
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

Membrane composite a base di Lupamin 9095,
grafene e grafene ossido per applicazioni carbon
capture: purificazione del materiale, sintesi e
caratterizzazione delle membrane

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Riccardo Casadei

RELATORE

Chiar.mo Prof. Loris Giorgini

CORRELATORE

Prof. Marco Giacinti Baschetti

Anno Accademico 2016-2017

Indice

Capitolo 1: Introduzione	2
1.1 Carbon Capture e Membrane	2
1.1.1 Carbon Capture – Background	2
1.1.2 Membrane-Based Carbon Capture	4
1.2 Materiali	16
1.2.1 Polivinilammina.....	16
1.2.2 Rinforzanti: Grafene e Grafene Ossido	20
Capitolo 2: Metodi Sperimentali	33
2.1 Materiali e Reagenti	33
2.2 Protocolli di purificazione Lupamin 9095.....	37
2.3 Protocolli di Preparazione Membrane	40
2.4 Protocolli Caratterizzazione membrane.....	44
2.5 Protocolli test di permeazione	46
Capitolo 3: Scopo.....	52
Capitolo 4: Risultati e discussione	54
4.1 Purificazione Lupamin 9095	54
4.2 Caratterizzazione Membrane	65
4.2.1 Analisi Termogravimetrica (TGA).....	65
4.2.2 Calorimetria Differenziale a Scansione (DSC).....	74
4.2.3 Microscopio a Scansione Elettronica (SEM).....	76
4.3 Test al Permeometro.....	86
Capitolo 5: Conclusioni	91
Bibliografia.....	94
Ringraziamenti.....	98

Capitolo 1: Introduzione

1.1 Carbon Capture e Membrane

1.1.1 Carbon Capture – Background

Negli ultimi decenni la rapida crescita economica dei paesi industrializzati e in via di sviluppo ha portato a un notevole aumento della richiesta energetica globale, a cui è direttamente correlata la combustione di combustibili fossili, che rappresenta ancora la più utilizzata fonte di energia.

Di conseguenza la concentrazione dei prodotti di combustione, nello specifico CO₂, è andata inesorabilmente aumentando: dal 1850 al 2010 la concentrazione di CO₂ media in atmosfera è passata da 280 a 380 ppm, accompagnata da un aumento di temperatura e di livello dei mari medi che ne sono strettamente correlati. Per evitare danni irreparabili all'ecosistema come lo conosciamo oggi, è infatti necessario mantenere la temperatura media entro 2°C dall'era pre-industriale, attraverso una importante riduzione di emissioni di gas serra (attualmente si è già passati da -0,6 °C a +0,2 °C, quindi a +0,8 dall'era pre-industriale) [1].

Per poter frenare e contenere questo, a oggi, inarrestabile aumento di concentrazione di gas serra, si è ormai presa in considerazione la necessità di effettuare una transizione energetica, abbandonare cioè l'utilizzo di combustibili fossili e rimpiazzarli con fonti rinnovabili.

Questa strategia energetica, però, non può essere istantanea, e proprio per questo le tecnologie di carbon capture risultano essere interessanti: consentono di continuare a utilizzare i processi a base di combustibili fossili senza però emettere gas serra, mentre vengono sviluppati e implementati nuovi processi a base di fonti rinnovabili.

La “Carbon Capture and Storage” (CCS) rappresenta in questo senso l'insieme di processi atti recuperare anidride carbonica, e stoccarla in modo tale da impedirne la fuoriuscita in atmosfera.

La branca di questi processi che si occupa di sequestrare anidride carbonica prodotta per combustione da fonti puntuali come centrali elettriche a combustibili fossili e altri impianti è detta Post-Combustion Carbon Capture (PCC).

Come già detto, le tecnologie per poter recuperare la CO₂, sono diverse, tra le più studiate si possono citare:

- *Assorbimento con solvente*: consiste nell'assorbire la CO₂ in un solvente azotato, tipicamente monoetanolammina (MEA) o dietanolammina (DEA), per poi rigenerarlo in una colonna di

stripping ottenendo un flusso di CO₂ che può essere quindi inviata a successivi trattamenti o stoccaggio.

- *Adsorbimento su solido*: il principio è lo stesso del precedente, solo che in questo caso la CO₂ viene adsorbita sulla superficie di un solido, generalmente zeoliti o composti carboniosi.
- *Separazione con membrane*: si basa sulla permeazione selettiva di CO₂ attraverso una barriera semipermeabile, in modo da poterla separare dagli altri gas.
- *Separazione criogenica*: consiste nel brinare la CO₂ a -120/-135 °C, per poterla separare in forma solida e poi ri-gassificare.
- *Mineralizzazione*: consiste nel fissare la CO₂ in forma solida di carbonati (CaCO₃, MgCO₃ o FeCO₃).

Attualmente quella più utilizzata è l'assorbimento con solvente, tutte le altre sono in fase di ricerca e sviluppo a stadi più o meno avanzati [2].

Eccetto la mineralizzazione, tutte le altre tecnologie richiedono un successivo step: una volta recuperata, la CO₂ viene confinata in profondi siti geologici, generalmente ex riserve di petrolio o gas, falde acquifere contenenti acqua salata o siti di carbone in cui è impossibile effettuare estrazione, in modo che possa rimanere confinata ed eventualmente convertita in carbonati.

E' da considerare che, oltre alle tecnologie di recupero di CO₂, anche quelle relative allo stoccaggio sicuro sono in fase di ricerca e sviluppo: infatti nel confinamento geologico è richiesto un trattenimento del gas per lunghi periodi di tempo, nell'ordine delle migliaia di anni; una perdita dal sito di solo 0,1% all'anno invaliderebbe l'efficienza del CCS nel controllo della temperatura globale.[3]

Questo progetto tratta lo sviluppo di membrane per la carbon capture, in quanto possono risultare molto competitive grazie ai loro bassi costi energetici e di smaltimento chemicals, da cui deriva anche un basso impatto ambientale.

Nel seguente capitolo vengono illustrate le caratteristiche principali, i vantaggi e le modalità d'uso di questa tecnologia.

1.1.2 Membrane-Based Carbon Capture

La tecnologia di separazione con membrana consiste in un processo di separazione fisica, dove una miscela di due o più componenti viene separata da una barriera semipermeabile in flusso permeato e flusso retentato (figura 1). Nel processo infatti le specie più permeabili si concentreranno nel permeato, a valle della membrana mentre quelle meno permeabili saranno trattenute a monte della stessa concentrandosi dunque nel retentato.

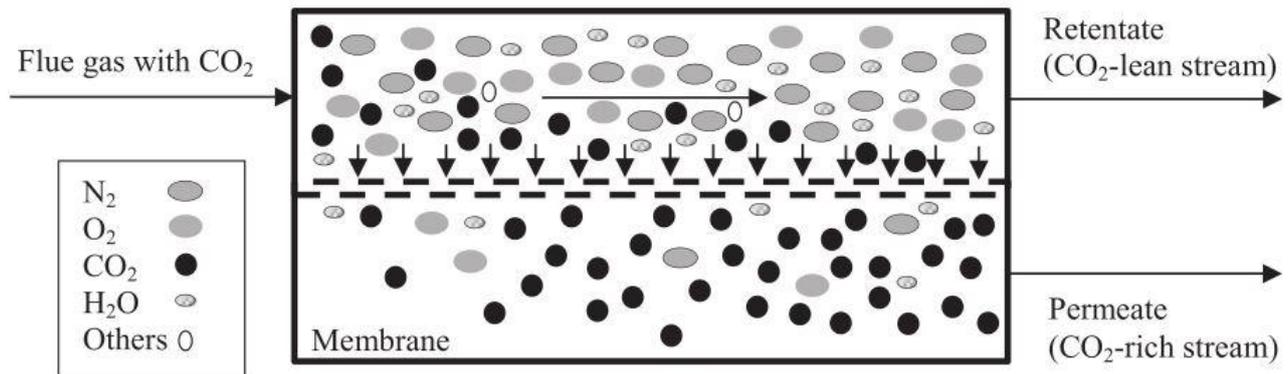


Figura 1: Schema separazione CO₂ da flusso di gas tramite membrana[2]

I maggiori vantaggi della separazione tramite membrane rispetto alle altre tecnologie includono compattezza, facilità di installazione e manutenzione, nonché bassi costi di investimento e di gestione, grazie al basso consumo energetico. Inoltre richiedono un utilizzo di chemicals molto inferiore rispetto agli altri processi, risultando in minor impatto ambientale e minimizzando i costi di smaltimento.

Per contro, però, ci sono alcuni aspetti negativi riguardo questo tipo di separazione: come primo problema c'è da considerare che la separazione tramite membrana è economicamente efficace per separazioni massive, dove la concentrazione di analita da separare è relativamente alta, mentre non lo sono quando la specie target è presente in basse concentrazioni o nel caso l'obiettivo del processo sia un'elevata purezza di separazione.

Nel post-combustion flows, poi, si ha l'aggravio del fatto che le correnti da trattare sono generalmente a pressione atmosferica, e richiedono quindi dei costi di compressione o di vuoto per generare la forza motrice sufficiente alla separazione.[2]

Il processo di separazione a membrana è infatti spesso visto come una filtrazione in cui la separazione è regolata dalla pressione che agisce come forza motrice del processo. Si ha così l'equazione 1:

$$J_i = \frac{P_i \cdot \Delta p_i}{L} \quad (1)$$

Dove J_i è il flusso del composto i per unità di superficie, L lo spessore della membrana, P_i è la permeabilità/permeanza del composto i attraverso la membrana e Δp_i è la differenza di pressione parziale attraverso la membrana.

Le grandezze principali che vengono considerate nell'ambito di permeazione attraverso membrana, appunto permeabilità e permeanza, generalmente vengono espresse sia in SI sia in barrer, come mostrato nelle equazioni 2,3,4,5:

$$\text{Permeabilità (SI)} = \frac{\frac{\text{mol}}{\text{s}} \cdot \text{m}}{\text{m}^2 \cdot \text{Pa}} = \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{m} \cdot \text{Pa}} \quad (2)$$

$$\text{Permeabilità (barrer)} = \frac{\frac{\text{cm}^3_{(STP)}}{\text{s}} \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{cmHg}} \cdot 10^{10} \quad (3)$$

$$\text{Permeanza (SI)} = \frac{\frac{\text{mol}}{\text{s}}}{\text{m}^2 \cdot \text{Pa}} = \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Pa}} \quad (4)$$

$$\text{Permeanza (barrer)} = \frac{\frac{\text{cm}^3_{(STP)}}{\text{s}}}{\text{cm}^2 \cdot \text{cmHg}} \cdot 10^6 \quad (5)$$

Una tale visione è però riduttiva se non fuorviante in quanto all'interno della membrana avvengono diversi processi sia fisici sia chimici che contribuiscono insieme a caratterizzare le proprietà della membrana rendendo un materiale più o meno idoneo ad un certo tipo di separazione.

Nel capitolo successivo vengono illustrati nel dettaglio questi meccanismi, focalizzando l'attenzione sul trasporto facilitato di CO_2 in quanto è il principio su cui si basa questo progetto.

Il meccanismo di soluzione diffusione

Le membrane polimeriche di norma si basano sul processo di "solution-diffusion" (soluzione e diffusione), in cui il permeato inizialmente si solubilizza nella membrana, e in seguito diffonde in essa attraversandola (figura 2).

In generale, la performance di queste membrane può essere espressa come permeabilità o permeanza, ottenuta dal prodotto di solubilità e diffusività [4] (eq.6)

$$P_i = S_i \cdot D_i \quad (6)$$

Dove S_i è la solubilità di i e D_i è il coefficiente di diffusività di i .

Dato che di norma la solubilità del permeato segue la legge di Henry si ha che, per una data temperatura, la quantità di gas disciolto per unità di volume è proporzionale alla pressione parziale del gas in equilibrio con esso (equazione 7)

$$C_i = \frac{p_i}{K_{Hi}} = p_i \cdot K_i \quad (7)$$

Dove C_i è la concentrazione di composto i disciolto, p_i è la pressione parziale, K_{Hi} è la costante di Henry e K_i è la costante di solubilità.

Il processo diffusivo, sempre di norma, è invece governato dalla prima legge di Fick della diffusione, che nel caso di membrane piane a coefficiente di diffusione, D_i , costante può essere scritta come in equazione 8:

$$J_i = \frac{D_i \cdot \Delta C_i}{L} \quad (8)$$

Dove ΔC_i è la differenza di concentrazione attraverso la membrana, di spessore L .

Sostituendo l'equazione 7 nella 8 si ottiene l'equazione 9:

$$J_i = \frac{K_i \cdot D_i \cdot \Delta p_i}{L} \quad (9)$$

Ne consegue che la permeabilità, intesa come flusso di componente i , è direttamente proporzionale alla solubilità e al coefficiente di diffusione dello stesso i , oltre alla differenza di pressione fornita al sistema; mentre è inversamente proporzionale allo spessore della membrana.

Oltre alla permeabilità, un altro parametro fondamentale per la valutazione delle performance delle membrane è la selettività (α), definita in equazione 10:

$$\alpha_{i,j} = \frac{y_i^d / y_j^d}{y_i^u / y_j^u} \quad (10)$$

Dove $\alpha_{i,j}$ è la selettività della membrana nei confronti della miscela binaria dei composti i e j , y_i^d e y_j^d rappresentano le frazioni molari nel flusso a valle della membrana, mentre y_i^u e y_j^u rappresentano le frazioni molari del flusso di monte della membrana.

Nel caso si abbia a disposizione un sistema in cui è possibile testare un solo gas alla volta, si può estrapolare analiticamente la selettività dal rapporto delle due permeabilità determinate separatamente, e prende il nome di *selettività ideale*:

$$\alpha_{i,j} = \frac{P_i}{P_j} = \frac{D_i}{D_j} \cdot \frac{S_i}{S_j} = \alpha_D \cdot \alpha_S \quad (11)$$

Nell'equazione 11 si può notare la dipendenza dalla diffusione (α_D), funzione di parametri cinetici, e dalla solubilità α_S , funzione di parametri termodinamici, per il calcolo della selettività ideale.

Questa si differenzia da quella determinata sperimentalmente proprio perché non tiene conto di eventuali effetti dati dalle interazioni tra le molecole di diversa natura e fenomeni di competizione per i siti reattivi.

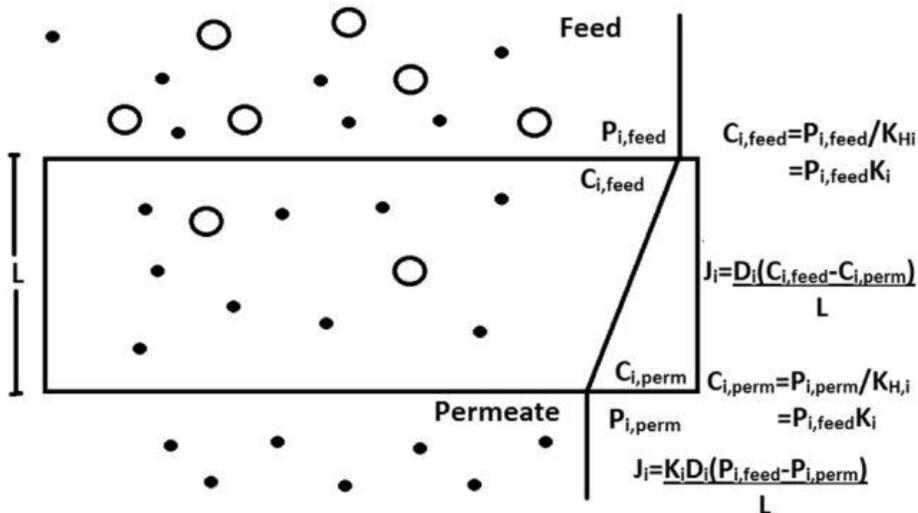


Figura 2: schema trasporto non facilitato[2]

La maggior parte degli studi svolti fin ora ha mostrato che le membrane caratterizzate da un meccanismo di tipo soluzione diffusione mostrano delle limitazioni intrinseche in termini di

performance di separazione in quanto risulta estremamente complesso aumentare contemporaneamente sia la permeabilità sia la selettività del sistema. Ciò viene ben descritto dal “Robeson upper bound”, ovvero una retta tracciata in un grafico bilogarithmico che vede permeabilità contro selettività, e rappresenta il limite pratico dei materiali per la separazione di una determinata coppia di gas.[5]

Esistono Robeson upper bound per quasi tutti i sistemi di gas, ad esempio in figura.3 vengono illustrate le curve per quattro miscele binarie di gas, tra cui quella CO_2/N_2 a cui si farà riferimento, con punti di ottimo economico in funzione di tre diverse pressioni di alimentazione e considerando una purezza dei gas del 99%, mentre in figura 4 viene mostrata nel dettaglio la curva relativa alla miscela binaria CO_2/N_2 .

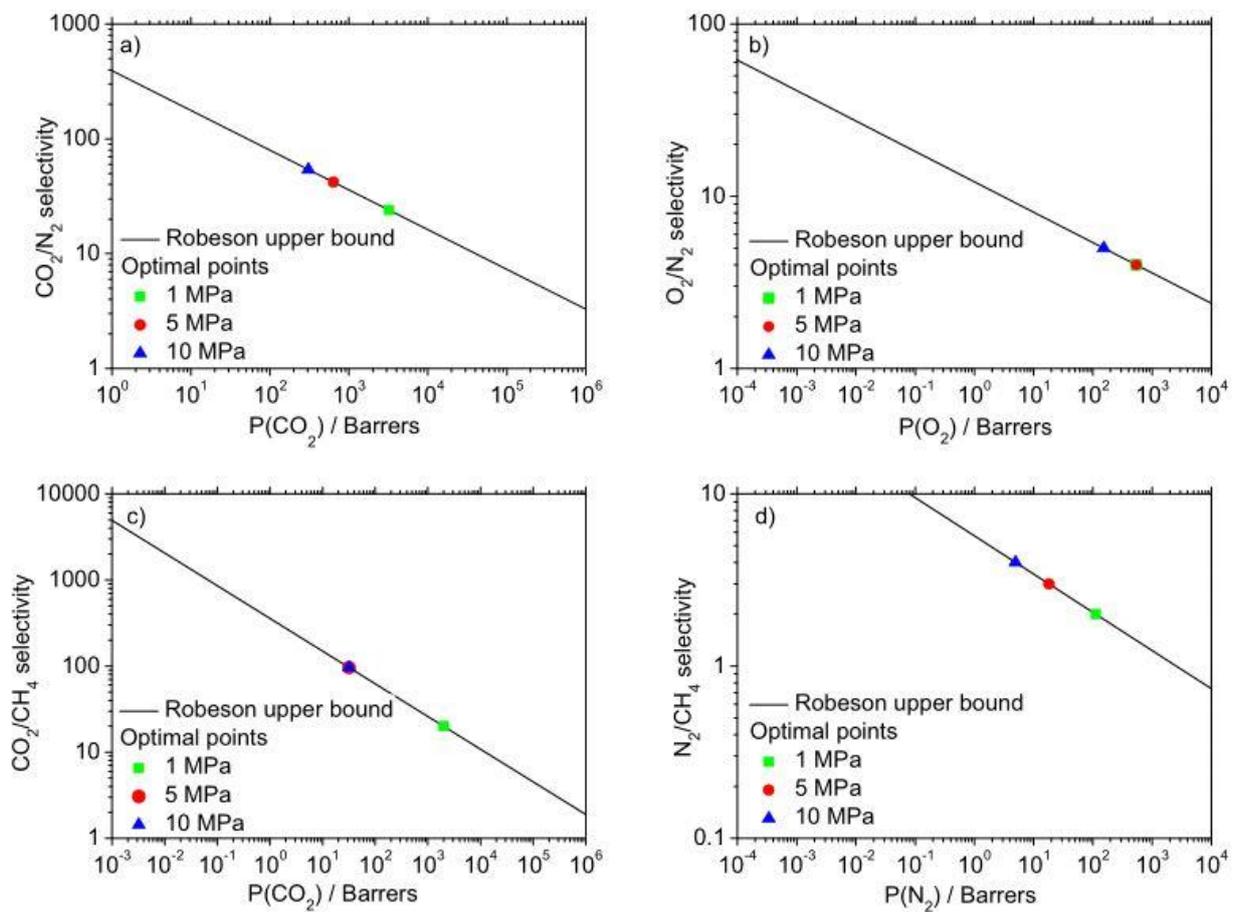


Figura 3: punti di ottimo economico sulla linea di Robeson con purezza dei gas al 99%: (a) CO_2 / N_2 , (b) O_2 / N_2 , (c) $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$, (d) N_2 / CH_4 . [6]

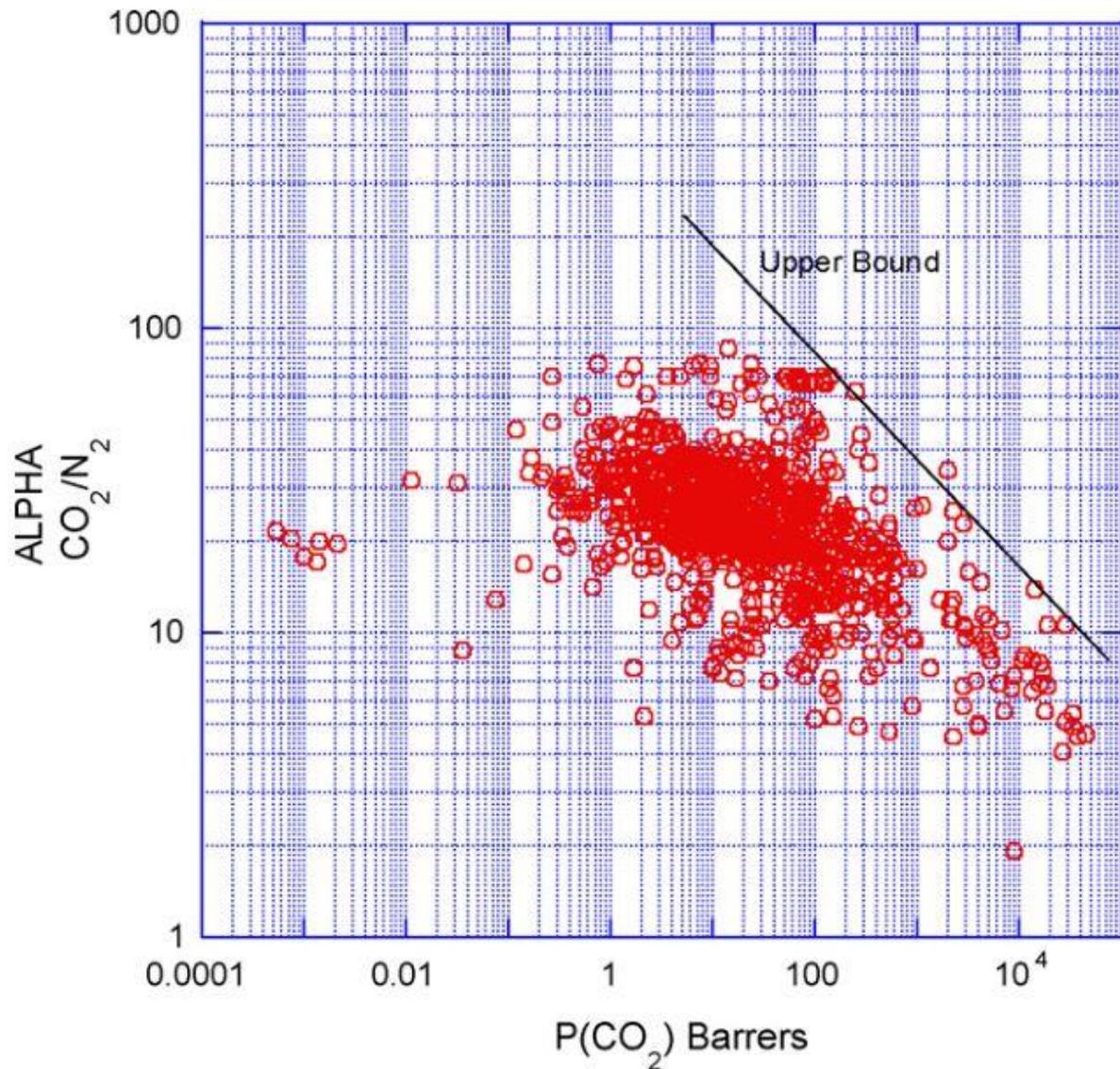


Figura 4: Robeson Upper Bound relativa alla miscela binaria CO₂/N₂ [5]

Facilitated Transport Membranes (FTM)

Le membrane a trasporto facilitato, oltre a esplicitare il trasporto solution-diffusion appena illustrato, contengono un ulteriore meccanismo di trasporto che ne aumenta sia la permeabilità sia la selettività, permettendo dunque, almeno in teoria, di superare le performance delle precedenti.

E' una tipologia di trasporto in cui la natura chimica è la componente determinante, in quanto si basa sul legame selettivo e reversibile dei carriers presenti nella membrana con l'analita di interesse.

Questo meccanismo rappresenta un upgrade nell'ambito della separazione di gas con membrane: utilizzando carriers aventi specie chimica adatta si è in grado di migliorare sia la permeabilità sia la

selettività della membrana nei confronti del composto target, quindi si è idealmente in grado di alzare la Robenson upper bound da entrambi gli assi. Inoltre le FTM garantiscono vantaggi di tipo economico, infatti il trasporto facilitato consente di effettuare separazioni senza dover comprimere la corrente di alimentazione, grazie al gradiente di concentrazione del composto target che si instaura nella membrana e funge da forza motrice addizionale.

Dal punto di vista chimico è un meccanismo già largamente presente in natura: ionofori che fanno attraversare le membrane cellulari a determinati ioni, l'emoglobina che trasporta l'ossigeno nel sangue, e altre svariate tipologie di proteine in grado di legare e trasportare molecole specifiche sono tutti esempi di trasporto facilitato.

Nell'ambito della ricerca e sviluppo si cerca di mimare questo meccanismo, con l'obiettivo di separare una data specie nel modo più selettivo possibile, per esempio questo approccio si può applicare per separare metalli [7], separare olefine da paraffine [8] e, ovviamente, anche per separazioni di CO₂ come nel caso di questo e altri progetti [9] [2].

Più dettagliatamente, parlando di separazione gas con membrane, il trasporto facilitato può essere di due tipi:

- *A carrier mobile*: in cui il carrier reagisce con la molecola target per generare un complesso che poi è fisicamente libero di diffondere attraverso la membrana, raggiungendo il lato permeato dove dissocia rilasciando la molecola target.
- *A carrier fisso*: in questo caso il carrier non migra, ma è la molecola target che reagisce e dissocia localmente "saltando" da un sito reattivo all'altro fino a raggiungere il lato permeato.

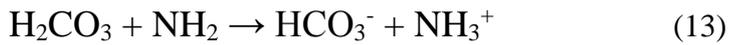
Qualunque sia il tipo, le prestazioni delle FTM sono influenzate dalla concentrazione della specie target nella corrente di alimentazione, in particolare se la concentrazione è tale da saturare tutti i siti reattivi si incorre in un calo sia di permeabilità sia di selettività della membrana. Questo comportamento deriva dal fatto che se i siti reattivi vengono saturati completamente non è più presente il gradiente di concentrazione nel complesso rendendo il meccanismo di trasporto facilitato formalmente nullo.

Nel caso di applicazioni PCC questa problematica non è particolarmente rischiosa, infatti la concentrazione di CO₂ nei fumi di post combustion non è mai eccessivamente elevata (tabella 1), permettendo l'esplicazione del meccanismo di trasporto facilitato protratto nel tempo. [2][9]

In questo progetto si sviluppano membrane a trasporto facilitato a base di polivinilammina, a carrier fisso, in cui i gruppi amminici presenti sulla catena polimerica della membrana stessa rappresentano i siti reattivi, con il funzionamento schematizzato in figura 5 e 6.

Le reazioni reversibili che avvengono all'interno della membrana in questione seguono due meccanismi principali, la formazione di bicarbonato in uno e carbammato nell'altro, e possono essere scritte come segue [9][10]:

Meccanismo bicarbonato



Da cui, semplificando, si ottiene la reazione chimica reversibile:

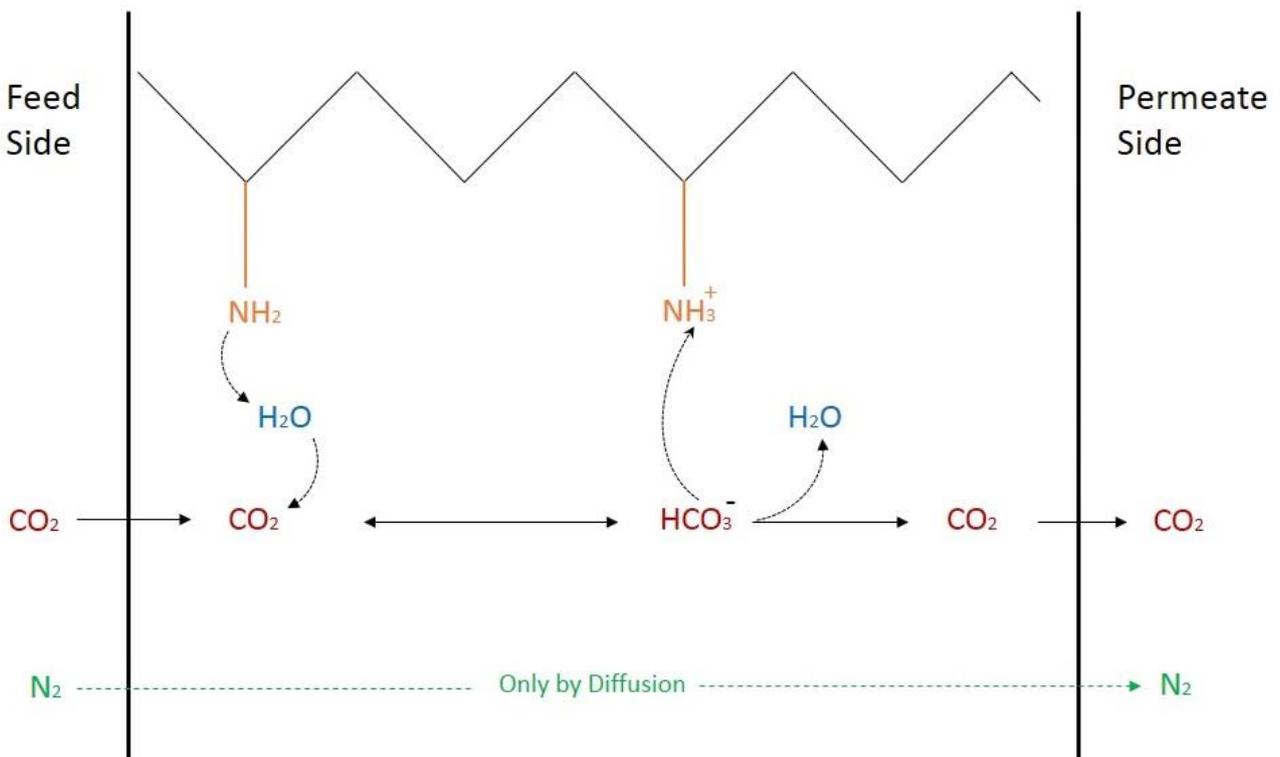


Figura 5: schema trasporto facilitato mediante meccanismo bicarbonato

Meccanismo carbammato



Da cui, semplificando, si ottiene la reazione chimica reversibile:

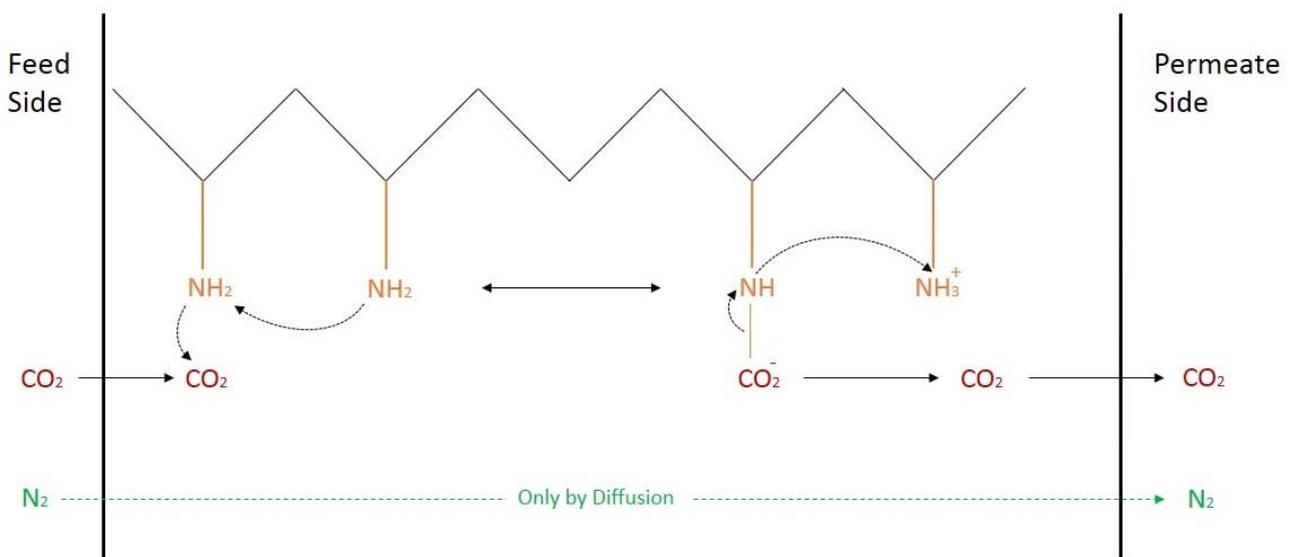


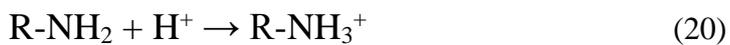
Figura 6: schema trasporto facilitato meccanismo carbammato

La sostanziale differenza tra i due è che il meccanismo che si basa sulla migrazione del bicarbonato (equazioni 12-16), mediato dalla presenza di acqua nel sistema, consente un “up-take” di CO₂ doppio rispetto al meccanismo che passa per il carbammato: in quest’ultimo caso, come visto nelle equazioni 17-19, per trasportare una molecola di diossido di carbonio vengono occupati due siti -NH₂, mentre con la migrazione dello ione bicarbonato viene occupato un solo sito alla volta. Di conseguenza, essendo la saturazione dei siti uno dei limiti delle tecniche di trasporto facilitato, si è diffusa la maggiore tendenza a optare per il trasporto a umido quando si studiano questi sistemi.

Inoltre è stato osservato l’aumento sia di selettività CO₂/N₂ sia di permeabilità di CO₂ all’aumentare dell’umidità relativa RH nel sistema durante i test di permeazione, ulteriore conferma della maggiore efficacia del meccanismo a umido [10] [2] [11] [9] .

C'è però da considerare che in alcune matrici, polivinilammina compresa, l'aumento di quantità di acqua provoca anche lo swelling della struttura, per cui bisogna trovare il giusto compromesso di umidità e/o rendere più rigida la struttura stessa in modo da evitarne la deformazione e rottura [9].

Dal punto di vista del pH, dato che la natura del gruppo amminico della polivinilammina varia in base all'ambiente acido/basico in cui si trova, secondo le equazioni 20 e 21, è bene mantenere un pH alcalino durante la preparazione di questo tipo di membrane, per favorire la struttura neutra R-NH₂ della catena, in modo che possa reagire con acqua e anidride carbonica per innescare il trasporto facilitato a umido.



Membrane nanocomposite

Le membrane nanocomposite sono caratterizzate dall'aggiunta di fillers aventi almeno una dimensione nanometrica alla matrice polimerica per migliorare le prestazioni della membrana stessa, in particolare per aumentare la rigidità e resistenza meccanica, e migliorare permeabilità e selettività. [2] [12].

L'entità e tipologia di miglioramento fornito dal filler dipendono dalla natura chimica e struttura fisica del filler stesso: generalmente, per migliorare le proprietà meccaniche, il rinforzante deve presentare buona affinità chimica con la matrice, in modo da poter garantire un'adeguata adesione ed evitare la formazione di vuoti, e avere il rapporto Superficie/Volume più alto possibile, per aumentare l'area di interfaccia rendendo il rinforzo efficace e distribuito uniformemente in tutta la matrice.

I filler più comunemente usati sono: zeoliti, complessi metallorganici, composti inorganici (silice, argille, carbonato di calcio ecc...), composti a base di carbonio (nanotubi, grafene, carbon black ecc...); generalmente hanno morfologie particellari, lamellari o fibrose. [13]

In questo progetto la matrice a base di polivinilammina verrà rinforzata con nano-fogli di grafene e grafene ossido, per riuscire a prevenire lo swelling della struttura causato dall'up-take di acqua ottenendo membrane molto più durevoli e robuste meccanicamente, grazie alle forti interazioni con filler dotati di eccezionale resistenza.

Inoltre, come già investigata da Ho Bum Park e altri, rinforzanti di questo tipo dovrebbero essere anche in grado di generare un effetto setaccio nella struttura, migliorando ulteriormente la selettività della membrana, limitando nel contempo la perdita di permeabilità [14] [15] [16].

La permeabilità cala a causa dell'aumento di tortuosità del percorso attraverso la membrana che le molecole di gas devono percorrere, in figura 7 vengono riportati alcuni risultati a conferma di questa tesi:

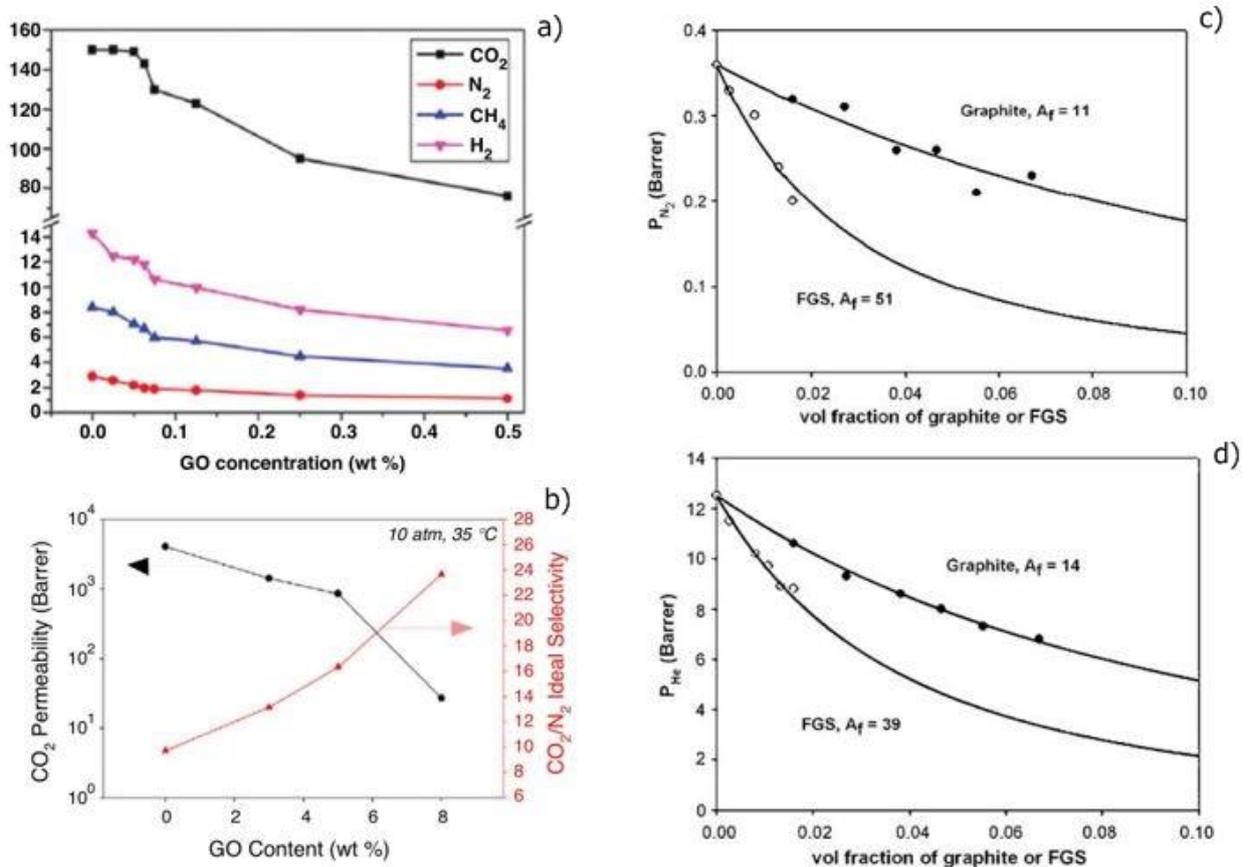


Figura 7: a) rappresenta l'andamento di permeabilità dei gas in esame in funzione del contenuto di GO in una matrice polimerica a base di PEO-PBT [14] ; b) mette a confronto l'andamento di permeabilità di CO_2 vs selettività CO_2/N_2 in funzione del contenuto di GO, in una membrana a base di PDMS [14] ; c) e d) raffigurano invece l'andamento di permeabilità di azoto ed elio in funzione di contenuto di grafite e fogli di grafene funzionalizzato con ammidi e carbammati, la matrice polimerica è PC [16].

