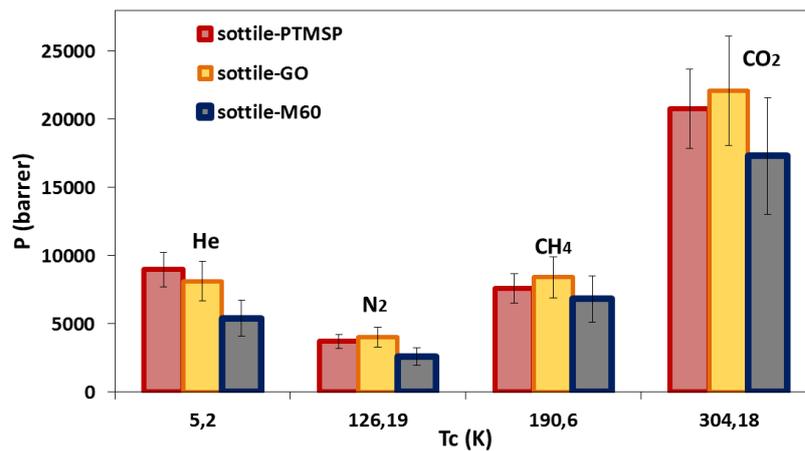


Figura 28 permeabilità per le membrane sottili di PTMSP e composite con spessore simile di circa 1,6 μm per i diversi gas.

La permeabilità dei diversi gas nelle membrane sottili segue un andamento crescente con la temperatura critica del gas, così come avviene nelle membrane spesse. Ciò indica che lo spessore delle membrane non influisce sulla natura della permeazione nel polimero.

In Figura 29 sono riportate le variazioni relative della permeabilità calcolate come rapporto di $[(P - P_{\text{PTMSP}}) / (P_{\text{PTMSP}})]$ versus la dimensione dei gas penetranti, rappresentata dal loro diametro cinetico.

L'aggiunta dei filler (considerato per semplicità impermeabile) al polimero vetroso influenza la permeabilità agendo su due vie: la prima è l'aumento delle tortuosità al passaggio diffusivo che i gas devono percorrere all'interno della membrana, e questo effetto riduce la permeabilità del gas. La seconda è la modifica strutturale della distribuzione delle catene macromolecolari, ciò influisce sul volume libero finale della membrana. Questo secondo effetto può portare ad un aumento o una diminuzione della permeabilità a seconda della natura del gas, in modo particolare in quei polimeri che mostrano una distribuzione bimodale del volume libero come il PTMSP.

Poiché, nel caso delle membrane sottili, la permeabilità aumenta sia in presenza di GO che di M60 significa che questi filler agiscono principalmente sul volume libero del polimero.

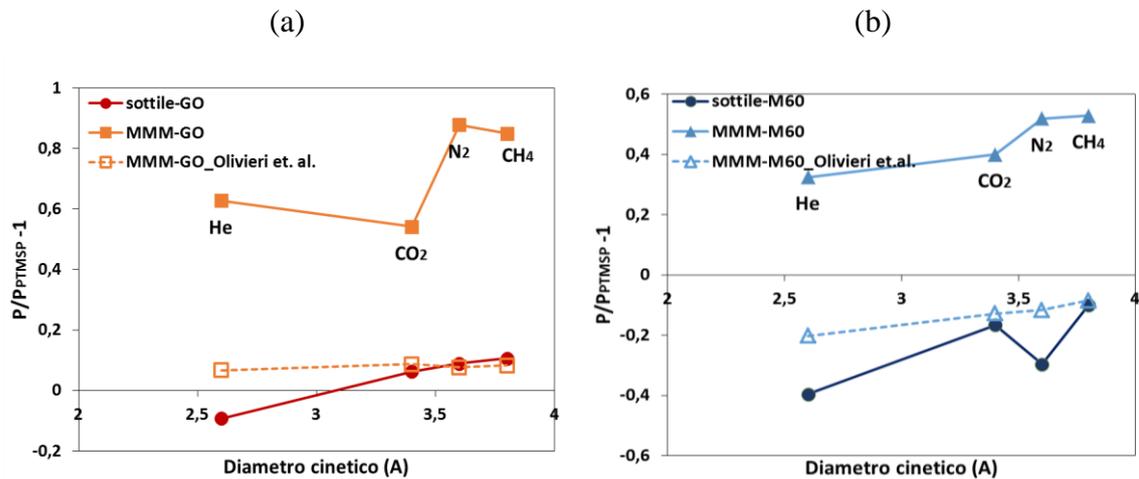


Figura 29 variazione relativa della permeabilità del PTMSP indotta dai filler vs il diametro cinetico dei gas penetranti per le membrane spesse e sottile per i fillers (a) GO e (b) M60.

Per verificare l'effetto nel tempo dell'aggiunta del filler sulle prestazioni di permeabilità e selettività delle membrane, sono state effettuate misure di permeazione a distanza di 0,5; 24; 48 e 72 ore dalla preparazione delle stesse. I principali risultati, direttamente correlati all'invecchiamento delle membrane, sono riportati in Figura 30.

Generalmente l'invecchiamento dei polimeri ad alto volume libero come il PTMSP, studiato per sistemi bulk, è descritto come dovuto a due fenomeni paralleli: la contrazione della matrice, cioè all'impaccamento delle catene macromolecolari e un fenomeno definito auto-ritardante per il quale il tempo di rilassamento aumenta rapidamente a causa della diminuzione del volume libero. Questi due fenomeni non tengono conto però degli effetti che possono indurre le variazioni di spessore del campione [53]. Secondo alcuni studi l'ageing delle membrane sottili (di pochi micrometri), è visto come una diffusione del volume libero in eccesso verso la superficie della membrana [53] [54] [38], minore quindi è lo spessore, maggiore risulterà tale fenomeno.

