



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MESSINA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA

Dottorato di Ricerca in: Ingegneria e Chimica dei Materiali e delle Costruzioni

XXXV Ciclo

Ottimizzazione di rivestimenti compositi a base di S-PEEK e Zeolite per applicazioni nel settore dei sistemi ad adsorbimento

Dottorando:

Ing. Davide Palamara

Coordinatore:

Prof. Edoardo Proverbio

Tutor:

Prof. Luigi Calabrese

Anno Accademico 2022/2023

Sommario

1	Introduzione	4
2	Pompe di calore.....	11
2.1	Sistemi a compressione di vapore	12
2.1.1	Ciclo termodinamico.....	13
2.1.2	Vantaggi e svantaggi	14
2.2	Sistemi ad adsorbimento	14
2.2.1	Ciclo termodinamico.....	16
2.2.2	Vantaggi e svantaggi	18
2.2.3	Cicli di adsorbimento avanzati.....	19
3	Adsorbimento.....	19
3.1	Coppie adsorbente-adsorbato	20
3.1.1	Materiali adsorbenti	24
3.1.2	Fluidi refrigeranti	26
4	Letti adsorbenti	27
4.1	Letti non consolidati.....	28
4.2	Letti consolidati.....	28
5	Coating compositi adsorbenti.....	30
5.1	S-PEEK	31
5.2	Zeolite.....	34
5.3	Grafite esfoliata	37
6	Metodologie per la misurazione della cinetica di adsorbimento/desorbimento.....	39
6.1	Metodo Large Temperature Jump (LTJ).....	39
6.1.1	Thermal Large Temperature Jump (T-LTJ).....	40
7	Parte sperimentale	41
7.1	Materiali utilizzati	42
7.2	Solfonazione del PEEK.....	42

7.3	Misurazione del grado di solfonazione (DS).....	44
7.4	Analisi termogravimetrica.....	44
7.5	Analisi spettroscopica mediante FTIR	45
7.6	Deposizione del coating	46
7.7	Valutazione delle proprietà meccaniche	48
7.8	Valutazione delle proprietà di adsorbimento/desorbimento	51
7.9	Analisi della morfologia.....	52
7.10	Valutazione della cinetica di adsorbimento e desorbimento	52
7.10.1	Procedura e metodo di analisi dei risultati	54
7.11	Realizzazione degli scambiatori per la valutazione della cinetica	57
8	Discussione dei risultati	61
8.1	Caratterizzazione dell'S-PEEK.....	61
8.1.1	Misurazione del grado di solfonazione (DS)	61
8.1.2	Analisi termogravimetrica.....	62
8.1.3	Analisi spettroscopica	64
8.2	Caratterizzazione dei rivestimenti in Zeolite/S-PEEK.....	67
8.2.1	Proprietà Meccaniche.....	68
8.2.2	Microstruttura del materiale composito	75
8.2.3	Proprietà di adsorbimento e desorbimento tramite DVS	76
8.2.4	Valutazione della cinetica di adsorbimento e desorbimento tramite T-LTJ	81
8.2.5	Influenza del quantitativo di zeolite sulla cinetica di adsorbimento e desorbimento ..	93
8.3	Caratterizzazione dei rivestimenti in Zeolite/S-rPEEK.....	101
8.3.1	Caratterizzazione chimico-fisica e termica	101
8.3.2	Proprietà meccaniche	103
8.3.3	Microstruttura del materiale composito	110
8.3.4	Proprietà di adsorbimento e desorbimento tramite DVS	111
8.4	Caratterizzazione dei rivestimenti in Zeolite/S-PEEK/GE	113
8.4.1	Proprietà meccaniche	113

8.4.2	Proprietà di adsorbimento e desorbimento tramite DVS	117
8.4.3	Valutazione della cinetica di adsorbimento e desorbimento tramite T-LTJ	118
9	Conclusioni	124
10	Sviluppi futuri	127
11	Bibliografia	130

1 Introduzione

Negli ultimi anni il riscaldamento globale è sempre più accentuato a causa dei gas serra che impediscono al pianeta di smaltire il calore che accumula. L'effetto serra è un processo naturale che, grazie alla presenza di determinati gas nell'atmosfera (quali l'ozono, il vapore acqueo, il protossido d'azoto, il metano o l'anidride carbonica) permette al pianeta di mantenere una temperatura media di 15°C. A partire dall'industrializzazione dell'800 l'equilibrio naturale è stato modificato, soprattutto a causa dell'immissione nell'atmosfera di enormi quantità di anidride carbonica e metano, comportando un aumento della temperatura media mondiale.

Quanto detto può essere più facilmente apprezzato osservando i dati forniti dai satelliti della NASA [1]. In Figura 1 è riportato un grafico dell'andamento della quantità di anidride carbonica (CO₂) nell'atmosfera negli ultimi anni (ripulita dai naturali cambiamenti stagionali). La quantità di CO₂, dal 1958 al 2022, è aumentata a causa dell'attività umana del 33% (e del 50% dal 1750 [1]). In Figura 2, invece, è riportato un grafico dell'aumento della temperatura globale verificatosi fino ad oggi, rispetto ad un valore di temperatura medio ottenuto tra gli anni 50 e gli anni 80.

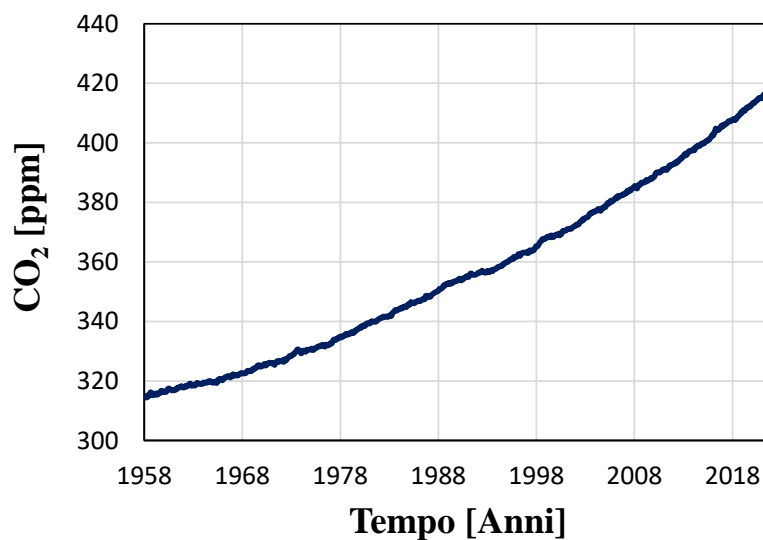


Figura 1. Andamento nel tempo della quantità di anidride carbonica nell'atmosfera.