Requisiti applicativi

Dal punto di vista dello sviluppo di materiali, branca su cui si incentrerà la parte sperimentale di questa tesi, secondo Seader e Hanley (2006) le membrane polimeriche “ideali” devono possedere i sei seguenti attributi: buona permeabilità, alta selettività, compatibilità chimica e fisica con l’ambiente di processo, stabilità e vita d’uso ragionevolmente lunga, praticità logistica di fabbricazione e imballaggio, resistenza ad alte pressioni.

Quelle appena illustrate sono considerazioni generali, le caratteristiche peculiari verso le quali si punta quando si progettano delle membrane variano a seconda del tipo di applicazione: alcuni processi richiedono elevatissime purezze di selettività, anche se a bassa permeabilità, mentre altri richiedono elevate permeabilità anche al costo di sacrificare un po’ di selettività, come nel caso dei fumi di post combustione.

Infatti, per quanto siano importanti e fondamentali per la ricerca, i valori di selettività e permeabilità non sono gli unici parametri determinanti per la sintesi di membrane realisticamente applicabili.

Per poter essere utilizzate in ambito PCC le membrane devono essere in grado di tollerare inquinanti come NO_x , SO_x , O_2 , CO e minime quantità di polveri.

Devono inoltre avere resistenza meccanica e all’invecchiamento tali da consentirne l’utilizzo sul lungo periodo.

In tabella 1 vengono riportati alcuni dati relativi a emissioni da processi industriali comuni; da notare che nelle emissioni di post-combustion si ha saturazione di acqua, e questo gioca a favore del trasporto facilitato di CO_2 tramite membrane di polivinilammina precedentemente illustrato.

La tecnologia di separazione di gas da post-combustion tramite membrane è ancora relativamente ferma allo stadio di ricerca e sviluppo: in letteratura non sono presenti studi sistematici completamente esaustivi a riguardo, comprendenti sia fattori di permeabilità e selettività, sia caratteristiche di resistenza meccanica, chimica e all’invecchiamento, sia conti economici l’intero apparato di separazione. Questi saranno necessari per poter valutare efficacemente questi sistemi e, se ritenuti validi, portarli alla commercializzazione su larga scala.

In ogni caso è un tipo di tecnologia dotata di enorme potenziale per la PCC (e non solo) in un futuro prossimo, grazie alla sua natura green rispetto agli altri processi e i bassi costi operativi. [4]

Tabella 1: Composizione delle emissioni di alcuni processi industriali [9]

Components	Pre- combustion	Post combustion	Iron blast Furnace	Cement Production –
CO ₂	10 – 35 mol%	12 – 14 vol%	20 vol%	14 – 33 vol%
SO _x	-	1000 – 5000 ppm	-	0 – 150 ppm
NO _x	-	100 – 500 ppm	-	0 – 150 ppm
CO	300 – 4000 ppm	~ 10 ppm	22 vol%	0 – 130 ppm
H ₂ S	500 – 1000 ppm	-	0 – 5000 ppm	-
H ₂	~ 20 vol%	-	4 vol%	-
O ₂	0.03-0.6 vol%	4-6 vol%		
Water	Saturated	Saturated	4 vol%	12.8 vol%

1.2 Materiali

1.2.1 Polivinilammmina

La polivinilammmina (PVAm) è il materiale utilizzato in questo progetto come matrice per la realizzazione di membrane, poiché, grazie all'elevata densità di gruppi -NH₂, è in grado di esplicitare il meccanismo di trasporto facilitato illustrato nel paragrafo precedente.

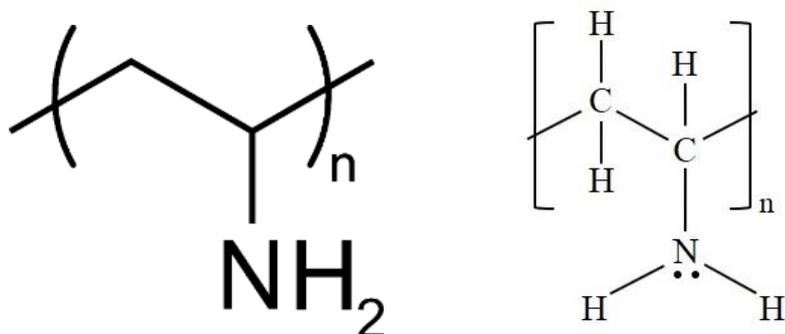


Figura 8: Struttura chimica della polivinilammmina

Si tratta di un polielettrolita cationico debole lineare: la protonazione dei gruppi amminici avviene in ambiente acido (equazione 20), la densità di carica lungo la catena polimerica è quindi funzione del pH [17](figura 9).

Questo comportamento determina anche una variazione di conformazione delle macromolecole in funzione del pH (figura 10):

- a valori di pH fortemente basici non vi sono gruppi amminici protonati, conseguentemente la forza ionica della catena polimerica è bassa e la conformazione tende al random coil, anche grazie alla possibilità del polimero di generare legami idrogeno intra- e inter-catena.
- A valori di pH fortemente acidi tutti i gruppi amminici sono protonati, con quindi elevatissima forza ionica lungo la catena polimerica che ne impedisce il raggomitolo su se stessa a causa della repulsione elettrostatica, favorendo una conformazione più lineare.
- A valori di pH intermedi si è in condizione in cui alcuni gruppi amminici sono protonati mentre altri no, e la densità di carica (e quindi la conformazione) sarà funzione del grado di protonazione: all'aumentare dei gruppi $-NH_3^+$ aumenterà la densità di carica e la tendenza alla conformazione lineare, viceversa all'aumentare dei gruppi $-NH_2$ calerà la densità di carica in favore di una conformazione random coil.

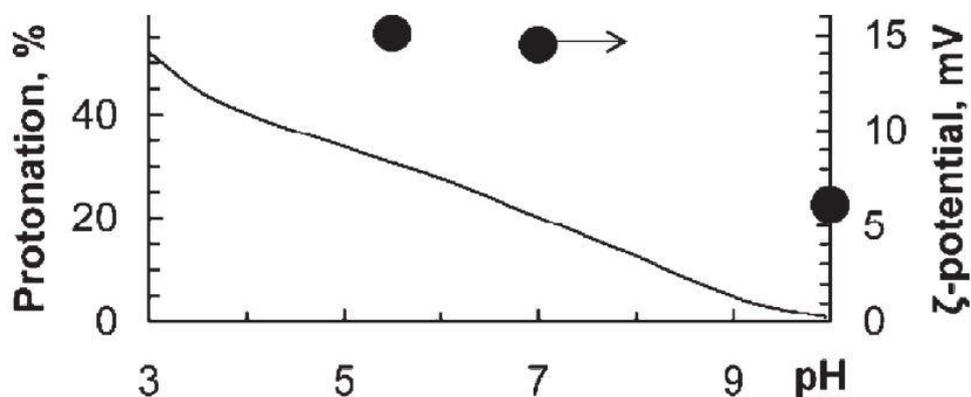


Figura 9: Andamento protonazione PVAm in funzione del pH [18]

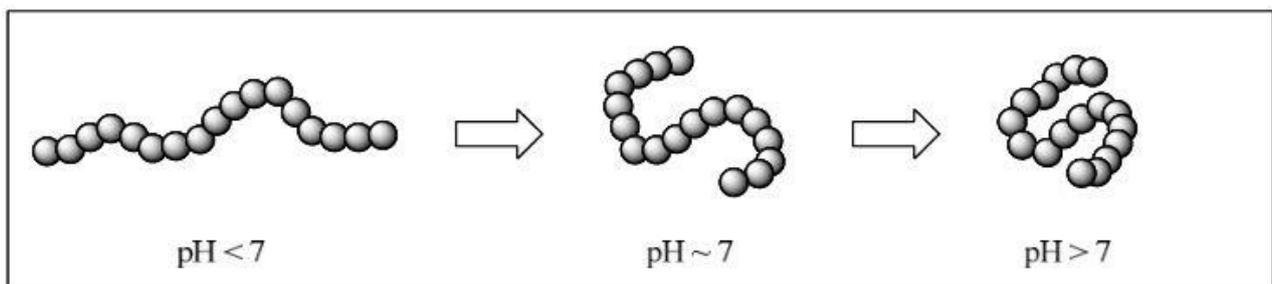


Figura 10: modifica della conformazione della catena polimerica in funzione del pH [19]

La polivinilammina è solubile solamente in solventi molto polari, dunque per lo stoccaggio in soluzione generalmente si sceglie di solubilizzarla in acqua.

Per quanto riguarda la reattività, avendo due elettroni disponibili sull'azoto, è in grado di reagire con tutti i principali gruppi elettrofili e di chelare metalli comportandosi come base di Lewis.

Ne consegue che le possibilità di funzionalizzazione e modifica di questo polimero sono veramente numerose, in figura 11 ne vengono mostrate alcune:

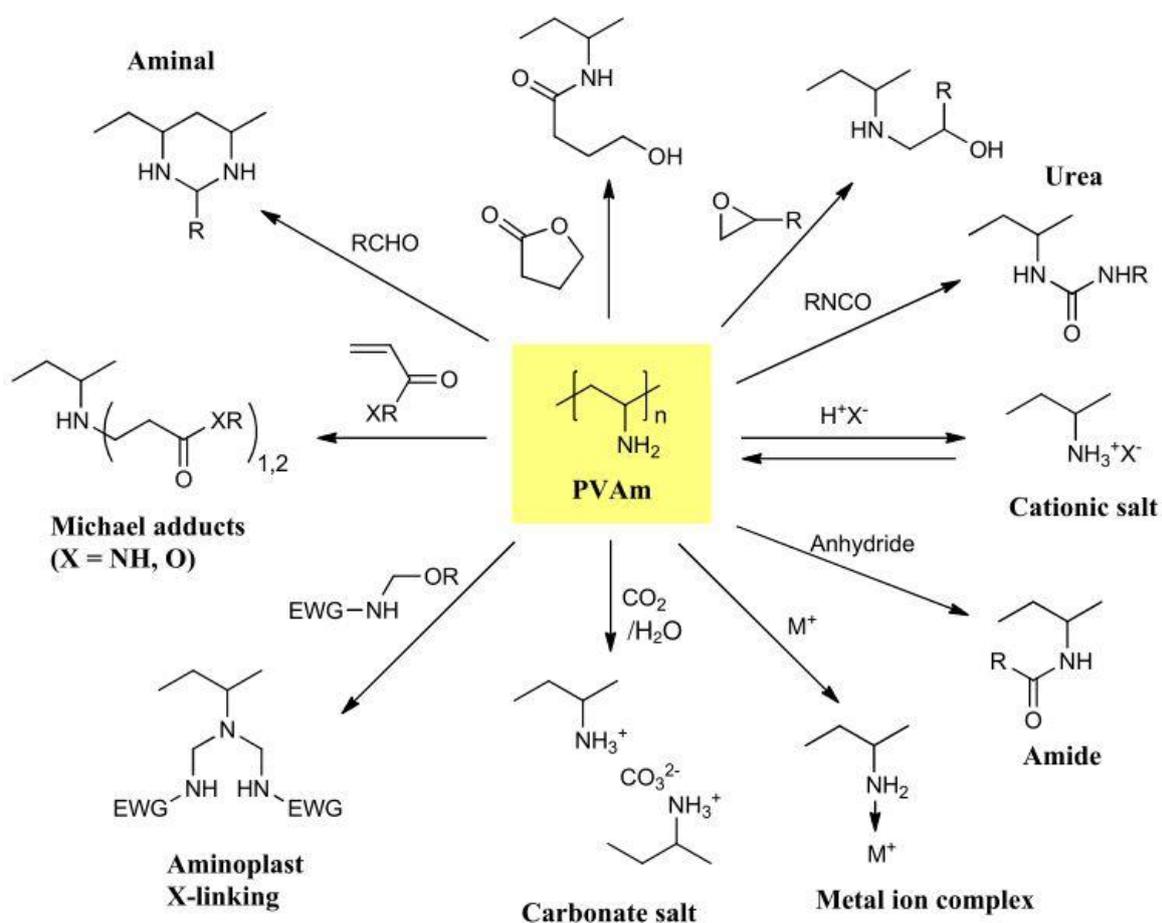


Figura 11: schema di alcune possibili reazioni sulla polivinilammina (EWG = gruppo elettron attrattore) [19]

Gli ambiti in cui viene studiato questo polimero sono diversi, ma il più investigato è quello delle separazioni e rimozioni: rimozione di mercurio(II) e altri metalli pesanti da acque, sequestro di coloranti da ambienti acquosi, sintesi di membrane per nanofiltrazione [20] [21] [22] [23] [24] [25]. Anche nelle separazioni di gas, in particolare CO_2 , sono già stati effettuati degli studi che ne incitano lo sviluppo [17] [26] [27] [10] [11] [2].

Si cercano applicazioni anche in campo biotecnologico come antibatterico [28] [19] e come additivo nell'industria della carta come agente rinforzante [29] [30].

Inoltre in letteratura vengono saltuariamente pubblicati studi più esotici, come ad esempio la sintesi di nanoparticelle magnetiche a base di PVAm e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ per la Condensazione di Knoevenagel [31].

Sintesi polivinilammina

La polivinilammina non può essere sintetizzata partendo direttamente dal monomero vinilammina, poiché questo tautomerizza a immina impedendone la polimerizzazione (figura 12)

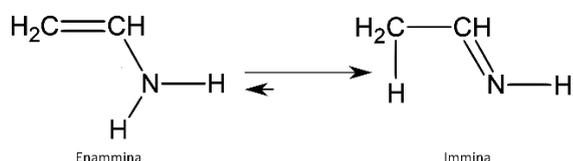


Figura 12: tautomeria della vinilammina [32]

La si deve quindi preparare con metodi alternativi, partendo dalla polimerizzazione di un altro polimero adatto ad essere poi convertito in PVAm.

Il processo attualmente più utilizzato prevede la sintesi della N-vinilformammide (NVF), tramite condensazione di acetaldeide e formammide, seguita da isomerizzazione catalitica dell'etilformammide formatasi.

Una volta ottenuta, la NVF viene polimerizzata per via radicalica usando azocomposti solubili in olii o acqua come iniziatori, generando la Poli N-vinilformammide (PNVF).

La PNFV infine viene idrolizzata, ottenendo come prodotto finale la polivinilammina.

L'ultimo step di idrolisi può essere svolto sia in ambiente basico sia in ambiente acido

- l'idrolisi basica ha una resa maggiore di conversione, che può arrivare al 100%; però ha lo svantaggio di generare come sottoprodotto il formiato di sodio, un sale, che per essere rimosso necessita di processi come dialisi o ultrafiltrazione;
- l'idrolisi acida ha una resa massima di conversione intorno all'80% e genera come sottoprodotto metilformiato, separabile per distillazione.

Le varie procedure di sintesi sono schematizzate in figura 13 e 14.

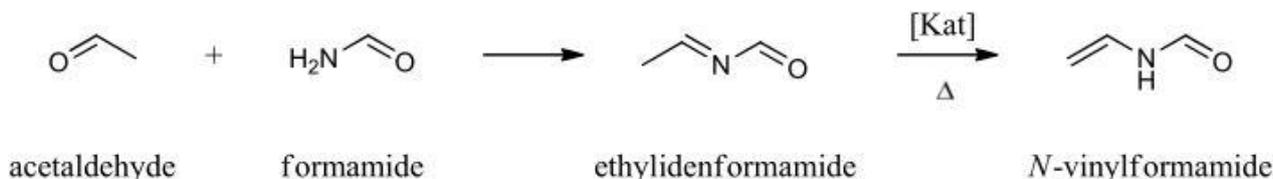


Figura 13: sintesi N-vinilformamide [19]

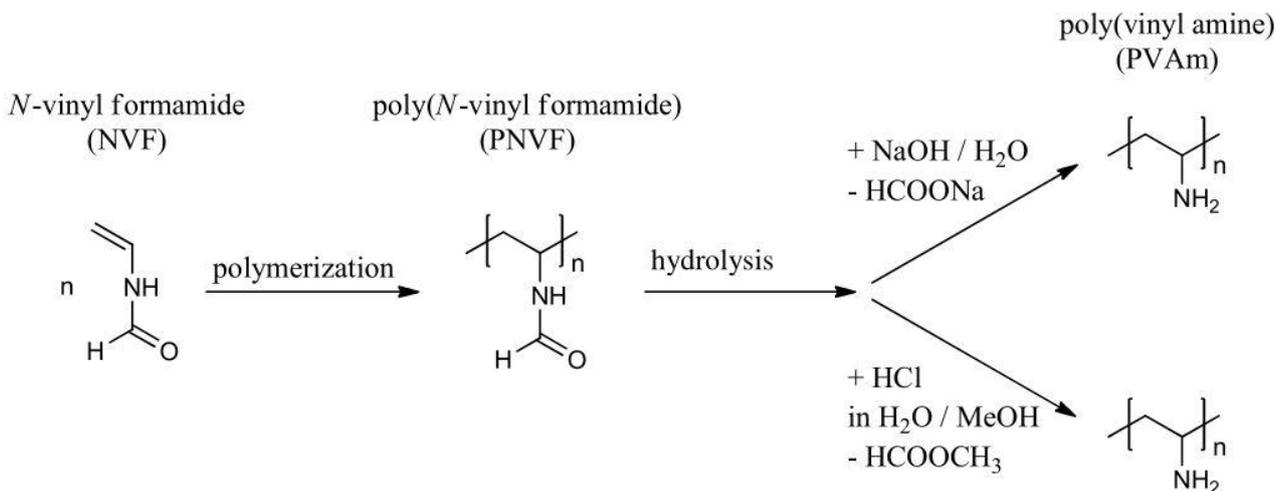


Figura 14: sintesi polivinilammina [19]

Attualmente la polivinilammina è commercializzata e prodotta dalla BASF secondo questo metodo.

1.2.2 Rinforzanti: Grafene e Grafene Ossido

Tra tutti gli agenti rinforzanti disponibili, per questo progetto sono stati scelti grafene e grafene ossido, poiché, essendo estremamente resistenti, si è pensato che potessero conferire alle membrane di polivinilammina la rigidità strutturale e resistenza meccanica di cui hanno bisogno.

Oltre che per via delle eccezionali caratteristiche tecniche, illustrate nei successivi paragrafi, si è optato per questi composti anche grazie al fatto che sono già stati studiati come additivi per migliorare o implementare numerose caratteristiche di diverse matrici polimeriche, quindi è una tecnologia relativamente nuova ma con già dei dati empirici in letteratura.

Dai risultati ottenuti in letteratura è stato dimostrato che l'aggiunta di questi materiali, anche a bassi loading, è in grado di aumentare diversi parametri, in particolare la Tg del polimero ospitante, conducibilità elettrica, conducibilità termica, resistenza a trazione, modulo elastico [15] [33] [16]; quindi, dal punto di vista meccanico, forniscono maggiore rigidità e resistenza della matrice, che sono proprio le caratteristiche necessarie in questo progetto.

Inoltre alcuni gruppi di ricerca, come quello di Ho Bum Park e altri, hanno iniziato a studiare la funzione selettiva di queste strutture, specialmente del GO, oltre a quella di rinforzo.

Una funzione di selettività viene in parte svolta autonomamente dai fogli di grafene o GO, attraverso la loro struttura che fornisce un setaccio fisico, generando percorsi più tortuosi per le molecole di gas che attraversano la membrana.

Inoltre si può fornire ulteriore selettività al sistema effettuando funzionalizzazioni sui piani di grafene o GO, in modo da aumentare l'affinità con composti target, oppure generare dei micro-fori passanti, tramite riduzioni chimiche o termiche sui piani [14] [12].

In questo progetto si terrà conto solo della selettività intrinseca della struttura laminare che genera setaccio e tortuosità, mentre non verranno esplorate funzionalizzazioni o formazione di fori.

Di seguito vengono illustrate nel dettaglio le caratteristiche tecniche di questi materiali e i metodi per sintetizzarli.

Grafene

Il grafene è un composto allotropo di carbonio, ovvero una di quelle strutture solide costituite solo da questo atomo, come diamante e grafite.

Quest'ultima è costituita da strati planari sovrapposti, composti da atomi di carbonio ibridati sp^2 , in cui ogni atomo ne lega tre con angolo di 120° generando un network esagonale che alcuni chiamano "a nido d'ape", e gli strati sono tenuti uniti tra loro da deboli forze di Van der Waals tra gli orbitali π perpendicolari al piano.

Il grafene è rappresentato dal singolo strato di grafite: è quindi una struttura planare di atomi di carbonio sp^2 , il cui spessore è appunto solo di un atomo, motivo per il quale viene considerato come materiale a due dimensioni.

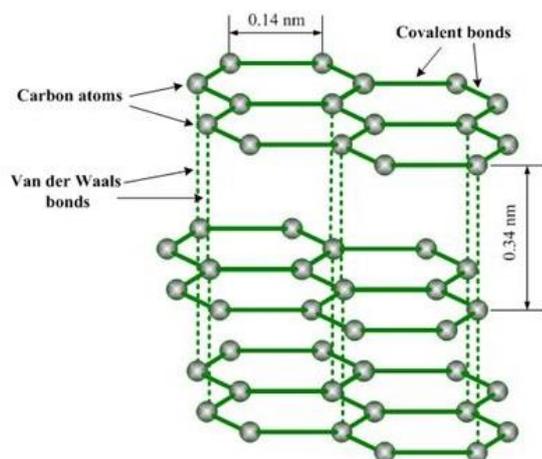


Figura 15: Struttura grafite

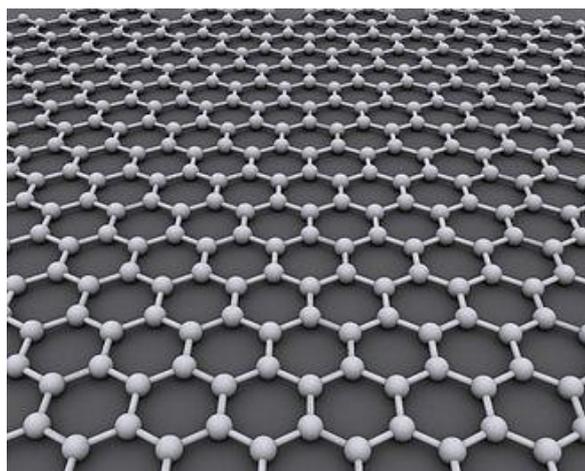


Figura 16: rappresentazione grafica strato di grafene

Il grafene è un materiale formalmente già presente in natura, infatti la sua forma bulk grafite si trova in abbondanti quantità ed è nota da secoli, ma è stato scoperto e investigato solo verso la metà del '900, infatti il nome venne scelto dal chimico tedesco Hanns-Peter Boehm, il quale riuscì a isolare e identificare un singolo strato di grafene nel 1961 tramite microscopia a trasmissione elettronica (TEM) e diffrazione a raggi-X. Solo alcuni decenni dopo questo materiale è stato studiato e caratterizzato sistematicamente per la prima volta, nel 2004, dai fisici Andrej Gejm e Konstantin Novoselov dell'Università di Manchester, i quali sono riusciti a estrarre un singolo strato di grafene da un campione di grafite mediante la tecnica dell'esfoliazione meccanica, per poi trasferirlo su una base di SiO₂. I due hanno in seguito vinto il premio Nobel per la fisica nel 2010 proprio grazie ai loro "esperimenti innovativi riguardanti il materiale a due dimensioni grafene".

Attualmente risulta essere uno dei materiali più studiati a livello globale [34] grazie alle sue straordinarie caratteristiche fisiche che lo rendono unico e interessante in diverse branche della scienza.

Nelle figure 17 e 18 sono riportati alcuni dati che rappresentano la crescita di studio e sviluppo del grafene: in solo una decina di anni dalla pubblicazione di Andrej Gejm e Konstantin Novoselov sono state superate le 10000 pubblicazioni, a oggi si è già a ≈ 15000 , mentre i brevetti sono ormai più di 6000, in cui l'oriente (Cina e Corea in particolare) e USA sono in testa in termini di sviluppo (figura 19)

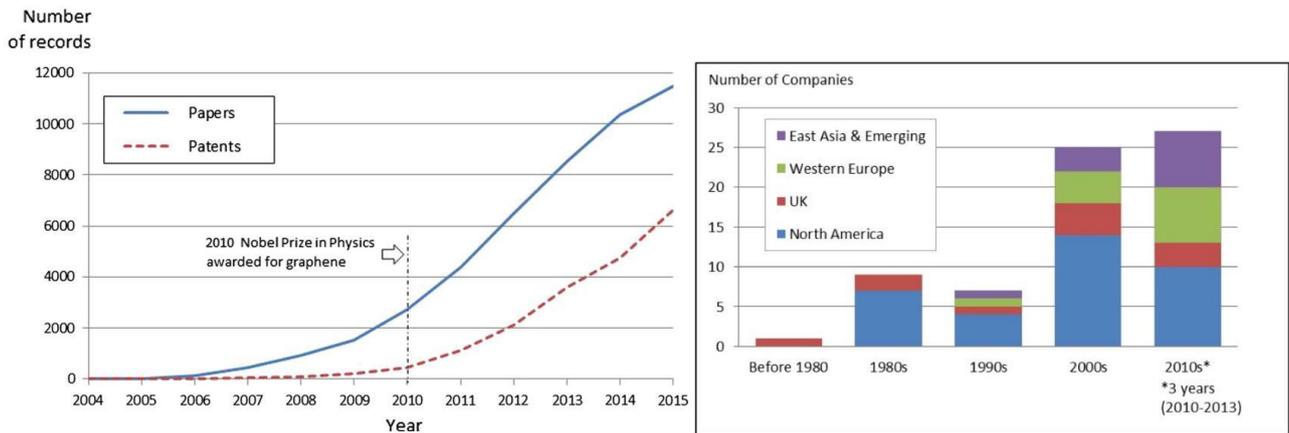


Figura 17: (a sinistra) andamento pubblicazioni e brevetti sul grafene 2004-2015 ; (a destra) aumento numero aziende per territorio 1980-2013 [35]

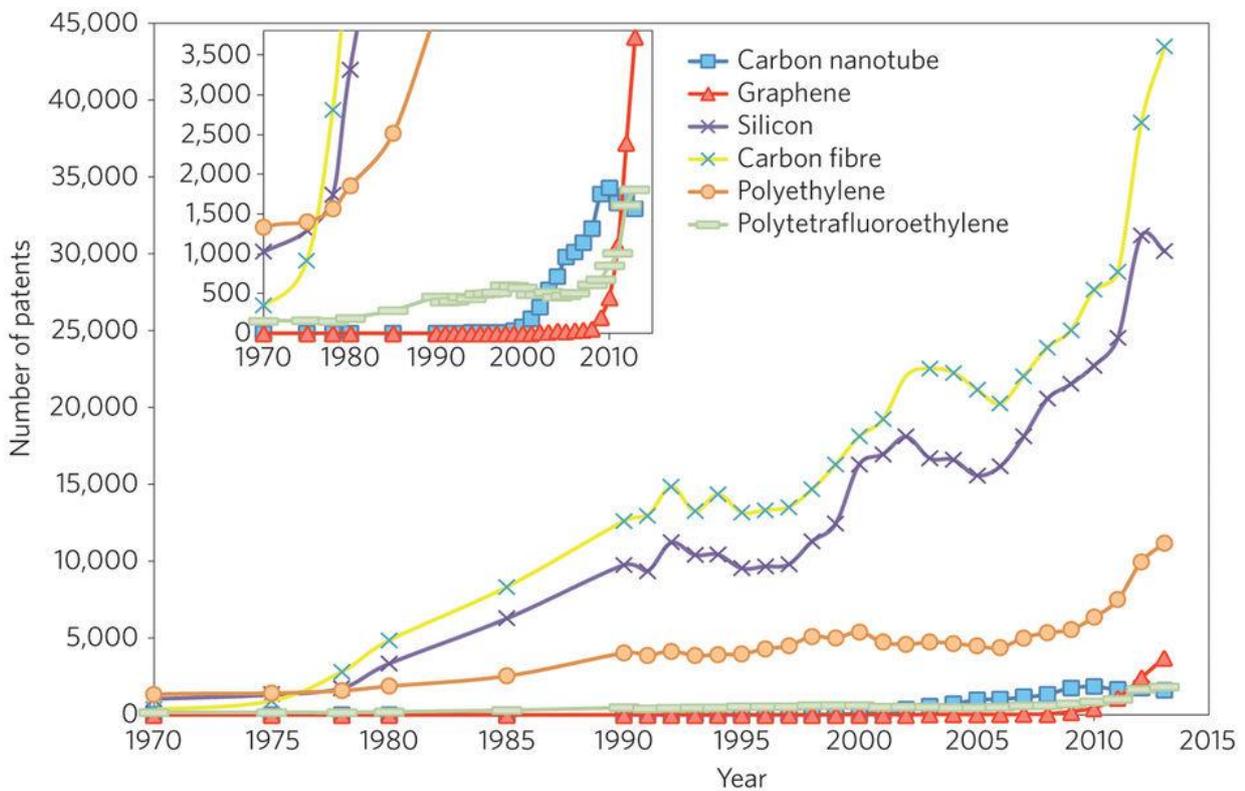


Figura 18: confronto tra numero di brevetti sul grafene rispetto ad altri noti materiali (PE,PTFE, silicio, fibre e nanotubi di carbonio) [36]

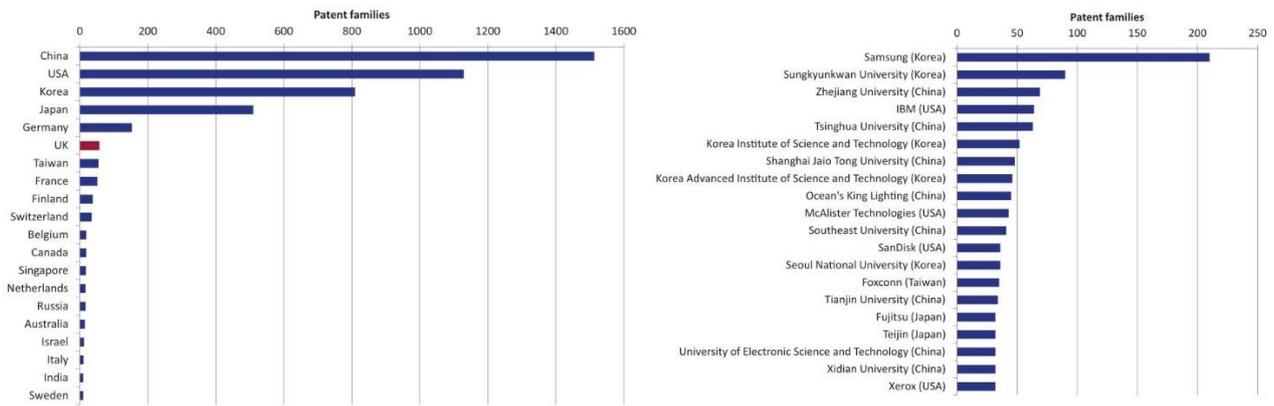


Figura 19: brevetti sviluppati per nazione (a sinistra) e per azienda (a destra) [37]

Proprietà chimico-fisiche del grafene

Struttura

Il carbonio possiede sei protoni e sei elettroni, di questi quattro sono di valenza. Nel caso del grafene, come già detto, tutti gli atomi sono ibridati sp^2 , cioè l'unione degli orbitali $2s$, $2p_x$ e $2p_y$ genera tre orbitali ibridi sp^2 , disposti sul piano a 120° l'uno dall'altro; mentre un orbitale rimane non ibridato disposto perpendicolarmente rispetto al piano. Dato che ogni orbitale contiene un elettrone, i tre ibridi sul piano sono in grado di essere condivisi, in questo caso, con un altro atomo di carbonio ibridato sp^2 consentendo a ogni atomo di generare tre legami σ di $0,142 \text{ \AA}$ di lunghezza.

Il quarto elettrone di valenza (π) resta delocalizzato nell'orbitale p_z , sopra e sotto il piano definito dai legami σ .

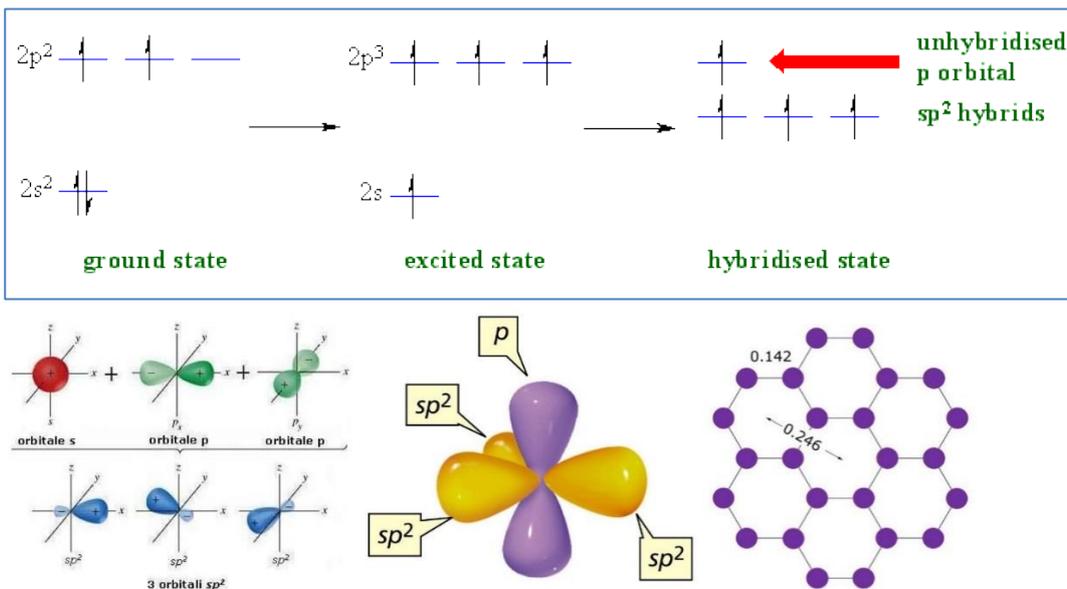


Figura 20: orbitali grafene

Essendo un materiale 2D possiede un'elevatissima area superficiale specifica, pari a $2630 \text{ m}^2/\text{g}$. Per confronto basti pensare che altri materiali a base di carbonio con elevata area superficiale arrivano a $900 \text{ m}^2/\text{g}$ (carbon black) o $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ (nanotubi).

Dal punto di vista della conformazione può essere considerato “zig-zag” o “armchair”, caratterizzazione è importante soprattutto per i bordi della struttura (figura 21) e di conseguenza per la morfologia a nano-nastri di grafene (GNRs).

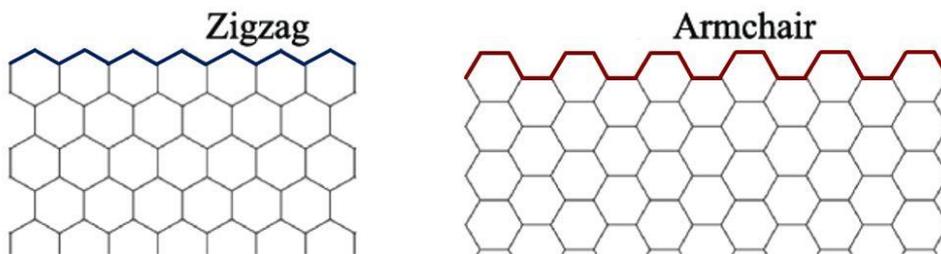


Figura 21: conformazione Zigzag e Armchair

Sebbene venga spesso rappresentato come un reticolo di carbonio sp^2 perfettamente planare e regolare, è stato dimostrato che il singolo strato di grafene privo di supporti presenta increspature e ondulazioni, mentre se posto su un supporto piano, come mica o SiO_2 , la struttura tende a essere maggiormente planare per via delle interazioni interfacciali grafene-substrato [38].

Inoltre è usuale la presenza di diversi difetti nel lattice, come mostrato in figura 22, che ne possono alterare la morfologia e, di conseguenza, anche le proprietà.

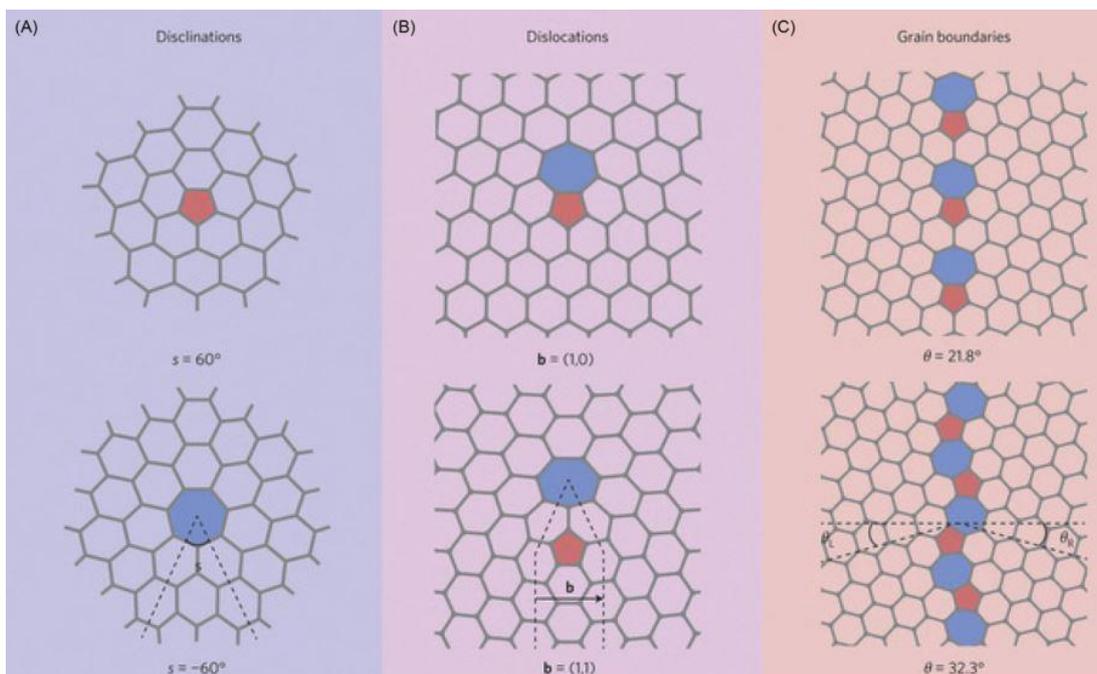


Figura 22: alcuni possibili difetti del grafene [12]

Dato che chimicamente il grafene 2D “perfetto” è un composto inerte, difetti e funzionalizzazioni sono necessari per poter sfruttare questo materiale per applicazioni di tipo chimico. Spesso viene modificato con gruppi contenenti ossigeno (da cui deriva il noto grafene ossido) o azoto, per conferirgli reattività e poterlo legare con diverse matrici.