La "diffusione" del volume libero viene solitamente descritta secondo la seconda legge di Fick [38] e se ciò è valido l'andamento della permeabilità varia in funzione di un singolo parametro t/l^2 [53] dove t è il tempo e l è lo spessore del polimero. Utilizzando la metodologia proposta da questa teoria, la permeabilità delle diverse tipologie di membrane ai vari gas viene riportata come $P(t)/P(t_0)$ versus t/l^2 . Il suo andamento mostra con quale velocità avviene la diffusione del volume libero (Figura 30) dove t/l^2 è un

parametro che tiene conto contemporaneamente del tempo effettivamente passato riferito allo spessore.

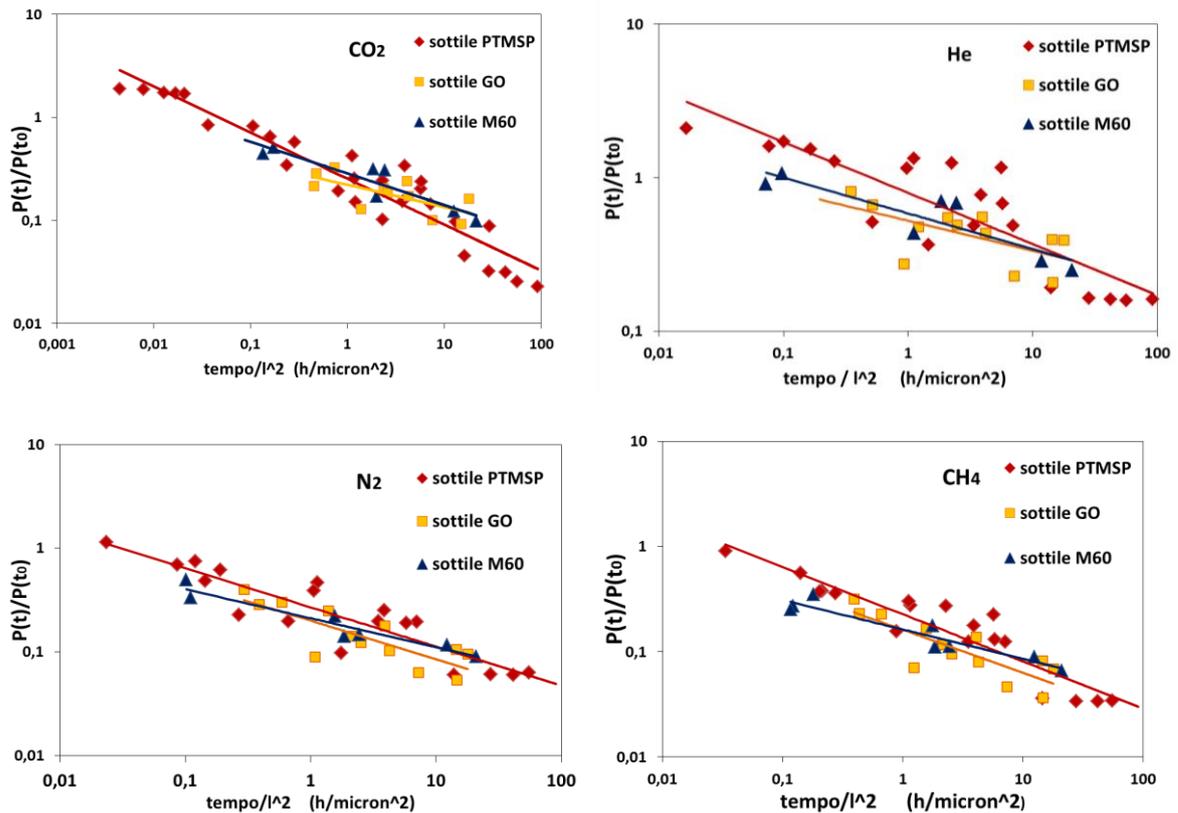


Figura 30 invecchiamento per i 4 penetranti in funzione del tempo normalizzato t/l^2 per tutte le membrane sottili.

In questo modo si può costruire una mappa generale nella quale poter posizionare tutti i dati di ageing. Il numero di prove effettuate per il PTMSP è nettamente maggiore rispetto a quelle effettuate per le membrane composite, ciò significa che il range di spessori indagati in questo caso è ampio e per questo si ottiene una dispersione notevole dei dati. Ma come già discusso lo spessore è la discriminante fondamentale che bisogna tenere in considerazione quando si confronta l'ageing di membrane diverse. Infatti se ad uno primo sguardo sembra non esserci differenza tra gli andamenti, andando a confrontare tra loro membrane con lo stesso spessore è evidente che la presenza dei filler per un certo valore di t/l^2 presenta un invecchiamento minore, o meglio esse presentano una riduzione della permeabilità minore rispetto a quella iniziale (Figura 31 per membrane di spessore intorno ai 1,5 micron).