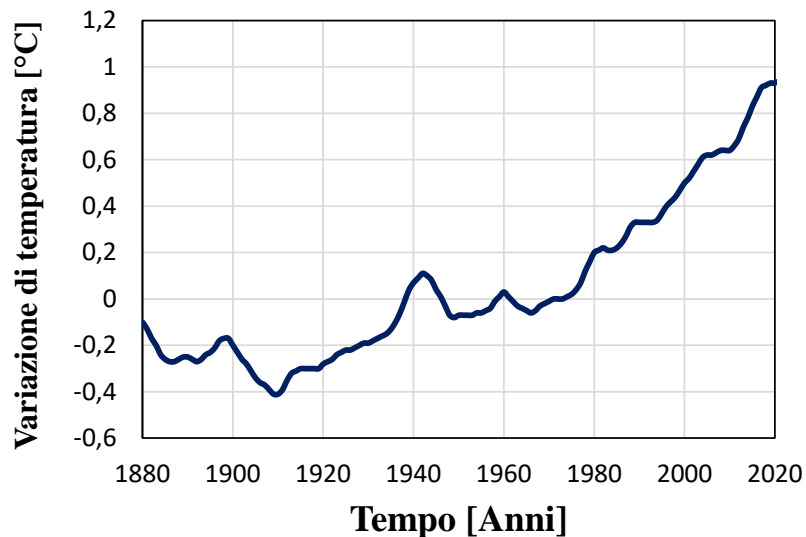


Figura 2. Andamento nel tempo della variazione di temperatura globale rispetto al valore medio ottenuto tra il 1950 e il 1980.

L'innalzamento della temperatura provoca una serie di problemi globali quali lo scioglimento dei ghiacci, l'innalzamento degli oceani (dovuto sia all'acqua proveniente dallo scioglimento sia all'espansione dell'acqua del mare dovuta al riscaldamento) e la desertificazione. Anche in questo caso l'entità di questi fenomeni può essere più chiara osservando i grafici ottenuti dai data forniti dalla NASA. Nella Figura 3 e nella Figura 4 sono riportati rispettivamente i grafici degli andamenti della massa dell'Antartide (in giga tonnellate) e dell'aumento del livello del mare in funzione del tempo negli ultimi anni.

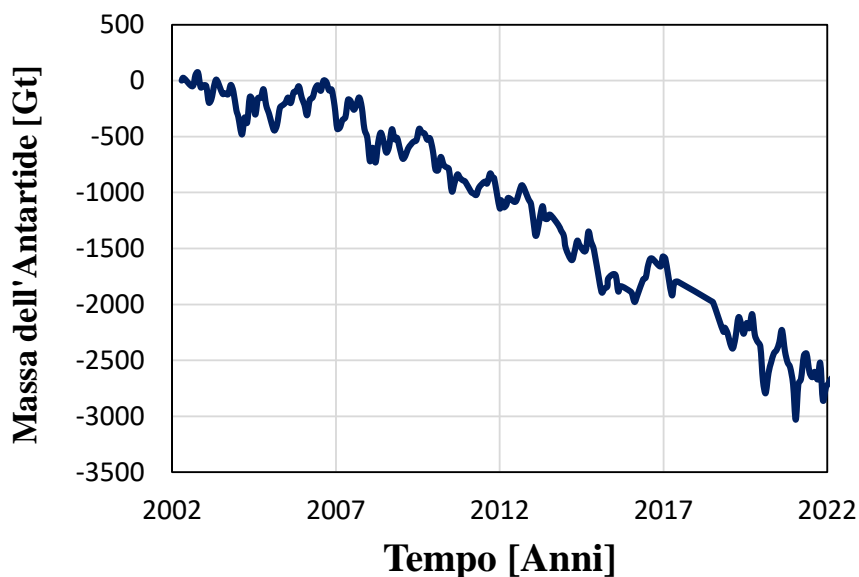


Figura 3. Andamento nel tempo della massa dell'Antartide.

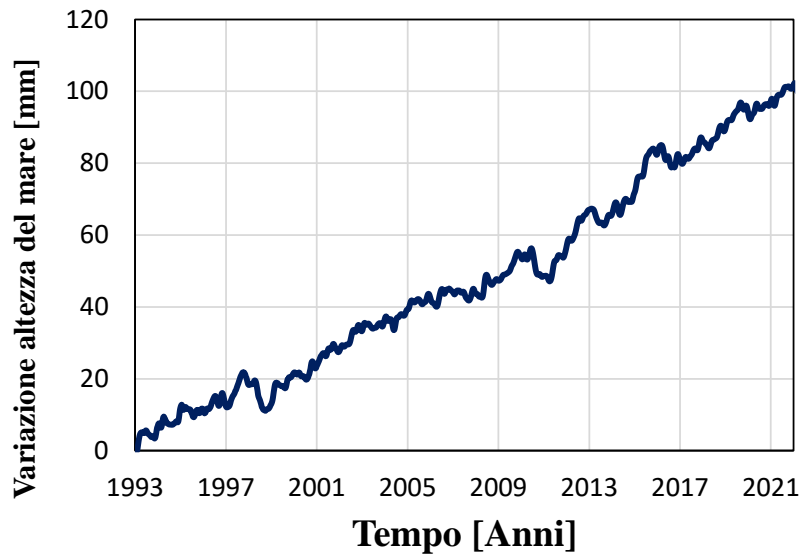


Figura 4. Variazione del livello medio del mare da 1993 al 2021.

Di fronte a questa situazione globale la ricerca e la politica si devono attivare. Parlando di politica climatica uno dei primi passi venne fatto nel 1992 con l'organizzazione a Rio de Janeiro della Conferenza sull'Ambiente e sullo Sviluppo delle Nazioni Unite che riunì 172 governi e diede vita alla Convenzione delle Nazioni Unite sui Cambiamenti Climatici (UNFCCC). Questa convenzione poneva degli obiettivi volti alla stabilizzazione dei gas serra ed all'efficientamento energetico, non ponendo, tuttavia, limiti obbligatori alle emissioni. Questi vennero stabiliti per la prima volta nel 1997 durante la terza Conferenza ONU sul Cambiamento Climatico (COP3) in cui venne sottoscritto il famoso protocollo di Kyoto (entrato in vigore solo nel 2005) che prevedeva (in modo diverso per ogni stato) l'obbligo di riduzione delle emissioni di gas serra rispetto ai valori del 1990.