Per contro, però, all’aumentare di difetti e funzionalizzazioni si alterano, anche drasticamente, tutte le caratteristiche fisiche uniche del grafene puro, che sono illustrate nei seguenti paragrafi.

Proprietà Elettriche

Il grafene è un semiconduttore zero-gap in cui le bande di conduzione e di valenza seguono una dispersione conica lineare incontrandosi nel “punto di Dirac”, dove la massa efficace risulta nulla.

In questo modo le cariche possono muoversi liberamente nel reticolo senza subire interazioni significative con gli atomi [38] [39] [40] .

Questa caratteristica gli conferisce una mobilità di elettroni enorme, intorno ai $40000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, estremamente superiore a quella del silicio, comunemente usato nei dispositivi elettronici, che arriva a $1000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. Inoltre, tenendo cristalli di grafene sospesi tra due elettrodi e privi di substrato, si raggiungono i $200000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ di mobilità elettronica, il doppio rispetto ai nanotubi di carbonio [39].

Un’altra straordinaria caratteristica elettrica è la densità di corrente, che raggiunge i $10^{12} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, superiore di ben sei ordini di grandezza a quella del rame.

Infine, il grafene presenta la più bassa resistività mai misurata, pari a $10^{-6} \Omega\cdot\text{cm}$, addirittura inferiore a quella dell’argento.

Proprietà Termiche

Oltre a un’eccezionale conducibilità elettrica, il grafene è dotato anche di un’elevatissima conducibilità termica: nella maggior parte delle misure effettuate questa misura dai 4800 ai 5300 $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$, superiore al già altissimo diamante, che arriva intorno ai $1000 \text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$.

Questa elevata conducibilità termica può essere dovuta al fatto che nel grafene il trasferimento di calore viene mediato, oltre che dai moti vibrazionali di atomi e cariche, anche dalle vibrazioni del reticolo cristallino stesso [39].

Il punto di fusione del grafene è intorno ai 5000-6000 K [40].

Proprietà Meccaniche

Il grafene è il materiale con resistenza a trazione più alta mai misurata, pari a 130 GPa, con modulo di Young (rigidità) di 1 TPa. Per fare un confronto basti pensare che materiali resistenti comunemente

utilizzati in metal meccanica, come acciaio (ASTM A36 steel) e titanio posseggono un modulo di Young rispettivamente di 0,2 e 0,1 TPa, e resistenza a trazione di 0,5 e 0,3 GPa.

Come resistenza a frattura, invece, non è particolarmente performante, con un valore intorno ai 4 MPa√m [33], simile all'allumina e al carburo di silicio (entrambi 3-5 MPa√m), ben al di sotto di acciaio e titanio, entrambi intorno ai 50 MPa√m.

Dal punto di vista meccanico quindi il grafene si comporta come materiale anisotropo: è estremamente rigido e resistente se sottoposto a sforzi lungo il piano definito dei legami σ , ma al contempo è facilmente flessibile e fratturabile attraverso sforzi perpendicolari allo stesso piano.

In termini di elasticità, tra l'altro, è il cristallo più flessibile, con un allungamento elastico del 20% [41].

Flessibilità e elasticità non sono necessariamente dei difetti: infatti in futuro potrebbe portare alla costruzione di dispositivi elettronici a base di grafene; mentre come rinforzante rimane un ottimo candidato.

Proprietà Ottiche

A occhio nudo il grafene risulta praticamente trasparente, eppure presenta un'opacità molto elevata per essere un materiale spesso quanto un atomo: possiede un'assorbanza del 2,3%, la quale aumenta di un altro ulteriore 2,3 % nel caso sia presente un solo strato in più. Ne consegue che tutte le strutture a multilayer (FLG ecc...) risultano otticamente estremamente opache e nere, colore caratteristico del carbonio bulk.

Una particolare caratteristica ottica del grafene è che l'assorbanza/trasmittanza del grafene rimangono praticamente costanti, a prescindere dalla lunghezza d'onda della radiazione incidente [38].

Grazie a tutte le proprietà appena illustrate, il grafene può trovare impiego in svariati ambiti, in particolar modo nell'elettronica e nei compositi:

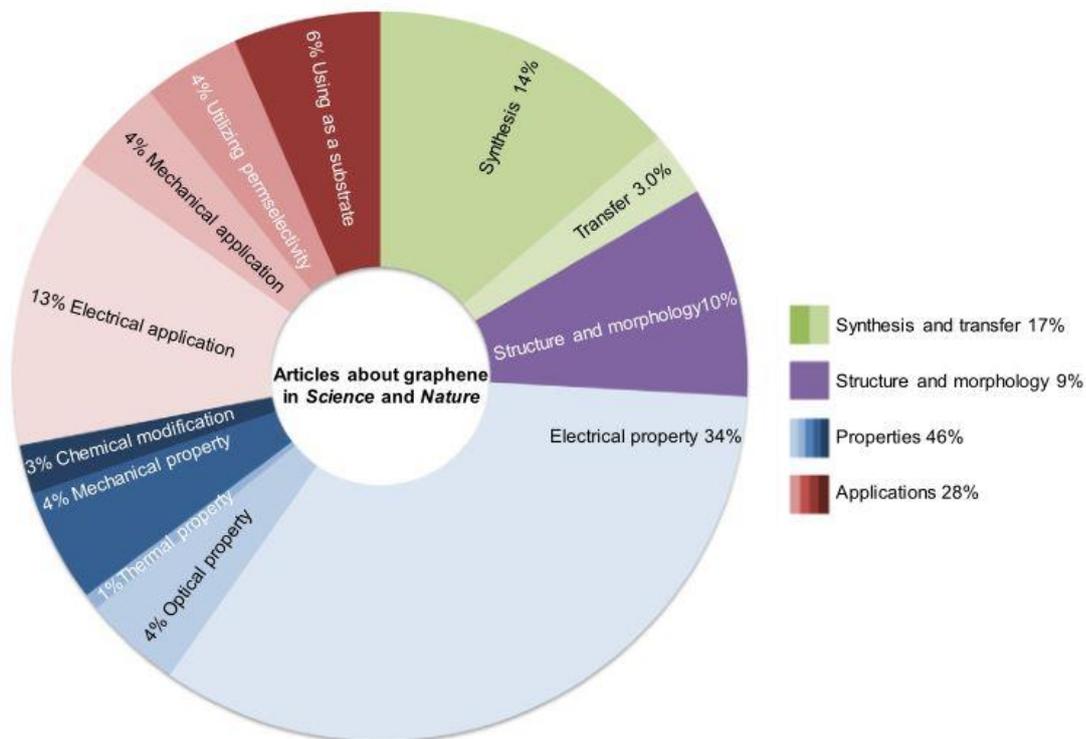


Figura 23: sommario utilizzi grafene (2017) [38]

Sintesi Grafene

Le strategie di sintesi di grafene sono diverse, ognuna con pro e contro, e purtroppo nessuna riesce a generare una struttura completamente priva di difetti. Di seguito viene fornito un elenco delle principali metodologie di sintesi. [12]

- 1) *Esfolazione meccanica*: consiste nel prelevare direttamente il grafene dalla grafite servendosi di un nastro adesivo. E' il metodo che consente di ottenere grafene di elevatissima qualità, ma la scalabilità e produttività sono molto basse, limitandone l'applicazione solo a studi fondamentali.
- 2) *Crescita epitassiale su substrato*: trattando una lastra di carburo di silicio (SiC) a $\approx 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ e sotto ultra high vacuum (UHV) si ottiene la sublimazione del silicio e la grafitizzazione del carbonio, che genera quindi strati di grafene. Questa tecnica ha lo svantaggio di non avere un buon controllo sulla dimensione del grafene prodotto.
- 3) *Chemical Vapour Deposition (CVD)*: consiste nella crescita di grafene direttamente su un metallo catalizzatore, generalmente rame o nichel. Il sistema è costituito da un apparato riscaldante contenente la lastra metallica, in cui si fa fluire un'alimentazione composta generalmente da metano, idrogeno e argon. Scaldando a $\approx 1000^{\circ}\text{C}$ il metano si decompone sulla lastra metallica, facendo assorbire il carbonio nel metallo stesso.

Raffreddando il sistema la solubilità del carbonio cala ed esso emerge dal metallo, formando poi la tipica struttura sp^2 sul piano. Essendo la solubilità del carbonio nel rame quasi nulla, questo metallo è un ottimo candidato per la sintesi di grafene monolayer tramite CVD.

Questa è una tecnica in grado di produrre grafene con pochissimi difetti strutturali.

- 4) *Esfoliazione in solvente*: questo tipo di esfoliazione consiste nel macinare la grafite e sonicarla/trattarla con microonde in un solvente, generalmente acqua o etanolo, in modo da fornire energia al materiale e spingerlo a sfaldarsi, dato che le forze di Van der Waals che tengono insieme la grafite sono piuttosto deboli. In genere vengono utilizzati anche agenti intercalanti, principalmente metalli alcalini, in grado di favorire ulteriormente il distacco degli strati di grafene.

Con questa tecnica si ottengono dispersioni di FLG (few layer grafene), non monolayer, oltre alla generazione di diversi difetti. Ha però il grosso vantaggio di essere molto economica e scalabile.

- 5) *Esfoliazione in fase solida*: questa metodologia è molto simile alla precedente; si opera inizialmente intercalando la grafite in ambiente acido con metalli alcalini (in genere potassio), segue un'espansione termica, e per finire una macinazione meccanica. Anche in questo caso si ha il vantaggio economico ma non si ottengono fogli di grafene veri a propri, bensì FLG.

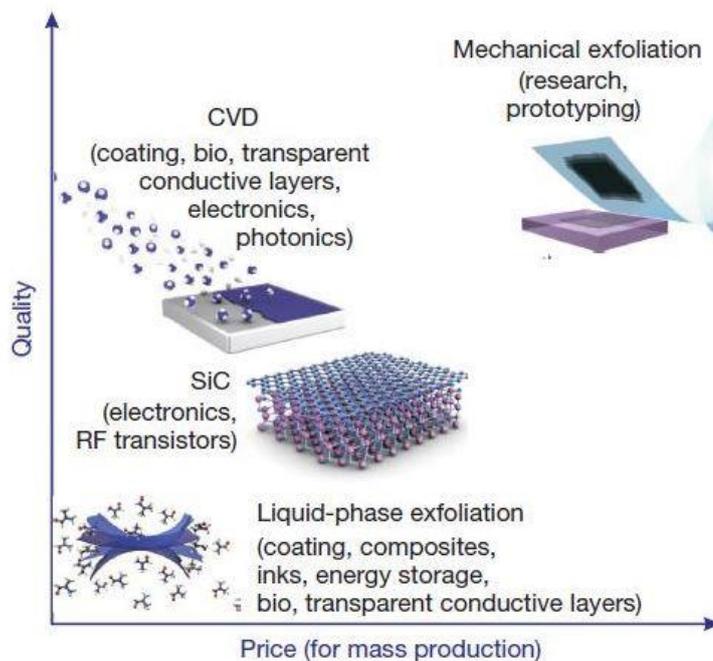


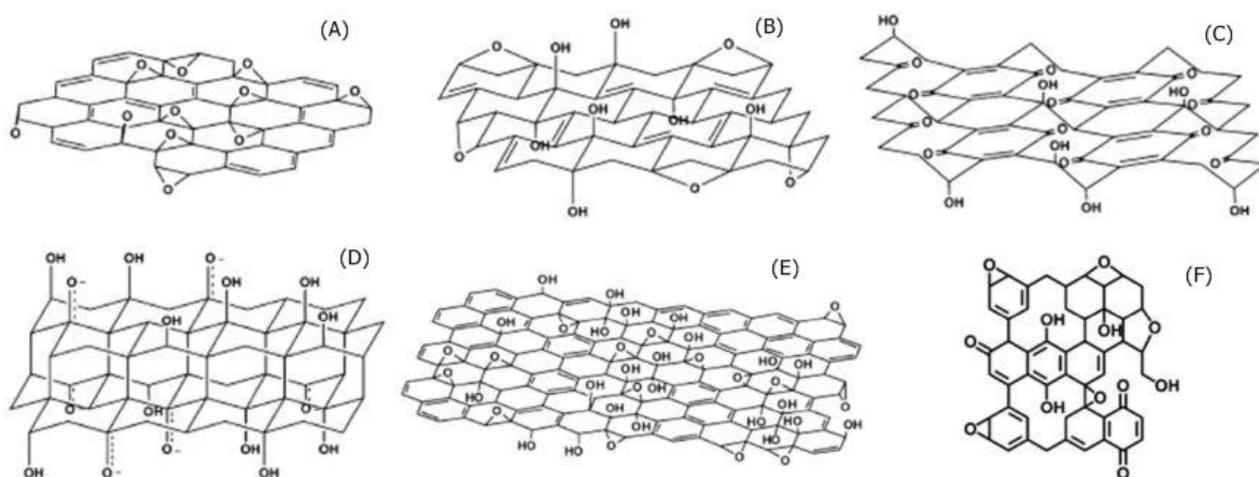
Figura 24: confronto qualità/prezzo delle tecniche di sintesi grafene

Grafene Ossido (GO)

Il grafene ossido è una tipologia di grafene funzionalizzato da gruppi all'ossigeno (idrossili, chetoni, epossidi ecc...).

Il tipo e la distribuzione esatta dei gruppi ossidi ancora non sono note con certezza, anche perché possono cambiare da campione a campione in funzione delle procedure e ambiente di ossidazione, si è determinata però la presenza di idrossili e epossidi posizionati sul piano, mentre prevalentemente chetoni sulle periferie.

Sono stati proposti diversi modelli di struttura per tale materiale anche se attualmente quelli di Lerf&Klinowski e Szabo&Dekany sono quelli più accreditati dalla comunità scientifica. [12]



Proposed GO models. (A) Hoffman, (B) Ruess, (C) Scholz-Boehm, (D) Nakajima-Matsuo, (E) Lerf-Klinowski, and (F) Dekany model.

Figura 25: i diversi modelli di struttura del grafene ossido sviluppati fin ora [12]

Come già spiegato, funzionalizzazioni e difetti vanno ad alterare le proprietà fisiche del grafene puro, infatti nel caso del grafene ossido la resistività aumenta fino a valori dell'ordine di $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ [42], la conducibilità termica cala del 90% con solo il 5% di contenuto di ossigeno, e il modulo di Young non supera i 250 GPa [38].

D'altro canto il GO possiede un'eccellente fotoluminescenza in un range di lunghezze d'onda che va dal vicino UV-visibile al vicino infrarosso, utile nell'ambito della fotoelettronica o biosensori.

Inoltre la presenza dei gruppi all'ossigeno e dei vari difetti strutturali conferiscono una notevole attività chimica e polarità al materiale, che, in questo modo:

- 1) Può essere stoccato in acqua senza formare aggregati irreversibili
- 2) Acquista la capacità di interagire più efficacemente con matrici polari, come ad esempio la polivinilammina

- 3) La più intensa reattività consente di effettuare funzionalizzazioni, consentendo ai fogli di GO di potersi legare covalentemente con composti e matrici di diversa natura

A valle di queste considerazioni si può concludere affermando che il GO risulta essere molto più interessante dal punto di vista chimico che fisico, in quanto perde molto rispetto al grafene in conduzione elettrica e termica, ma resta comunque un rinforzante valido dal punto di vista meccanico.

Sintesi Grafene Ossido

Dal punto di vista della sintesi, il grafene ossido è senz'altro più economico rispetto al grafene tal quale: a prescindere dal metodo specifico si tratta di effettuare un'ossidazione sulla grafite usando acidi concentrati e forti ossidanti, seguita da esfoliazione termica o meccanica (sonicazione) che è resa ancor più facile dalla presenza di funzionalizzazioni e agenti intercalanti, i quali favoriscono il distacco degli strati. Infatti talvolta per ottenere un materiale simile al grafene si procede sintetizzando inizialmente il grafene ossido, il quale viene successivamente ridotto, di norma mediante idrazina, ottenendo il così detto "grafene ossido ridotto" (RGO).

Di seguito sono elencati i processi principali di sintesi del GO [12]

- 1) *Metodo Brodie*: è stato il primo metodo, ideato nel XIX secolo da B.C Brodie. Consiste nel trattare ripetutamente la grafite con clorato di potassio ($KClO_3$) e acido nitrico fumante ($HNO_3 > 68\%$).
- 2) *Metodo Staudenmaier*: è una modifica del metodo Brodie che consiste nell'usare acido solforico concentrato insieme all'acido nitrico fumante, e aumentare la quantità di potassio clorato. E' un metodo che richiede condizioni più critiche e pericolose, ma consente di ottenere un GO con maggior grado di ossidazione e in meno passaggi.
- 3) *Metodo Hummers*: questo metodo sfrutta una diversa miscela, composta da sodio nitrato $NaNO_3$, permanganato di potassio $KMnO_4$ e acido solforico concentrato. E' un processo che impiega solo due ore, ma di contro non riesce a garantire un elevato grado di ossidazione
- 4) *Metodo Hummers modificato*: Per migliorare il metodo Hummers Kovtyukhova ideò una pre-espansione della grafite, trattandola con una miscela di acido solforico concentrato, $K_2S_2O_8$, P_2O_5 per diverse ore. Dopo questo pre-trattamento la miscela viene filtrata e asciugata, per poi essere trattata col metodo Hummers. Il grafene ossido ottenuto con questo metodo risulta

essere altamente ossidato rispetto al metodo Brodie, ma necessita un passaggio finale di rimozione di impurezze.

- 5) *Metodo Tour*: questo metodo tratta la grafite con una soluzione di sei equivalenti di permanganato di potassio con una miscela di H_2SO_4/H_3PO_4 9:1. Questo metodo genera fogli di GO più integri e non produce gas tossici (NO_2 , N_2O_4 , o ClO_2).

In questo progetto, sia il grafene sia il grafene ossido sono stati disponibili in forma di “Few Layer Graphene” (FLG), di dimensioni note, il primo ottenuto tramite esfoliazione in fase solida, il secondo tramite metodo Hummers.

FLG e FLGO sono strutture caratterizzate da più strati di grafene (o grafene ossido) sovrapposti, di conseguenza sono una struttura che tende al 3D, rispetto all'ideale grafene e GO 2D.

Di norma al crescere del numero degli strati degli FLG/FLGO peggiorano tutte le proprietà: minore resistenza meccanica, nessuna trasparenza, minore conducibilità elettrica ecc... però, tramite sonicazione in soluzione, è possibile esfoliare e mantenere separati il più possibile gli strati di grafene o grafene ossido, ottenendo strutture che si avvicinano grafene 2D con tutti i vantaggi tecnici sopra illustrati che ne conseguono [33]

Capitolo 2: Metodi Sperimentali

Il capitolo 3 tratta l'intera parte sperimentale svolta in questo progetto: inizialmente vengono descritti i reagenti utilizzati, seguiti dai protocolli di purificazione per ottenere un materiale a base di polivinilammina. Successivamente si illustrano i metodi di preparazione delle membrane, e per finire vengono mostrati i protocolli adottati per i test di permeazione effettuati sulle membrane ottenute.

2.1 Materiali e Reagenti

- Lupamin 9095

La fonte di polivinilammina per questo lavoro di tesi è la "Lupamin 9095", un prodotto sintetizzato e commercializzato dalla società europea BASF, la quale ha gentilmente fornito 2 Kg di prodotto.

Si presenta come soluzione acquosa di copolimero composto da vinilammina e vinilformammide ad alto peso molecolare (≈ 340000 u.m.a.) con un grado di idrolisi superiore al 90% (il grado di idrolisi corrisponde alla quantità relativa di vinilammina vs vinilformammide). [43]

Il contenuto di solido è del 20-22 % m/m, di cui circa il 30-40% è copolimero, il 60-70 % restante è sale, nello specifico sodio formiato (HCOONa) ottenuto come sottoprodotto dell'idrolisi.

Non è stato specificato dai fornitori, ma essendo il grado di idrolisi molto elevato si è ipotizzato fin da subito che la Lupamin 9095 sia stata ottenuta con idrolisi basica, ipotesi confermata dalle analisi IR che mostrano gli spettri tipici del sodio formiato.

Il contenuto di sale è altissimo, motivo per il quale la prima parte di questo progetto prevede la desalinizzazione di questo composto. Questo è necessario perché per generare il trasporto facilitato servono i gruppi $-\text{NH}_2$ presenti sulla catena polimerica, e utilizzare un composto nel quale solo il ≈ 35 % è prodotto di interesse sarebbe poco vantaggioso; oltre al fatto che quantità di sale così alto cristallizzando generano una struttura molto disomogenea.

Infine c'è da considerare che questo è un copolimero contenente $\leq 10\%$ di polivinilformammide, quindi il prodotto largamente desalinizzato non è polivinilammina pura, ma per praticità viene chiamato ugualmente "PVAm".

Caratteristiche fisiche:

pH = 7-9

Viscosità apparente = 500-2500 mPa*s

Densità $\approx 1,08 \text{ g/cm}^3$

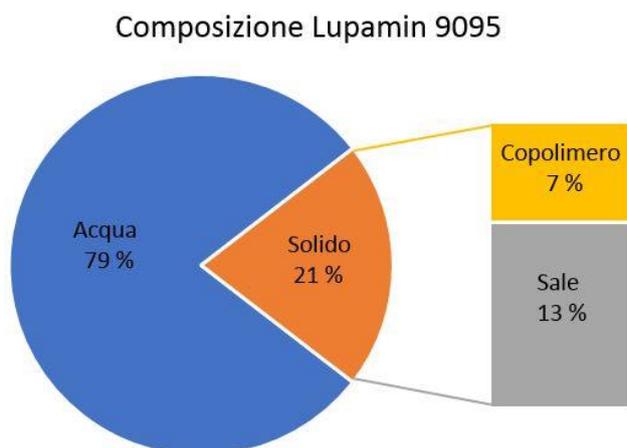


Figura 27: composizione Lupamin 9095

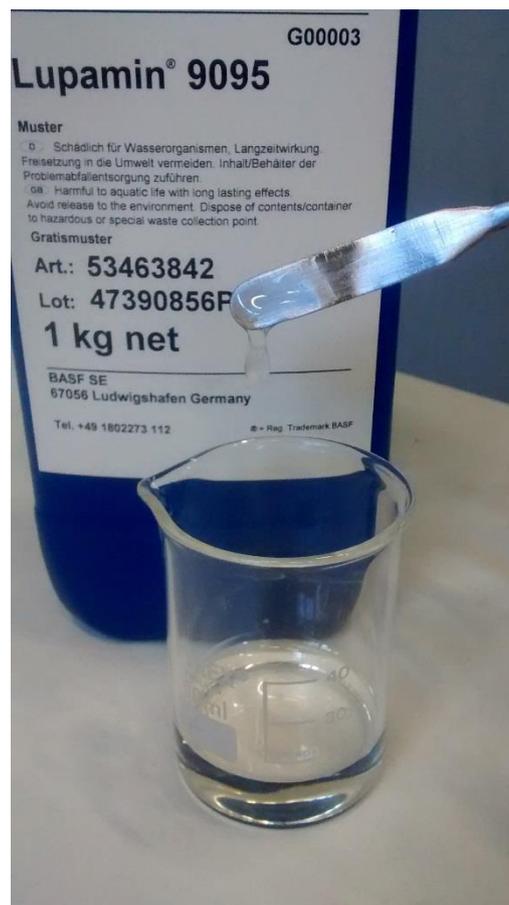


Figura 26: Lupamin 9095 fornita da BASF

- Resina scambio ionico AMBERLITE IRA958Cl

La resina Resina scambio ionico AMBERLITE IRA958Cl è una resina a scambio anionico forte, commercializzata dalla DOW Chemical.

La struttura è composta da una matrice polimerica acrilica reticolata funzionalizzata con gruppi di ammonio quaternario; questa struttura consente un'efficace rimozione anche di composti organici di grandi dimensioni, fornisce una buona resistenza meccanica e all'attrito, e favorisce il desorbimento degli organici durante la rigenerazione. [44]

Proprietà

Matrice: Struttura acrilica reticolata

Gruppo funzionale: ammonio quaternario

Controione iniziale: Cloruro

Peso iniziale: 720 g/L

Capacità di scambio totale: $\geq 0,80 \text{ eq/L}$ (in forma clorurata)

Capacità di trattenimento d'acqua: 66-72 % (in forma clorurata)

Temperatura operativa massima: 80°C (in forma clorurata)

Rigenerazione (per forma clorurata): NaOH 1-2% + NaCl 10% in agitazione per minimo 30 minuti

Capacità trattenimento di organici: $10-15 \text{ g}_{(\text{KMnO}_4)}/\text{L}_{(\text{resina})} = 0,014-0,021 \text{ g}_{(\text{KMnO}_4)}/\text{g}_{(\text{resina})}$



Figura 28: resina a scambio ionico AMBERLITE IRA958Cl

Idrossilazione Resina AMBERLITE IRA958

L'amberlite ira 958 è una resina al cloruro ma per la purificazione serve una resina all'idrossido.

Per risolvere il problema si è tentato di idrossilarla trattandola con una soluzione concentrata di base forte (NaOH 2-3 M) per 30 minuti in agitazione, in modo che l'eccesso di OH⁻ possa spingere a una sostituzione di questi coi cloruri presenti sulla matrice della resina.

- **Grafene M5 XT6**

Il grafene XT6 è una tipologia di FLG ("Few Layers Graphene") non funzionalizzato, con dimensioni di circa 5µm x 5µm x 6-8nm, gentilmente fornito dall'azienda Grafene XT.

Preparazione: esfoliazione in fase solida.

Lo stato di aggregazione è solido, in polvere.

- **Grafene Ossido XT4**

Il grafene XT4 è una tipologia di grafene ossido con grado di ossidazione circa del 40% sempre FLG e anch'esso fornito dall'azienda Grafene XT.

Preparazione: Metodo Hummers.

E' disponibile in dispersione acquosa, con una concentrazione di grafene ossido pari a 2 g/L.

Le dimensioni dei foglietti circa $50\mu\text{m} \times 80\mu\text{m} \times 1\text{nm}$.

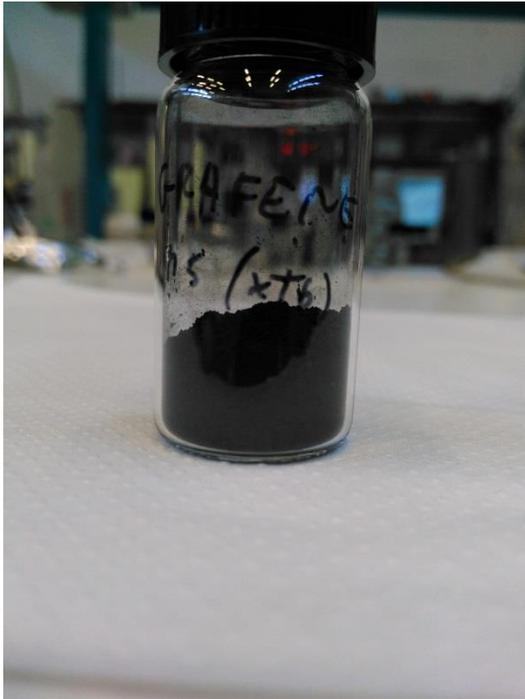


Figura 29: grafene FLG (XT6) in polvere

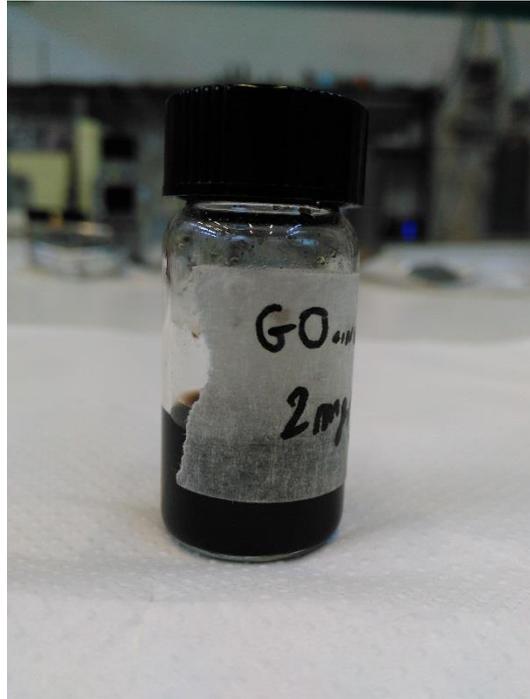


Figura 30: grafene ossido FLG (XT4) in soluzione

- Altri reagenti utilizzati sono l'acqua deionizzata di linea, con una conducibilità di $12,7 \mu\text{S}/\text{cm}$, l'etanolo 96% in quanto componente fondamentale della purificazione, sodio idrossido per la rigenerazione della resina, e acetone per eventuali pulizie (vetreria, rotavapor, three roll ecc...)

2.2 Protocolli di purificazione Lupamin 9095

Come già detto, la fonte di polivinilammina per questo progetto è il prodotto Lupamin 9095, che contiene molto più sale che polimero; ne consegue che, essendo di interesse solo il polimero, è necessaria una purificazione intesa come rimozione del sale dal prodotto al fine di ottenere il polimero più desalinizzato possibile.

La componente formammide del copolimero viene trascurata e mantenuta anche nel prodotto finale, in quanto occupa una percentuale relativamente bassa della massa polimerica ($\leq 10\%$).

Il principio di purificazione utilizzato si basa sulla diversa solubilità di sale/polimero in solventi organici, e il sequestro anionico effettuato tramite resina a scambio ionico.

Il percorso di purificazione si è articolato partendo dalla verifica del metodo già utilizzato nel gruppo di ricerca, valutandone l'efficacia di tutti i passaggi. Successivamente sono stati ideati e proposti diversi metodi per ottenere rese di purificazione migliori.

Per determinare l'efficacia di purificazione è stato impiegato uno spettrometro FT-IR ATR Nicolet Avatar 360. Dal punto di vista procedurale, per permettere una perfetta adesione al cristallo di seleniuro di zinco si è proceduto depositando la soluzione liquida direttamente su di esso, per poi riscaldarla facendo evaporare il solvente. Questo meccanismo permette al film polimerico rimanente di aderire perfettamente al cristallo impedendo a eventuali molecole comunemente presenti in atmosfera (O_2 , CO_2 , H_2O , N_2 ...) di disturbare il segnale.

Tramite il bianco effettuato sulla Lupamin 9095 e degli spettri di riferimento reperiti in letteratura è stato possibile osservare l'abbattimento della quantità di sale dal film polimerico, e la transizione da forma cationica a neutra della catena polimerica.

Di seguito sono illustrate le diverse metodologie ideate per la purificazione

Metodo 1

Questo è stato il primo metodo applicato, che era già utilizzato all'interno del gruppo di ricerca.

Il primo step consiste in una precipitazione del polimero in etanolo 96%, aggiungendo l'alcol alla soluzione di L9095 con un rapporto di $L9095:Etanolo=1:4$ ($m_{L9095}/V_{etanolo}$).

Aiutandosi con una spatola metallica da laboratorio si ottiene una sorta di bozzolo polimerico attorno ad essa, che è possibile trasferire in una petri di PTFE e per poi farlo essiccare in stufa a $55^\circ C$.

Questo primo passaggio riesce già a rimuovere una discreta quantità di sale, in quanto la polivinilammina non è solubile in etanolo, mentre il sale sì. [45]

Il secondo passaggio per rimuovere l'acqua residua e altro sale consiste in un'estrazione per 24 ore con 300 ml di acetone utilizzando l'estrattore solido-liquido Soxhlet: il campione viene sminuzzato. In seguito il campione viene mantenuto a temperatura ambiente per lasciar evaporare l'acetone. Il terzo e ultimo step per rimuovere l'ulteriore sale consiste in un lavaggio del campione secco in etanolo puro con un rapporto di L9095:etanolo=1:2 ($m_{L9095}/V_{\text{etanolo}}$). Infine il campione viene essiccato in stufa a 55°C e solubilizzato in acqua alla concentrazione desiderata (max 15-20% $m_{\text{solido}}/m_{\text{acqua}}$).

Metodo 2

Essendo la precipitazione in etanolo lo step di maggior rilevanza, si è pensato di insistere con questo solvente ripetendo più volte i lavaggi con etanolo.

Il primo step di questo metodo, infatti, è sempre precipitazione in etanolo 96 con un rapporto di L9095:Etanolo=1:4 ($m_{L9095}/V_{\text{etanolo}}$).

Il bozzolo polimerico ottenuto viene quindi posto su un filtro di vetro e lavato con più volte con altro etanolo 96, aiutandosi con pompa da vuoto, con una quantità di etanolo di L9095:Etanolo96=1:2 ($m_{L9095}/V_{\text{etanolo}}$).

Successivamente il campione viene essiccato in stufa a 55°C e solubilizzato alla concentrazione desiderata (max 15-20% $m_{\text{solido}}/m_{\text{acqua}}$).

Metodo 3

Il metodo 3 consiste nella singola precipitazione di polimero in etanolo 96%, con rapporto di L9095:Etanolo=1:4 ($m_{L9095}/V_{\text{etanolo}}$), seguita da essiccamento in stufa 55°C e successive soluzioni in acqua (max 15-20% $m_{\text{solido}}/m_{\text{acqua}}$).

Metodo 4

Il metodo 4 è il proseguimento del metodo 3, infatti il primo step è la precipitazione del polimero in etanolo 96% con rapporto di L9095:Etanolo=1:4 ($m_{L9095}/V_{\text{etanolo}}$), seguita da essiccamento in stufa 55°C.

I trattamenti con etanolo effettuati nei precedenti metodi hanno suggerito che questo è il solvente ottimale per estrarre il formiato di sodio dal sistema, di conseguenza come secondo step la massa polimerica essiccata viene sminuzzata e sottoposta a estrazione Soxhlet solido-liquido con 300 ml di etanolo 96% protratta per 48 ore, al termine della quale il campione viene essiccato a 55°C e solubilizzato a una concentrazione minore o uguale al 5 % m/m.

Metodo 5

Il metodo 5 è a sua volta un proseguimento del metodo 4: il primo step è quindi la precipitazione del polimero in etanolo seguita da essiccamento a 55°C (metodo 3); come secondo step si esegue l'estrazione Soxhlet del campione sminuzzato con 300 ml di etanolo, protratta per due giorni, dopo la quale il campione viene solubilizzato a una concentrazione di 2,5 % m/m (metodo 4).

La soluzione polimerica così ottenuta viene trattata per due ore in agitazione con la resina a scambio ionico AMBERLITE IRA958, precedentemente idrossilata, con un rapporto solido:resina=1:15 in massa

Per separare la soluzione polimerica ulteriormente purificata dalla resina si eseguono 2-3 filtrazioni buchner con filtri di carta.

La soluzione polimerica così ottenuta (metodo 5) va centrifugata a 4500 rpm x 45 minuti, in quanto durante il processo di purificazione viene contaminata da impurezze ambientali (pulviscolo, fibre del ditale soxhlet e/o dei filtri ecc...).

Per verificare la concentrazione di solido nella soluzione ottenuta è stata utilizzata una bilancia termica Mettler PM100 – Mettler LP16, che permette la determinazione del residuo solido disidratato ma non degradato.

Per misurare la quantità di residuo inorganico è stata utilizzata una muffola Nabertherm L9/12/S27 dove i campioni sono stati trattati a 600-800 °C per un tempo di esposizione di 6 ore, in aria.

La centrifuga utilizzata nell'ultima fase di purificazione metodo 5 è una SL 16R (Thermo scientific).

In figura 31 è mostrato uno schema riassuntivo dei processi di purificazione principali, cioè i metodi 3,4 e 5:

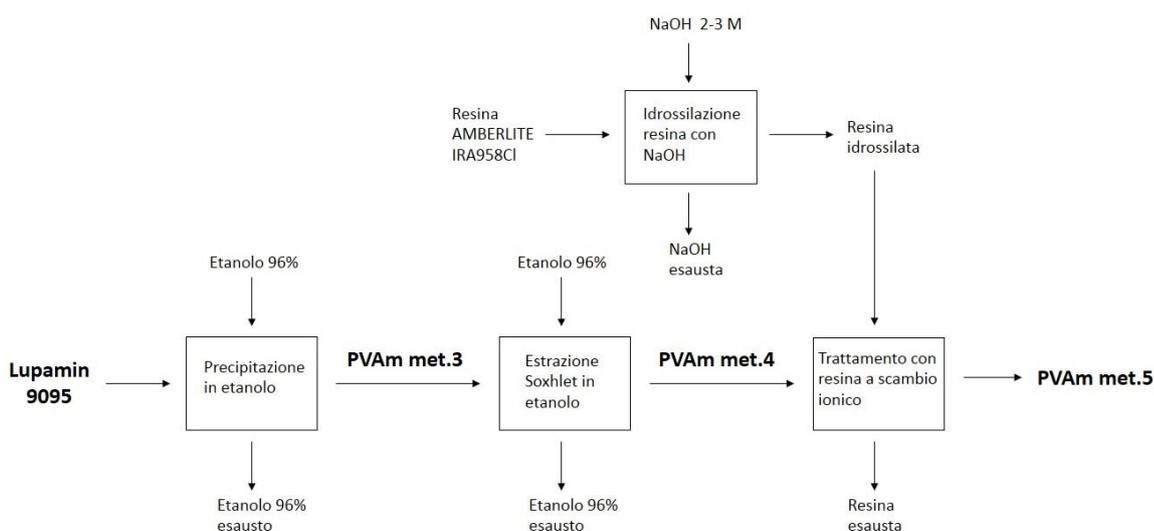


Figura 31: Flow sheet metodi di purificazione 3,4 e 5

2.3 Protocolli di Preparazione Membrane

In questo capitolo sono descritti i protocolli di preparazione delle membrane, partendo dalla soluzione polimerica fino alla realizzazione e caratterizzazione della membrana prodotta.

Membrane polimeriche di polivinilammina tal quale (senza rinforzante)

Per la preparazione di membrane polimeriche tal quali, senza alcun filler, la procedura è piuttosto semplice: si tratta di eseguire il *solvent casting* della soluzione di L9095 purificata secondo i vari metodi descritti nel precedente paragrafo.