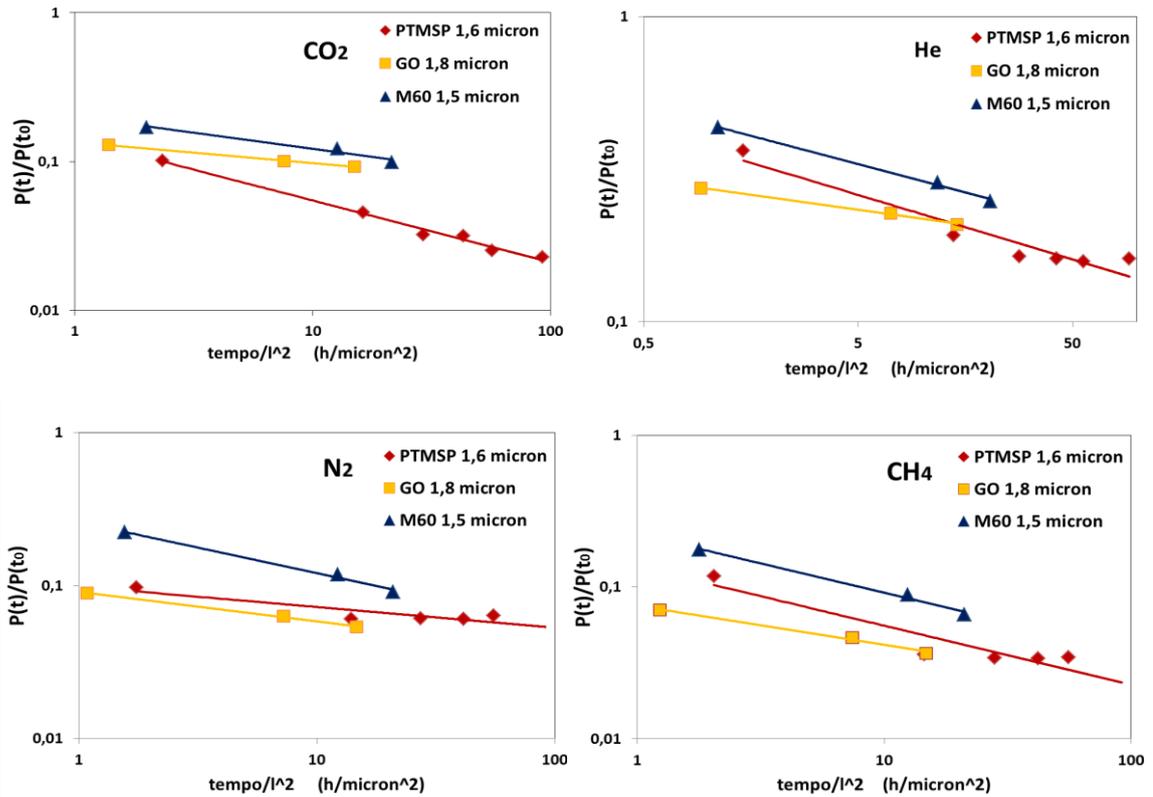


Figura 31 ageing delle membrane in PTMSP e composite di spessore 1,5 micron contro il tempo normalizzato t/l^2 .

MMM-GO e MMM-M60 si posizionano infatti al di sopra della membrana con solo PTMSP. Questo è ben evidente nel caso di CO_2 , He e CH_4 , per l' N_2 l'effetto è meno marcato. Per confermare in maniera certa tale comportamento è necessario poter confrontare più membrane con lo stesso spessore potendo contare in futuro su un numero maggiore di prove.

Questo significa che a parità di tempo le membrane composite con GO e con M60 mostrano permeabilità maggiori rispetto al solo polimero vetroso.

L'andamento di $P(t)/P(t_0)$ in Figura 30 segue una legge di potenza

$$\frac{P}{P_0} = k \left(\frac{l^2}{t} \right)^n$$

dove le costanti k ed n per i diversi gas sono riportate in Tabella 6.

Tabella 6 valori dei parametri k ed n per i diversi gas e le diverse membrane sottili

		k	n	R^2
He	PTMSP	0,7946	0,333	0,75
	MMM-GO	0,5889	0,243	0,62
	MMM-M60	0,5849	0,233	0,80
CH ₄	PTMSP	0,2268	0,448	0,86
	MMM-GO	0,1816	0,418	0,84
	MMM-M60	0,1627	0,28	0,90
CO ₂	PTMSP	0,2553	0,446	0,91
	MMM-GO	0,2421	0,209	0,60
	MMM-M60	0,2866	0,307	0,86
N ₂	PTMSP	0,2689	0,377	0,82
	MMM-GO	0,2275	0,339	0,84
	MMM-M60	0,2118	0,279	0,92

La velocità dell'invecchiamento è correlata al coefficiente n , al diminuire di questo parametro le membrane sono più stabili all'invecchiamento. Questa diminuzione è ben evidente passando dalle membrane sottili in PTMSP a quelle contenenti i filler, e conferma la conclusione che i filler grafenici riducono l'invecchiamento del PTMSP.

4.2.1 Selettività

Affinché le membrane sottili siano utilizzabili nella cattura della CO₂ da miscele di gas, queste devono mostrare una migliore selettività nei confronti di questo gas. Le coppie di gas indagate sono rappresentate da CO₂/He, CO₂/N₂ e CO₂/CH₄.

Per quanto riguarda l'andamento nel tempo per la coppia CO₂/He, si osserva che la selettività delle MMM rimane costante mentre quella del solo PTMSP diminuisce (Figura 32). Questo comportamento suggerisce che la presenza dei filler stabilizzi il materiale. Inoltre è interessante osservare che all'aumentare del tempo la selettività della membrana costituita da solo PTMSP cambia, ovvero passa dall'essere CO₂ selettiva ad He selettiva.