Tuttavia solo dopo qualche anno sono state pensate delle strategie più realistiche per risolvere il problema ambientale. Infatti, nel 2011, durante la conferenza di Durban, si è deciso di definire, entro il 2015, un nuovo protocollo vincolante volto allo sviluppo sostenibile e allo sfruttamento delle energie rinnovabili, da essere attuato entro il 2020. Uno degli ultimi grandi passi è stato fatto, nel 2015 durante il COP 21, con l'accordo di Parigi che propone di limitare l'aumento della temperatura globale, entro la fine del secolo, al di sotto dei 2°C rispetto ai livelli pre-industriali.

In un contesto come questo nasce la necessità di volgere la tecnologia alla riduzione delle emissioni, dell'inquinamento e del consumo delle fonti di energia non rinnovabili. È fondamentale che si arrivi ad un livello tale che la tecnologia non abbia alcun impatto sull'ambiente.

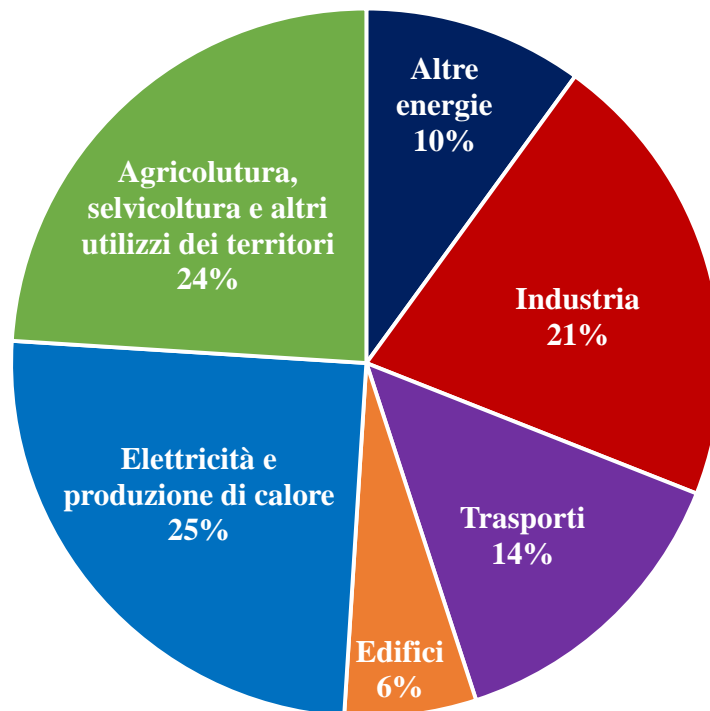


Figura 5. Emissioni totali di gas serra di origine antropica ($GtCO_2eq/anno$) per settore economico [2].

Oltre la NASA anche un'altra associazione intergovernativa, la IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), si occupa di raccogliere tutte le informazioni sul cambiamento climatico per renderle disponibili ai governi in modo che questi possano scegliere e attuare le politiche più adeguate. Nel grafico a torta in Figura 5 è riportata la percentuale di gas serra prodotta da ogni settore economico (il grafico è riferito a dati raccolti e forniti dall'IPCC nel 2014 [2]). Secondo questi dati, nel mondo, circa il 70% delle emissioni di gas serra derivano dall'uso di combustibili fossili per il condizionamento, la produzione e la fornitura di energia elettrica, il trasporto e l'industria. Riferendosi a dati più recenti, forniti dal World Resources Institute (WRI), la percentuale relativa a questo gruppo di settori nel 2019 non è cambiata molto, portandosi fino a circa il 74% [3].

Nel settore civile e industriale, i consumi sono largamente influenzati dall'utilizzo di sistemi di condizionamento dell'aria usati soprattutto per regolare la temperatura degli ambienti (sia per riscaldare che per raffreddare) e per la conservazione ed il trasporto degli alimenti.

Il consumo di energia per il raffreddamento degli ambienti è più che triplicato dal 1990, con implicazioni significative per le reti elettriche. Inoltre, gli ultimi sette anni sono stati i più caldi mai registrati, portando quindi ad un maggior utilizzo dei sistemi di condizionamento. Nel 2021 la domanda di energia per il raffreddamento degli ambienti ha rappresentato quasi il 16% del consumo

finale di elettricità del settore edilizio [4]. In Figura 6 è riportato l'andamento, continuamente crescente, delle emissioni di CO₂ relative al condizionamento dell'aria. Negli ultimi 20 anni le emissioni sono aumentate del 76% fino a raggiungere 1 Gt.

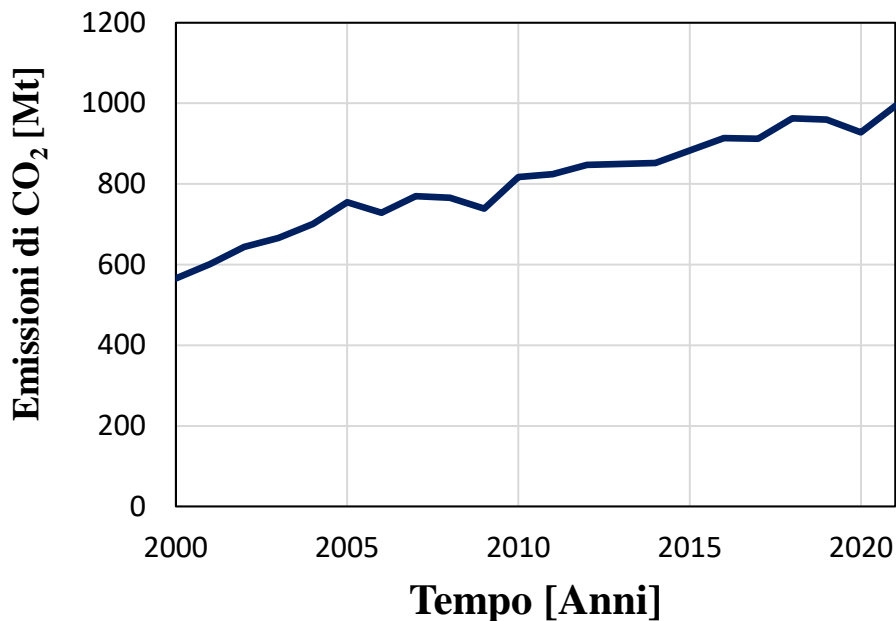


Figura 6. Andamento delle emissioni di CO₂ dal 2000 al 2020.