E' un metodo pratico in cui si deposita in una petri la quantità di soluzione polimerica a concentrazione nota, per poi far evaporare il solvente, ottenendo come residuo la membrana polimerica su tutta la superficie della petri.

L'evaporazione dell'acqua usata come solvente viene effettuata in stufa rispettando alcuni accorgimenti:

- Temperatura: non superiore a 60°C, per essere sicuri di non degradare/modificare termicamente il polimero.
- Materiale petri: deve essere in PTFE, su ogni altro materiale (specialmente il vetro) il polimero una volta precipitato aderisce in modo molto forte rendendo impossibile il recupero della membrana intatta.
- Copertura petri: a 60°C l'evaporazione è molto lenta, e utilizzando 15-40 g di soluzione polimerica al 2% in genere impiega 1-3 giorni, quindi per tutta la durata del casting la petri di teflon va tenuta coperta con un foglio di alluminio munito di piccoli fori, in modo che l'acqua possa evaporare ma il vario pulviscolo e sporcizia presente nella stufa o provocato da altri operatori non vadano a finire nella membrana.
- Superficie piana: per evitare importanti gradienti di spessore, il casting va effettuato su superfici piane, appositamente controllate con una livella.
- Rimozione bolle: è opportuno controllare il casting prima che si esaurisca il solvente in quanto con l'evaporazione la polivinilammina genera numerose bollicine che rimangono adese alla superficie della petri di teflon, e se non vengono rimosse poi rimarranno nella membrana finale causando gravi difetti nella struttura. Di conseguenza bisogna rimuoverle raschiando delicatamente il fondo della petri con una spatola. Tolate la prima volta non si riformeranno quasi più.

Membrane polimeriche composite: PVAm + grafene/grafene ossido

Nel caso della preparazione di membrane polimeriche con filler, prima del casting è necessario effettuare un efficace *compounding* polimero + rinforzante.

Il protocollo di compounding applicato prevede le seguenti fasi:

- 1) Pesare la quantità adatta di rinforzante da aggiungere direttamente nella soluzione polimerica precedentemente preparata.
- 2) Agitazione con ancorotta, per dare una blanda miscelazione iniziale
- 3) Sonicazione (100/200 W, 50-60 Hz) fino a efficace dispersione in soluzione, in genere 20-30 minuti per grafene XT6, 2 ore per grafene ossido XT4. Quest'ultimo necessita più tempo probabilmente perché è più affine a sé stesso e serve più energia per disperderlo. In figura 33 vengono mostrate le variazioni di dispersione in funzione della sonicazione, che è essenziale per la separazione dei foglietti di FLG. [12]

Sonicatore utilizzato: vasca a ultrasuoni LAVO ST-3

E' provvisto di regolatore di temperatura e timer per gli ultrasuoni, ma di questi non è possibile modulare l'intensità, che è fissa.

Caratteristiche tecniche LAVO ST-3:

Timer incorporato

Dimensioni apparato: 235 x 140 x 120 mm

Dimensioni vasca: 285 x 370 x 260 mm

Capacità vasca: 3 L

Ultrasuoni: 100/200 W

Frequenza: 50-60 Hz

Riscaldamento: 250 W

Alimentazione: 230 V

Scarico: 3/8''

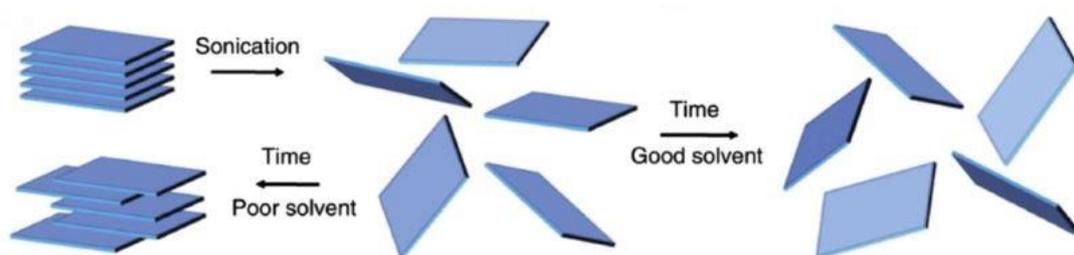


Figura 32: effetto teorico della sonicazione su FLG/FLGO [12]

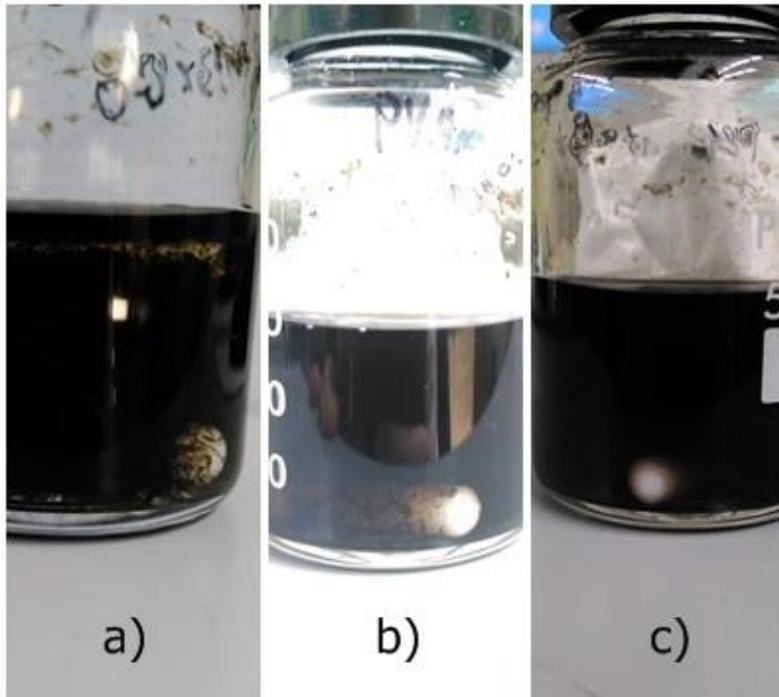


Figura 33: effetto della sonicazione sul campione "PVAm met.5 + 3% GO" a) nessuna sonicazione (solo agitazione con ancoretta) ; b) 25 minuti di sonicazione ; c) 95 minuti di sonicazione

4) 2 passaggi al three roll mill, circa 30-60 secondi ognuno.

Se pur logisticamente scomodo e laborioso, si è rivelato un step molto importante per la miscelazione e dispersione del grafene: è possibile notare addirittura a occhio nudo e al tatto la differenza di dispersione di GO. In figure 35 e 36 sono riportati due esempi.

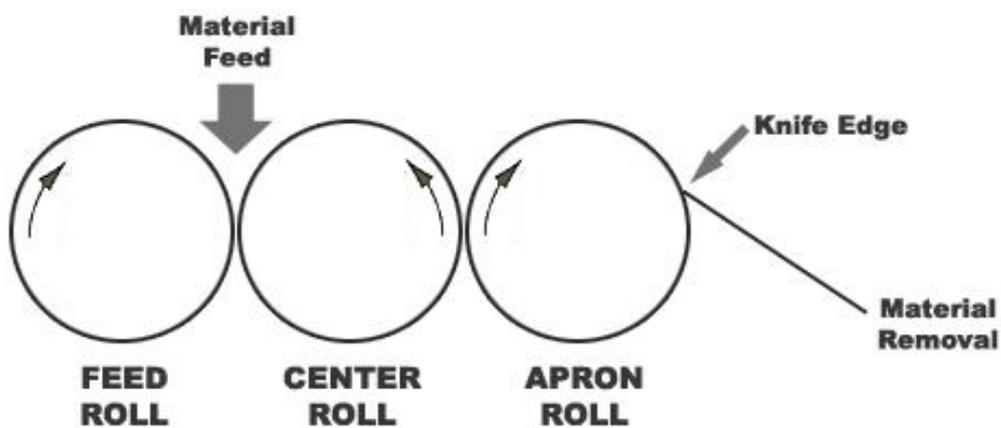


Figura 34: Schematizzazione funzionamento del Three roll mill



Figura 35: PVAm + 3% GO senza Threeroll



Figura 36: PVAm + 3% GO con Threeroll

Subito dopo aver completato il compounding va effettuato il solvent casting, in maniera analoga a quanto illustrato nel paragrafo precedente.

In questo caso, però, ci sono delle problematiche maggiori: oltre alla formazione di bolle sulla base della petri, che devono essere rimosse, si ottiene una difficile dispersione del filler all'interno della matrice, visibile a occhio nudo contro luce (figure 37 e 38):



Figura 37: PVAm met.5 + 3% grafene XT6



Figura 38: PVAm met.5 + 3% grafene XT4

Ne consegue che per poter testare le membrane spesso si deve ritagliare una piccola area, dove il materiale è più omogeneo, risultando in problematiche logistiche come spreco di materiale e prove di

permeabilità più lente: minore è l'area su cui si effettuano i test, più lunghi sono i tempi dell'esperimento, come descritto dalle equazioni 2-5 del primo capitolo.

Probabilmente i motivi di questa pessima dispersione dipendono da due fattori: la lentezza e distribuzione dell'evaporazione, e l'interazione filler-filler.

Nel caso del grafene XT6 (non funzionalizzato) sembra prevalere l'effetto della migrazione nella soluzione: l'acqua evapora lentamente e inizia maggiormente ai lati per finire di evaporare al centro, queste condizioni danno il tempo e il modo ai foglietti di grafene di migrare verso il centro generando un gradiente di concentrazione visibile a occhio nudo (figura 37).

Nel caso del grafene ossido XT4 invece sembra prevalere l'interazione filler-filler: essendo funzionalizzato e maggiormente polare, il grafene ossido è più incline a legare con se stesso, e la lentezza di evaporazione gli dà la possibilità di formare agglomerati, generando su tutta la superficie zone a concentrazione di GO non omogenea (figura 38).

A tal proposito in futuro sarà necessario abbandonare il solvent casting sia per i suddetti motivi di scarsa dispersione dei filler sia perché è un sistema non utilizzabile industrialmente, quindi bloccherebbe un ipotetico scale-up. Al suo posto si dovranno applicare tecniche che garantiscano un'omogenea dispersione e possibile scalabilità, come ad esempio spalmate con barra mayer o col coltello.

2.4 Protocolli Caratterizzazione membrane

Per determinare importanti informazioni riguardo i materiali utilizzati nel progetto e i compositi risultanti dalla loro combinazione è stato necessario effettuare diverse analisi.

Analisi Termogravimetrica (TGA)

La TGA è servita a determinare il limite massimo di temperatura al quale si può spingere la matrice polimerica, a base di polivinilammina, senza degradarla grazie allo spettrometro IR accoppiato.

Inoltre ha permesso di identificare i residui fissi lasciati dai campioni testati.

I campioni sono stati testati in due modalità differenti: in una i campioni sono stati sottoposti ad analisi termogravimetrica direttamente, senza aver subito alcun trattamento preliminare; nell'altra, prima di effettuare la TGA, hanno subito un trattamento termico in stufa a 60°C per 14 ore, seguito da 6 ore in essiccatore sotto alto vuoto. Questo pretrattamento è necessario per eliminare l'acqua assorbita dal polimero fortemente idrofilo.

Il protocollo di TGA a cui sono stati sottoposti i campioni è il seguente:

- 1) Rampa di 10 °C/min, da temperatura ambiente a 600 °C, in azoto
- 2) Isoterma per 5 minuti, in azoto
- 3) Isoterma per 30 minuti, in aria

Lo strumento utilizzato è stato un TGA Q600, di TA Instruments accoppiato con uno spettrometro IR Cary 660, di Agilent Technology.

Calorimetria Differenziale a Scansione (DSC)

La DSC è stata utilizzata per determinare la temperatura di transizione vetrosa (T_g) dei campioni, indice della rigidità del sistema, e poterne verificare le eventuali differenze causate dalla purificazione e dall'aggiunta dei rinforzanti.

Il protocollo di DSC a cui sono stati sottoposti i campioni è il seguente:

- 1) Rampa di riscaldamento a 10 °C/min, da 0 °C a 130 °C
- 2) Rampa di raffreddamento a 10 °C/min, fino a 0 °C
- 3) Rampa di riscaldamento a 10 °C/min, da 0 °C a 150 °C

Lo strumento utilizzato è stato un DSC Q2000, di TA Instruments.

Microscopia a Scansione Elettronica (SEM) e Spettroscopia EDX

Il SEM a disposizione, ZEISS EVO50EP, grazie a tre diversi detector ha dato la possibilità di determinare sia la morfologia della superficie di frattura, sia la composizione elementare delle ceneri ottenute nella muffola.

I detector sono:

- Rivelatore Everhart-Thornley: è il rivelatore di elettroni secondari, a bassa energia, emessi dalle zone più superficiali, danno informazioni sulla morfologia superficiale della struttura.
- Rivelatore a Semiconduttore: è il rivelatore di elettroni retrodiffusi, ad alta energia, emessi in maggior quantità da elementi pesanti, danno informazioni su morfologia superficiale e un accenno di discriminazione elementare in base al peso atomico.
- Rivelatore a dispersione di energia (EDX): è il rivelatore che misura distribuzione e intensità dei raggi X prodotti dal campione in seguito al bombardamento elettronico, fornisce informazioni sulla natura elementare della superficie analizzata.

L'analisi morfologica della superficie di frattura delle membrane è risultata utile per osservare e confrontare le interazioni dei rinforzanti, grafene e grafene ossido, con la matrice polimerica purificata tramite metodo 3 e metodo 5.

Mentre l'analisi EDX è servita a determinare la composizione elementare delle ceneri dei campioni Lupamin 9095 tal quale e purificata tramite i metodi 3 e 5.

2.5 Protocolli test di permeazione

Per verificare le prestazioni di permeabilità e selettività delle membrane preparate è stato utilizzato un permeometro a umido assemblato, in quanto, come già detto, per realizzare il trasporto facilitato è necessario che la matrice polimerica assorba un'elevata quantità di acqua.

Il funzionamento di questo apparato si basa su una tecnica barometrica: valuta la permeabilità attraverso la variazione di pressione del volume di valle ("Downstream Volume"), che misura 23 cm^3 e può essere eventualmente aumentato a $87,5 \text{ cm}^3$ aprendo la V16 collegando il volume aggiuntivo (S04).

La membrana viene posta su un sinterizzato metallico: un porta-campione macroporoso, con $4,7 \text{ cm}$ di diametro e un'area filtrante di $9,6 \text{ cm}^2$. Questo sistema membrana su sinterizzato viene quindi posto nella cella di permeazione "Sample Holder" contenente due uscite monte e una valle, schematizzato in figura 39.

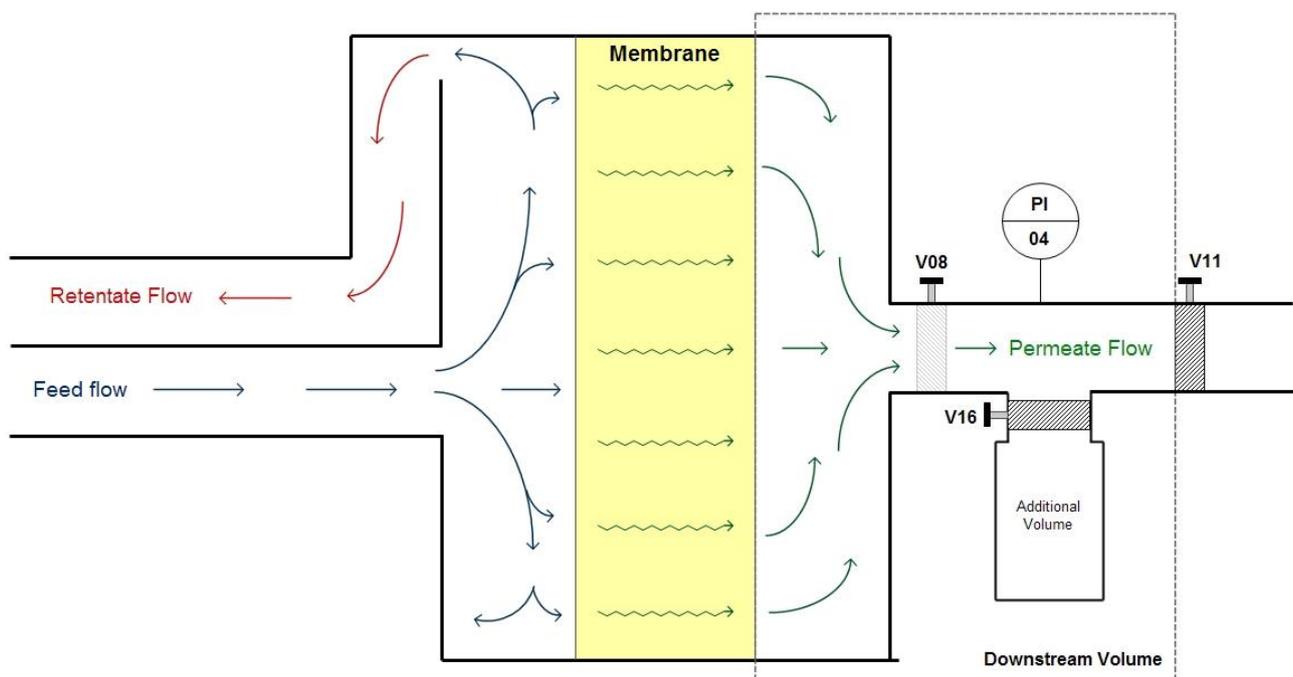


Figura 39: Schema della cella di permeazione

Per mantenere la temperatura stabile l'intero sistema è stato costruito dentro un incubatore, che permette di mantenere la temperatura fissa in un range di $25-50 \text{ }^\circ\text{C}$, con una precisione di $\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$,

la quale viene misurata grazie a una termocoppia posta all'interno dell'incubatrice, più o meno al centro del sistema ed esterna ad esso.

Nel sistema è possibile effettuare vuoto, tramite Pompa centrifuga Edwards 5, e fornire al campione un flusso di gas a umidità controllata grazie allo switch della corrente di gas: una parte di gas rimane secca mentre l'altra passa attraverso un bubbler "S02" pieno d'acqua, per poi ricongiungersi; modulando, tramite due controllori di portata, l'apertura delle valvole delle due correnti (V02 e V03) è possibile modulare l'umidità della corrente risultante.

L'umidità relativa si misura tramite un igrometro "RH01" (VAISAVA, successivamente sostituito da un Dew Track II), mentre la misura della pressione tramite due indicatori di pressione a monte e a valle "PI03" e "PI04".

Preparazione delle membrane per i test di permeazione

Per poter svolgere le prove di permeazione la membrana deve essere adesa al sinterizzato sottostante e il flusso deve passare solo attraverso di essa nella cella di permeazione.

Per garantire le suddette condizioni si prepara una struttura a sandwich: la membrana viene ritagliata e contenuta tra due strati di alluminio adesivo, larghi quanto il sinterizzato e con appositi buchi al centro, di diametro funzione della dimensione della membrana. Oltre alla membrana, nella maschera di alluminio sul lato valle si include un filtro di fibra di vetro, in modo da avere un supporto macroporoso per non far attaccare la membrana al metallo.

Infine, la parte di maschera di alluminio su cui andrà a incidere il flusso gassoso viene sigillata con resina epossidica, per evitare che del gas possa penetrare nelle fessure. Questa struttura stratificata (figure 40 e 41) viene poi chiusa nella cella di permeazione e tenuta ancor più salda grazie ad un o-ring.

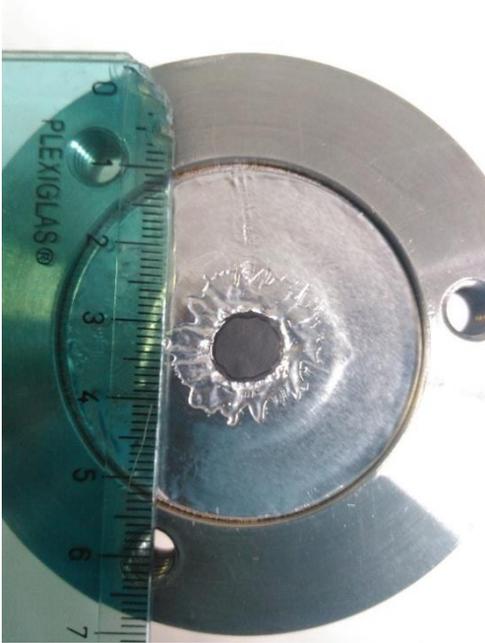


Figura 40: membrana con grafene da test



Figura 41: schema struttura a strati membrana da test

Una volta preparata la membrana e chiusa nella cella di permeazione si può dare inizio ai test.

Procedura test di permeazione

La procedura secondo la quale sono stati svolti i test di permeazione verrà illustrata aiutandosi con la figura 42, la quale rappresenta uno schema completo dell'apparato utilizzato, provvisto di tutti i riferimenti (valvole, indicatori, controlli ecc...).

Dato che le permeabilità testate sono risultate basse fin dall'inizio, il volume addizionale non verrà mai utilizzato: la V16 rimarrà sempre chiusa, in quanto minore è il volume e maggiore è la sensibilità del sistema.

Inoltre, prima di effettuare ogni attività sul sistema, viene fatta una procedura preliminare che consiste nel fornire vuoto alla membrana, sia a monte sia a valle, in modo da desorbire eventuali specie volatili che potrebbero compromettere gli esperimenti (solventi della colla, eventuali specie già adsorbite nella membrana, ecc...). Questo passaggio preliminare si svolge fornendo vuoto tramite la pompa alla membrana, isolata dal flusso di gas: V06, V09 e V13 chiuse, e V07, V12, V08, V11 e V14 aperte. Si esegue il vuoto dinamico qualche minuto, in seguito si lascia la membrana in vuoto statico per qualche ora, e prima dell'inizio delle procedure di testing si esegue nuovamente questo procedimento.

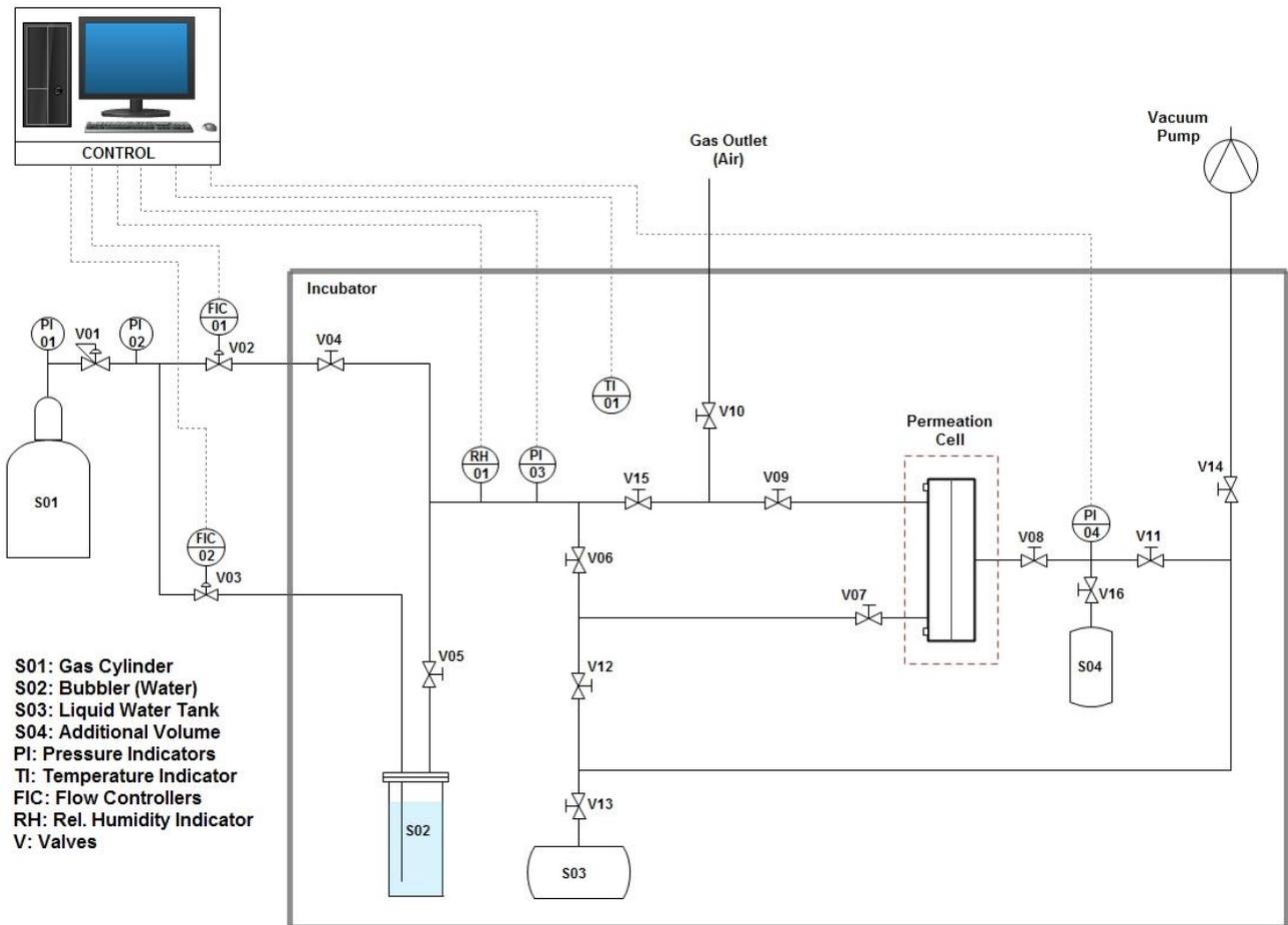


Figura 42: Schema permeometro a umido assemblato utilizzato

Dopo aver effettuato la procedura preliminare si può cominciare con il protocollo di test, che si divide in tre attività principali: equilibratura umidità della membrana, equilibratura umidità flusso di gas, flusso di gas nella cella di permeazione.

- *Equilibratura umidità della membrana*

Questo step non è del tutto obbligatorio, ma altamente raccomandato in quanto consente alla membrana di equilibrarsi già all'umidità a cui verrà sottoposta coi test, facendo risparmiare tempo: se si salta questo passaggio, la membrana dovrà equilibrarsi durante la prova, sottraendo del tempo all'esperimento per equilibrarsi all'umidità del flusso di gas.

Questa modulazione di umidità si effettua fornendo acqua e vuoto fino ad arrivare a umidità desiderata stabile: l'acqua si fornisce aprendo la V13, il vuoto aprendo la V14. Eventualmente possono essere aperte entrambe, con V12 e V11 chiuse, per spurgare il serbatoio d'acqua S03 da eventuali incondensabili prima di fornire umidità alla membrana.

Le V06 e V09 vanno tenute chiuse per poter mantenere la pressione.

L'umidità della membrana non viene indicata direttamente dall'igrometro, ma la si ricava indirettamente dalla pressione di valle indicata da PI04: tramite le equazioni 22 e 23, nota la temperatura del sistema (segnata da TI01), dalla pressione parziale dell'acqua si può ricavare la quantità della stessa e, visto che nel sistema è presente solo acqua, la pressione indicata in PI04 corrisponde con la pressione parziale rendendo possibile questo calcolo.

$$\log P^{\circ} = A - \frac{B}{C+T} \quad (22)$$

$$RH\% = \frac{P_{read} - P_{offset}}{P^{\circ}} \cdot 100 \quad (23)$$

- *Equilibratura umidità flusso di gas*

Questa è l'operazione grazie alla quale si modula l'umidità relativa del flusso di gas che andrà a contatto con la membrana.

Si procede tenendo aperte le valvole V01, V04, V05, V10 e V15, mentre le V06 e V09 chiuse, in modo da mandare il gas in atmosfera (sotto cappa) e non nella cella di permeazione.

L'umidità viene modulata tramite le due valvole di controllo V02 e V03: il flusso passante da quest'ultima, infatti, viene fatto gorgogliare in un bubbler contenente acqua (S02) saturandosi di vapore acqueo, in questo modo nella congiunzione si incontrano un flusso secco (passante per V02) e un flusso saturo d'acqua (passante per V03).

Settando l'apertura relativa di queste due valvole, tramite l'uso dei software NI LabView 2014 SP1, Flow DDe, Flow View si può quindi modulare l'umidità del flusso risultante.

Inoltre le aperture delle valvole devono essere modulate in modo generare una portata del flusso risultante pari a 1 nL/min, con una pressione di 1 bar a monte della membrana.

In questo caso l'umidità è indicata direttamente dall'igrometro (RH01), posizionato sulla linea poco dopo la congiunzione dei flussi secco e umido.

L'architettura del sistema consente di compiere l'equilibratura di umidità della membrana e del flusso di gas contemporaneamente: tenendo chiuse le V06 e V09 si isolano i due differenti circuiti, nei quali si possono effettuare le equilibrature di umidità separatamente, seguendo esattamente le procedure sopra illustrate

- *Flusso di gas nella cella di permeazione*

Questo è il test di permeabilità vero e proprio: il gas a umidità nota viene messo a contatto con la membrana, equilibrata alla medesima quantità di acqua.

Si procede tenendo aperte V01, V04, V05, V06, V07, V08, V09 e V10 mentre le V15, V11 e V12 chiuse; le V02 e V03 vengono mantenute all'apertura adatta a ottenere l'umidità del flusso in specifica.

In questo modo il flusso di gas risultante dall'unione di flusso secco più umido può andare a contatto con la membrana, successivamente la frazione che non riesce a permeare (retentato) potrà uscire in atmosfera, con uscita disposta sotto cappa, mentre quella che attraversa la membrana (permeato) rimarrà contenuta nel volume di valle generando un aumento di pressione visibile grazie a PI04.

I gas testati sono CO₂ e N₂, e le umidità relative percentuali a cui si svolgono i test, e quindi a cui vengono equilibrati gas e membrana sono usualmente 50, 60/65, 70/75, 80/85 e 90/95 RH%.

Ogni prova dura generalmente da 2 a 10 ore, a seconda della permeabilità della membrana, che dipende dal suo spessore, diametro e natura chimica, come già spiegato nel capitolo 1.

Capitolo 3: Scopo

Come già accennato nel capitolo 1, a partire dalla prima rivoluzione industriale le emissioni di origine antropica di gas, in particolare CO₂, sono aumentate enormemente, rendendo necessari provvedimenti, come il Protocollo di Kyoto del '92 [46] fino ad arrivare al più recente Accordo di Parigi nel 2015 [47][48], per riuscire a contenerne la produzione.

Questo perché il diossido di carbonio, come il metano e altri, è un gas in grado di esplicare l'effetto serra, e, pur avendo un potenziale di riscaldamento globale piuttosto basso, la sua elevatissima produzione lo rende uno dei gas serra di origine antropica attualmente più problematici.[1]

Nonostante gli sforzi compiuti a livello internazionale per spingere i paesi a ridurre le emissioni di questo gas, l'abbondanza CO₂ permane, in quanto a livello globale la fonte di energia principale sono ancora i combustibili fossili, e l'utilizzo a scopo energetico di questi porta inesorabilmente alla produzione di diossido di carbonio, oltre al fatto che la crescita dei paesi in via di sviluppo aumenta ulteriormente la domanda energetica.

Da qui nasce il bisogno di impedire che la CO₂ prodotta fluisca in atmosfera, spingendo la comunità scientifica allo sviluppo della "Carbon Capture and Storage" (CCS), ovvero un insieme di tecnologie atte a sequestrare la CO₂ e a stoccarla nel sottosuolo per impedirle di esplicare l'effetto serra.

Le tecnologie CCS più studiate sono: assorbimento con solvente, adsorbimento su solido, separazione con membrane, mineralizzazione e separazione criogenica.

La separazione con membrane sta diventando sempre più interessante in quanto possiede nel contempo buone performances di separazione e basso impatto ambientale, combinazione di caratteristiche che hanno spinto il gruppo di ricerca di ingegneria chimica del DICAM a svilupparne diverse tipologie; in questo progetto vengono studiate e realizzate membrane composite a trasporto facilitato a base di polivinilammina e grafene/grafene ossido.

Questo progetto tratta lo sviluppo e caratterizzazione di membrane polimeriche composite per il sequestro di anidride carbonica, nello specifico per la Post-Combustion Carbon Capture (PCC).

Lo scopo del lavoro sperimentale in questa tesi consiste nel purificare il prodotto commerciale di partenza Lupamin 9095 ottenendo il polimero a base di polivinilammina, e usare questo insieme a grafene o grafene ossido per preparare membrane composite per separazione di CO₂. Queste sono state caratterizzate mediante analisi FT-IR, DSC, TGA, SEM e SEM-EDX, e utilizzate per effettuare test di permeabilità di CO₂ e selettività CO₂/N₂, parametri fondamentali per determinare le prestazioni delle membrane.

Come matrice è stata scelta la polivinilammina perché, grazie all'elevata densità di gruppi -NH_2 , è in grado di esplicitare il "trasporto facilitato", il già illustrato meccanismo di trasporto di materia che permette la permeazione selettiva di CO_2 . Mentre come rinforzanti sono stati scelti grafene e grafene ossido per via delle loro eccezionali caratteristiche di rigidità e resistenza meccanica.

Capitolo 4: Risultati e discussione

In questo capitolo sono mostrati e discussi i principali risultati ottenuti durante questo progetto: la prima parte riguarda i metodi di purificazione del prodotto Lupamin 9095, in seguito vengono discusse le caratterizzazioni DSC, TGA e SEM/SEMEDX delle membrane ottenute, infine vengono mostrati i risultati di permeabilità di CO₂ e selettività CO₂/N₂ delle stesse.

4.1 Purificazione Lupamin 9095

Il prodotto Lupamin 9095, come già descritto, è una soluzione acquosa contenente il 20-22 % di solido, il quale è costituito per 1/3 da copolimero (PVAm + PNVF) e 2/3 da sale, di conseguenza, per poter monitorare l'abbattimento di quest'ultimo, la prima incognita di questo progetto è stata la sua natura, oltre a dover verificare la struttura del materiale.

Essendo il grado di idrolisi molto elevato si è subito pensato che la L9095 fosse prodotta per idrolisi basica, non acida, di conseguenza l'inquinante salino doveva essere costituito da formiato di sodio. Per prima cosa è stata effettuata l'analisi FT-IR ATR della Lupamin 9095, e lo spettro risultante è stato confrontato con il più recente spettro FT-IR di polivinilammina recuperato in letteratura:

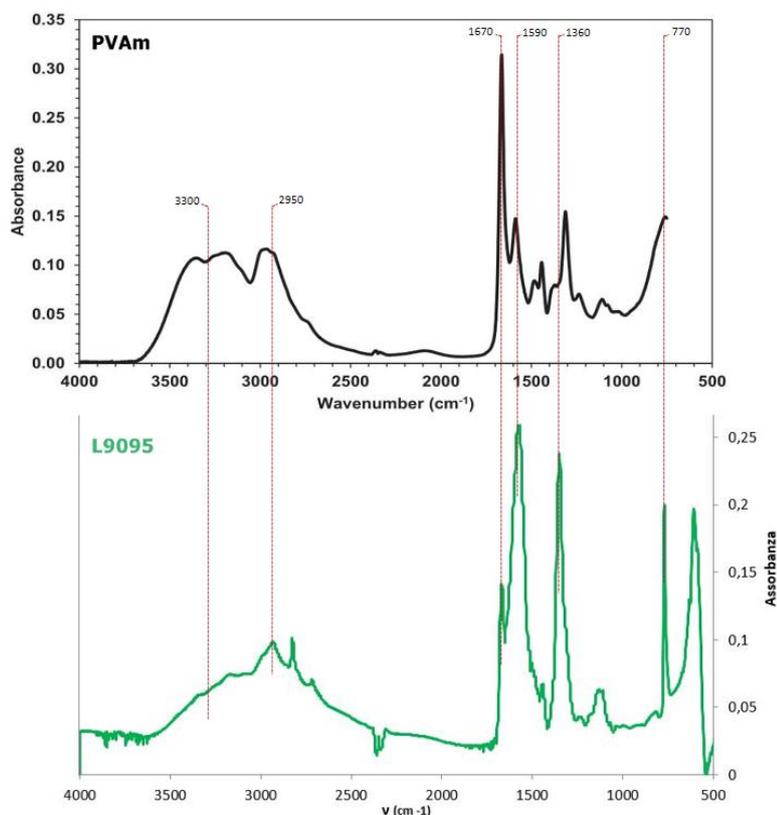


Figura 43: Spettro FT-IR della polivinilammina di Chen&Ho [27] (sopra) ; Spettro FT-IR ATR della Lupamin 9095 ottenuto sperimentalmente (sotto)

Dal confronto degli spettri in figura 43 è emerso che l'andamento complessivo del segnale è simile, ma ci sono alcune evidenti differenze:

- Nello spettro della L9095 è presente un segnale intenso e stretto a 770 cm^{-1} , il quale è invece meno intenso nella PVAm di letteratura.
- Nello spettro della L9095 è presente un segnale molto intenso a 1360 cm^{-1} , che non è presente nella PVAm
- I due segnali a 1590 e 1670 cm^{-1} sono presenti in entrambi gli spettri con posizioni identiche, ma con inversa intensità di segnale.
- Il segnale intenso e largo a 3300 cm^{-1} della PVAm sembra assente nello spettro della L9095

Queste differenze sono imputabili alla presenza del formiato di sodio. Infatti, prendendo come riferimento uno spettro FT-IR di formiato di sodio in letteratura, e confrontandolo sia con la L9095 vergine sia con un campione di L9095 purificata, è emerso che i segnali descritti precedentemente appartengono proprio a questo sale.

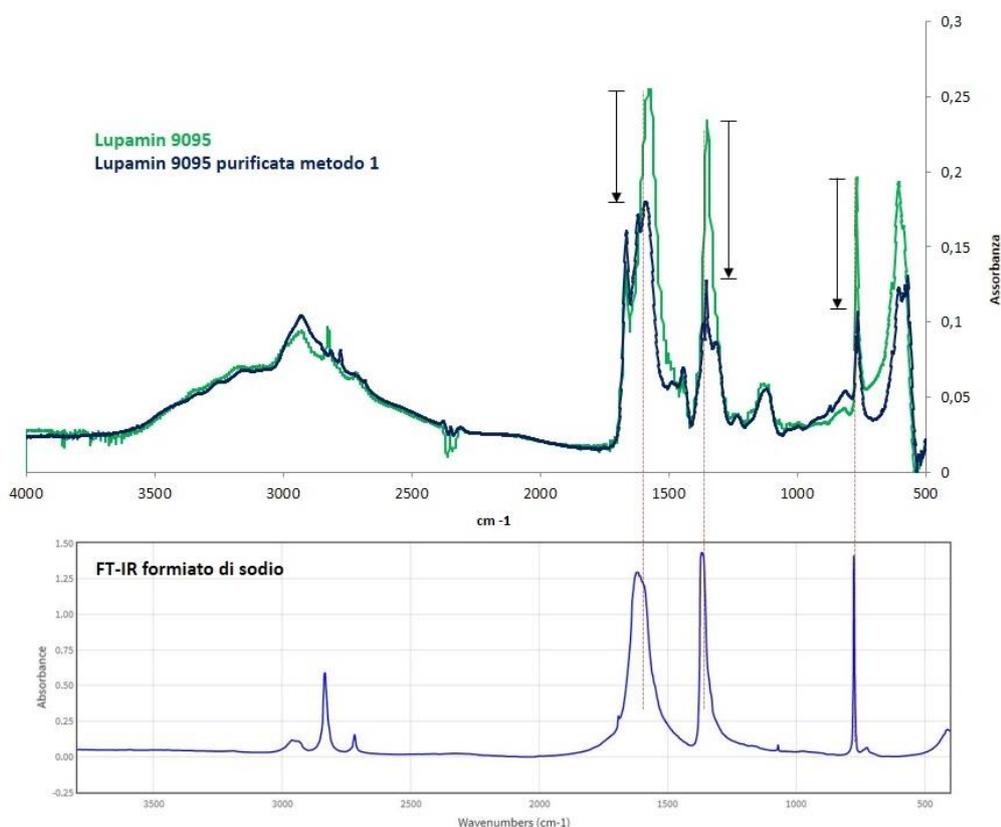


Figura 44: confronto spettri FT-IR di L9095 e L9095 purificata metodo 1 (sopra) con spettro di letteratura di FT-IR del sodio formiato [49] (sotto)

Dal confronto degli spettri in figura 44 sono evidenti i segnali in comune a $\approx 770\text{ cm}^{-1}$, $\approx 1360\text{ cm}^{-1}$ e $\approx 1590\text{ cm}^{-1}$, tra la Lupamin 9095 e il formiato di sodio, corrispondenti a vibrazioni tipiche dei legami C-H, C-O e C=O di questo sale.