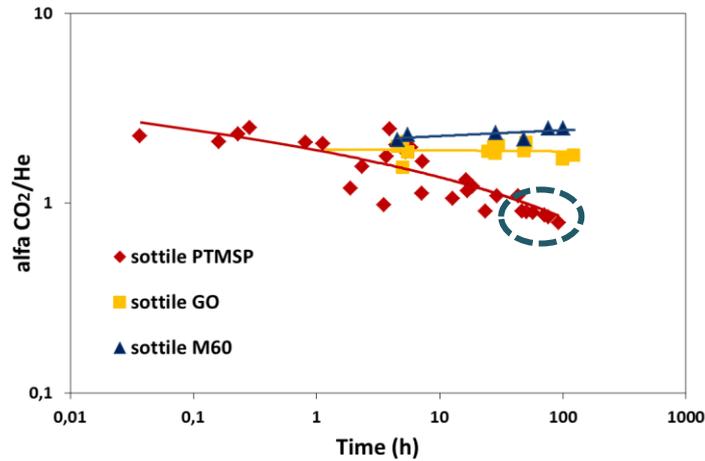


Figura 32 selettività CO₂/He in funzione del tempo per le tre tipologie di membrana.

Ricordando che il PTMSP è un polimero vetroso ad lato volume libero con una distribuzione bimodale delle cavità, se la selettività si inverte significa che sono avvenute alcune modificazioni a livello di volume libero. Consolati et al. [55], hanno condotto uno studio su come la distribuzione del volume libero del PTMSP cambia nel tempo, mostrando che le cavità di dimensione maggiore, poiché termodinamicamente instabili, tendono a ridursi principalmente nel numero, mentre non avvengono grandi cambiamenti nella riduzione delle loro dimensioni. Le cavità più piccole invece diminuiscono le proprie dimensioni piuttosto che diminuire il loro numero totale. La membrana a questo punto è come se svolgesse, in parte, la funzione di setaccio molecolare. Se nel tempo diminuiscono le cavità più grandi la permeabilità della CO₂ diminuirà più rapidamente rispetto alla permeabilità dell'He e questo porterà la membrana a diventare He selettiva. Inserendo i dati di selettività contro la permeabilità della CO₂ nel diagramma di Robeson (Figura 33), si osserva che tutte le membrane caratterizzate dallo stesso spessore di layer polimerico (circa 1,5 micron), si posizionano al di sotto dell'upper bound e che nel tempo le MMM contenenti filler grafenici tendono ad aumentare la propria selettività mostrando un andamento parallelo alla curva di Robeson, mentre quella in PTMSP tende a diminuire.

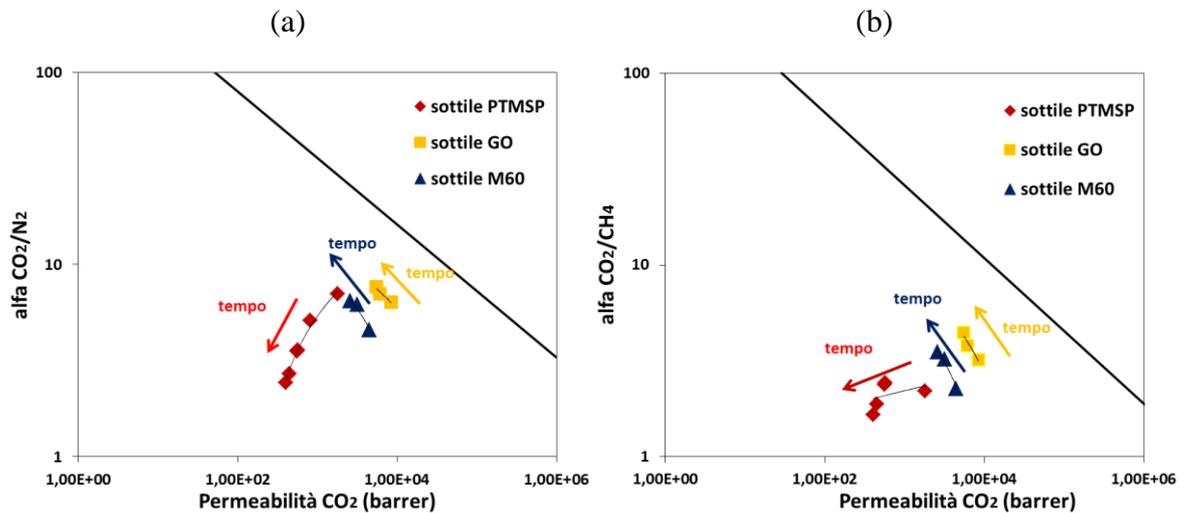


Figura 33 selettività vs permeabilità della CO₂ per le coppie (a)CO₂/N₂ e (b)CO₂/CH₄ per le membrane sottili in PTMSP e composite nel tempo.

Questo comportamento suggerisce che i filler grafenici tendono a stabilizzare l'invecchiamento del polimero ed ad aumentare la selettività verso questa tipologia di gas.

4.2.2 Effetto della temperatura [56]

La permeabilità è fortemente influenzata dalla temperatura alla quale viene misurata e alla quale le membrane dovranno lavorare. Essa infatti ha un grande effetto sulla velocità di trasporto dei penetranti nel mezzo polimerico. I meccanismi fondamentali che regolano la permeabilità come la solubilità (S) e la diffusione (D) dipendono dalla temperatura secondo un'equazione di tipo esponenziale che segue la legge di Arrhenius:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right)$$

$$S = S_0 \exp\left(-\frac{E_s}{RT}\right)$$

dove:

D_0, S_0 = fattori preesponenziali, sono indipendenti dalla T

R= costante universale dei gas

T= temperatura assoluta

E_d ed E_s sono le energie di attivazione di diffusione e solubilità

L'energia di attivazione della diffusione (E_d) è positiva ed elevata, quindi un aumento di temperatura fa aumentare esponenzialmente la diffusione; per quanto riguarda la

solubilità, nel caso di gas condensabili, l'energia di attivazione ad essa correlata (entalpia di assorbimento) è negativa e tende a diminuire all'aumentare della temperatura. (l'assorbimento è esotermico, perché consiste principalmente in una condensazione del gas nella membrana) L'effetto sul coefficiente di diffusione di solito prevale rispetto al coefficiente di solubilità, ed in generale la permeabilità aumenta all'aumentare della temperatura. Tuttavia, i vari gas hanno diverse energie di attivazione della permeabilità, In particolare, andando a confrontare i valori di E_p di gas poco solubili (He o H_2) e molto solubili (CO_2), si vede che essi sono molto diversi tra loro, coi valori dei primi molto maggiori di quelli dei secondi. In gas più solubili il forte contributo della solubilità porta a un forte peso dell'entalpia di assorbimento (negativa) sul valore di E_p (positivo), che risulta quindi piuttosto basso. In conclusione, la permeabilità di He aumenta maggiormente con la temperatura di quanto faccia la permeabilità di CO_2 . La conseguenza pratica è che, se la membrana è He selettiva a basse T, sia la sua permeabilità all'He, che la selettività He/ CO_2 , aumenteranno con la temperatura (effetto positivo). Se la membrana è CO_2 selettiva a basse T (come il PTMSP), può diventare, all'aumentare della temperatura, He selettiva. Questo ci indica che la stessa membrana in PTMSP potrebbe essere utilizzata come CO_2 selettiva o He selettiva in funzione della temperatura di lavoro, o meglio della temperatura del gas alimentato. Questo è particolarmente utile nel caso in cui i gas da purificare siano prodotti ad alta T, come nel caso del syngas, e si può decidere di abbassarne la temperatura al punto desiderato per ottimizzare la separazione.

Prima di condurre prove a T crescenti, bisogna "stabilizzare" la membrana: l'aumento di T infatti induce un rapido invecchiamento e si rischierebbe di leggere permeabilità che calano con la temperatura, cioè energie di attivazione negative!

Pertanto, i campioni di PTMSP e di compositi sono stati prima trattati a una temperatura decisamente maggiore della massima temperatura esplorata durante le prove di permeabilità (120°C), e poi si sono condotte prove a T crescenti fino a 60°C per He e CO_2 .

In particolare, le 3 tipologie di membrane sottili sono state sottoposte ad un trattamento termico sotto vuoto a 120°C per 3 ore e successivamente sono state testate al permeometro a temperatura crescente (30, 45 e 60°C). A questo punto si può studiare l'effetto della temperatura, depurato dagli effetti di invecchiamento, e il risultato è mostrato in Figura 34 su un diagramma tipo Robeson. Per la permeabilità di PTMSP si

può osservare che l'inversione del comportamento da CO₂-selettivo a He-selettivo si osserva già a temperature poco superiori ai 60°C. Per la membrana di PTMSP-M60 l'inversione si verifica a T ancora più basse (tra i 30 e i 45°C). La membrana di GO, dopo il trattamento a 120°C, è già He-selettiva a 30°C e si vede la sua selettività aumentare con la temperatura, insieme alla permeabilità. Le linee tratteggiate rappresentano l'estrapolazione del comportamento delle membrane a T maggiori rispetto a quelle indagate sperimentalmente. I risultati sono molto incoraggianti e indicano che la separazione condotta ad alte T può essere estremamente efficace, in particolare in seguito all'aggiunta di filler grafenici.

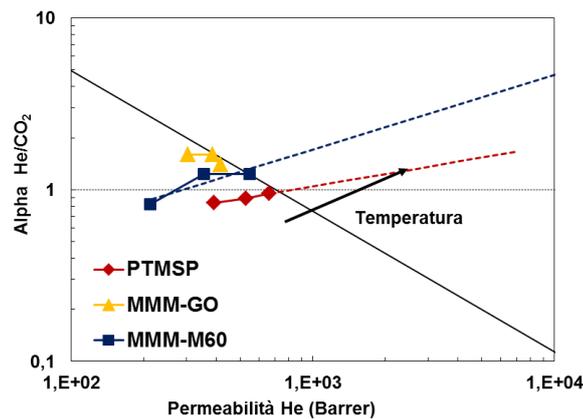


Figura 34 andamento della selettività per le membrane sottili in funzione della temperatura crescente.

5 Conclusioni

In questo lavoro di tesi sperimentale sono state preparate due tipologie di membrane polimeriche a matrice mista: spesse (50-180 micron) e sottili (fino a 10 micron), a base di PTMSP e filler grafenici, atte alla separazione di CO₂ da correnti gassose.

I filler utilizzati sono stati di due tipologie: grafene (M60) e ossido di grafene (GO) nella quantità dell' 1% w/w.

Le membrane spesse sono state preparate per solvent casting, opportunamente ottimizzato per evitare la precipitazione del filler e ottenere membrane omogenee. Le membrane sottili sono state preparate mediante spin coating e sono supportate da un film microporoso di polipropilene commerciale.

La permeabilità delle membrane è stata misurata mediante l'utilizzo di uno strumento barometrico a volume costante e pressione variabile chiamato permeometro. È stata testata la permeabilità di 4 diversi gas per ogni membrana He, N₂, CH₄ e CO₂.

Le membrane in PTMSP, polimero vetroso ad alto volume libero, risentono fortemente delle condizioni con cui vengono preparate. In particolare dalla velocità di evaporazione del solvente. Una veloce evaporazione porta ad un minor impaccamento delle catene macromolecolari e quindi ad un elevato volume libero della matrice polimerica. Per questo è necessario confrontare permeabilità di membrane evaporate alla stessa velocità, affinché il volume libero sia paragonabile.