Ad oggi, per il condizionamento degli ambienti la tecnologia più diffusa è quella delle pompe di calore a compressione di vapore, il cui funzionamento si basa sulla compressione di un fluido di lavoro a mezzo di un compressore meccanico. Due dei problemi di questa tecnologia sono: l'elevato consumo di energia elettrica dovuto all'alimentazione del compressore meccanico; l'utilizzo di fluidi di lavoro nocivi, spesso a base di clorofluorocarburi (CFC) [5], che possono essere dispersi nell'ambiente durante l'utilizzo, a causa di perdite accidentali, provocando un aumento della concentrazione di gas serra [4].

Per risolvere questi problemi, si possono sfruttare le particolari capacità che hanno le zeoliti, i gel di silice e tanti altri solidi porosi, di adsorbire e desorbire vapori in modo ciclico rispettivamente rilasciando e assorbendo calore. Questo principio è sfruttato per il funzionamento delle pompe di calore ad adsorbimento (Adsorptive Heat Pump, AHP), tecnologia ancora in via di sviluppo utilizzata in alternativa ai tradizionali sistemi di condizionamento a compressione di vapore. Questi sistemi rappresentano un'opzione più sostenibile in quanto possono essere alimentati da calore di scarto (temperature inferiori ai 100°C), disponibile in grandi quantità in settori sia industriali che civili nonché nel settore automotive grazie al recupero del calore proveniente dai motori.

Tuttavia, se confrontati con i tradizionali sistemi a compressione di vapore, il loro impiego è fortemente limitato da una serie di fattori non trascurabili, quali il notevole ingombro e la bassa efficienza. Con l'obiettivo di superare questi problemi e rendere più competitivo il mercato delle pompe di calore ad adsorbimento, numerose ricerche sono state svolte allo scopo di trovare la migliore configurazione delle componenti del sistema [6]–[8] dei materiali adsorbenti [9]–[12] e dei cicli termodinamici in gioco [13][14].

Questa tesi di dottorato si è focalizzata proprio sullo sviluppo e l'applicazione di un innovativo rivestimento adsorbente a base di zeolite (SAPO 34). Infatti, i materiali adsorbenti normalmente vengono utilizzati nei sistemi AHP in forma di granuli o in forma di polveri miscelate a dei leganti per realizzare un rivestimento. I rivestimenti garantiscono ottime proprietà di trasferimento del calore tuttavia presentano un basso trasferimento del vapore all'interno della matrice utilizzata come legante che limita inoltre lo spessore che è possibile conferire ai rivestimenti e, di conseguenza, la quantità di materiale adsorbente al loro interno. A tal proposito, l'attività di ricerca del dottorato è stata incentrata sull'ottimizzazione di un rivestimento composito realizzato utilizzando come matrice un materiale ad elevata permeabilità al vapore acqueo, in modo da superare i problemi relativi alla limitata diffusione del vapore all'interno della matrice che si riscontrano nei tradizionali rivestimenti utilizzati in questo settore, consentendo l'ottenimento di elevati spessore e quantità di materiale adsorbente. Questo materiale permeabile al vapore è un poli-etero-etero-chetone solfonato (indicato nei seguenti paragrafi con il codice S-PEEK), il quale presenta anche elevate proprietà meccaniche che conferiscono al rivestimento un'ottima resistenza agli urti e alla manipolazione delle componenti del sistema ad adsorbimento.

In particolare, l'attività svolta durante il periodo di dottorato si è sviluppata secondo i seguenti punti:

1. ottimizzazione del processo di sintesi (tempi, temperatura, tipo di agitazione) e del formulato;
2. caratterizzazione dell'S-PEEK da un punto di vista chimico-fisico (misurazione della percentuale di solfonazione) e termico (temperature di utilizzo e di degradazione);
3. messa a punto della procedura di realizzazione dei coating a base di S-PEEK e zeolite SAPO-34 (formulato, tempi di agitazione, temperatura e tempo di asciugatura);
4. caratterizzazione dei coating da un punto di vista meccanico (resistenza al taglio e valutazione dell'adesione al substrato metallico) e delle proprietà di adsorbimento e desorbimento (su piccole porzioni di coating);
5. realizzazione di uno scambiatore rivestito di dimensioni prossime a quelli utilizzati nei reali sistemi ad adsorbimento;

6. valutazione della cinetica di adsorbimento/desorbimento del suddetto scambiatore tramite un apparato di misura appositamente realizzato in laboratorio;
7. valutazione dell'influenza del quantitativo di zeolite nel rivestimento sulla cinetica di adsorbimento/desorbimento dello scambiatore di calore;
8. caratterizzazione dell'S-rPEEK (S-PEEK ottenuto utilizzando PEEK riciclato) da un punto di vista chimico-fisico (misurazione della percentuale di solfonazione) e termico (temperature di utilizzo e di degradazione);
9. ripetizione del punto 4 utilizzando coating a base di S-rPEEK e zeolite SAPO 34;
10. ripetizione dei punti 4, 5 e 6 utilizzando coating a base di S-PEEK, zeolite SAPO 34 e grafite esfoliata (aggiunta con lo scopo di migliorare le proprietà di trasferimento del calore del coating);

2 Pompe di calore

Una pompa di calore è un dispositivo che trasferisce calore da un ambiente ad un altro. Il calore viene trasferito nella direzione opposta allo spontaneo trasferimento di calore, assorbendolo da una sorgente fredda e rilasciandolo in una più calda. Compiere questo spostamento di energia termica richiede un lavoro che viene compiuto da sorgenti esterne (elettriche o meccaniche). Le pompe di calore possono essere utilizzate sia per raffreddare che per riscaldare, quelle utilizzate per raffreddare sono comunemente chiamate “Chiller”.