Inoltre, grazie alla sovrapposizione con lo spettro di un campione purificato è risultata evidente la diminuzione della quantità di sale nel campione polimerico.

Questi risultati hanno dimostrato che:

- 1) il sale è effettivamente formiato di sodio
- 2) nello spettro di polivinilammide il segnale a 1670 cm^{-1} è dovuto alla presenza del gruppo C=O della N-vinil-formammide di cui una parte rimane inevitabilmente nel sistema; essendo un gruppo funzionale che assorbe molto, la sua intensità risulta molto elevata anche se la percentuale di questo è relativamente bassa
- 3) la purificazione tramite l'uso di solventi è realisticamente in grado di rimuovere il sodio formiato

Ottenuta questa conferma si è quindi scelto di valutare l'efficacia di abbattimento di sale tramite il confronto relativo dei segnali IR, assumendo che al diminuire dell'intensità dei segnali caratteristici del sodio formiato rispetto a quelli della PVAm corrisponde una diminuzione di quantità di sale nel sistema.

Si è proseguito investigando il protocollo allora utilizzato per purificare la Lupamin9095, ovvero quello battezzato "metodo 1".

E' un metodo relativamente lungo e laborioso, di conseguenza sono stati analizzati dei campioni per ogni passaggio in modo da verificarne la singola efficacia e determinare se sono tutti necessari e/o se qualche step è dominante.

Per fare ciò si è ancora utilizzato l'FT-IR ATR, e in particolare sono stati analizzati: la Lupamin vergine (L9095), un campione prelevato dopo la prima precipitazione in etanolo, un campione prelevato dopo una mezza giornata di soxhlet con acetone (pre-night), un campione prelevato dopo un giorno intero di soxhlet con acetone (post-night), e un campione prelevato dopo l'ultimo lavaggio in etanolo puro.

Il risultato delle analisi è mostrato in figura 45, in cui vengono sovrapposti tutti gli spettri ottenuti per evidenziare le differenze di abbattimento.

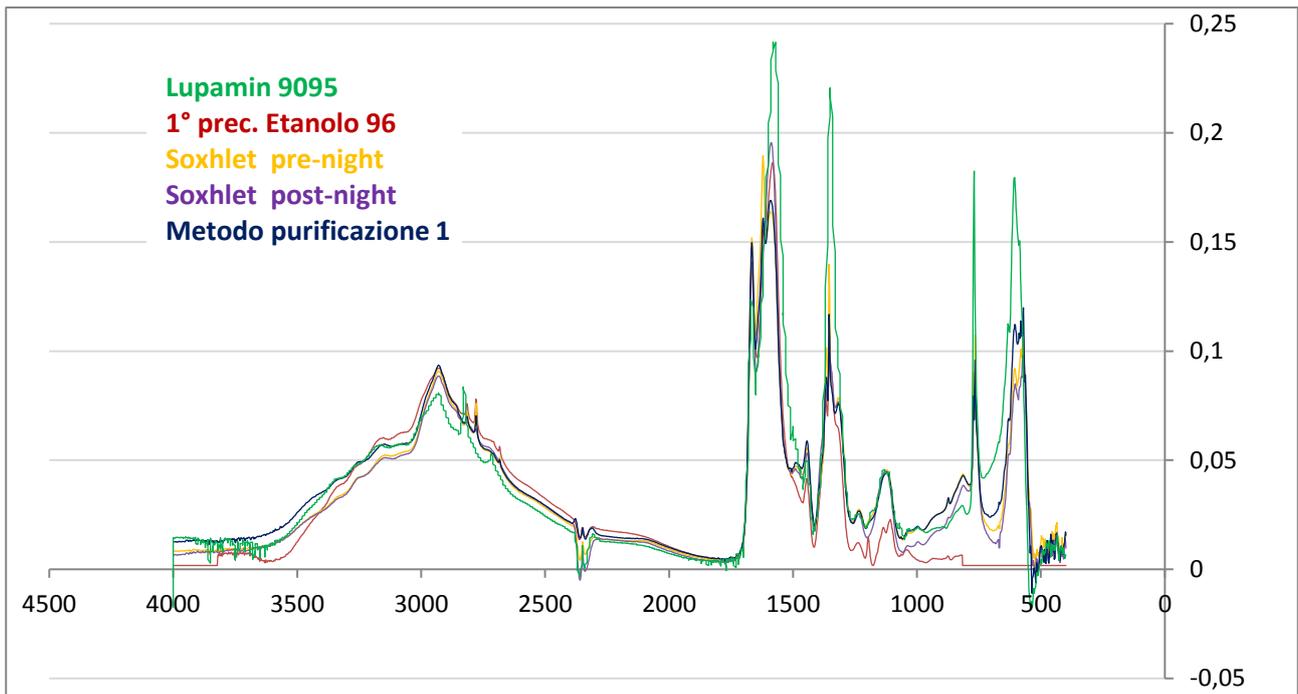


Figura 45: risultati analisi IR metodo 1 step-by-step, L9095 come riferimento

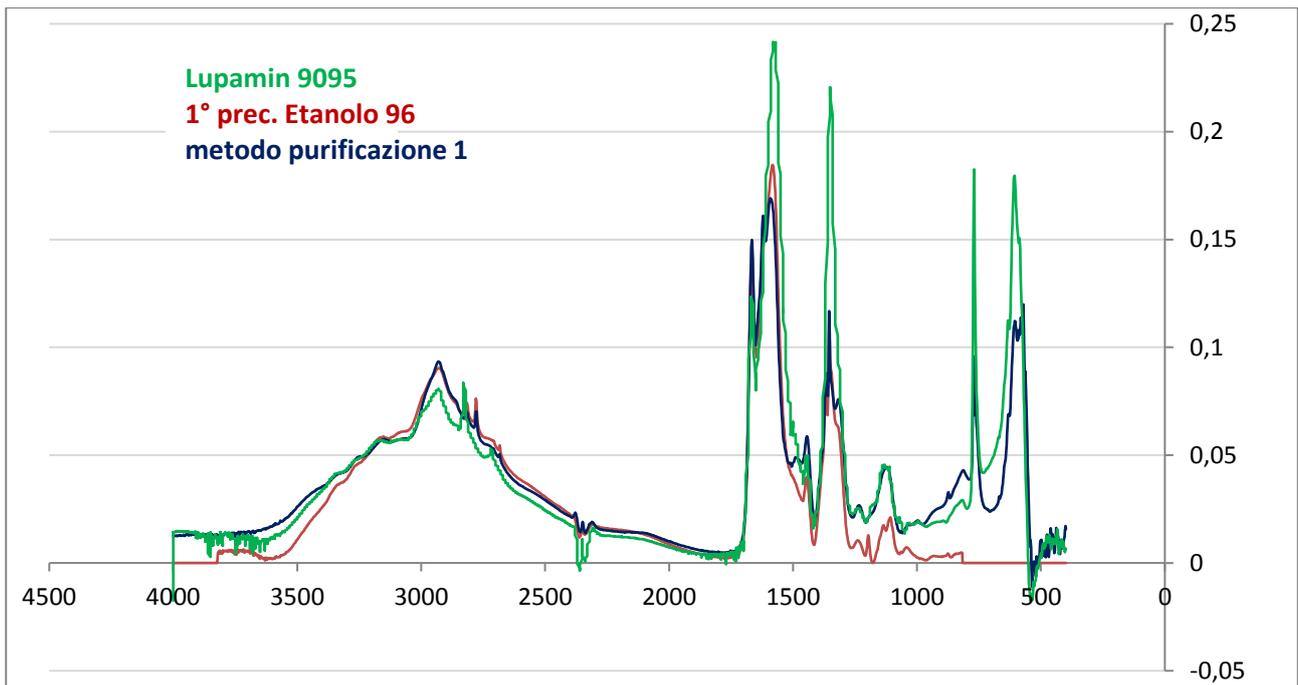


Figura 46: confronto IR metodo purificazione 1 Vs singola precipitazione in etanolo, L9095 come riferimento

Nelle figure 45 e 46 si può vedere che tutti i passaggi successivi al primo step (precipitazione in Etanolo 96) portano a una lieve diminuzione del contenuto di sale. Questo implica che solo la precipitazione in etanolo è realmente efficace per rimuovere il sale.

Noto il passaggio e solvente decisivi per la purificazione del sale sono stati escogitati alcuni sistemi per migliorare la resa di purificazione. Il “metodo 2” è stata la prima alternativa ideata, che ha prodotto i risultati visibili in figura 47.

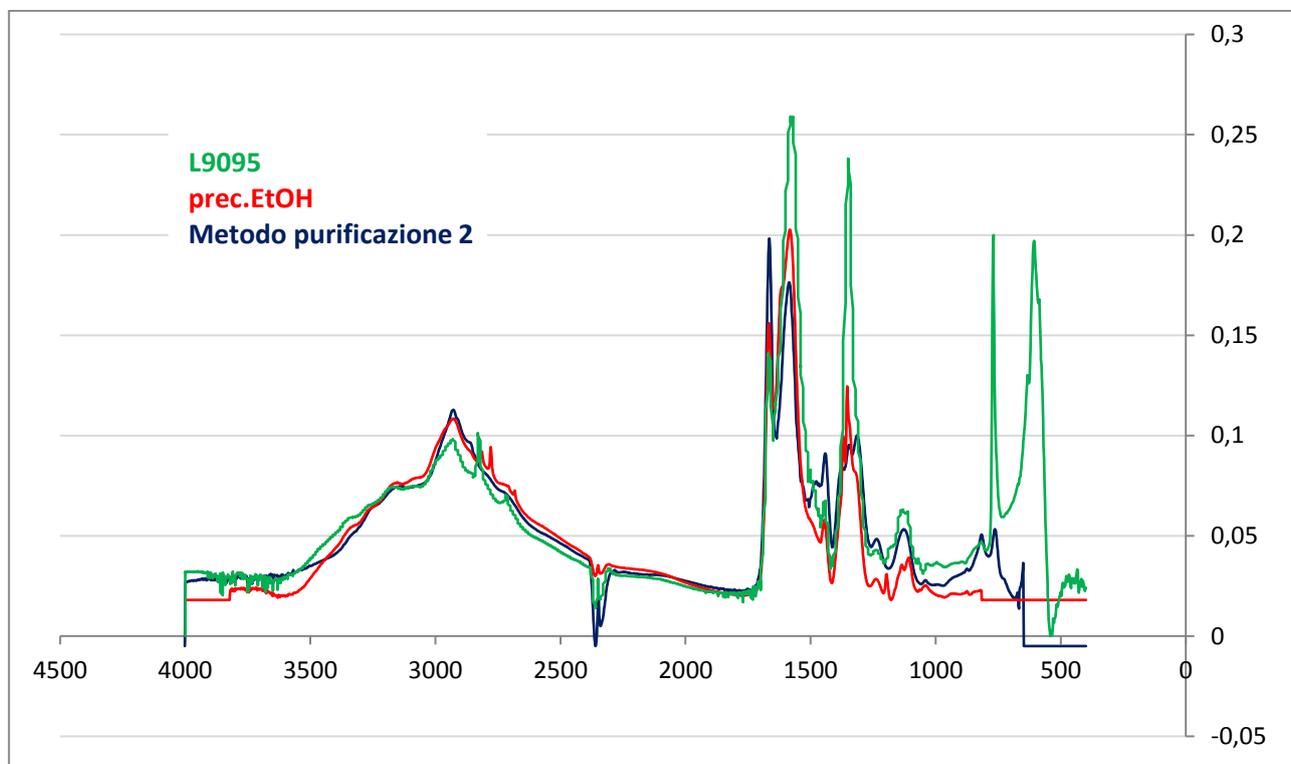


Figura 47: confronto IR metodo purificazione 2 Vs singola precipitazione in etanolo, L9095 come riferimento

Dallo spettro IR si evidenzia una miglior resa di purificazione del metodo 2 rispetto alla precipitazione in etanolo, al punto che si può notare l’inversione di intensità dei segnali a 1590 e 1670 cm^{-1} , che ora presentano un andamento analogo a quello di letteratura per la sola polivinilammina (figura 43).

Purtroppo, però, questo metodo presenta delle difficoltà sperimentali non trascurabili: il polimero intasa velocemente i piccoli pori del filtro di vetro, impedendo una purificazione ancor migliore e soprattutto consentendo il trattamento di poco campione alla volta.

In sostanza neanche il metodo 2 ha portato ai risultati sperati, ed è stato a sua volta scartato.

Di conseguenza, vista la discreta efficacia, scalabilità, velocità, riproducibilità e facilità sperimentale della singola precipitazione in etanolo, questo singolo step è stato battezzato come “Metodo 3”.

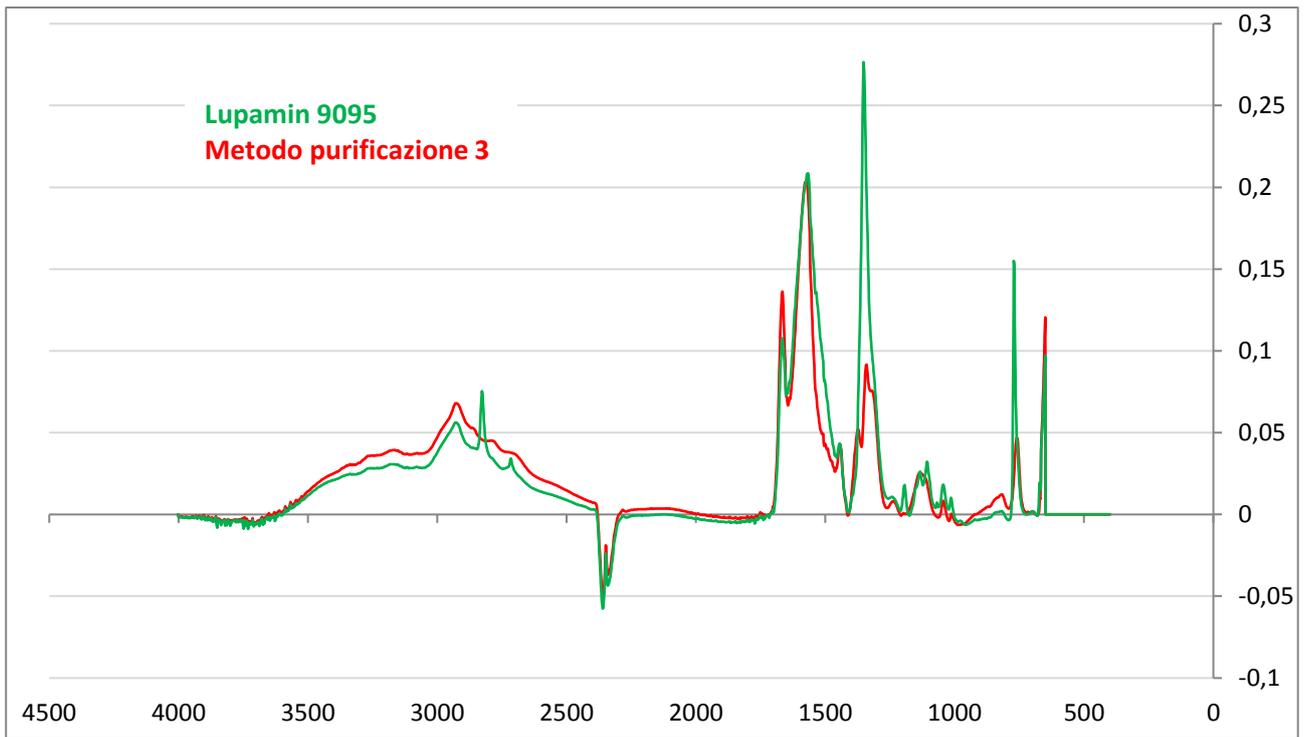


Figura 48: IR purificazione metodo 3 Vs composto Lupamin 9095 iniziale

Si è pensato quindi di insistere con questo solvente sottoponendo il campione purificato con metodo 3 ad estrazione Soxhlet sempre in etanolo, per tempi prolungati, ottenendo buoni risultati (metodo 4):

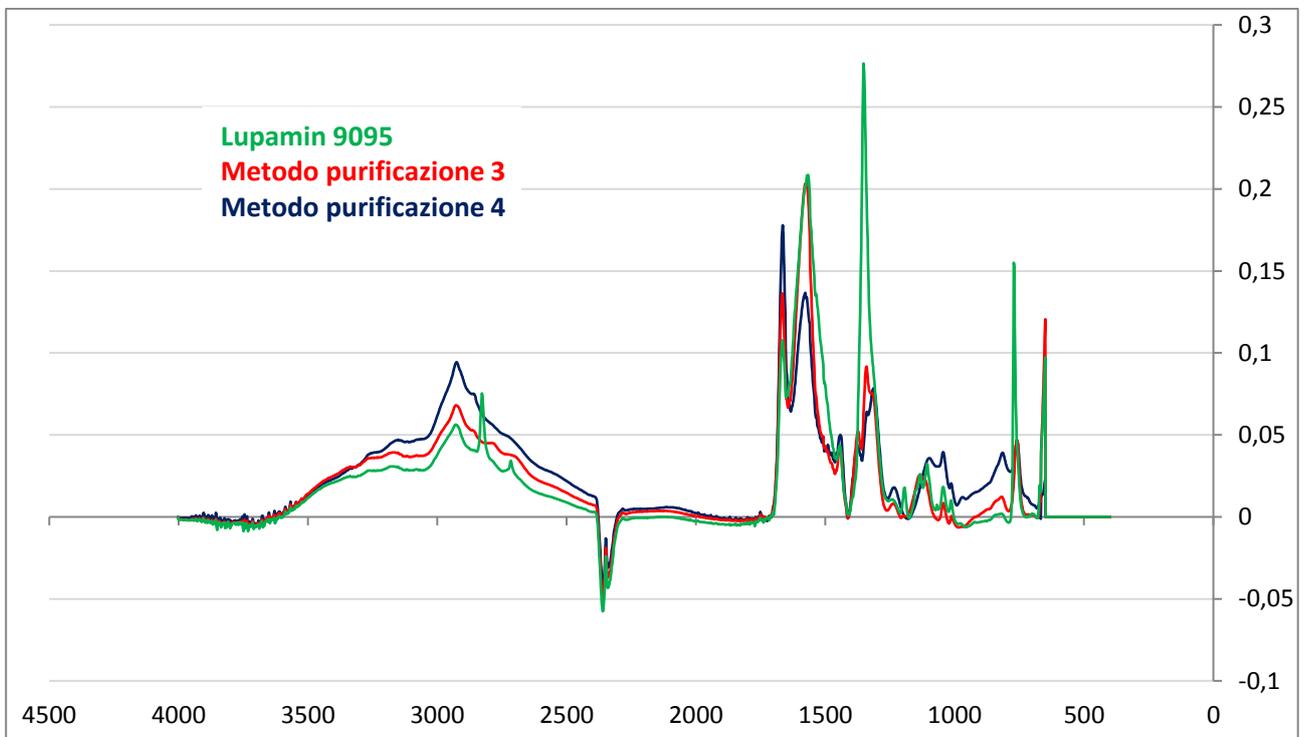


Figura 49: confronto IR metodo purificazione 3 VS metodo 4, L9095 come riferimento

In figura 49 è possibile notare come, con questo “metodo 4”, si è riusciti a ottenere un abbattimento di sale superiore al metodo 3, tale da generare l’inversione di intensità dei segnali a 1590 e 1670 cm^{-1} come nel caso del metodo 2, con la differenza che questo non presenta particolari problematiche sperimentali.

Anche macroscopicamente si può notare la differenza: le membrane prodotte tramite solvent casting di L9095 purificata con metodo 3 sono opache e presentano visibili cristalli di sale; mentre quelle prodotte usando L9095 purificata con metodo 4 a occhio nudo sono trasparenti (figura 55).

Il metodo 4 rappresenta quindi un valido upgrade del metodo 3: l’estrazione solido-liquido in continuo con etanolo, protratta per un paio di giorni, garantisce una buona purificazione del campione, ed è possibile purificarne discrete quantità.

Il processo richiede più tempo, però i risultati sono sufficientemente buoni da renderlo un metodo valido.

L’unica sostanziale differenza rimasta, in termini di risultati IR, è la costante assenza del segnale intenso e largo a 3300 cm^{-1} nella L9095, sia vergine sia purificata con ognuno dei metodi proposti.

Osservando uno spettro di letteratura in figura 50, però, è possibile notare che nel caso di questo progetto si è in possesso della forma di polivinilammina salificata, analoga a quella nominata “PVAm-HCl” in figura; infatti la forma del picco a 2950 cm^{-1} è più piramidale, come nel caso della L9095, e non è presente il segnale intenso e largo a 3300 cm^{-1} .

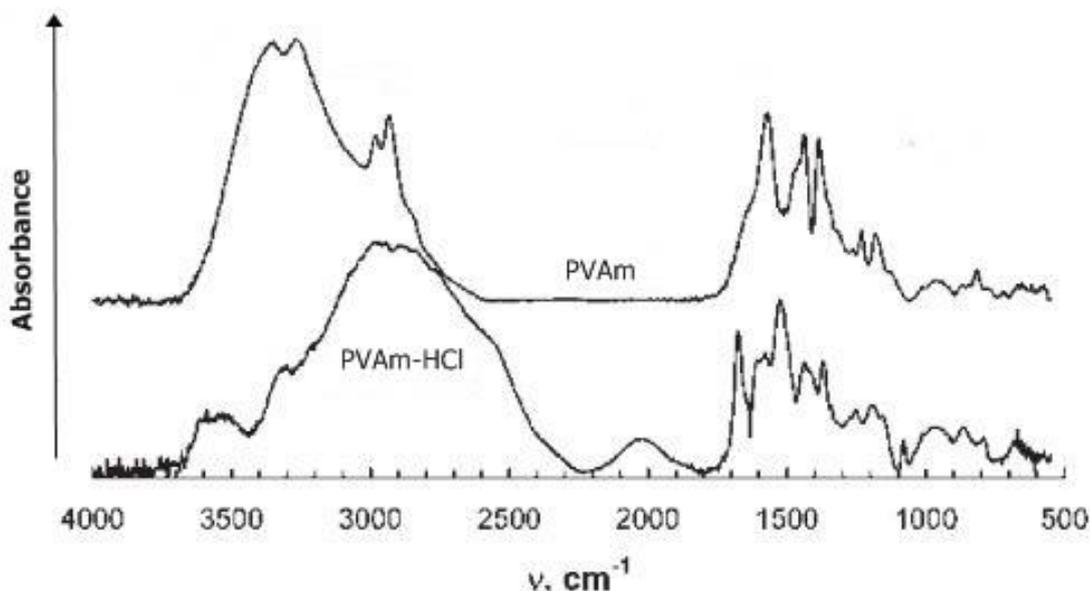


Figura 50: spettro IR di polivinilammina tal quale (PVAm) e in eccesso di HCl (PVAm-HCl) [18]

Infatti in figura 50 vengono messi a confronto lo spettro IR della polivinilammina tal quale con quello della polivinilammina in eccesso di acido cloridrico, quindi in forma cationica e salificata dal

controione Cl⁻. Analizzandolo si può dedurre che il gruppo -NH₂ assorbe a $\approx 3300\text{ cm}^{-1}$, mentre il gruppo -NH₃⁺ assorbe a $\approx 2950\text{ cm}^{-1}$ (sovrapponendosi con il segnale dei C-H) con morfologie di segnale larghe in entrambi i casi.

Nel caso della Lupamin 9095 il controanione non è detto che sia il cloro, in prima approssimazione è realistico pensare che sia dello ione formiato residuo rimasto fortemente attratto dal gruppo -NH₃⁺. La presenza nel sistema di gruppi cationici -NH₃⁺ invece di -NH₂ potrebbe risultare problematico per il progetto, in quanto, in accordo con le reazioni di scambio 12-16, per poter sfruttare a pieno il meccanismo di trasporto facilitato il sistema deve contenere gruppi amminici neutri.

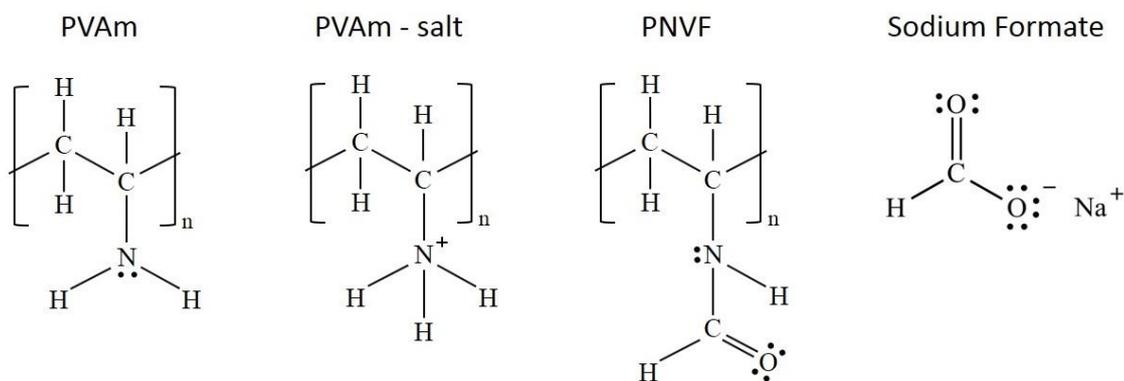


Figura 51: da sinistra polivinilammina neutra, polivinilammina salificata, poli-N-vinilformammide, formiato di sodio

Si è pensato che il trattamento ideale per risolvere questo problema fosse una basificazione del sistema con consecutiva rimozione degli ioni dispersi in soluzione, in questo modo si riuscirebbe a neutralizzare la catena polimerica e nel contempo migliorare ulteriormente la resa di purificazione.

Per tentare di ottenere questo risultato si è deciso di migliorare il già soddisfacente metodo 4 aggiungendo un ulteriore passaggio: un trattamento con resina a scambio anionico forte.

Per questo motivo la resina a cloruri AMBERLITE IRA958Cl è stata trattata con NaOH, per sostituire i cloruri con gli idrossili come descritto nella relativa scheda tecnica [44]. In Questo modo è possibile utilizzarla sia per rimuovere il controanione presente, sia per rilasciare gruppi -OH⁻ favorendo la neutralizzazione della catena.

Il trattamento della soluzione polimerica al 2,5% m/m, ottenuta dal metodo 4, con questa resina idrossilata ha prodotto un materiale (spettro IR riportato in figure 52 e 53), denominato come “metodo 5”:

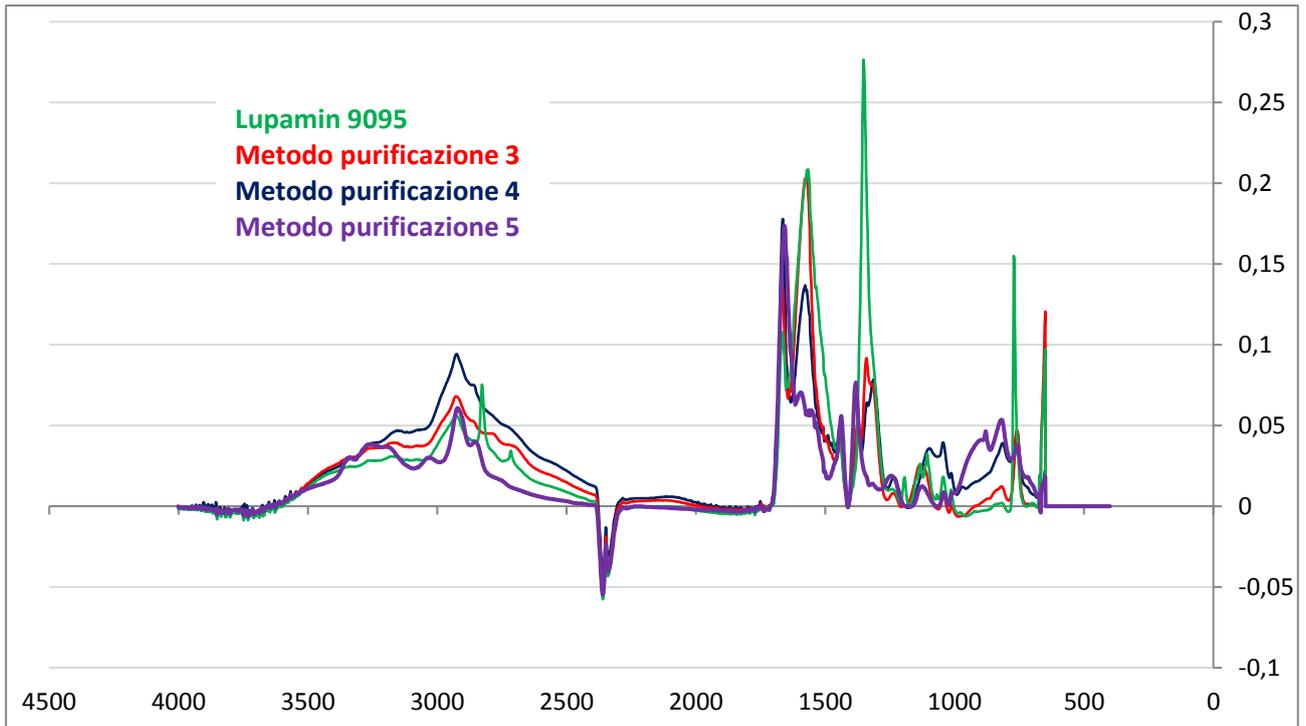


Figura 52: confronto metodi purificazione 3,4 e 5, L9095 come riferimento

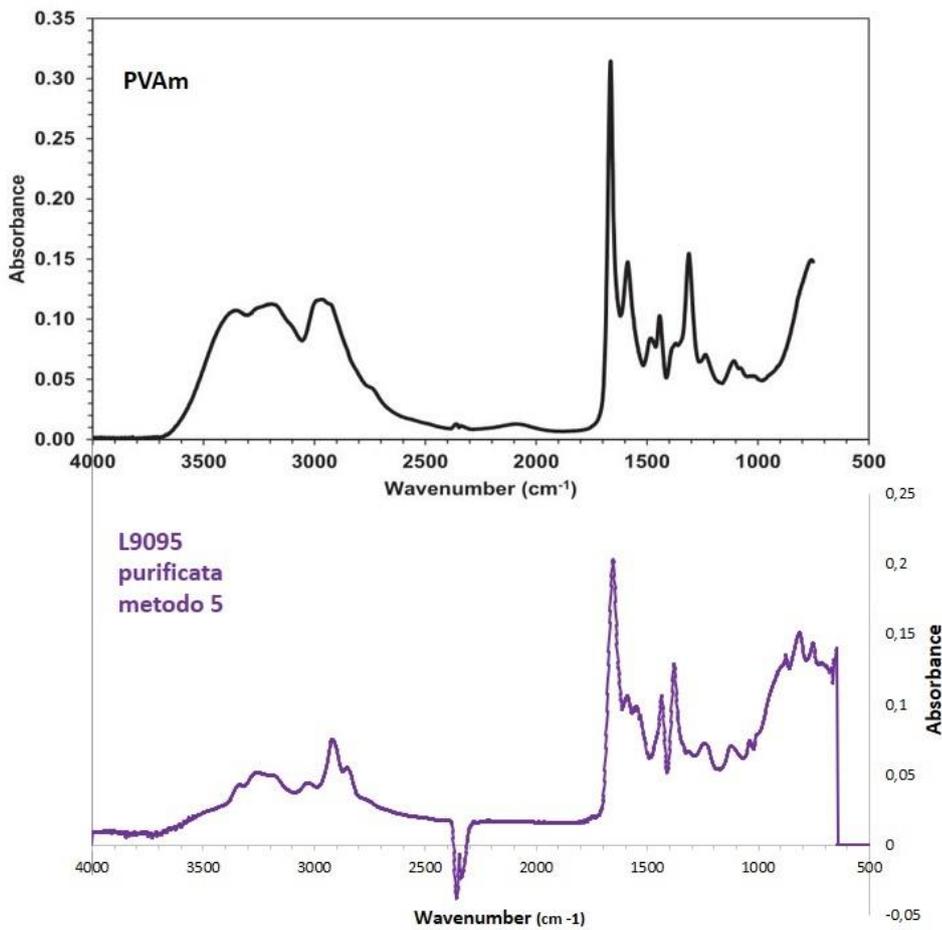


Figura 53: Spettro FT-IR della polivinilammina di Chen&Ho [27] (sopra) ; Spettro FT-IR ATR originale della Lupamin purificata tramite metodo 5 ottenuto sperimentalmente (sotto)

Dagli spettri IR riportati nelle figure 52 si può notare un ulteriore pesante abbattimento dei segnali tipici del formiato, specialmente quello a 1670 cm^{-1} , oltre alla presenza del segnale a 3300 cm^{-1} corrispondente al gruppo -NH_2 . Inoltre il confronto di questo metodo con lo spettro IR di polivinilammina preso come riferimento indica che il prodotto ottenuto corrisponde largamente a questo polimero (figura 53).

Da questi risultati IR si è dedotto che:

- 1) la resina effettivamente sottrae il controanione formiato dal sistema
- 2) la catena polimerica dopo il trattamento contiene una quantità ragionevolmente alta di gruppi neutri -NH_2

La conferma dell'idrossilazione della resina e dell'azione sulla soluzione polimerica è stata ottenuta monitorando il pH (figura 54):

- una soluzione purificata con metodo 4 preparata al 2% m/m presenta un pH stabile pari a 8,20;
- aggiungendo la resina idrossilata come da protocollo il pH sale subito a 12,15 mostrando un evidente rilascio di ioni -OH^- in soluzione da parte della resina;
- dopo un'ora di agitazione il pH è diminuito a un valore stabile di 11,95, facendo pensare che parte degli -OH^- rilasciati in soluzione dalla resina abbiano appunto neutralizzato il polimero;
- dopo 2 ore il pH è ancora stabile a 11,95.

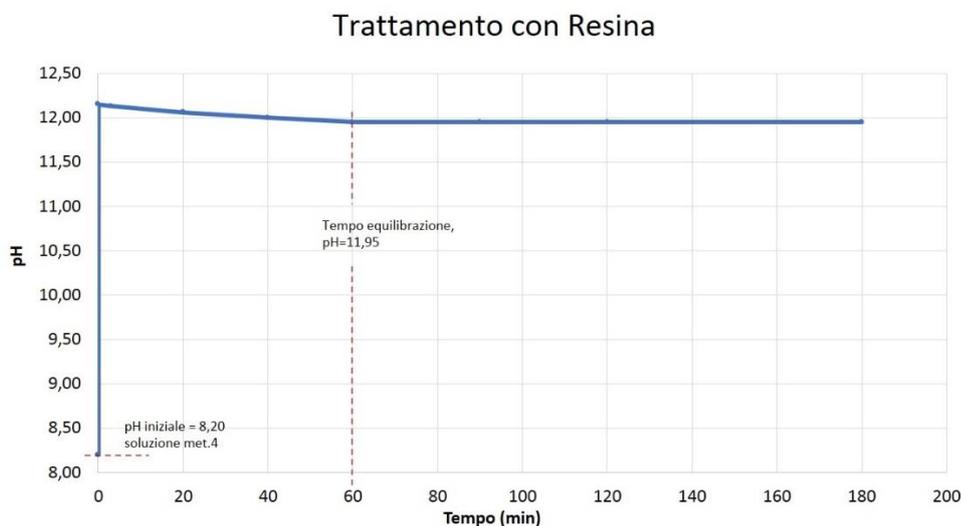


Figura 54: trattamento soluzione "PVAm met.4" al 2% con resina AMBERLITE IRA958CI

La soluzione ottenuta generalmente ha una concentrazione di solido del 2,0% (se ne perde circa uno 0,5% nel trattamento con resina + filtrazione) con una purezza di polimero vs sale del 90-95%, come

confermano i risultati dei residui solidi (ceneri) ottenuti con trattamento in muffola a 600-800 °C, mostrati in tabella 2:

Tabella 2: residui inorganici dopo trattamento a 600-800 °C

Campione	Massa iniziale	Massa secca	Residuo _(600-800°C)	% residuo
PVAm met.5 (3)	/	10,8520 g	0,6077 g	5,6
PVAm met.5 (3'')	65,5082 g soluz.	1,3265 g	0,1257 g	9,5
PVAm met.3_I	2,337 g	2,229 g	0,099 g	4,4
PVAm met.3_II	0,7912 g	0,6965 g	0,0855 g	12,3
Lupamin 9095	1,2634 g	1,1363 g	0,4713 g	41,5

Dai risultati ottenuti con trattamento in muffola di campioni essiccati è emerso che la concentrazione di residuo inorganico della PVAm metodo 3 è molto simile a quella della PVAm metodo 5, con valori che in entrambi i casi oscillano tra il 5 e 10 % m/m circa; mentre il prodotto di partenza, Lupamin 9095, presenta un residuo inorganico intorno al 42 % m/m.

Questi valori sono risultati ambigui poiché i componenti principali di questi sistemi, cioè il copolimero PVAm + PNVF e sodio formiato, dovrebbero degradarsi nelle condizioni in cui si sono trattati i campioni in muffola (600-800 °C per 6 ore, in aria), e lasciare un residuo inorganico molto più basso.

Quindi nel prodotto commerciale Lupamin 9095 sono presenti altri controanioni inorganici oltre al formiato, e in elevate quantità. Inoltre il fatto che il residuo inorganico è risultato circa lo stesso in entrambi i metodi di purificazione 3 e 5, suggerisce che, qualunque sia il composto inorganico presente, durante il processo di purificazione non è stato possibile rimuoverlo completamente.

La notevole differenza in termini di trasparenza tra le membrane purificate con metodo 3 e quelle con metodo 5 è quindi dovuta alla minor concentrazione di sodio formiato in queste ultime (figura 55).