È stato studiato il comportamento delle membrane nel breve periodo, in particolare osservando come queste fossero influenzate dallo spessore e dalla presenza dei fillers. È stato verificato che l'ageing avviene tanto più velocemente quanto minore è lo spessore. L'invecchiamento viene sensibilmente ridotto in seguito all'aggiunta di filler grafenici, infatti per entrambe le tipologie di fillers si è osservato una minore riduzione della permeabilità nel tempo.

Risulta ancora difficoltoso produrre campioni composti con proprietà ripetibili, in particolare per quelli a base di M60 che in alcuni casi hanno permeabilità maggiori, e in altri permeabilità minori rispetto al PTMSP. Questo è legato in parte al fatto che inizialmente non è stata tenuta sotto controllo la velocità di evaporazione dei campioni. Nel caso del M60 inoltre, il filler è una miscela di grafene e agente disperdente polimerico che migliora le proprietà di adesione del PTMSP, riducendo la capacità del filler di agire come spaziatore tra le catene.

È indispensabile perciò arrivare ad ottenere un protocollo univoco, che tenga conto dei numerosi fattori che influenzano la permeabilità, per la preparazione delle membrane composite.

La presenza del GO ha portato ad un aumento della permeabilità delle membrane sia nel caso delle spesse che delle sottili, anche se con entità piuttosto diversi. L'effetto del GO è attribuito alla modificazione dell'arrangiamento delle catene polimeriche indotto dalla presenza del nanoadditivo, che si inserisce tra le macromolecole e ostacola l'impacchettamento. Nel tempo, si comporta come impedimento fisico al collasso del volume libero e perciò ritarda l'invecchiamento della matrice polimerica.

L'effetto stabilizzante dei filler grafenici è evidente nell'evoluzione nel tempo della selettività che rimane costante mentre aumenta nel PTMSP spesso e diminuisce nelle membrane sottili.

Infine è stato valutato l'effetto della temperatura sulla permeabilità di membrane sottili precedentemente trattate a 120°C per stabilizzarle. L'aumento di temperatura incide diversamente sui parametri che influenzano la permeabilità, e può indurre una inversione della selettività del PTMSP (da CO₂ selettivo a He selettivo). Si è osservata l'inversione di selettività della membrana di PTMSP cambiando opportunamente temperatura e fillers. La presenza dell'M60 infatti fa cambiare selettività alla membrana tra 30 e 45°C mentre la membrana contenente GO si presenta già He selettiva dopo il trattamento termico. Questo indica un possibile uso di queste membrane per la purificazione di syngas ad alte temperature .

Appendice

Permeanze delle membrane sottili composite e non, misurate come rapporto tra la permeabilità (Barrer) e lo spessore del layer polimerico (micron) al tempo zero, ovvero al tempo della prima misura effettuata a 30°C, per i penetranti: He, CO₂, N₂ e CH₄.

	tempo (t₀)	permeanza He	permeanza CO₂	permeanza N₂	permeanza CH₄
	h	Barrer/micron	Barrer/micron	Barrer/micron	Barrer/micron
sottile PTMSP	2,5	722	1125	160	509
	3,5	1060	1329	353	569
	3,5	627	1312	200	418
	2,5	1096	2308	392	778
	0,8		2590		
	1,2	1357	2680	489	959
	0,7	1281	2969	529	1086
	0,4	1335	3007	601	1259
sottile MMM-GO	4	1335	2477	455	926
	3,5	1429	3005	625	1193
	3	851	1705	267	531
	3,5	1578	4133	791	1324
	0,5	1297	3973	1349	2673
sottile MMM-M60	4	793	1819	230	475
	2,5	1373	2963	652	1307
	0,4	1806	2317	2607	1169

Bibliografia

- [1] G. Keller, «Separation, new directions for an old field,» *American Institute of Chemical Engineers*, vol. AIChE monograph series no. 17., p. 52, 1987.
- [2] T. Graham, in *Liquid diffusion applied to analysis*, vol. 151, London, Royal society of London, 1861, pp. 183-224.
- [3] S. Loeb e S. Sourirajan, «High flow porous membranes for separating water from saline solutions». california Brevetto US 3133132 A, 12 maggio 1964.
- [4] G. Monteleone, M. Carewska, S. Galli e V. Naticchioni, «Stato dell'arte dei processi di up-grading del biogas,» 2011.
- [5] S. Cumming, «nanotechnology-now,» 2010. [Online]. Available: <http://www.nanotech-now.com/>.
- [6] S. Pereira Nunes e K. V. Peinemann, "Membrane Technology in the Chemical Industry", Weinheim: Willey-VCH Verlag GmbH &KGaA, 2001.
- [7] «co2crc,» [Online]. Available: <http://co2crc.com.au/>.
- [8] K. K. Sirker, Membrane handbook, W.S. Winston HO.
- [9] N. L. Li, A. G. Fane, W. S. Winston e H. T. Masuura, Advanced Membrane Technology and application, Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2008.
- [10] T. C. Merkel, V. Bondar, K. Nagai e B. D. Freeman, «Sorption and transport of hydrocarbon and perfluorocarbon gases in PTMSP,» *Journal of polymer science*, vol. 38, p. 273–296, 2000.
- [11] J. Crank, The mathematics of diffusion, Oxford university press, 1975.
- [12] L. M. Robeson, «The upper bound revisited,» *Journal of membrane science*, vol. 320, 2008.
- [13] L. M. Robeson, «Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes,» *Journal of membrane science*, vol. 62, pp. 165-185, 1991.
- [14] A. F. Bushell, M. P. Attfield, C. R. Mason, P. Budd e Y. Yampolskii, «Gas permeation parameters of mixed matrix membranes based on the polymer of intrinsic microporosity PIM-1 and the zeolitic imidazolate framework ZIF-8,» *Journal of membrane science*, vol. 427, p. 48–62, 2013.
- [15] T. C. Merkel, B. D. Freeman, R. J. Spontak, Z. He, I. Pinnau, P. Meakin e A. J. Hill,