In particolare, per la produzione del freddo si deve ricorrere a particolari macchine chiamate macchine frigorifere a ciclo inverso (contrario rispetto alle macchine a ciclo diretto per cui l’obiettivo è produrre lavoro meccanico a partire dalla fornitura di calore ad alta temperatura). Come possiamo vedere dallo schema in Figura 7, la pompa di calore tramite il lavoro esterno $|L|$ assorbe una quantità di calore $|Q_2|$ da un ambiente a più bassa temperatura (T_2), cedendo ad un ambiente a più alta temperatura (T_1) una quantità di calore $|Q_1|$ data dalla somma del calore $|Q_2|$, sottratto all’ambiente a temperatura T_2 , e dell’equivalente termico del lavoro $|L|$ fornito dall’esterno.

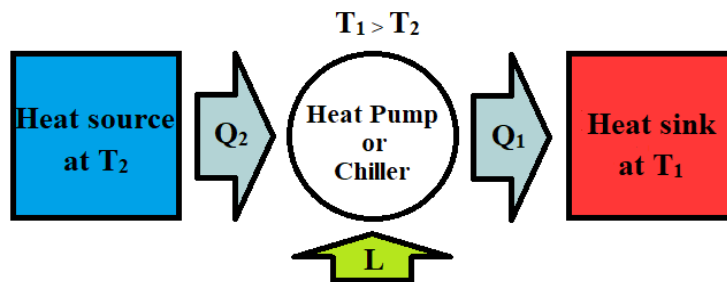


Figura 7. Schema concettuale del principio di funzionamento delle pompe di calore.

L’efficienza delle macchine a ciclo inverso viene comunemente valutata tramite il coefficiente di performance (COP) ottenibile tramite il rapporto tra l’energia ottenuta e l’energia spesa, come nella seguente equazione [15]:

$$COP = \frac{E_{ottenuta}}{E_{spesa}} \quad \text{Equazione 1}$$

Il valore del COP di una macchina che funziona da pompa di calore è diverso da quella della stessa macchina che funziona da chiller, in quanto è differente l’effetto utile:

$$COP_{Chiller} = \frac{|Q_2|}{|L|} \quad \text{Equazione 2}$$

$$COP_{HeatPump} = \frac{|Q_1|}{|L|} \quad \text{Equazione 3}$$

Dal momento che $|Q_1| = |Q_2| + |L|$, l'equazione del $COP_{HeatPump}$ diventa:

$$COP_{HeatPump} = \frac{|Q_2| + |L|}{|L|} = 1 + \frac{|Q_2|}{|L|} \quad \text{Equazione 4}$$

Risulta evidente quindi che il COP delle pompe di calore è sempre maggiore di quello dei chiller:

$$COP_{HeatPump} = 1 + COP_{chiller} \quad \text{Equazione 5}$$

2.1 Sistemi a compressione di vapore

Le più comuni pompe di calore utilizzano un sistema detto a compressione di vapore, di cui in Figura 8 è mostrato uno schema di funzionamento.

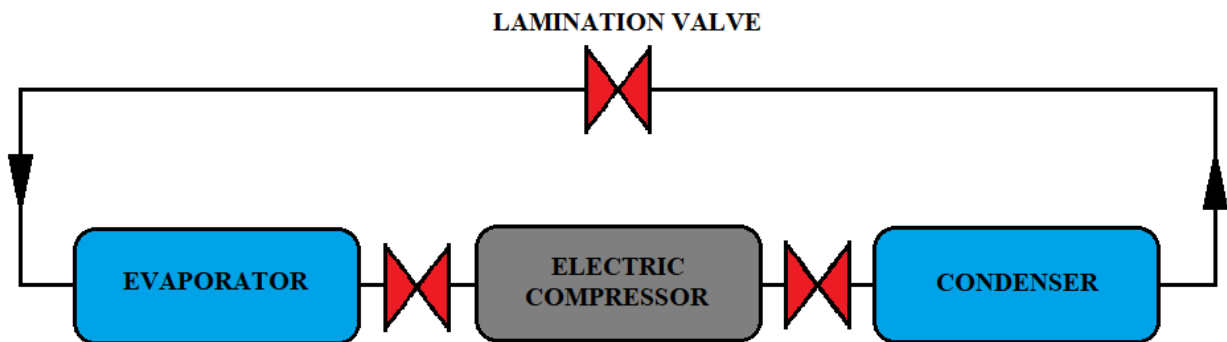


Figura 8. Schema rappresentativo del funzionamento delle pompe di calore a compressione di vapore.

Questo tipo di pompe di calore sono costituite da quattro componenti principali: un compressore elettrico, un condensatore, una valvola di espansione e un evaporatore. Il mezzo di trasporto del calore che circola attraverso questi componenti è chiamato refrigerante (o fluido termovettore, fluido di lavoro), solitamente un clorofluorocarburo (CFC). Di seguito possiamo vedere le quattro fasi del processo:

1. nel **compressore elettrico** il fluido refrigerante nello stato di vapore viene aspirato e compresso innalzandone la pressione e la temperatura;
2. nel **condensatore** il fluido refrigerante evaporato condensa. In questa fase viene ceduto il calore latente di condensazione all'ambiente esterno;
3. nella **valvola di laminazione** il fluido refrigerante viene espanso riducendone pressione e temperatura;
4. nell'**evaporatore** il fluido refrigerante evapora. In questa fase viene sottratto il calore latente dall'ambiente a più bassa temperatura.

2.1.1 Ciclo termodinamico

Per analizzare il processo da un punto di vista termodinamico consideriamo che nei cicli inversi si sottrae il calore dall'ambiente a temperatura più bassa per cederlo all'ambiente a temperatura più alta a spese del lavoro richiesto per l'alimentazione del compressore. Dunque rappresentando il ciclo termodinamico compiuto dalle macchine frigorifere a ciclo inverso su un piano p-v, ottenuto collegando opportunamente i quattro elementi visti precedentemente, l'area del ciclo rappresenta un lavoro negativo, cioè compiuto dall'esterno sul fluido. Invece, rappresentandolo sul piano di Gibbs (T-S) rappresenta una quantità di calore negativa trasmessa dal fluido all'esterno.

Il funzionamento della macchina frigorifera avviene attraverso la successione delle seguenti trasformazioni ideali (che non tengono conto di irreversibilità di varia natura) come rappresentato nel diagramma T-S in Figura 9.