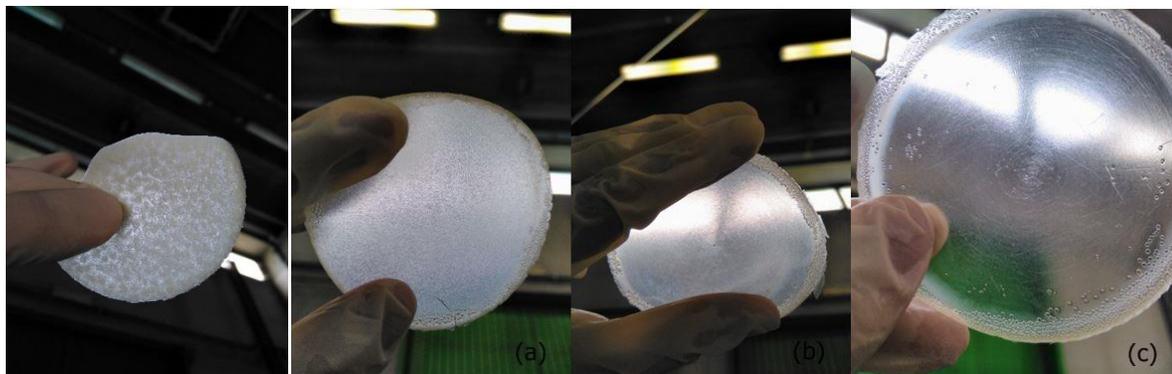


Figura 55: membrane ottenute tramite solvent casting. A sinistra membrana di L9095 ; a destra membrane con $\approx \emptyset$ ottenute da soluzioni di Lupamin 9095 purificata attraverso metodo 3 (a) , metodo 4 (b) , e metodo 5 (c)

4.2 Caratterizzazione Membrane

Questo capitolo riguarda le caratterizzazioni TGA, DSC, SEM e SEM-EDX delle membrane ottenute per comprendere in che modo la purificazione e l'aggiunta di rinforzanti possano interagire con la matrice polimerica e modificarne così le proprietà chimico-fisiche, e identificare il composto incognito rimasto anche dopo la purificazione.

4.2.1 Analisi Termogravimetrica (TGA)

La TGA è stata effettuata per determinare la stabilità termica delle membrane, la temperatura di inizio degradazione, la quantità di residuo inorganico, la quantità di acqua residua e/o assorbita e se purificazione e/o aggiunta di rinforzanti alterano l'andamento della stabilità termica.

Tutti i campioni sono stati analizzati in TGA sia tal quali sia previo trattamento termico per pre-essiccare il materiale. I gas evoluti durante le varie perdite di peso sono stati analizzati mediante IR accoppiato alla TGA. Di seguito si riportano anche i principali spettri IR registrati durante le analisi termiche.

I primi campioni analizzati e confrontati sono stati il prodotto commerciale tal quale (Lupamin 9095) e un campione di PVAm purificata con metodo 5.

Di seguito vengono riportati i relativi risultati:

Lupamin 9095

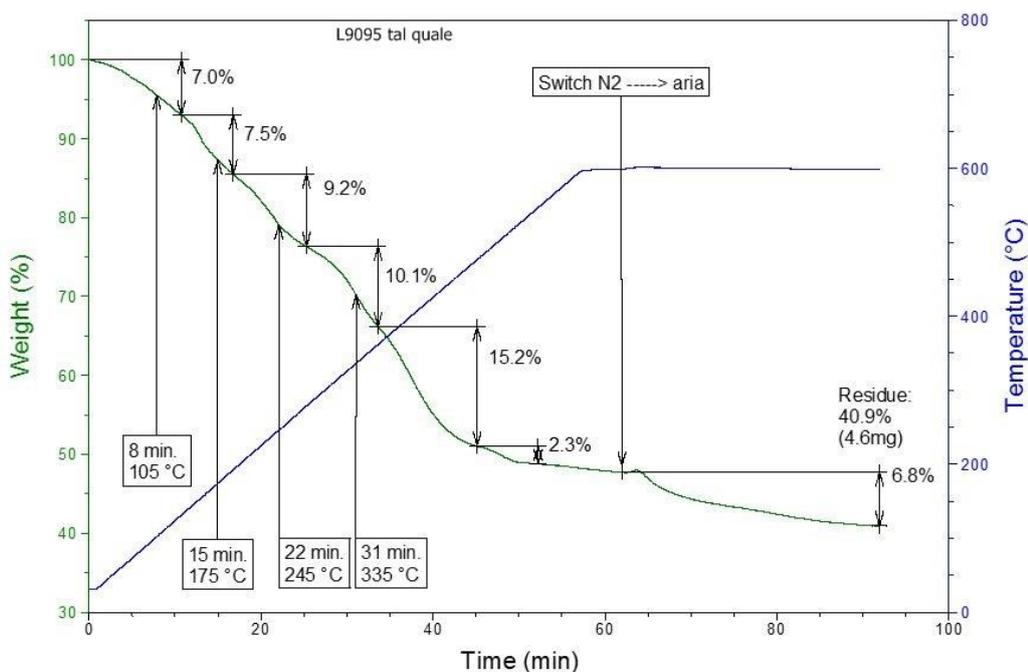
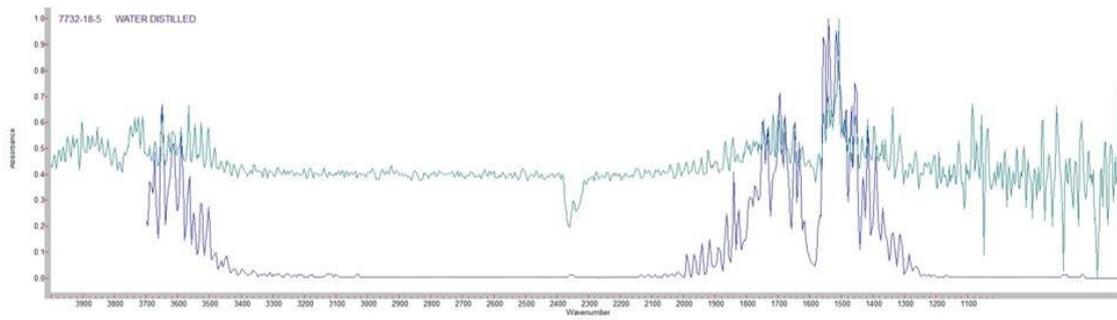
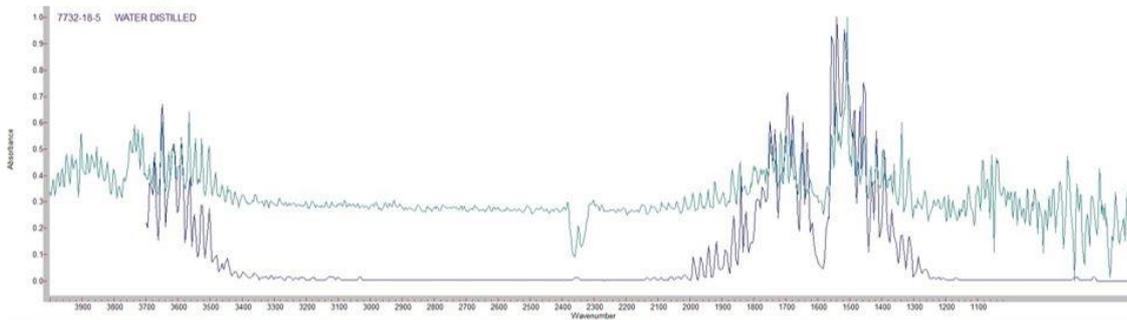


Figura 56: TGA L9095 tal quale, seguita dalle rispettive analisi IR dei gas evoluti

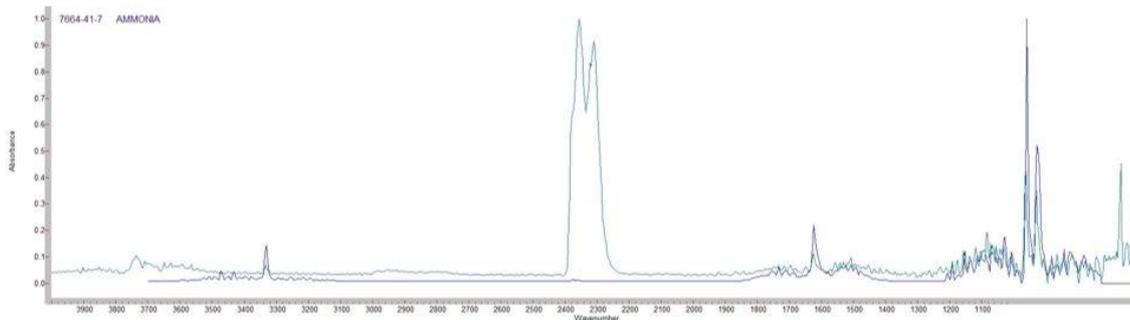
Spettro IR - Estrazione 7-9 min. L9095 tal quale



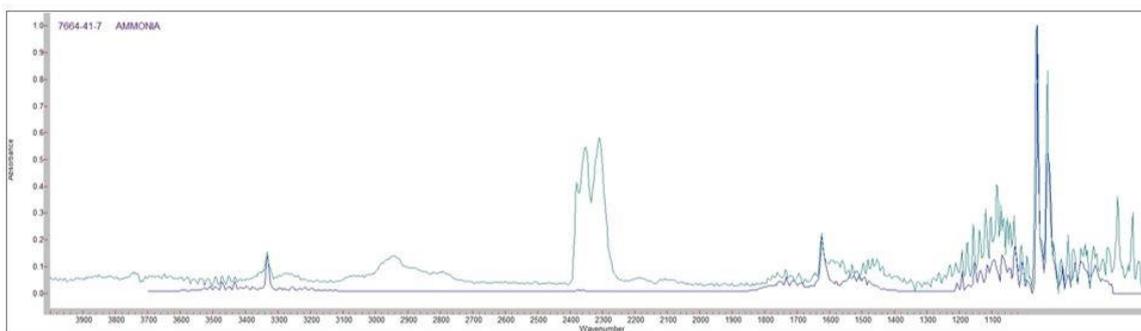
Spettro IR - Estrazione 14-16 min. L9095 tal quale



Spettro IR - Estrazione 21-23 min. L9095 tal quale



Spettro IR - Estrazione 30-32 min. L9095 tal quale



[Dove indicata la presenza di ammoniaca, la banca dati IR dà una corrispondenza anche con idrazina (non riportata).]

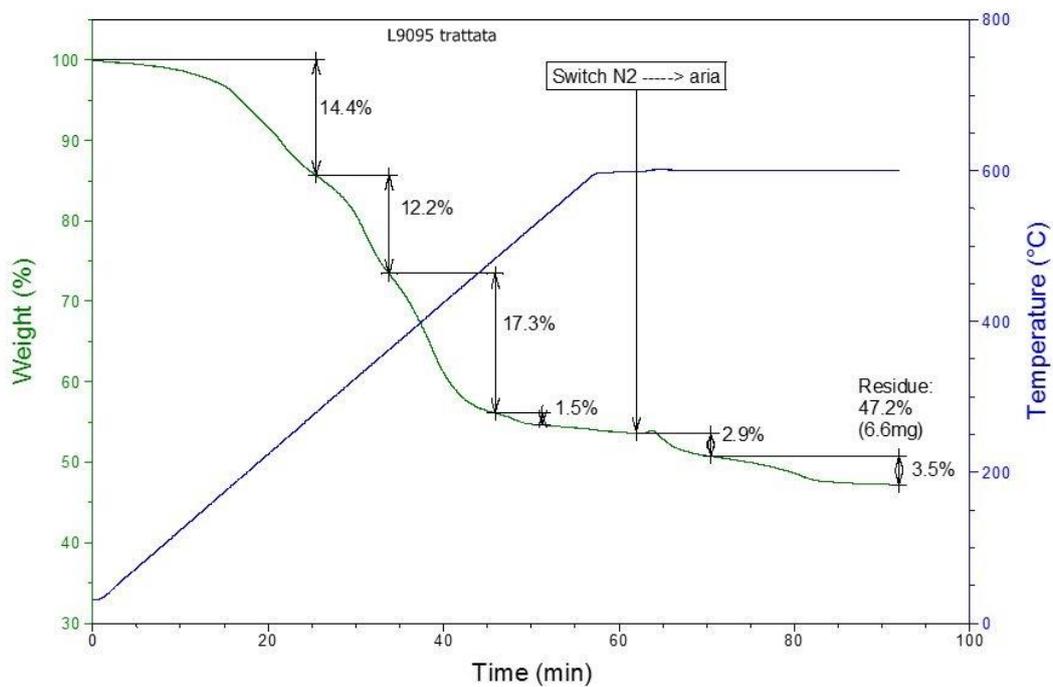


Figura 57: TGA L9095 pre-trattata termicamente

Polivinilammina metodo 5

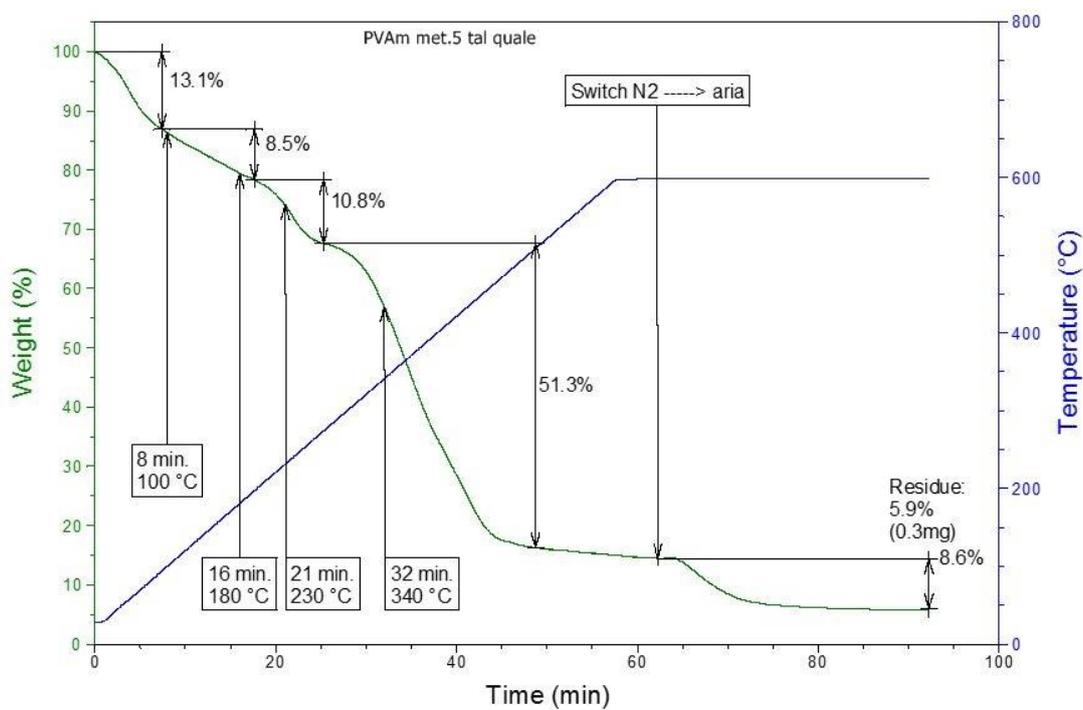
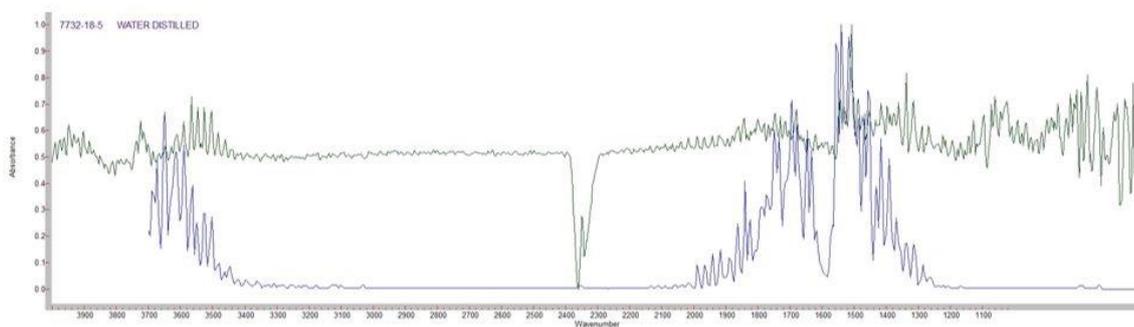
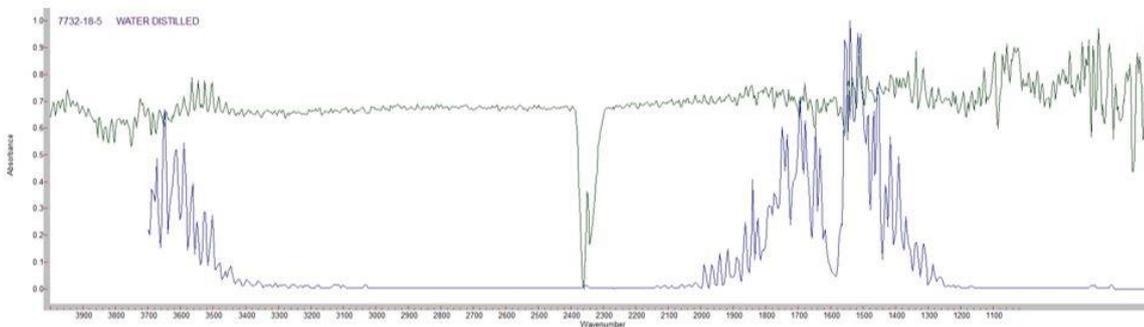


Figura 58: TGA PVAm met.5 tal quale, seguita dalle rispettive analisi IR dei gas evoluti

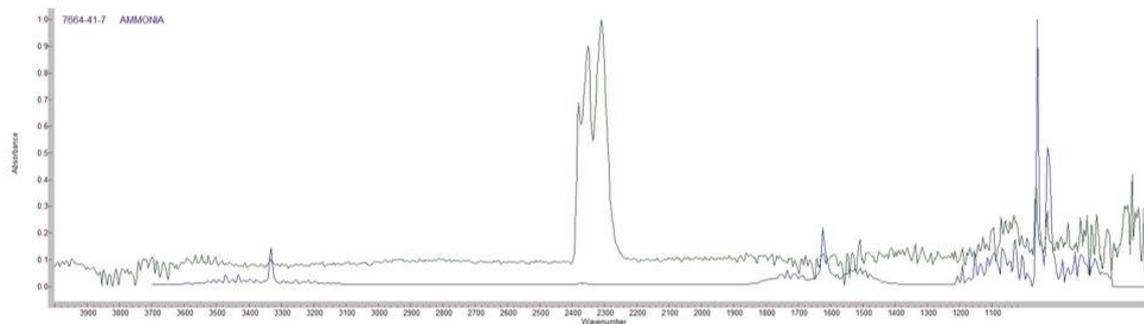
Spettro IR - Estrazione 7-9 min. PVAm met.5 tal quale



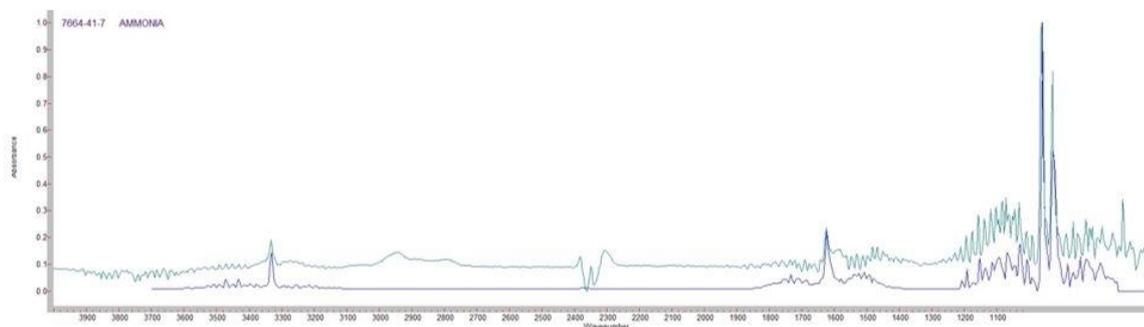
Spettro IR - Estrazione 15-17 min. PVAm met.5 tal quale



Spettro IR - Estrazione 20-22 min. PVAm met.5 tal quale



Spettro IR - Estrazione 31-33 min. PVAm met.5 tal quale



[Dove indicata la presenza di ammoniaca, la banca dati IR dà una corrispondenza anche con idrazina (non riportata).]

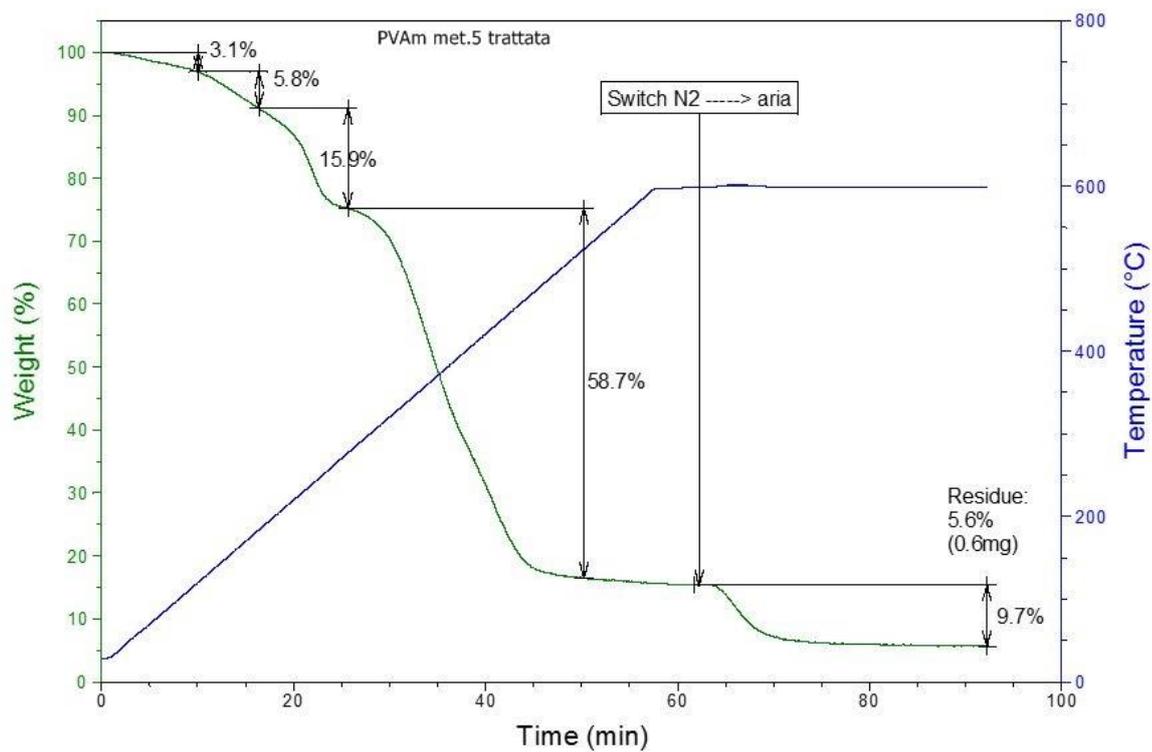


Figura 59: TGA PVAm met.5 pre-trattata termicamente

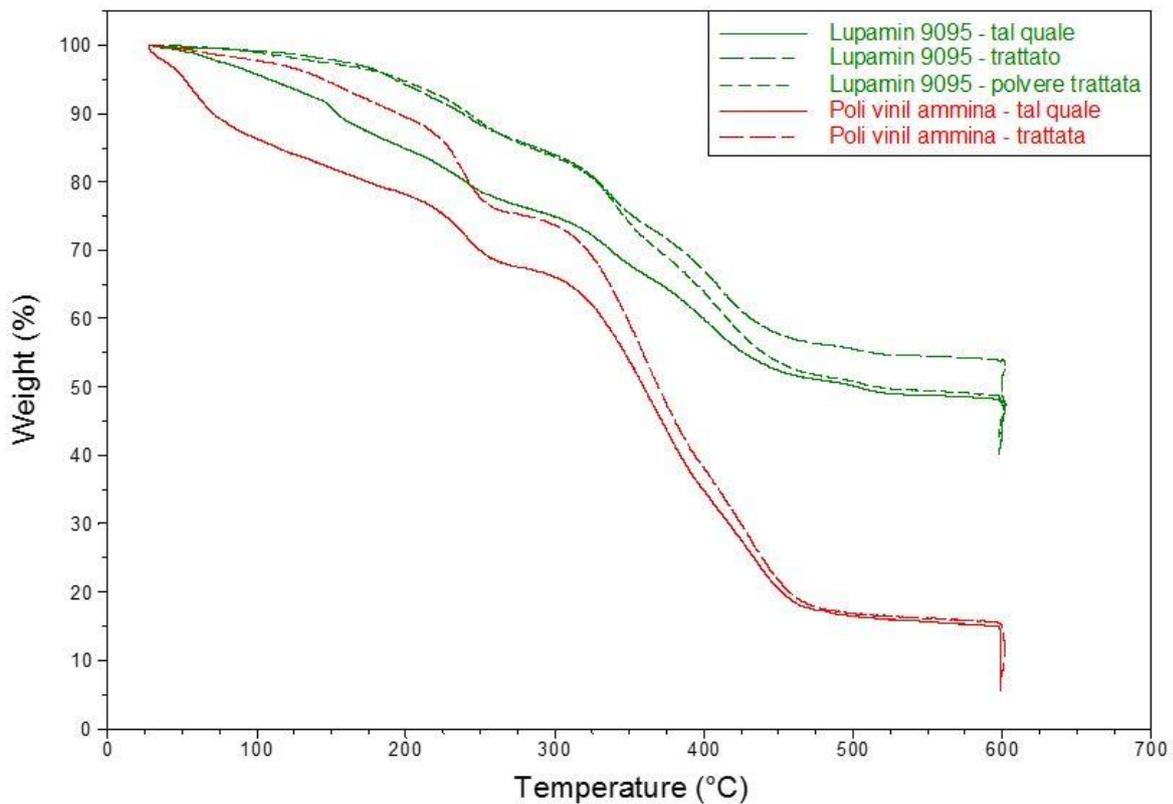


Figura 60: confronto delle TGA effettuate sui campioni L9095 e PVAm met.5, tal quali e pre-trattati termicamente

Dalle figure 56-60 sopra riportate si può notare che la perdita di peso iniziale, a temperature e tempi bassi, è maggiore nel caso dei campioni tal quali rispetto a quelli trattati, proprio per via della diversa idratazione, confermata dall'IR, con una perdita totale di acqua intorno al 20 % m/m per i campioni tal quali, e 10 % m/m per quelli pre-trattati.

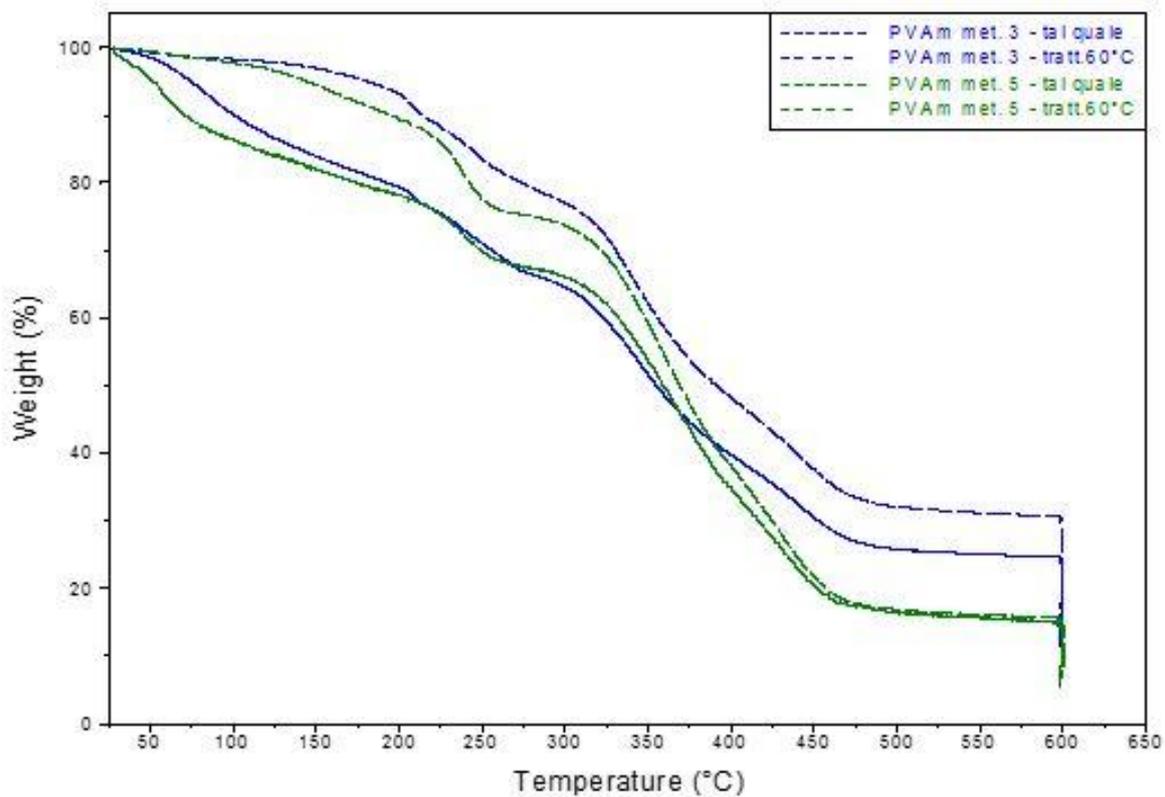
Inoltre, specialmente nei campioni tal quali, la perdita di acqua avviene in due tempi e temperature diverse, comportamento visibile dal leggero cambio di pendenza della curva: nei primi 50-100 °C si ha la perdita di acqua libera e dispersa tra le catene polimeriche, mentre dai 100 °C in su si ha l'evaporazione anche delle molecole d'acqua legate alla catena polimerica tramite legami idrogeno, che richiedono maggiore energia per staccarsi dalla matrice ed evaporare. Questo spiega il fatto che i campioni trattati per lungo tempo sotto vuoto ma a basse temperature (60 °C) contengono ancora una discreta quantità d'acqua.

Dal punto di vista della degradazione del polimero, si può notare che in tutti i casi il segnale di ammoniacca e idrazina, indicatore di questo fenomeno, inizia a comparire intorno ai 200 °C, che è quindi la temperatura alla quale ha inizio la degradazione termica del materiale.

Successivamente sono stati analizzati e confrontati in TGA i seguenti campioni di membrana:

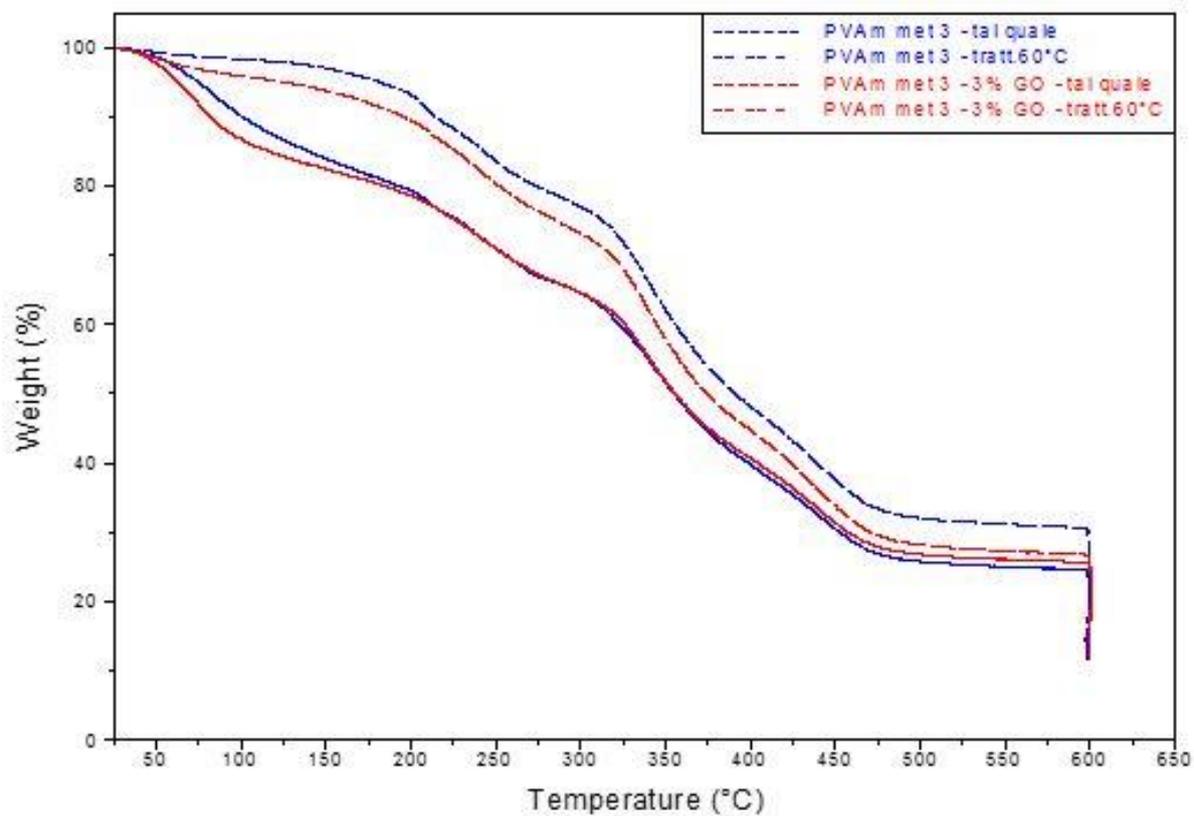
- PVAm purificata con metodo 3
- PVAm purificata con metodo 3 rinforzata con 3% di grafene ossido
- PVAm purificata con metodo 5
- PVAm purificata con metodo 5 rinforzata con 3% di grafene ossido
- PVAm purificata con metodo 5 rinforzata con 3% di grafene

Di seguito vengono riportati i risultati:



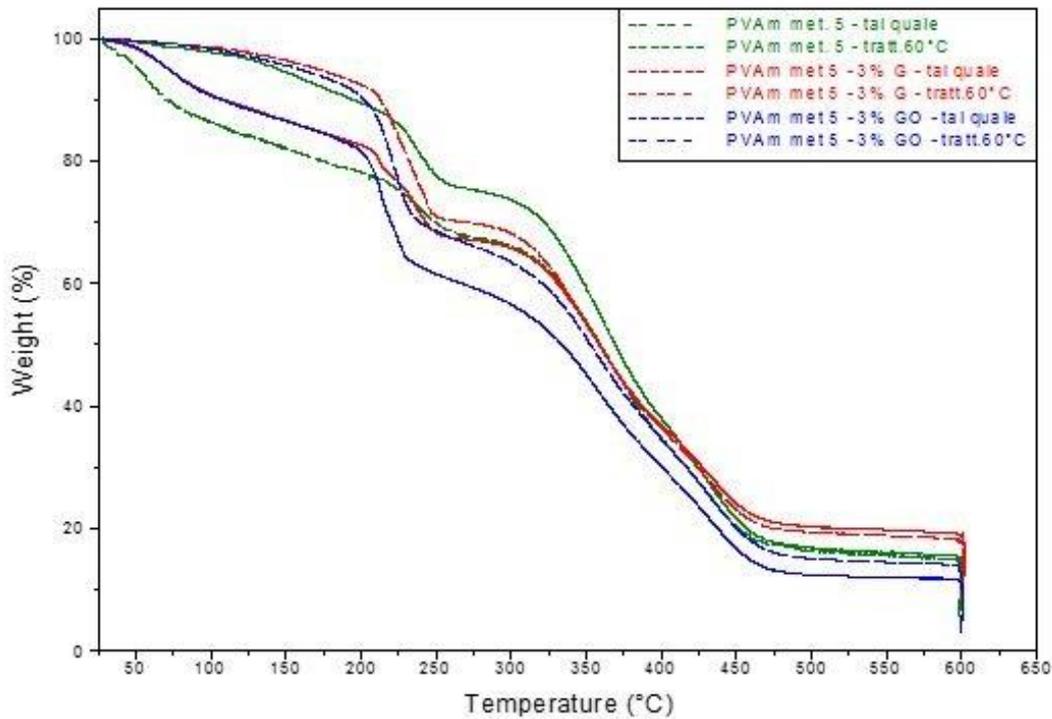
Residui a 600 °C		in azoto	in aria
		(dopo iso 5 min.)	(dopo iso 30 min.)
PVAm met. 3 - tal quale	—>	24,4%	11,6%
PVAm met. 3 - tratt. 60 °C	—>	30,3%	14,4%
PVAm met. 5 - tal quale	—>	14,6%	5,8%
PVAm met. 5 - tratt. 60 °C	—>	15,5%	5,6%

Figura 61: confronto TGA PVAm met.3 e met.5, tal quali e pre-trattate termicamente



Residui a 600 °C	in azoto (dopo iso 5 min.)		in aria (dopo iso 30 min.)	
PVAm met. 3 - tal quale	→	24,4%	→	11,6%
PVAm met. 3 - tratt. 60 °C	→	30,3%	→	14,4%
PVAm met. 3 - 3% GO - tal quale	→	25,4%	→	12,5%
PVAm met. 3 - 3% GO - tratt. 60 °C	→	26,5%	→	11,6%

Figura 62: confronto TGA PVAm met.3 tal quale e con 3% di GO, tal quali e pre-trattate termicamente



Residui a 600 °C		in azoto (dopo iso 5 min.)	in aria (dopo iso 30 min.)
PVAm met. 5 - tal quale	—>	14,6%	5,8%
PVAm met. 5 - tratt. 60 °C	—>	15,5%	5,6%
PVAm met. 5 - 3% G - tal quale	—>	18,9%	9,8%
PVAm met. 5 - 3% G - tratt. 60 °C	—>	17,8%	8,9%
PVAm met. 5 - 3% GO - tal quale	—>	11,6%	3,5%
PVAm met. 5 - 3% GO - tratt. 60 °C	—>	13,8%	3,3%

Figura 63: confronto PVAm met.5 tal quale, con 3% G e 3% GO, tal quali e pre-trattate termicamente

Confrontando le membrane polimeriche tal quali, metodo 5 e metodo 3, si può notare che seguono lo stesso andamento in termini di evaporazione d'acqua e degradazione del polimero.

Il residuo della membrana purificata con metodo 3 è superiore al metodo 5, ma la differenza tra i due campioni rimane all'interno dell'incertezza precedentemente determinata in muffola (tabella 2), non è quindi detto che il metodo 5 abbia sempre un residuo inferiore al metodo 3.

Dal confronto delle membrane rinforzate viene confermato il fatto che la presenza di grafene o grafene ossido al 3% m/m non altera gli andamenti di evaporazione d'acqua e di degradazione del polimero, che restano analoghi a quelli dei test precedenti.

Analizzando i residui, nel caso del rinforzante grafene ossido si ottiene, sia per la membrana metodo 3 sia metodo 5, rispettivamente un valore minore del 2,8 e 2,3 % m/m rispetto alle membrane tal quali, indice del fatto che il GO viene degradato nelle condizioni sperimentali applicate in TGA.

Nel caso del rinforzo di grafene della matrice purificata con metodo 5, invece, il residuo è superiore del 3,3 % m/m rispetto alla controparte non rinforzata, confermando la resistenza termica del grafene, che non viene degradato nelle condizioni sperimentali applicate e rimane in fase solida.

4.2.2 Calorimetria Differenziale a Scansione (DSC)

L'analisi DSC è stata effettuata per determinare la temperatura di transizione vetrosa del prodotto commerciale Lupamin 9095 e delle membrane preparate col materiale purificato tramite i metodi 3 e 5, con e senza i rinforzanti.