- «Ultraparpermeable, reverse-selectivenanocompositemembranes,» *Science*, vol. 296, pp. 519-522, 2002.
- [16] T. C. Merkel, B. D. Freeman, R. J. Spontak, Z. He, I. Pinnau, P. Meakin e A. J. Hill, «Sorption, transport and structural evidence for enhanced free volume in poly(4-methyl-2-pentyne)/fumed silica nanocomposite membranes,» *Chemistry of materials*, vol. 15, pp. 109-123, 2003.
- [17] T. C. Merkel, Z. He, I. Pinnau, B. D. Freeman, P. Meakin e H. A. J., «Effects of nanoparticles on gas sorption and transport in poly(1-trimethylsilyl-1-propyne),» *Macromolecules*, vol. 36, pp. 6844-6855 , 2003.
- [18] T. C. Merkel, L. Toy, A. Andrady, H. Gracz e E. Stejskal, «Investigation of enhanced free volume in nanosilica-filled poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) by ¹²⁹Xe NMR spectroscopy,» *Macromolecules*, vol. 36, n. 2, pp. 353-358, 2003.
- [19] D. Gomes, S. N. Nunes e K. V. Peinemann, «Membranes for gas separation based on poly(1-trimethyl-1-propyne)—silica nanocomposites,» *Journal of membrane science*, vol. 246, n. 1, pp. 13-25, 2005.
- [20] P. Winberg, K. DeSitter, C. Dotremont, S. Mullens, I. F. J. Vankelecom e F. Maurer, «Free volume and interstitial mesopores in silica filled poly-(1-trimethylsilyl-1-propyne) nanocomposites,» *Macromolecules*, vol. 38, pp. 3776-3782, 2005.
- [21] W. Yave, K.-V. Peinemann, S. Shishatskiy, V. Khotimskiy, M. Chirkova, S. Matson, E. Litvinova e L. N., «Synthesis, characterization, and membrane properties of poly(1-trimethylgermyl-1-propyne) and its nanocomposite with TiO₂,» *Macromolecules*, vol. 40, pp. 8991-8998 , 2007.
- [22] S. Matteucci, V. Kusuma, D. Sanders, S. Swinnea e B. Freeman, «Gas transport in TiO₂ nanoparticle-filled poly(1-trimethyl-1-propyne),» *Journal of membrane science*, vol. 307, pp. 196-217, 2008.
- [23] D. Sen, H. Kalipcilar e L. Yilmaz, «Development of polycarbonate based zeolite 4A filled mixed matrix gas separation membranes,» *Journal of membrane science*, vol. 303, pp. 194-203, 2007.
- [24] J. Ahn, W. J. Chung, I. Pinnau e M. D. Guiver, «Polysulfone/silica nanoparticle mixed-matrix membranes for gas separation,» *Journal of membrane science*, vol. 314, pp. 123-133, 2008.
- [25] A. Higuchi, T. Agatsuma, S. Uemiya, T. Kojima, K. Mizoguchi, I. Pinnau, K. Nagai

- e B. D. Freeman, «Preparation and gas permeation of immobilized fullerene membranes,» *Journal of applied polymer science*, vol. 77, pp. 529-537, 2000.
- [26] M. Iwata, T. Adachi, M. Tomidokoro, M. Ohta e T. Kobayashi, «Hybridsol–gel membranes of polyacrylonitrile-tetraethoxysilane composites for gas permselectivity,» *Journal of applied polymer science*, vol. 88, pp. 1752-1759, 2003.
- [27] D. Q. Vu, W. J. Koros e S. J. Miller, «Mixed matrix membranes using carbon molecular sieves.I.Preparation and experimental results,» *Journal of membrane science*, vol. 211, pp. 311-334, 2003.
- [28] S. M. Kwon, H. S. Sik, D. Y. Kim, Y. S. Yun e H. J. Jin, «Polystyrene composites containing crosslinked polystyrene-multiwall carbon nanotube balls,» *Journal of applied polymer science*, vol. 110, pp. 3737-3744, 2008.
- [29] Q. Hu, E. Marand, S. Dhingra, D. Fritsch, J. Wen e G. Wilkes, «Poly(amide-imide)/TiO₂ nano-composite gas separating membranes: fabrication and characterization,» *Journal of membrane science*, vol. 135, pp. 65-79, 1997.
- [30] S. S. Hosseini, Y. Li, T. S. Chung e Y. Liu, «Enhanced gas separation performance of nano-composite membrane using MgO nanoparticles,» *Journal of membrane science*, vol. 302, p. 207–217, 2007.
- [31] S. Matteucci, R. D. Raharjo, V. A. Kusuma, S. Swinnea e B. D. Freeman, «Gas permeability, solubility, and diffusion coefficients in 1,2-polybutadiene containing magnesium oxide,» *Macromolecules*, vol. 41, pp. 2144-2156, 2008.
- [32] G. Golemme, J. C. Jansen, D. Muoio, A. Bruno, R. Manes, M. G. Buonomenna, J. Choi e M. Tsapatsis, «Glassy perfluoropolymer–zeolite hybrid membranes for gas separations,» in *Membrane Gas Separation*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester (GBR), 2010.
- [33] Y. Dai, J. R. Johnson, O. Karvan, D. S. Sholl e K. W. J., «Ultems/ZIF-8 mixed matrix hollow fiber membranes for CO₂/N₂ separations,» *Journal of membrane science*, vol. 402, p. 76–82, 2012.
- [34] I. Erucar e S. Keskin, «Computational screening of metalorganic frameworks for mixed matrix membrane applications,» *Journal of membrane science*, vol. 407, p. 221–230, 2012.
- [35] Y. Tingxu, X. Youchang e C. Tai-Shung, «Poly-/metal-benzimidazole nano-composite membranes for hydrogen purification,» *Energ. Environ. Sci.*, vol. 4, n.