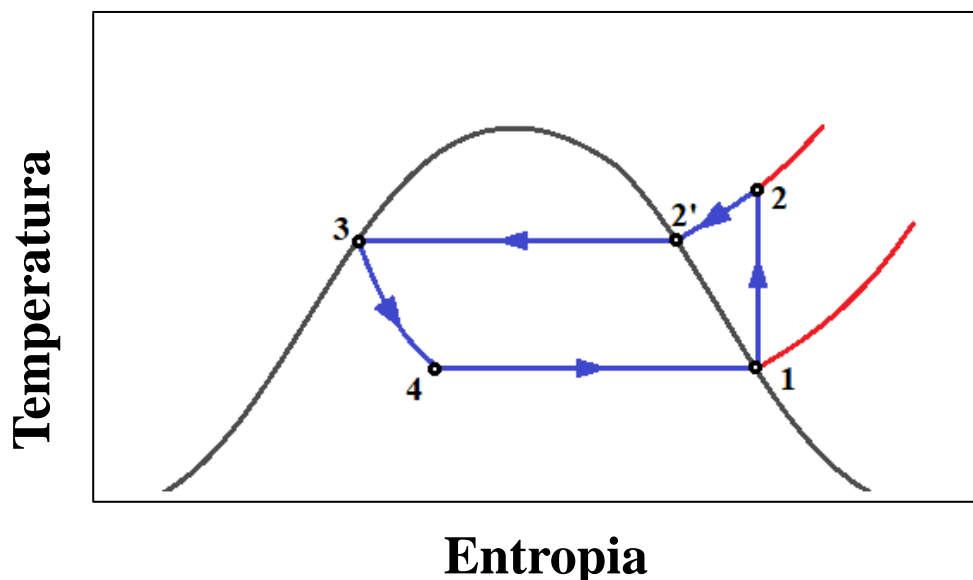


Figura 9. Rappresentazione del ciclo termodinamico caratteristico delle pompe di calore riportato su un diagramma T-S.

- **Trasformazione 1-2** (compressione isoentropica). Il vapore saturo a bassa pressione e temperatura viene compresso adiabaticamente all'interno del compressore (1) fino ad essere portato nella regione del vapore surriscaldato (2).
- **Trasformazione 2-3** (condensazione a pressione costante). Il vapore surriscaldato passa all'interno di uno scambiatore di calore che funge da condensatore che, dopo una prima fase di desurriscaldamento (2-2'), provoca la condensazione del fluido (2'-3). Durante questa trasformazione di stato il vapore cede all'ambiente esterno il calore Q_1 e si porta all'uscita del condensatore nella forma di liquido saturo (3).

•**Trasformazione 3-4** (espansione isoentalpica). Il refrigerante allo stato liquido viene espanso isoentalpicamente tramite una valvola di laminazione (3) provocandone una brusca diminuzione della pressione e della temperatura (4). L'aumento di entropia è dovuto all'irreversibilità della trasformazione. Inoltre, il brusco salto di pressione provoca un cambiamento di fase che genera una miscela bifasica di titolo più basso.

•**Trasformazione 4-1** (evaporazione a pressione costante). Il fluido refrigerante entra in un altro scambiatore di calore che questa volta funge da evaporatore, al cui interno, a spese del calore Q_2 sottratto all'ambiente a temperatura più bassa, passa allo stato di vapore saturo (1). In questo modo si chiude il ciclo.

2.1.2 *Vantaggi e svantaggi*

I sistemi a compressione sono di facile costruzione e mostrano un'elevata efficienza tuttavia presentano una serie di svantaggi, quali:

- l'utilizzo del compressore elettrico che consuma elevate quantità di energia, proporzionali al suo volume;
- la presenza di parti in movimento che causa problemi di durabilità, rumore, vibrazioni che richiedono spesso manutenzione;
- l'utilizzo di refrigeranti dannosi per l'ambiente, come clorofluorocarburi (CFC) e idroclorofluorocarburi (HCFC), che contribuiscono ad incrementare fenomeni come l'effetto serra e il buco nell'ozono in seguito alla liberazione nell'atmosfera di atomi di fluoro e cloro generati dalla dissociazione delle molecole causata dalla radiazione solare.

2.2 *Sistemi ad adsorbimento*

Il superamento di tali problematiche può essere ottenuto tramite l'utilizzo di sistemi ad adsorbimento (Adsorptive Heat Transformers, AHT), i quali permettono di ridurre il consumo elettrico (in quanto possono essere alimentati tramite energia termica) e l'utilizzo di fluidi refrigeranti potenzialmente inquinanti. Non presentano inoltre componenti in movimento che potrebbero provocare gli effetti visti precedentemente. Questi sistemi, tuttavia, non sono comunque privi di problematiche che devono essere opportunamente superate grazie alla ricerca mirata in questo settore.

Il principio di funzionamento dei sistemi ad adsorbimento solido è molto simile a quello dei sistemi a compressione di vapore, la differenza sta nell'utilizzo di un compressore termico (al posto di quello elettrico), all'interno del quale è contenuto il materiale adsorbente. Il materiale adsorbente è in grado di adsorbire il vapore e desorbirlo quando viene riscaldato. Questo processo può essere ripetuto ciclicamente generando le variazioni di pressione necessaria a far funzionare il ciclo termodinamico.

Dunque, mentre i sistemi a compressione devono essere alimentati da energia elettrica, questi possono essere alimentati da energia termica a bassa temperatura, fattore particolarmente conveniente nei casi in cui sia disponibile calore di scarto o energia solare [16].

Un sistema ad adsorbimento, in grado di lavorare sia come pompa di calore sia come chiller, è costituito da quattro componenti principali che lavorano in condizioni sub-atmosferiche: un compressore termico, un condensatore, una valvola di espansione e un evaporatore. Di seguito possiamo vedere le quattro fasi del processo:

1. nel compressore termico (o adsorbitore), al cui interno è presente uno scambiatore di calore a contatto con il materiale adsorbente (detto letto adsorbente), avviene l'adsorbimento e il desorbimento del fluido di lavoro;
2. nel condensatore il vapore proveniente dal compressore termico durante la fase di desorbimento condensa cedendo calore all'ambiente esterno (processo esotermico);
3. nella valvola di laminazione avviene la riduzione di pressione del fluido di lavoro, da quella di condensazione a quella di evaporazione;
4. nell'evaporatore avviene l'evaporazione del fluido di lavoro grazie al calore sottratto all'ambiente esterno (processo endotermico), questa fase viene anche favorita dal processo di adsorbimento che avviene nel compressore termico.