Tutti i termogrammi di seguito proposti rappresentano la seconda rampa di riscaldamento.

In figura 64 sono mostrati i termogrammi DSC del campione di membrana di Lupamin 9095 tal quale (Tg di 101 °C) e del campione di membrana purificata mediante il metodo 5 (quello con maggior efficacia di rimozione del sodio formiato, Tg di 104 °C) che presentano Tg simili.

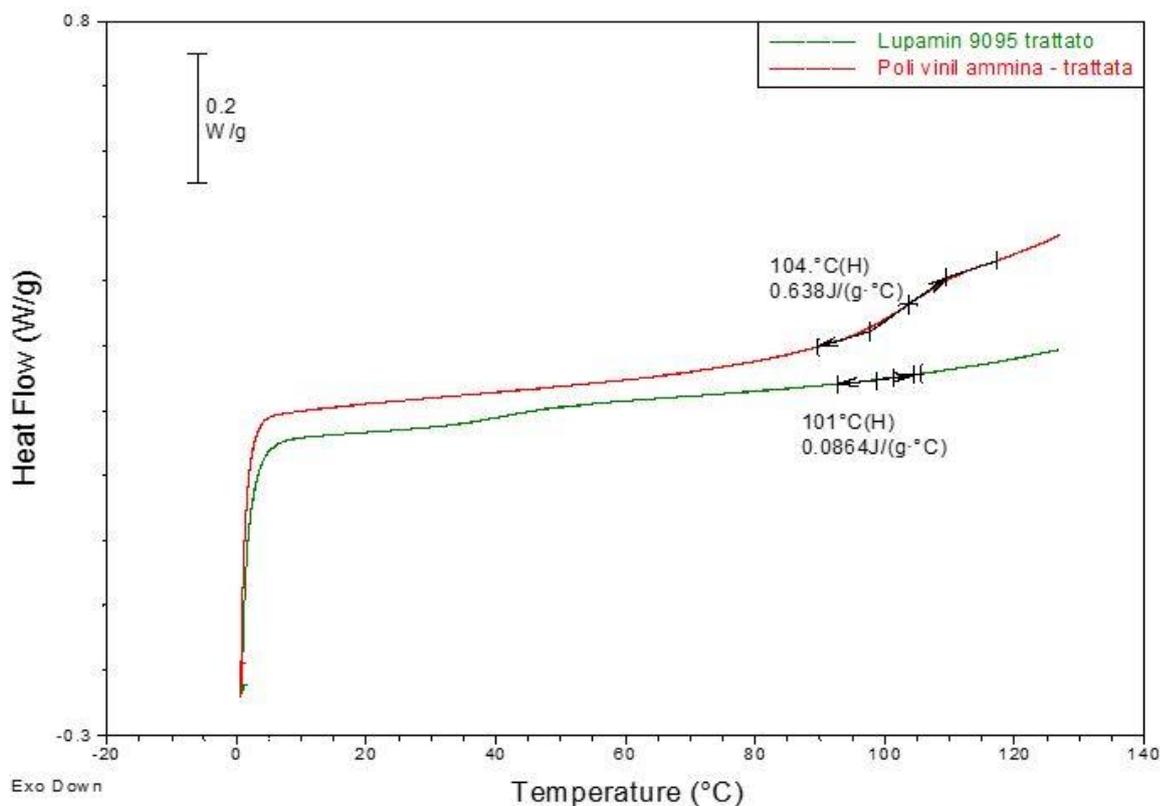


Figura 64: DSC L9095 e PVAm metodo 5

La Tg della L9095 è molto meno evidente rispetto a quella del metodo 5, perché nel prodotto commerciale il polimero è solo circa il 30 % della massa.

In figura 65 sono mostrati a confronto le DSC degli altri campioni significativi.

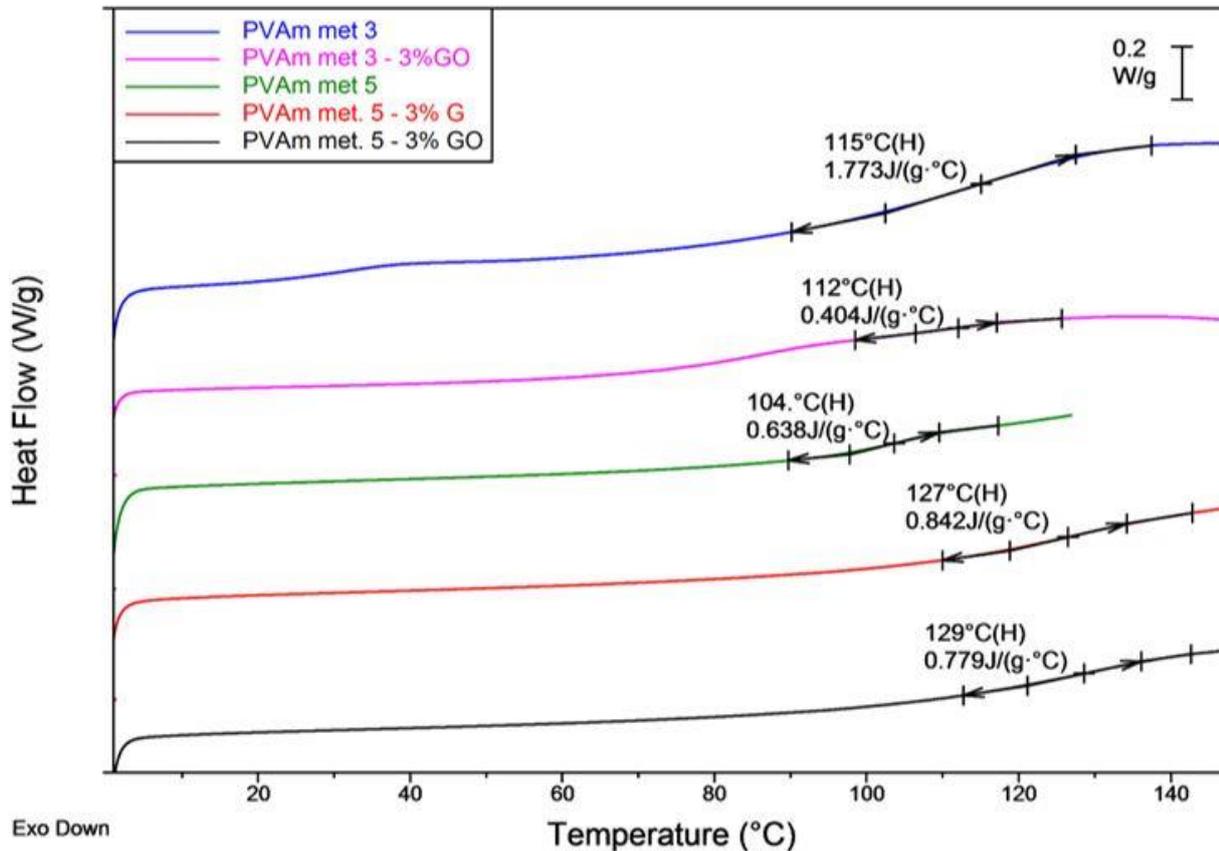


Figura 65: confronto DSC dei campioni PVAm met.3 tal quale e con 3% GO; e PVAm met.5 tal quale, con 3% G e 3% GO

La temperatura di transizione vetrosa del materiale purificato con metodo 3 è risultata 115 °C, più alta di quella del materiale purificato con metodo 5.

Con l'aggiunta del 3% di grafene e di grafene ossido al materiale purificato con metodo 5 si ha un aumento di Tg, che passa rispettivamente da 104 °C a 127 e 129 °C. Questo risultato indica che la struttura si è irrigidita grazie all'aggiunta dei rinforzanti, confermata dai test effettuati al permeometro.

L'aggiunta del 3 % di grafene ossido al materiale purificato con metodo 3, invece, non solo non alza la Tg, ma la abbassa leggermente, passando da 115 a 112 °C. Questo risultato può essere dovuto al fatto che il sale sodio formiato è una carica che conferisce maggiore rigidità alla matrice polimerica

rispetto al grafene ossido, quindi l'introduzione di quest'ultimo comporta a un abbassamento di Tg, non un aumento; oppure a una parziale incompatibilità del grafene ossido con questo sistema. Però, pur avendo una notevole rigidità grazie al sodio formiato, nei test al permeometro le membrane metodo 3 senza rinforzante non reggono più di un ciclo di test, mentre quelle col 3% di grafene ossido, leggermente meno rigide, invece resistono per tempi indefiniti. Questo comportamento è dovuto al fatto che il sodio formiato è solubile in acqua, ed essendo i test condotti a elevate umidità il sale tende a solubilizzarsi perdendo la sua componente "rinforzante"; mentre il GO rimane stabile a prescindere dall'umidità del sistema.

4.2.3 Microscopio a Scansione Elettronica (SEM)

Le analisi al SEM sono state condotte per determinare, grazie al rivelatore EDX, la composizione delle ceneri dei campioni per identificare la natura dei residui, e per visionare morfologia e dispersione dei rinforzanti usati all'interno della matrice.

Analisi elementare ceneri

Come già accennato, in tutti i campioni, dal prodotto commerciale al materiale purificato, sono stati ottenuti dei residui particolarmente elevati: circa il 40 % m/m per la Lupamin 9095 vergine, e il 5-10 % per i materiali purificati.

Questi risultati hanno dimostrato che l'ipotesi secondo la quale nel prodotto commerciale di partenza (L9095) siano presenti soltanto il copolimero (polivinilammmina + N-vinilformammide) e il sale (formiato di sodio), è errata, visto che questi composti degradano se spinti alle condizioni sperimentali applicate (600-800 °C in aria).

Tramite SEM con rivelatore EDX è stato possibile effettuare l'analisi elementare delle ceneri ottenute dai seguenti campioni di membrana:

- Lupamin 9095
- PVAm purificata con metodo 3
- PVAm purificata con metodo 5

Dalle analisi EDX (figure 66-72) è emerso che, come previsto, in tutti e tre i campioni analizzati il sodio è sempre presente, in ogni punto analizzato, e in elevata quantità. Essendo la EDX un tipo di

analisi superficiale è poco opportuno utilizzare le informazioni raccolte per trarre conclusioni quantitative accurate.

Analizzando i risultati dei vari campioni, è comunque emerso che nelle ceneri del prodotto commerciale di partenza, Lupamin 9095, i componenti incogniti presenti (ma non dichiarati in scheda tecnica) sono il cloro, che rimane nelle ceneri sotto forma di NaCl, e il Silicio che si ritrova nelle ceneri come SiO₂.

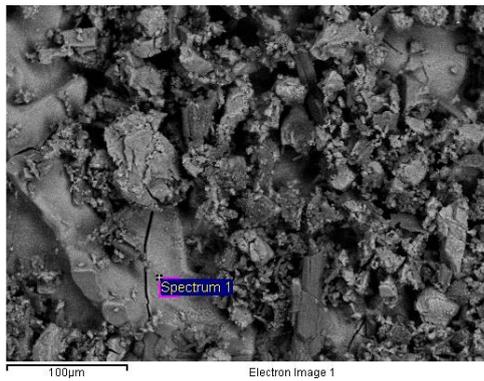
Nelle ceneri del metodo 3 è presente principalmente cloro legato al sodio, mentre scompare il segnale della silice. In questo campione è presente sotto forma di impurezza, probabilmente ambientale, anche del fosforo (fosfato), chiaramente visibile nelle figure come impurezza puntuale di forma tondeggiante e scura.

Nelle ceneri del metodo 5 il componente principale è la silice, mentre il cloro è presente in minore quantità rispetto al metodo 3. L'alluminio presente in queste ceneri è dovuto alla contaminazione con l'alluminio utilizzato per l'estrazione Soxhlet.

Il fatto che nelle ceneri del metodo 5 sia presente per la maggior parte silice e pochissimo cloro fa dedurre che la resina utilizzata effettivamente non rilascia cloruro, anzi, aiuta a rimuoverlo essendo molto affine a questo anione.

Di seguito vengono esposti presentati i principali risultati ottenuti:

Lupamin 9095 (ceneri)



Element	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
O K	3.89	0.41	7.36
Na K	22.87	0.24	30.14
Si K	0.27	0.05	0.30
Cl K	71.35	0.41	60.97
K K	1.58	0.10	1.22
Ni K	0.04	0.22	0.02
Totals	100.00		

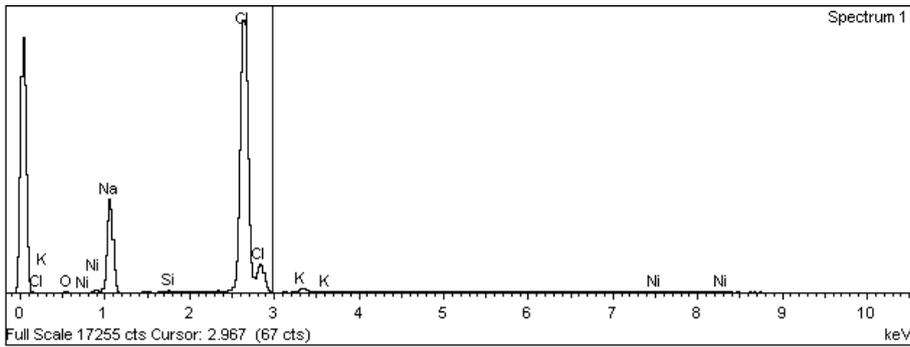
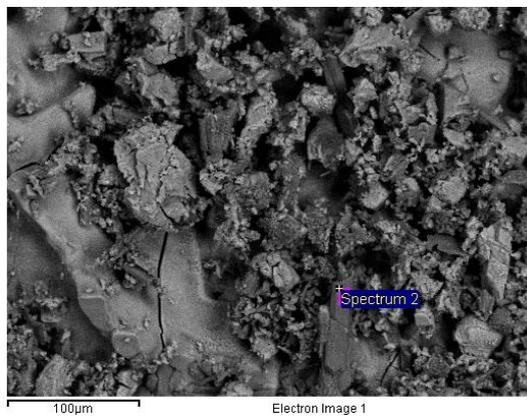


Figura 66: SEM EDX delle ceneri L9095 I)



Element	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
O K	43.23	0.16	55.69
Na K	30.71	0.12	27.53
Mg K	0.11	0.03	0.10
Al K	0.30	0.03	0.23
Si K	10.24	0.06	7.51
P K	0.20	0.02	0.14
S K	0.41	0.02	0.27
Cl K	13.61	0.07	7.91
K K	1.18	0.03	0.62
Totals	100.00		

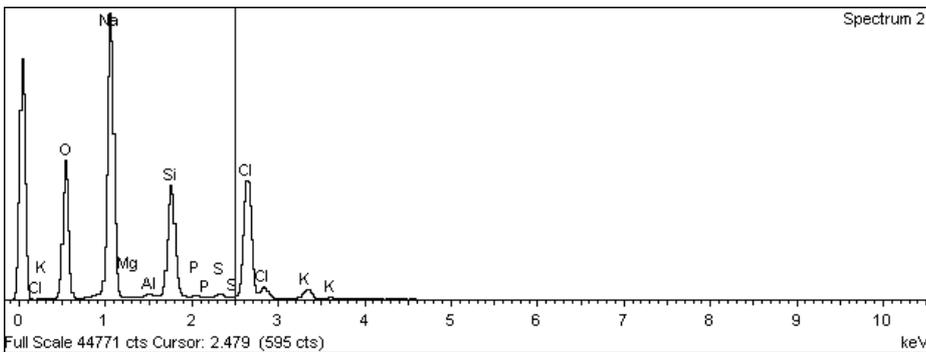
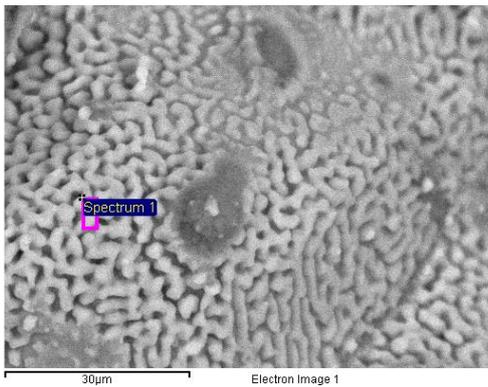


Figura 67: SEM EDX delle ceneri L9095 II)

PVAm metodo 3 (ceneri)



Element	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
O K	2.06	0.19	3.68
Na K	40.25	0.13	49.98
Cl K	56.22	0.15	45.27
K K	1.27	0.04	0.93
Ca K	0.20	0.03	0.14
Totals	100.00		

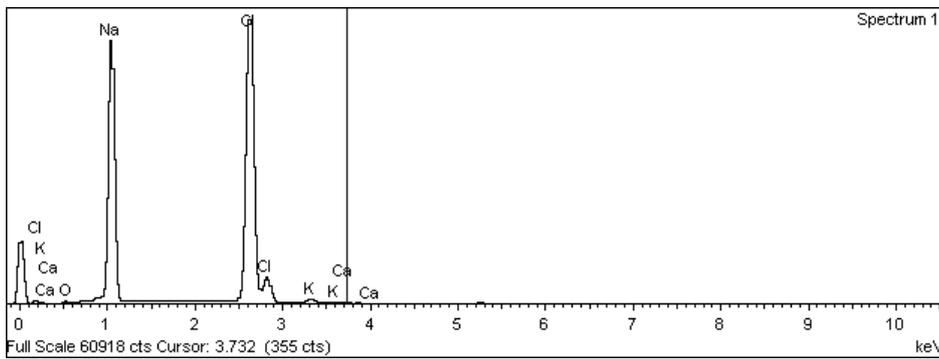
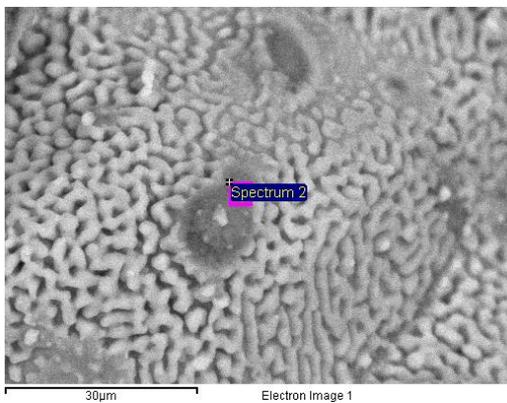


Figura 68: SEM EDX delle ceneri PVAm met.3 I)



Element	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
O K	46.77	0.15	58.40
Na K	34.11	0.12	29.64
Mg K	0.11	0.03	0.09
Si K	0.52	0.03	0.37
P K	13.41	0.08	8.65
S K	0.35	0.02	0.22
Cl K	4.02	0.04	2.26
K K	0.56	0.02	0.29
Ca K	0.16	0.02	0.08
Totals	100.00		

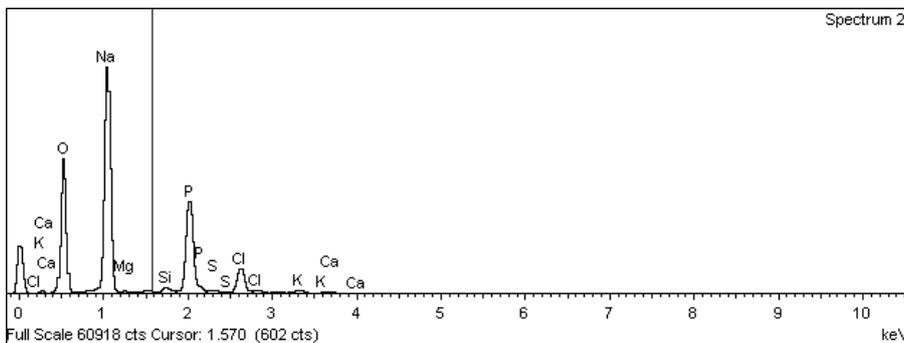
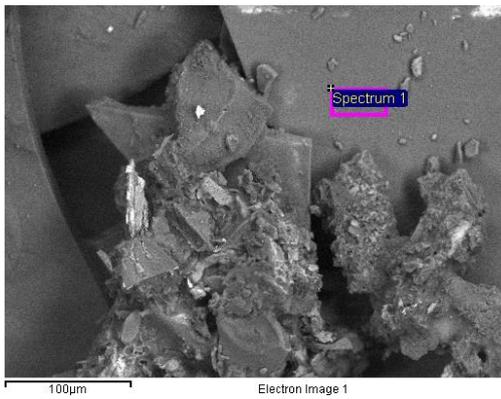


Figura 69: SEM EDX delle ceneri PVAm met.3 II)

PVAm metodo 5 (ceneri)



Element	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	4.50	0.92	7.04
O K	54.18	0.59	63.58
Na K	14.11	0.21	11.53
Al K	3.60	0.09	2.50
Si K	20.33	0.26	13.59
S K	1.76	0.06	1.03
K K	1.05	0.05	0.51
Ca K	0.46	0.04	0.22
Totals	100.00		

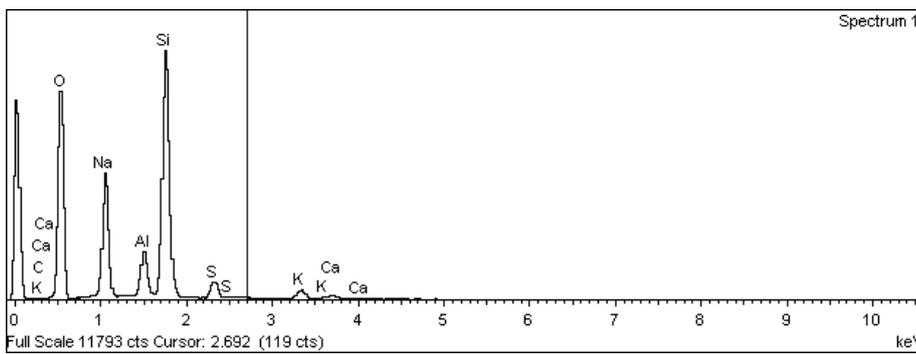
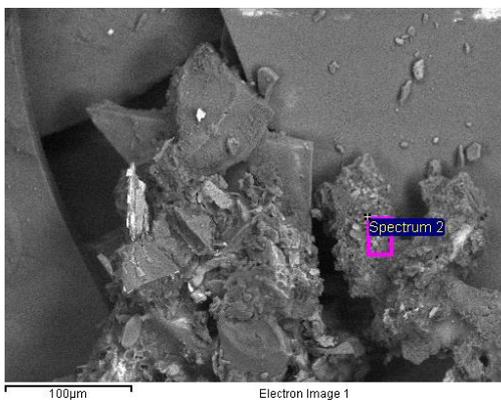


Figura 70: SEM EDX delle ceneri PVAm met.5 I)



Element	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	8.11	1.43	12.21
O K	55.58	0.94	62.81
Na K	13.28	0.30	10.44
Al K	3.14	0.12	2.11
Si K	17.06	0.34	10.98
S K	1.29	0.08	0.73
Cl K	0.57	0.06	0.29
K K	0.68	0.06	0.31
Ca K	0.30	0.05	0.13
Totals	100.00		

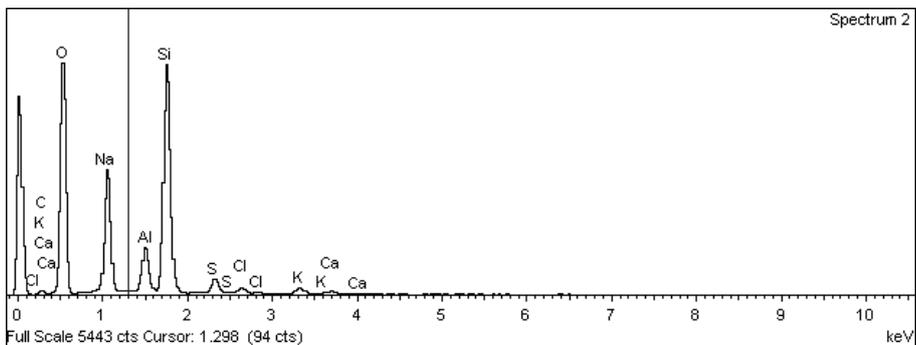
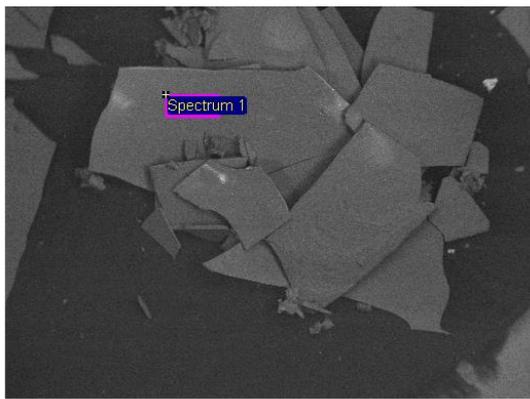


Figura 71: SEM EDX delle ceneri PVAm met.5 II)



Element	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	3.40	1.50	5.19
O K	60.44	1.09	69.31
Na K	13.01	0.42	10.38
Al K	3.69	0.20	2.51
Si K	18.86	0.47	12.32
K K	0.60	0.09	0.28
Totals	100.00		

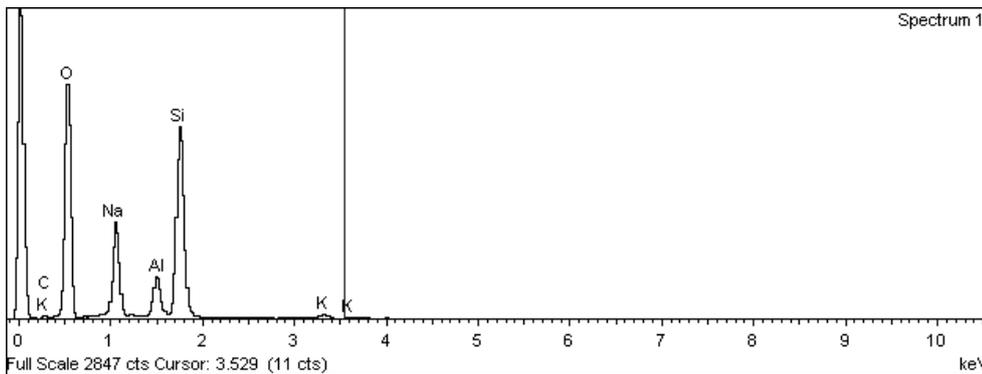


Figura 72: SEM EDX delle ceneri PVAm met.5 III)

Morfologia superficie di frattura

Per vedere il modo in cui i rinforzanti si disperdono nella matrice è stata effettuata l'analisi SEM della superficie di frattura delle membrane preparate sia con che senza rinforzo in modo da avere il bianco del polimero e poterlo confrontare con i campioni compositi; nello specifico i campioni analizzati sono:

- PVAm metodo 3 (bianco)
- PVAm metodo 3 rinforzata con 3% GO
- PVAm metodo 5 (bianco)
- PVAm metodo 5 rinforzata con 3% GO
- PVAm metodo 5 rinforzata con 3% grafene

Di seguito vengono riportate le immagini SEM ottenute e i principali risultati:

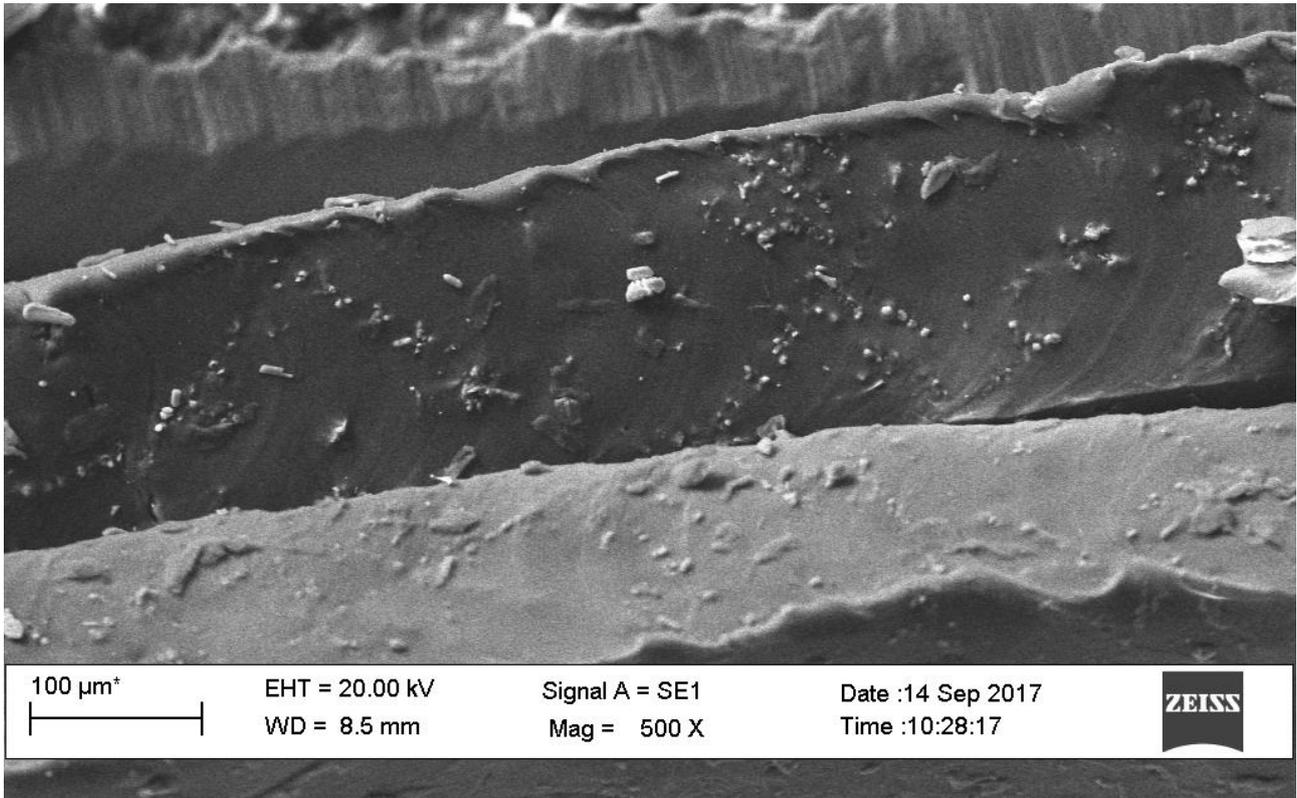


Figura 73: SEM superficie di frattura PVAm met.3 (bianco)

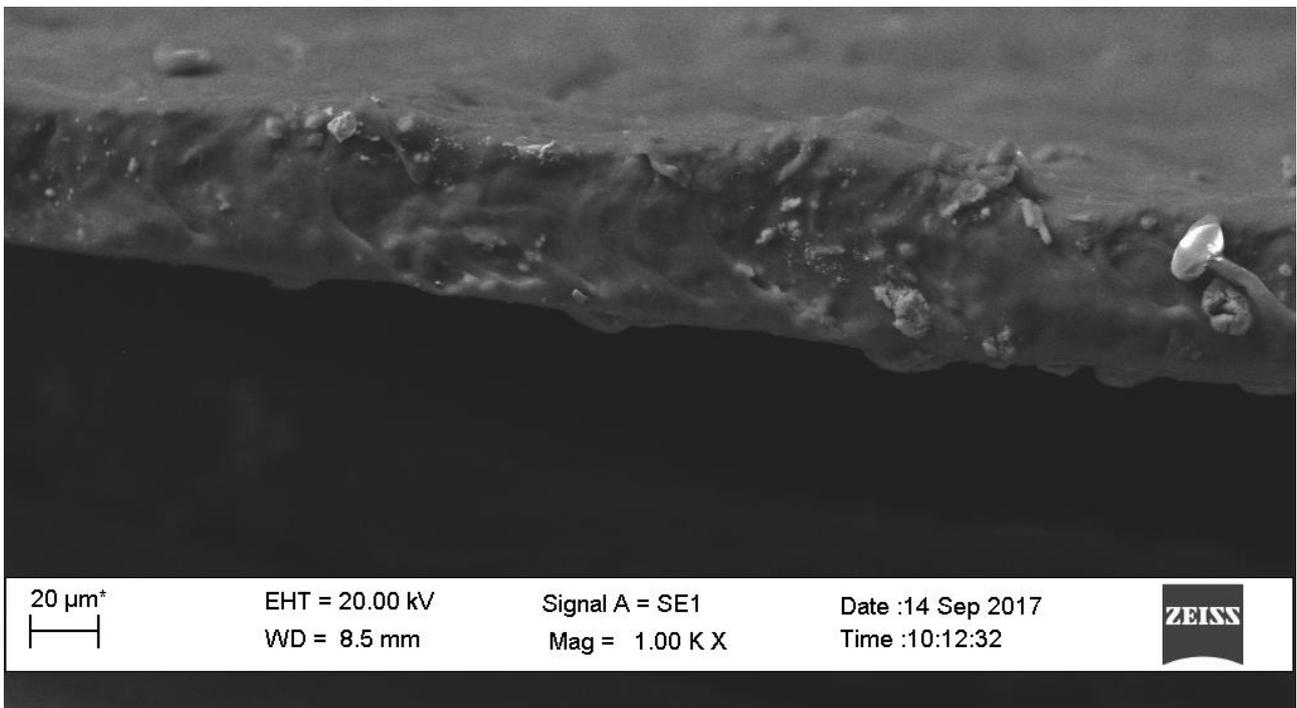


Figura 74: SEM superficie di frattura PVAm met.3 + 3% GO

PVAm met.5

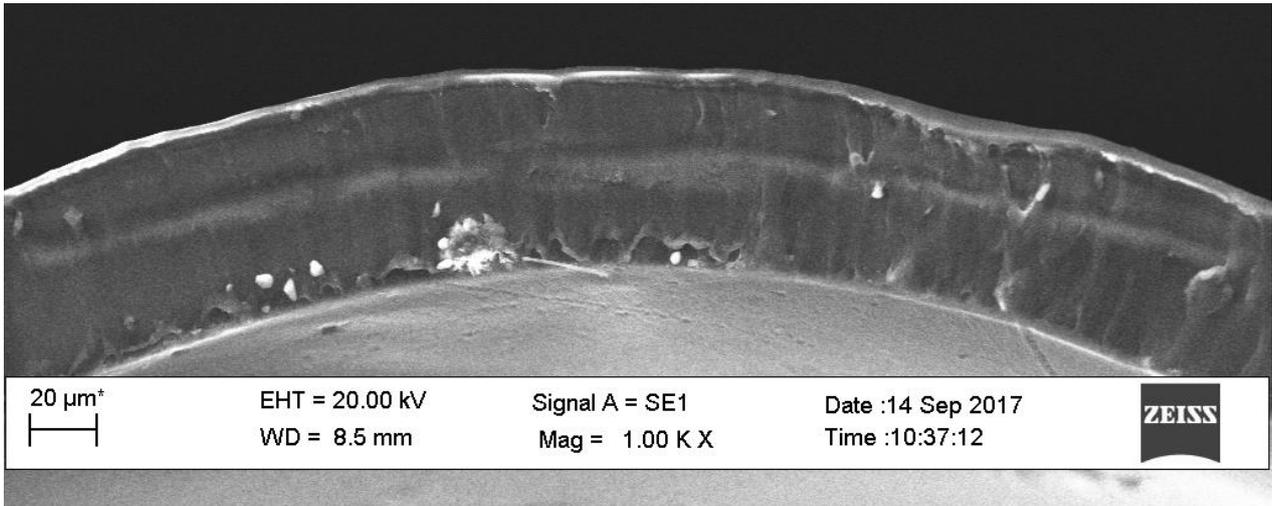


Figura 75: SEM superficie di frattura PVAm met.5 (bianco)

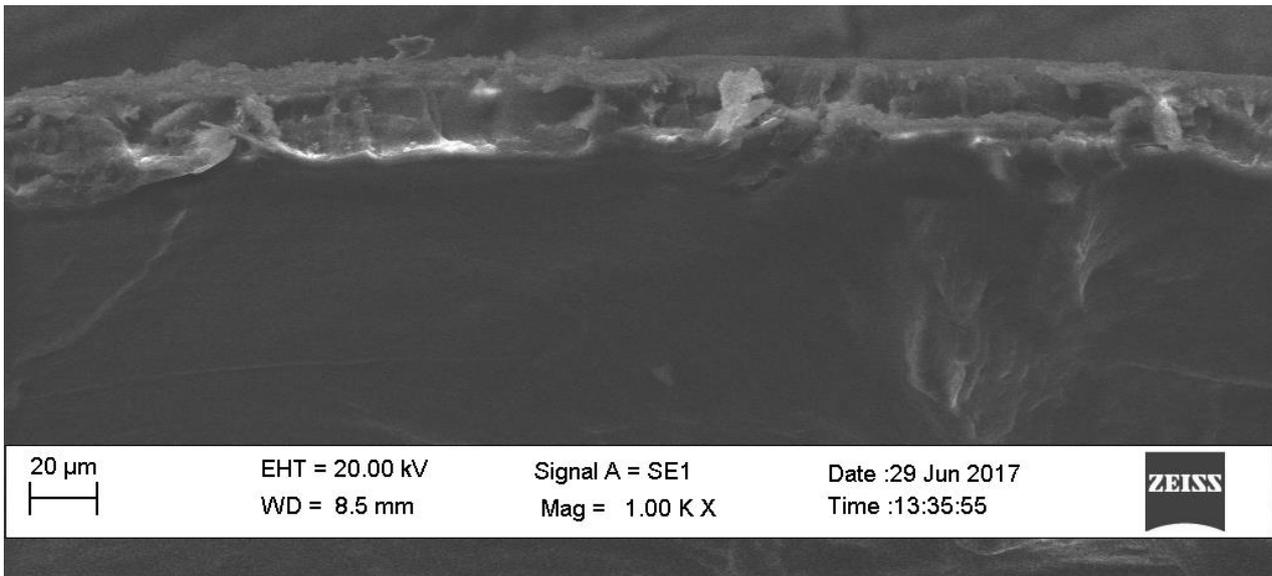


Figura 76: SEM superficie di frattura PVAm met.5 + 3% GO

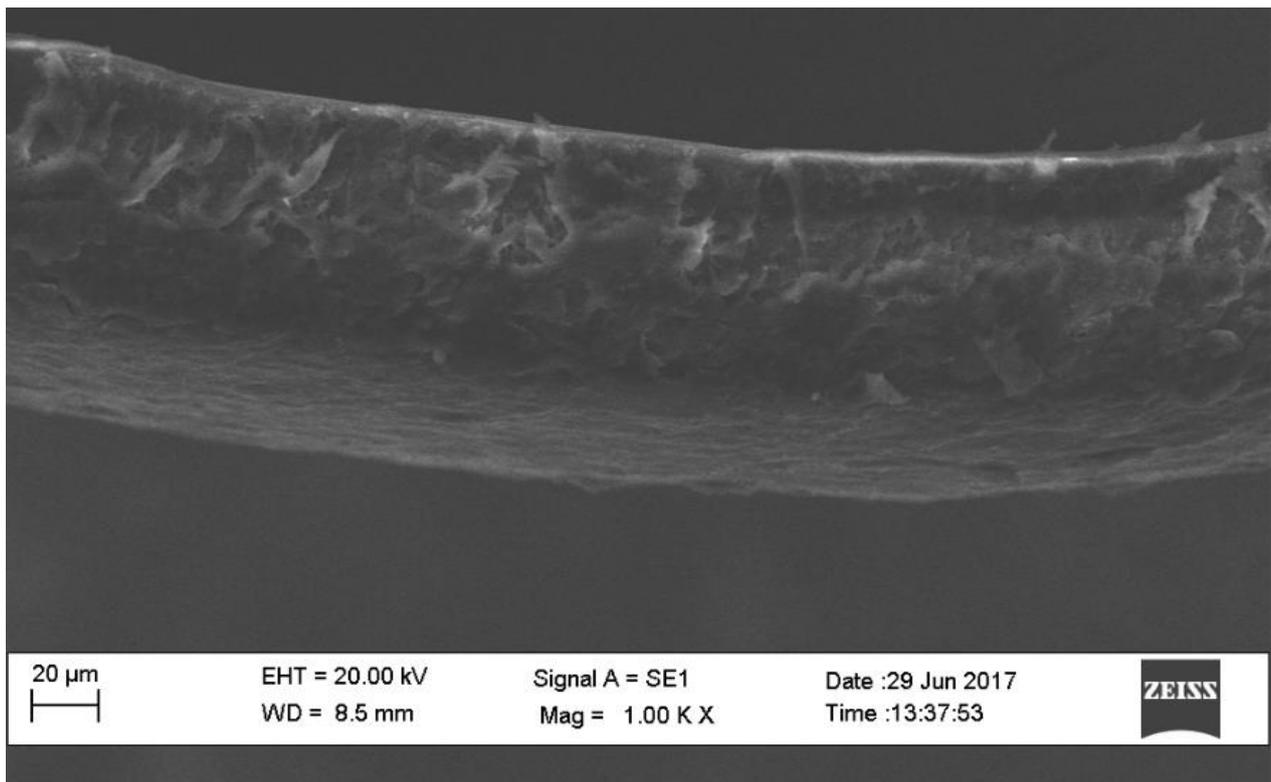
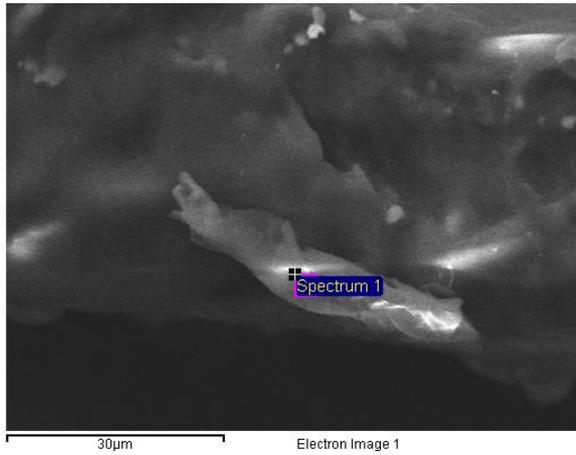


Figura 77: SEM superficie di frattura PVAm met.5 + 3% G

Le immagini SEM delle membrane tal quali presentano una superficie di frattura molto liscia e regolare con inclusioni di sali inorganici confermati dall'analisi EDX di seguito riportata.