- 4171, 2011.
- [36] S. D. Kelman, W. R. Brandon, C. W. Bielawski, J. P. Steven, A. J. Hill, D. R. Paul e B. D. Freeman, «Crosslinking poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] and its effect on physical stability,» *Journal of membrane science*, vol. 320, p. 123–134, 2008.
- [37] L. Olivieri, S. Ligi, M. G. De Angelis, G. Cucca e A. Pettinau, «Effect of Graphene and Graphene Oxide Nanoplatelets on the Gas Permselectivity and Aging Behavior of Poly(trimethylsilyl propyne) (PTMSP),» *Industrial and engineering chemistry*, vol. 54, pp. 11199-11211, 2015.
- [38] Y. Huang e D. R. Paul, «Physical aging of thin glassy polymer films monitored by gas permeability,» *Polymer*, vol. 45, p. 8377–8393, 2004.
- [39] T. Nakagawa, S. Fujisak, H. Nakano e A. Higuchi, «Physical modification of poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] membranes for gas separation,» *Journal of polymer science*, vol. 94, pp. 183-193, 1994.
- [40] T. C. Merkel, Z. He, I. Pinnau, B. D. Freeman, P. Meakin e A. J. Hill, «Effect of nanoparnanoparticles on gas sorption and transport in poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne],» *Macromolecules*, vol. 36 (18), p. 6844–6855, 2003.
- [41] R. W. Baker, «Future directions of membrane gas separation technology,» *industrial e engineering chemistry research*, vol. 41 (6), p. 1393–1411, 2002.
- [42] S. G. Antoni, L. B. Gregory, K. Cynthia e J. B. Murrae, «Brominated Poly(1-Trimethylsilylpropyne): a sensitive deep-Uv resist for two-layer lithography,» *Proc. SPIE 0771, Advances in Resist Technology and Processing IV*, vol. 0771, Santa Clara, CA 1987.
- [43] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov e D. Jiang, «Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films,» *Science*, vol. 306, pp. 666-669, 2004.
- [44] D. R. Cooper, B. D'Anjou, N. Ghattamaneni e B. Harack, «Experimental Review of Graphene,» *ISRN Condensed Matter Physics*, vol. 2012, n. Article ID 501686, p. 56, 2011.
- [45] B. Brodie, «Sur le poids atomique du graphite,» *Annales de Chimie et de Physique*, vol. 59, p. 466–472, 1860.
- [46] W. S. Hummers e R. E. Offeman, «Preparation of graphitic oxide,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80 (6), p. 1339–1339, 1958.

- [47] D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu e J. M. Tour, «Improved Synthesis of Graphene Oxide,» *ACS nano*, vol. 4, n. 8, pp. 4806-4814, 2010.
- [48] L. Staudenmaier, «Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure,» *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, vol. 31, n. 2, p. 1481–1487, 1898.
- [49] Y. Su, V. Kravets, S. Wong, Waters, A. Geim e R. Nair, «Impermeable barrier films and protective coatings based on reduced graphene oxide,» *Nature communications*, vol. 5, n. 4843, 2014.
- [50] J. Shen, G. Liu, K. Huang, W. Jin, K.-R. Lee e N. Xu, «Membranes with Fast and Selective Gas-Transport Channels of Laminar Graphene Oxide for Efficient CO₂ Capture,» *Angewandte Chemie*, vol. 127, n. 2, p. 588–592, 2015.
- [51] H. W. Kim, H. W. Yoon, S. M. Yoon, B. M. Yoo, B. K. Ahn, Y. H. Cho, H. J. Shin, H. Yang, U. Paik, S. Kwon, J. Y. Choi e H. B. Park, «Selective Gas Transport Through Few-Layered Graphene and Graphene Oxide Membranes,» *Science*, vol. 342, pp. 91-95, 2013.
- [52] H. Li, Z. Song, X. Zhang, Y. Huang, S. Li, Y. Mao, H. J. Ploehn, Y. Bao e M. Yu, «Ultrathin, Molecular-Sieving Graphene Oxide Membranes for Selective Hydrogen Separation,» *Science*, vol. 342, pp. 95-98, 2013.
- [53] Y. Huang, X. Wang e D. R. Paul, «Physical aging of thin glassy polymer films: Free volume interpretation,» *Journal of membrane science*, vol. 277, pp. 219-229, 2006.
- [54] K. D. Dorkenoo e P. H. Pfromm, «Accelerated Physical Aging of Thin Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] films,» *Macromolecules*, vol. 33, n. 10, p. 3747–3751, 2000.
- [55] C. Consolati, I. Genco, M. Pegoraro e L. Zanderighi, «Positron Annihilation lifetime (PAL) in Poly[1 -(trimethylsilyl)propine] (PTMSP): Free Volume Determination and Time Dependence of Permeability,» *Journal of polymer science part B: Polymer Physics*, vol. 34, pp. 357-367, 1996.
- [56] L. Piergiovanni e S. Limbo, *Food packaging: Materiali, tecnologie e soluzioni*, Milano: Springer Science & Business Media, 2010.