L'adsorbitore è collegato, mediante valvole da vuoto, sia al condensatore (per il desorbimento) che all'evaporatore (per l'adsorbimento), mentre condensatore ed evaporatore sono collegati, come nei sistemi a compressione, tramite la valvola di laminazione. Sullo scambiatore di calore situato nel compressore termico è posizionato il materiale adsorbente a formare il cosiddetto "letto adsorbente". Uno schema semplificato di un sistema ad adsorbimento è riportato in Figura 10.

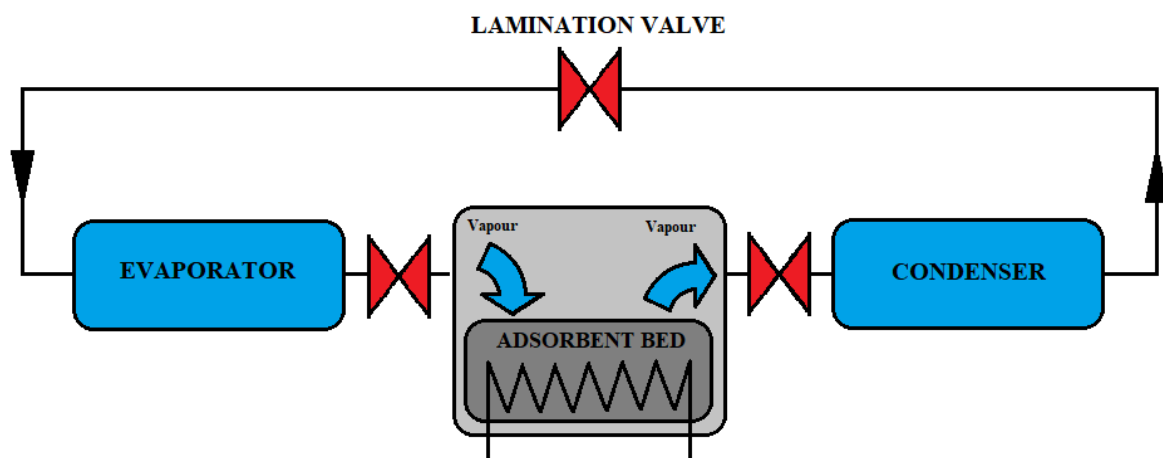


Figura 10. Schema rappresentativo del funzionamento delle pompe di calore ad adsorbimento.

2.2.1 Ciclo termodinamico

Da un punto di vista termodinamico possiamo considerare il ciclo delle pompe di calore ad adsorbimento come due differenti cicli [16]. Nel primo ciclo, che rappresenta il processo di adsorbimento, il fluido di lavoro viene vaporizzato nell'evaporatore assorbendo il calore Q_e (viene scambiato il calore latente di evaporazione) dalla sorgente a bassa temperatura T_e (la più bassa temperatura a cui si porta il letto adsorbente) e rilasciando il calore Q_a alla prima sorgente a media temperatura T_a . Nel secondo ciclo, che rappresenta il processo di desorbimento, il fluido refrigerante riceve il calore Q_d dalla sorgente ad alta temperatura T_d (la più alta temperatura a cui si porta il letto adsorbente) e rilascia, durante la condensazione, il calore Q_c alla seconda sorgente a media temperatura T_c (viene scambiato il calore latente di condensazione). Nella pratica le temperature delle sorgenti intermedie (T_c e T_a) sono generalmente simili, quindi possono essere considerate uguali. La macchina ad adsorbimento può essere usata come macchina frigorifera, rendendo disponibile l'effetto utile alla temperatura T_e , o come pompa di calore, rendendo disponibile l'effetto utile alla temperatura T_a .

In Figura 11 è rappresentato il ciclo termodinamico di una pompa di calore ad adsorbimento in un diagramma di Clapeyron ($\ln P; -1/T$). Esso consiste in quattro fasi: riscaldamento isosterico (a-b), desorbimento isobarico (b-c), raffreddamento isosterico (c-d) e adsorbimento isobarico (d-a). L'isostera di una coppia adsorbente-adsorbato indica la variazione della pressione in funzione della temperatura riferite ad una quantità costante di adsorbato sulla superficie dell'adsorbente.

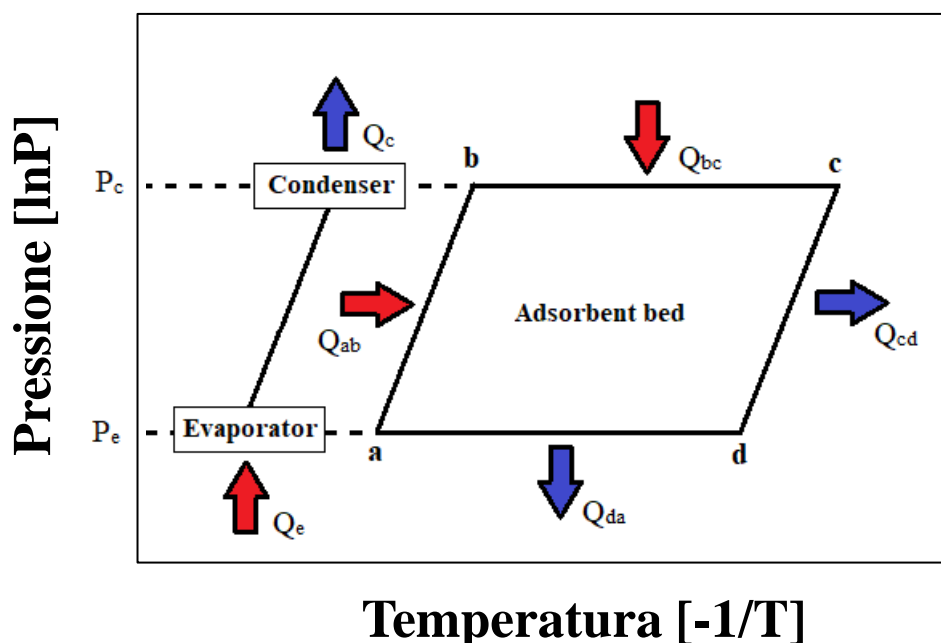


Figura 11. Rappresentazione del ciclo termodinamico caratteristico delle pompe di calore ad adsorbimento riportato su un diagramma di Clapeyron.