Nel caso di tutti e tre i campioni rinforzati, invece, la superficie di frattura è risultata molto più irregolare e ondulata. Questo comportamento è tipico della frattura di materiali polimerici contenenti al loro interno percentuali più o meno elevate di nanocariche 2D (come il grafene e il grafene ossido). Confrontando i due diversi rinforzanti, grafene e grafene ossido, si osserva che quest'ultimo sembra intercalarsi in maniera migliore con la matrice polimerica. Infatti, rispetto al grafene, le superfici delle membrane che lo contengono appaiono più omogenee e non si osservano “scaglie” troppo evidenti. Questa diversa interazione è senz'altro dovuta alla diversa natura chimica dei rinforzanti applicati: il grafene ossido è polare e può quindi interagire con la matrice a base di polivinilammina, anch'essa polare, legandosi ad essa (anche chimicamente) e facendosi inglobare efficacemente; il grafene invece, essendo più apolare e inerte, ha difficoltà a interagire con la matrice non aderendo completamente ad essa e di conseguenza esplicando una proprietà di rinforzo meccanico minore. Nel caso della membrana metodo 3 caricata con il 3% di ossido di grafene è stato possibile osservare un agglomerato di foglietti di GO arrotolati tra loro (figura 78)

PVAm met.3 + 3% GO



Element	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	71.82	1.33	79.45
O K	20.47	1.24	17.00
Na K	1.18	0.14	0.68
Al K	3.77	0.20	1.86
S K	0.42	0.08	0.17
Cl K	1.36	0.12	0.51
K K	0.49	0.08	0.17
Ca K	0.48	0.08	0.16
Totals	100.00		

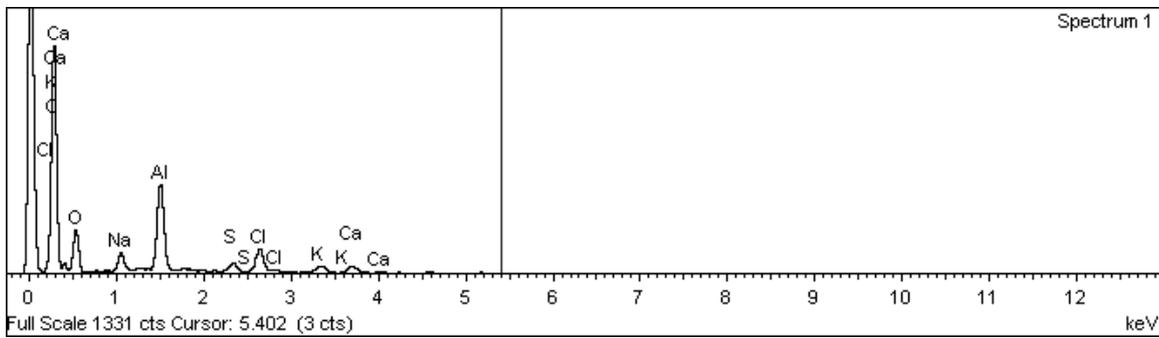


Figura 78: fogli di grafene ossido sulla superficie di frattura del campione PVAm met.3 + 3% GO

4.3 Test al Permeometro

I test al permeometro sono stati effettuati solo su membrane ottenute da solvent casting di soluzioni polimeriche purificate tramite metodo 3 e metodo 5, con e senza rinforzanti.

Quelle da metodo 4 non sono state testate in quanto questo è risultato lo step meno riproducibile, variando molto in funzione della quantità di materiale da purificare, forma fisica e tempo di esercizio, mentre i metodi sopra citati garantiscono una riproducibilità migliore.

In figura 79 vengono mostrati I risultati di permeabilità in funzione dell'umidità relativa di cinque diverse membrane:

- *PVAm met.3*: ottenuta da soluzione purificata con metodo 3 tal quale
- *PVAm met.5*: ottenuta da soluzione purificata con metodo 5 tal quale
- *PVAm met.3 (I) + 3% GO (XT4)*: ottenuta da soluzione purificata con metodo 3 + 3% m/m di grafene ossido
- *PVAm met.5 (3') + 3% GO (XT4)*: ottenuta da soluzione purificata con metodo 5 + 3% m/m di grafene ossido
- *PVAm met.5 + 3% graf.(XT6)*: ottenuta da soluzione purificata con metodo 5 + 3% grafene

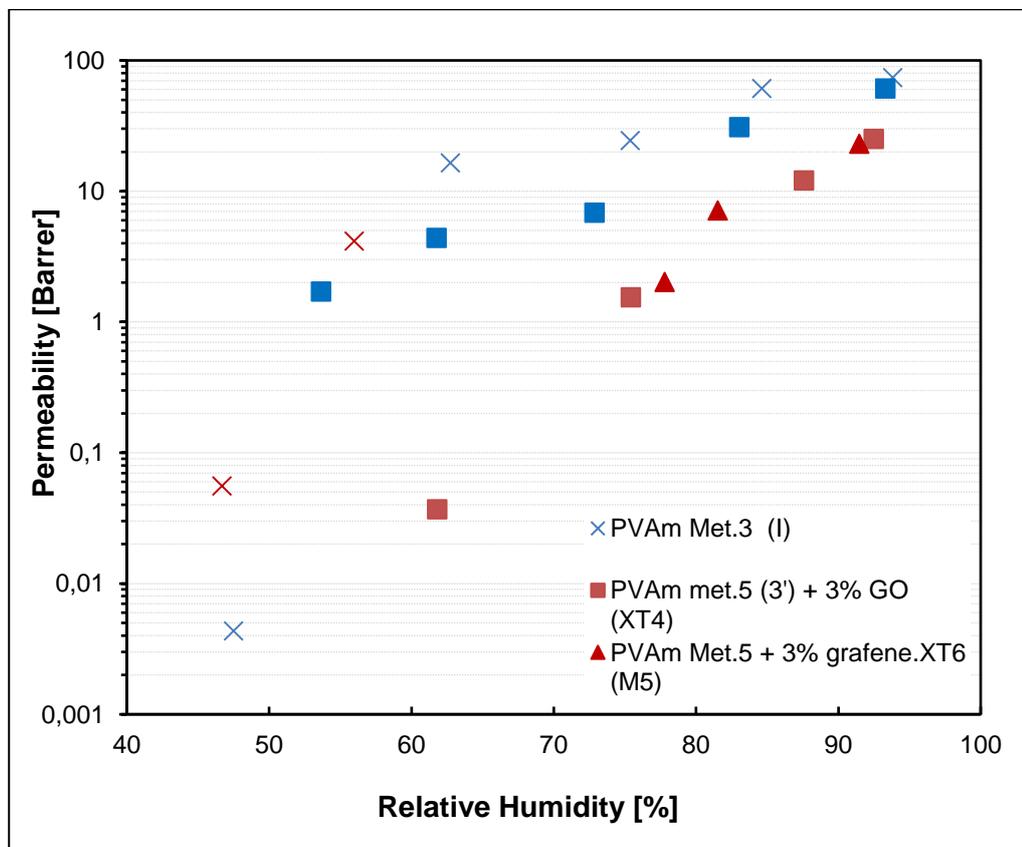


Figura 79: risultati di permeabilità CO₂ Vs RH%

Dal grafico è possibile notare che le membrane di polimero tal quale purificato con i due metodi seguono lo stesso andamento. Nel caso del metodo 5 sono stati ottenuti solamente due punti, in quanto a umidità superiori la membrana si rompeva, probabilmente a causa di swelling, e non si è riusciti ad andare oltre.

La membrana metodo 3 ha ceduto poco dopo l'ultimo punto, arrivando a un massimo 70-80 barrer con RH% \approx 95.

A causa dell'impossibilità di testare completamente la membrana metodo 5 è risultato impossibile effettuare un confronto tra i due materiali tal quali in termini di performance di permeazione.

Grazie ai rinforzanti, però, è stato possibile testare ad alte umidità anche le membrane ottenute tramite metodo 5, le quali hanno mostrato lo stesso identico andamento sia con grafene sia con grafene ossido, con un massimo di permeabilità intorno ai 20-30 barrer a RH% \approx 95.

Dal punto di vista della resistenza è emerso che la membrana metodo 5 rinforzata con grafene, sebbene abbia retto per diversi giorni e dato la possibilità di effettuare numerose prove, dopo circa 3-4 settimane di utilizzo ha ceduto, mentre quella rinforzata con grafene ossido non si è mai rotta pur essendo stata testata per più tempo.

Se ne è dedotto che quest'ultimo rinforzante, grazie alla sua maggiore affinità con la matrice polimerica, sia in grado di garantire una rigidità e tenuta meccanica più solide e stabili nel tempo, supposizione rafforzata dai risultati analitici ottenuti nel capitolo precedente.

Dato che i test in questione impiegano molto tempo, la quantità di polimero a disposizione era bassa, e che, grazie ai risultati con la metodo 5, è stato dedotto che l'influenza di grafene e grafene ossido sulle prestazioni di permeabilità è praticamente identica, è stato scelto il grafene ossido come rinforzante principale per questi sistemi, in quanto ha dimostrato di conferire una resistenza meccanica maggiore. Di conseguenza per i test su membrana metodo 3 composita è stato utilizzato direttamente questo materiale come rinforzante.

Dai risultati ottenuti si può vedere un evidente maggior permeabilità di quest'ultimo composito rispetto ai metodi 5, con un massimo di permeabilità molto simile alla metodo 3 tal quale, intorno ai 60-70 barrer. Questo comportamento potrebbe essere dovuto proprio alla natura della matrice: essendo meno purificata dal sale e in forma cationica l'impaccamento della catena polimerica è meno denso e compatto rispetto alla metodo 5, generando percorsi disponibili più larghi e numerosi per il passaggio delle molecole gassose.

In seguito vengono riportati i risultati di permeazione dell'azoto:

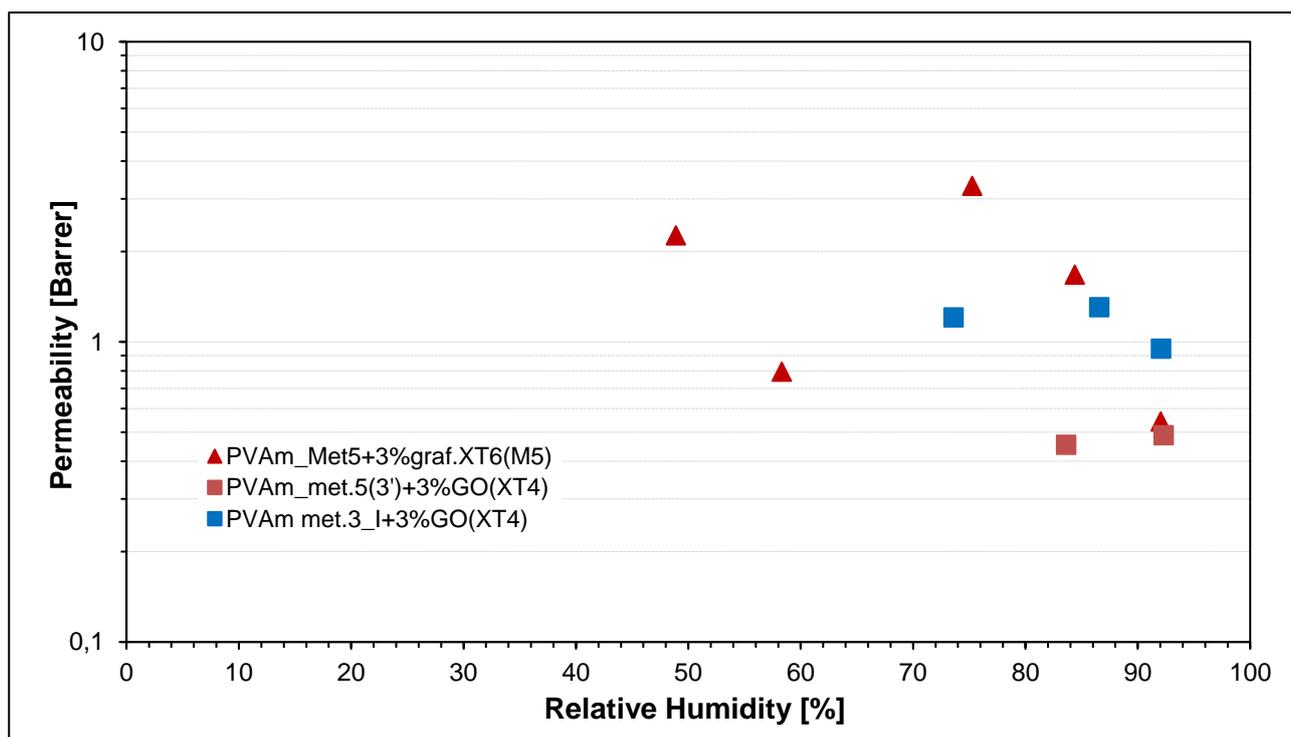


Figura 80: Risultati di permeabilità N₂ Vs RH%

Come mostrato in figura 80, sono state testate con l'azoto solamente le membrane composite contenenti grafene e grafene ossido, in quanto sono stati gli unici campioni in grado di resistere a due cicli di test (prima CO₂ a diverse RH%, poi N₂ a diverse RH%).

I valori di permeabilità di questo gas sono risultati molto oscillanti, e soprattutto non hanno mostrato alcuna dipendenza dall'umidità relativa percentuale, di conseguenza in questo caso la permeabilità è rappresentata dalla media di tutti i valori di permeazione alle diverse umidità percentuali, in tabella 3 vengono riportati i principali risultati ottenuti:

Tabella 3: Risultati di permeabilità medie per l'azoto

Membrana Campione	Permeabilità N ₂ media [Barrer]	Deviazione Standard [Barrer]	Deviazione Standard %
PVAm met.3 + 3% grafene ossido	1,15	0,18	16
PVAm met.5 + 3% grafene ossido	0,45	0,03	7,6
PVAm met.5 + 3% grafene	1,72	1,13	65,2

L'elevato scattering dei dati per il metodo 5 rinforzato con grafene rende il risultato poco preciso, con una deviazione standard intorno al 65%. Per questo motivo la selettività CO₂/N₂ è stata calcolata solo per i campioni rinforzati col grafene ossido.

Dato che i test di permeazione di CO₂ e N₂ sono stati svolti separatamente, è stata calcolata la selettività ideale tramite il rapporto delle permeabilità ottenute dai due diversi gas, come già illustrato nel capitolo 1 (equazione 11).

Inoltre, visto che la permeabilità di CO₂ varia in funzione dell'umidità relativa, per confrontare i risultati fra loro questi sono stati interpolati alle stesse RH%, applicando l'equazione 24:

$$\frac{\ln P_{RH^*} - \ln P_{RH1}}{\ln P_{RH2} - \ln P_{RH1}} = \frac{RH^* - RH_1}{RH_2 - RH_1} \quad (24)$$

I risultati di selettività CO₂/N₂ e permeabilità di CO₂ vengono mostrati nel Robenson's plot di figura 81:

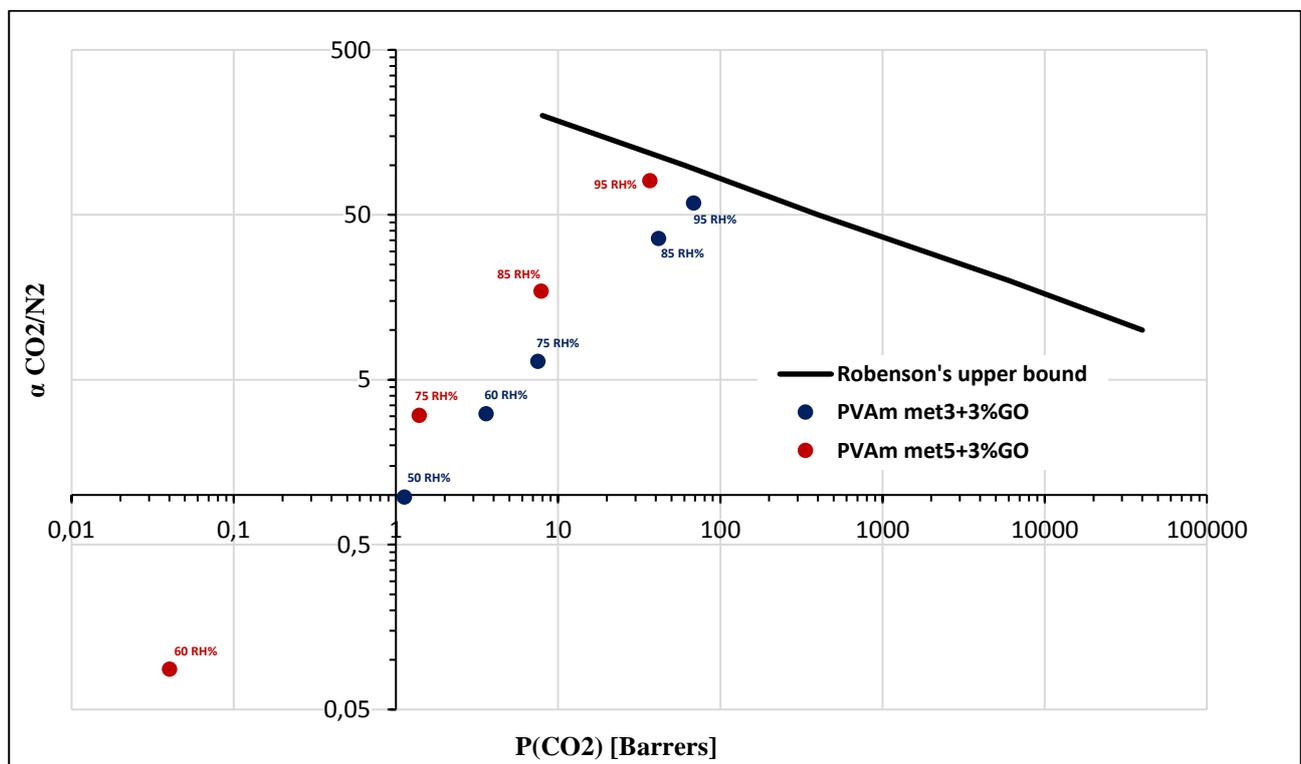


Figura 81: risultati di selettività CO₂/N₂ VS permeabilità CO₂ delle membrane composite ottenute a base di PVAm e grafene ossido sul Robenson's Plot

Dal grafico è evidente che il trend dei dati è esattamente identico per entrambi i campioni: sia permeabilità sia selettività aumentano linearmente all'aumentare dell'umidità relativa, con la medesima pendenza.

Nel caso del metodo 5 l'umidità relativa ha un'influenza maggiore sulle prestazioni della membrana rispetto al metodo 3, visto che all'aumento dell'umidità si ha un maggiore incremento di selettività e permeabilità; infatti fino all'85% di umidità relativa la membrana metodo 3 sembra quella più performante sia in selettività sia in permeabilità, ma arrivando al 95 RH% il campione metodo 5 esibisce una selettività superiore avvicinandosi leggermente di più alla Robenson upper bound.

Capitolo 5: Conclusioni

Nell'ambito del lavoro sperimentale svolto sono stati applicati e studiati approcci di diversa natura per giungere alla purificazione e realizzazione di membrane polimeriche per separazione di CO₂ a base di polivinilammina.

In primo luogo è stata esplorata la necessaria purificazione del prodotto commerciale di partenza, Lupamin 9095, dalle impurità saline contenute al suo interno in elevate quantità.

Le metodologie di purificazione sono state ideate studiando un compromesso tra qualità dei risultati e semplicità operativa, partendo dallo studio del metodo già applicato dal gruppo di ricerca, fino ad arrivare allo sviluppo di due metodi principali:

- Metodo di purificazione 3: consiste in un singolo step di precipitazione in etanolo della Lupamin 9095, in cui buona parte del sale resta disciolta nel solvente mentre il copolimero, insieme alle impurezze residue, precipita.

E' il metodo usato per velocità e praticità, pur non avendo rese ottime e non essendo in grado di neutralizzare la catena è comunque molto interessante per prove veloci e/o trial-and-error per studiare un sistema affine alla polivinilammina.

- Metodo di purificazione 5: consiste in diversi step, il primo è la precipitazione in etanolo della Lupamin 9095 (metodo 3), il secondo è l'estrazione solido-liquido con Soxhlet usando sempre etanolo come solvente, il terzo è il trattamento con resina a scambio anionico, infine si centrifuga la soluzione polimerica ottenuta per eliminare le impurezze ambientali.

Per monitorare la purificazione si è utilizzata l'analisi FT-IR ATR, seguendo la scomparsa del segnale del formiato di sodio, inizialmente individuato come impurezza principale. Si è inoltre scoperto che la catena polimerica nella L9095 è in forma cationica, ed è stata neutralizzata grazie al trattamento con resina.

E' il metodo migliore sia dal punto di vista sia di resa di purificazione sia per quanto riguarda la neutralizzazione del polimero, ma dato che è lungo e laborioso viene applicato quando sono necessari dati precisi.

Per comprendere meglio i risultati della purificazione è stato determinato il contenuto di ceneri inorganiche residue e la sua composizione elementare.

La L9095 tal quale contiene come impurezze sodio formiato, ioni cloruro e silice; mentre nel polimero purificato col metodo 5 rimane praticamente solo la silice.

La preparazione delle membrane è stata realizzata mediante solvent casting con evaporazione lenta. Nel caso delle soluzioni polimeriche contenenti grafene e grafene ossido questa tecnica è risultata maggiormente difficoltosa in quanto porta alla formazione di gradienti e/o agglomerati di rinforzante all'interno della membrana.

Il loading di rinforzante è stato 3% in massa per tutti i campioni.

I test di permeazione sono stati svolti in un permeometro a umido assemblato. Le membrane tal quali hanno mostrato un'elevata tendenza allo swelling, specialmente quelle ottenute da materiale purificato con metodo 5, rendendo necessaria l'aggiunta di rinforzanti per conferire al materiale la necessaria resistenza meccanica durante le prove di permeabilità.

Nei test di permeazione le membrane rinforzate con grafene e grafene ossido si sono dimostrate molto più resistenti, e tra i due il grafene ossido si è dimostrato quello più performante in quanto ha fornito una rigidità strutturale ottimale, dato che le membrane così rinforzate non hanno mai ceduto, mentre quelle con grafene hanno ceduto dopo 3-4 settimane di test.

I test di permeazione sono stati svolti a diverse umidità, in cui la CO₂ ha mostrato un aumento di permeabilità all'aumentare della RH%, mentre l'azoto ne è risultato del tutto indifferente.

In termini di risultati di permeazione, di tutti i sistemi testati il massimo di permeabilità CO₂ è stato ≈ 75 barrer, raggiunto con la membrana metodo 3 non rinforzata, mentre la maggior selettività è stata ≈ 80 ottenuta dalla membrana metodo 5 rinforzata con 3% di GO.

Di tutte le membrane testate, quelle su cui è stato possibile effettuare tutti i test e che poi hanno generato i dati migliori in termini di permeabilità CO₂ e selettività CO₂/N₂ sono state la membrana metodo 3 rinforzata con 3% GO e la membrana metodo 5 rinforzata con 3% GO, i cui risultati ottenuti ad alte umidità si sono avvicinati alla Robenson upper bound ma senza raggiungerla; a tal proposito c'è da considerare che questi sono lavori preliminari, con una carica di rinforzante forse eccessivamente abbondante (3% m/m) che potrebbe aver diminuito eccessivamente la permeabilità delle membrane.

In conclusione i risultati ottenuti si sono dimostrati incoraggianti per continuare ad esplorare le potenzialità dei materiali studiati in questo progetto per la separazione di CO₂, in particolare si sono distinti i compositi con matrice a base di polivinilammina più pura possibile (in questo caso metodo 5) e come rinforzante grafene ossido.

Per migliorare le prestazioni di permeabilità e selettività delle membrane, spostandosi verso la Robenson upper bound, in futuro sarà opportuno eseguire test con quantità di grafene ossido inferiori,

migliorare il metodo di casting, ed eventualmente migliorare le performances del sistema stesso tramite l'aggiunta di additivi aggiuntivi e/o funzionalizzazione di matrice e rinforzante.

Bibliografia

- [1] IPCC, Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change, 2014.
doi:10.1017/CBO9781107415416.
- [2] R. Khalilpour, K. Mumford, H. Zhai, A. Abbas, G. Stevens, E.S. Rubin, Membrane-based carbon capture from flue gas: A review, *J. Clean. Prod.* 103 (2015) 286–300.
doi:10.1016/j.jclepro.2014.10.050.
- [3] D.Y.C. Leung, G. Caramanna, M.M. Maroto-Valer, An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 39 (2014) 426–443.
doi:10.1016/j.rser.2014.07.093.
- [4] I. Sreedhar, R. Vaidhiswaran, B.M. Kamani, A. Venugopal, Process and engineering trends in membrane based carbon capture, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 68 (2017) 659–684.
doi:10.1016/j.rser.2016.10.025.
- [5] L.M. Robeson, The upper bound revisited, *J. Memb. Sci.* 320 (2008) 390–400.
doi:10.1016/j.memsci.2008.04.030.
- [6] B. Castro-Dominguez, P. Leelachaikul, S.B. Messaoud, A. Takagaki, T. Sugawara, R. Kikuchi, S.T. Oyama, The optimal point within the Robeson upper boundary, *Chem. Eng. Res. Des.* 97 (2015) 109–119. doi:10.1016/j.cherd.2015.03.002.
- [7] C.A. Kozlowski, Facilitated transport of metal ions through composite and polymer inclusion membranes, *Desalination.* 198 (2006) 132–140. doi:10.1016/j.desal.2006.02.004.
- [8] R. Faiz, K. Li, Olefin/paraffin separation using membrane based facilitated transport/chemical absorption techniques, *Chem. Eng. Sci.* 73 (2012) 261–284.
doi:10.1016/j.ces.2012.01.037.
- [9] S. Rafiq, L. Deng, M.-B. Hägg, Role of Facilitated Transport Membranes and Composite Membranes for Efficient CO₂ Capture - A review, *ChemBioEng Rev.* (2016) 68–85.
doi:10.1002/cben.201500013.
- [10] Y. Zhao, W.S. Winston Ho, Steric hindrance effect on amine demonstrated in solid polymer membranes for CO₂ transport, *J. Memb. Sci.* 415–416 (2012) 132–138.
doi:10.1016/j.memsci.2012.04.044.
- [11] T.-J. Kim, H. Vrålstad, M. Sandru, M.-B. Hägg, The effect of pH on CO₂-separation from post combustion gas by polyvinylamine based composite membrane, *Energy Procedia.* 37 (2013) 986–992. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2013.05.194.
- [12] B.M. Yoo, H.B. Park, Graphene Membranes, *Ref. Modul. Chem. Mol. Sci. Chem. Eng.* 1

(2017) 358–385. doi:10.1016/B978-0-12-409547-2.12229-2.

- [13] K.K. Chawla, *COMPOSITE MATERIALS - Science and Engineering*, Second, 2007.
- [14] B.M. Yoo, J.E. Shin, H.D. Lee, H.B. Park, Graphene and graphene oxide membranes for gas separation applications, *Curr. Opin. Chem. Eng.* 16 (2017) 39–47. doi:10.1016/j.coche.2017.04.004.
- [15] J.R. Potts, D.R. Dreyer, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, Graphene-based polymer nanocomposites, *Polymer (Guildf)*. 52 (2011) 5–25. doi:10.1016/j.polymer.2010.11.042.
- [16] T. Kuilla, S. Bhadra, D.H. Yao, N.H. Kim, S. Bose, J.H. Lee, Recent advances in graphene based polymer composites, *Prog. Polym. Sci.* 35 (2010) 1350–1375. doi:10.1016/j.progpolymsci.2010.07.005.
- [17] H.M. Kim T.K., Vralstad H., Sandru M., Separation performance of PVAm composite membrane for CO₂ capture at various pH levels, *J. Memb. Sci.* (n.d.).
- [18] V. V. Annenkov, E.N. Danilovtseva, V.A. Pal'shin, V.O. Aseyev, A.K. Petrov, A.S. Kozlov, S. V. Patwardhan, C.C. Perry, Poly(vinyl amine)-silica composite nanoparticles: Models of the silicic acid cytoplasmic pool and as a silica precursor for composite materials formation, *Biomacromolecules*. 12 (2011) 1772–1780. doi:10.1021/bm2001457.
- [19] geb. P. Angela Schmalen, *Post Polymerization Modification of Poly (vinyl amine) with Functional Epoxides ;*, 2014.
- [20] Y. Huang, D. Wu, X. Wang, W. Huang, D. Lawless, X. Feng, Removal of heavy metals from water using polyvinylamine by polymer-enhanced ultrafiltration and flocculation, *Sep. Purif. Technol.* 158 (2016) 124–136. doi:10.1016/j.seppur.2015.12.008.
- [21] Y. Huang, J.R. Du, Y. Zhang, D. Lawless, X. Feng, Removal of mercury (II) from wastewater by polyvinylamine-enhanced ultrafiltration, *Sep. Purif. Technol.* 154 (2015) 1–10. doi:10.1016/j.seppur.2015.09.003.
- [22] Y. Huang, *Applications of Polyvinylamine in Removal of Heavy Metals from Wastewater by Polymer-Enhanced*, (2016).
- [23] L. Jin, Q. Sun, Q. Xu, Y. Xu, Adsorptive removal of anionic dyes from aqueous solutions using microgel based on nanocellulose and polyvinylamine, *Bioresour. Technol.* 197 (2015) 348–355. doi:10.1016/j.biortech.2015.08.093.
- [24] S. Yu, M. Ma, J. Liu, J. Tao, M. Liu, C. Gao, Study on polyamide thin-film composite nanofiltration membrane by interfacial polymerization of polyvinylamine (PVAm) and isophthaloyl chloride (IPC), *J. Memb. Sci.* 379 (2011) 164–173. doi:10.1016/j.memsci.2011.05.061.

- [25] M. Liu, Y. Zheng, S. Shuai, Q. Zhou, S. Yu, C. Gao, Thin-film composite membrane formed by interfacial polymerization of polyvinylamine (PVAm) and trimesoyl chloride (TMC) for nanofiltration, *Desalination*. 288 (2012) 98–107. doi:10.1016/j.desal.2011.12.018.
- [26] Y. He, Z. Wang, S. Dong, S. Zhao, Z. Qiao, X. Cao, J. Wang, S. Wang, Polymeric composite membrane fabricated by 2-aminoterephthalic acid chemically cross-linked polyvinylamine for CO₂ separation under high temperature, *J. Memb. Sci.* 518 (2016) 60–71. doi:10.1016/j.memsci.2016.06.039.
- [27] Y. Chen, W.S.W. Ho, High-molecular-weight polyvinylamine/piperazine glycinate membranes for CO₂ capture from flue gas, *J. Memb. Sci.* 514 (2016) 376–384. doi:10.1016/j.memsci.2016.05.005.
- [28] J. Illergård, L. Wågberg, M. Ek, Bacterial-growth inhibiting properties of multilayers formed with modified polyvinylamine, *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. 88 (2011) 115–120. doi:10.1016/j.colsurfb.2011.06.023.
- [29] BASF Carrier System resolves strength problems of corrugating medium Combined use of synthetic dry strength agents, (n.d.).
- [30] BONDSTAR ® POLYVINYLAMINE, (n.d.) 1–3.
- [31] E.I. Farzad Zamani, Polyvinyl amine coated Fe₃O₄ @SiO₂ magnetic microspheres for Knoevenagel condensation, *Chinese J. Catal.* 35 (2014) 108–119. doi:10.1016/S1872.
- [32] De.wikipedia, tautomeria vinilamina, (n.d.).
https://www.google.it/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0ahUKEwiZ_L2_ssDVAhXMbhQKHSqUCa0QFggtMAA&url=https%3A%2F%2Fde.wikipedia.org%2Fwiki%2FVinylamin&usg=AFQjCNEaEWt1OSH9lI9H02MvgqcaCfyadQ
- [33] D.G. Papageorgiou, I.A. Kinloch, R.J. Young, Mechanical Properties of Graphene and Graphene-based Nanocomposites, *Prog. Mater. Sci.* 90 (2017) 75–127. doi:10.1016/j.pmatsci.2017.07.004.
- [34] A.C. Ferrari, F. Bonaccorso, V. Falko, K.S. Novoselov, S. Roche, P. Bøggild, S. Borini, F. Koppens, V. Palermo, N. Pugno, J. a. Garrido, R. Sordan, A. Bianco, L. Ballerini, M. Prato, E. Lidorikis, J. Kivioja, C. Marinelli, T. Ryhänen, A. Morpurgo, J.N. Coleman, V. Nicolosi, L. Colombo, A. Fert, M. Garcia-Hernandez, A. Bachtold, G.F. Schneider, F. Guinea, C. Dekker, M. Barbone, C. Galiotis, A. Grigorenko, G. Konstantatos, A. Kis, M. Katsnelson, C.W.J. Beenakker, L. Vandersypen, A. Loiseau, V. Morandi, D. Neumaier, E. Treossi, V. Pellegrini, M. Polini, A. Tredicucci, G.M. Williams, B.H. Hong, J.H. Ahn, J.M. Kim, H. Zirath, B.J. van Wees, H. van der Zant, L. Occhipinti, A. Di Matteo, I. a. Kinloch, T. Seyller,

- E. Quesnel, X. Feng, K. Teo, N. Rupesinghe, P. Hakonen, S.R.T. Neil, Q. Tannock, T. Löfwander, J. Kinaret, Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems, *Nanoscale*. 7 (2014) 4598–4810.
doi:10.1039/C4NR01600A.
- [35] P. Shapira, A. Gök, F. Salehi, Graphene enterprise: mapping innovation and business development in a strategic emerging technology, *J. Nanoparticle Res.* 18 (2016).
doi:10.1007/s11051-016-3572-1.
- [36] A. Zurutuza, C. Marinelli, Challenges and opportunities in graphene commercialization, *Nat. Nanotechnol.* 9 (2014) 730–734. <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2014.225>.
- [37] GOV.UK, Graphene: The Worldwide Patent Landscape in 2015, *Intellect. Prop. Off.* (2015) Graphene: The worldwide patent landscape in 2015.
- [38] Y. Zhong, Z. Zhen, H. Zhu, Graphene: Fundamental research and potential applications, *FlatChem*. 4 (2017) 20–32. doi:10.1016/j.flatc.2017.06.008.
- [39] R. Dimitri, *Grafene : Propriet` a , Sintesi e Applicazioni*, 2013.
- [40] en.wikipedia, graphene_eng, (n.d.). <https://en.wikipedia.org/wiki/Graphene>.
- [41] A. K. N. Geim, K.S. Novoselov, *The Rise of Graphene*, 2007. doi:10.1038/nmat1849.
- [42] I. Jung, D. a Field, N.J. Clark, Y. Zhu, D. Yang, R.D. Piner, S. Stankovich, D. a Dikin, H. Geisler, C. a Ventrice, R.S. Ruoff, Reduction Kinetics of Graphene Oxide Determined by Electrical Transport Measurements and Temperature Programmed Desorption, *J. Phys. Chem. C*. 113 (2009) 18480–18486. doi:10.1021/jp904396j.
- [43] BASF, Lupamin ® 9095, (2013).
- [44] R. and HAAS, Product Data Sheet AMBERLITE™ IRA900 Cl, (2008) 1–2.
- [45] ChemicalBook, Sodium formate, (n.d.).
http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB7353022.htm.
- [46] en.wikipedia, Kyoto_Protocol wiki, (n.d.). https://en.wikipedia.org/wiki/Kyoto_Protocol.
- [47] en.wikipedia, Paris Agreement, Paris Agreem. - Pre 2020 Action. (2016).
https://en.wikipedia.org/wiki/Paris_Agreement.
- [48] UNFCCC, Paris Agreement, *Conf. Parties Its Twenty-First Sess.* 21932 (2015) 32.
doi:FC/CP/2015/L.9/Rev.1.
- [49] N.-N.I. of S. and Technology, Sodium salt, (n.d.).
<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=B6010183&Mask=80>.

Ringraziamenti

L'autore desidera ringraziare: il dipartimento di ingegneria civile, chimica, ambientale e dei materiali DICAM per aver concesso la possibilità di svolgere questo lavoro di tesi presso i propri laboratori e strutture, i professori Loris Giorgini e Marco Giacinti Baschetti per la paziente e attenta supervisione alla stesura di questa tesi, l'ing. Davide Venturi per il supporto tecnico fornito durante il periodo di lavoro sperimentale, il professor Loris Giorgini e il dottor. Emanuele Maccaferri per aver collaborato direttamente con il progetto.