- **Riscaldamento isosterico (a– b):** Tutte le valvole connesse al letto adsorbente sono chiuse e la sua temperatura viene aumentata da T_a a T_b senza che avvenga il desorbimento. La pressione aumenta da P_e (pressione nell'evaporatore) fino ad un valore leggermente più alto di P_c (pressione nel condensatore) per favorire, una volta aperta la valvola, il trasferimento di massa tra l'adsorbitore e il condensatore.
- **Desorbimento isobarico (b– c):** Il processo di riscaldamento del letto adsorbente continua e la valvola che lo collega al condensatore viene aperta. A pressione costante, inizia il processo di desorbimento nel letto adsorbente e di condensazione all'interno del condensatore.
- **Raffreddamento isosterico (c– d):** Tutte le valvole connesse al letto adsorbente sono chiuse e la sua temperatura viene diminuita, tramite l'invio di un fluido refrigerante nello scambiatore di calore, da T_c (la massima temperatura raggiunta dal letto adsorbente) fino a T_d , temperatura alla quale è associata una tensione di vapore poco al di sotto di P_e (pressione nell'evaporatore). A questa pressione il fluido di lavoro all'interno dell'evaporatore può evaporare ed essere adsorbito all'interno del compressore termico.
- **Adsorbimento isobarico (d – a):** La valvola che collega il letto adsorbente all'evaporatore viene aperta. Inizia l'evaporazione dell'adsorbato ed il suo adsorbimento sul letto adsorbente con conseguente rilascio di calore dovuto all'adsorbimento. Infine il calore generato in questa fase viene rilasciato e la coppia adsorbente-adsorbato viene portata fino alla temperatura iniziale T_a .

Riassumendo, le trasformazioni endotermiche del ciclo termodinamico (quindi che assorbono calore dall'esterno o da un fluido termovettore) avvengono durante le fasi di desorbimento isobarico (b – c) e di evaporazione (d – a). In queste fasi il calore è fornito rispettivamente dalla sorgente alla più alta temperatura T_c e dall'ambiente esterno. Quando l'effetto utile è rappresentato dal calore sottratto all'ambiente esterno il sistema funziona da chiller.

Invece, le trasformazioni esotermiche (che forniscono calore all'ambiente esterno) avvengono nelle fasi di adsorbimento isobarico (d – a) e condensazione (b – c). Se l'effetto utile è rappresentato dal calore rilasciato all'ambiente esterno allora il sistema agisce come una pompa di calore. In questo caso si devono anche aggiungere i calori rilasciati dai processi di raffreddamento durante le fasi (c - d) e (d – a).

Anche in questo caso è possibile definire un coefficiente di performance definito dal rapporto tra la quantità di calore generato dall'effetto utile (Q_e nel funzionamento da chiller o Q_c , Q_{cd} e Q_{da} nel funzionamento da pompa di calore) e la somma dei calori forniti dalle sorgenti esterne per produrre tale effetto ($Q_{ab} + Q_{bc}$). Quindi il COP per funzionamento da chiller e da pompa di calore di un

sistema ad adsorbimento può essere determinato dalle seguenti equazioni:

$$COP_{Chiller} = \frac{Q_e}{Q_{ab} + Q_{bc}} \quad \text{Equazione 6}$$

$$COP_{HeatPump} = \frac{Q_c + Q_{cd} + Q_{da}}{Q_{ab} + Q_{bc}} \quad \text{Equazione 7}$$

Considerando che il calore Q_{bc} presente al denominatore di queste equazioni può anche essere scritto come $C_p \Delta T$, dove C_p è la capacità termica equivalente che tiene in considerazione le masse presenti nell'adsorbitore e ΔT è la differenza di temperatura tra T_c e T_a , capiamo che un parametro critico che determina il COP di un sistema ad adsorbimento è la configurazione dell'adsorbitore che influenza notevolmente i calori sensibili da tenere in considerazione per il calcolo. In particolare, valori più alti di C_p , che comportano valori più bassi di COP, si ottengono quando gli adsorbitori presentano un'elevata quantità di masse inerti. Altri parametri importanti sono la temperatura di funzionamento, la coppia adsorbente/adsorbato e l'eventuale recupero di massa o energia. In particolare, una buona coppia di lavoro deve presentare elevate capacità di adsorbimento e desorbimento del fluido di lavoro anche per piccole variazioni di temperatura. Anche basse temperature di rigenerazione rendono la coppia di lavoro più facilmente utilizzabile.

2.2.2 Vantaggi e svantaggi

I vantaggi elencati precedentemente hanno aumentato negli ultimi anni l'interesse nei confronti delle pompe di calore ad adsorbimento. Tuttavia queste presentano anche una serie di problemi:

- realizzano bassi valori di COP;
- il principio di funzionamento è intermittente;
- richiedono componenti altamente tecnologici e particolari design per mantenere il vuoto;
- sono di notevole ingombro e peso.

Al fine di superare tali problematiche e rendere le pompe di calore ad adsorbimento una valida alternativa ai sistemi tradizionali, gli studi di letteratura si sono incentrati sulle seguenti aree [16]:

- Realizzazione di cicli di adsorbimento avanzati in grado di garantire un aumento del COP e di operare tramite sorgenti a bassa temperatura e processi di raffreddamento o riscaldamento continui;
- Ottimizzazione delle coppie adsorbente-adsorbato al fine di aumentare le capacità di adsorbimento, aumentare il COP e diminuire le temperature di rigenerazione;
- Progettazione di letti adsorbenti più performanti per migliorare i trasferimenti di calore e di massa.

2.2.3 Cicli di adsorbimento avanzati

Numerose strategie per aumentare le prestazioni dei sistemi ad adsorbimento prevedono incrementi dei valori di COP e la realizzazione di sistemi che operino con processi di riscaldamento o raffreddamento continui.

La continuità dei processi di riscaldamento o raffreddamento, per l'ottenimento di un effetto utile continuo, è generalmente ottenuta tramite l'utilizzo di letti adsorbenti multipli [17][18].

L'aumento dei valori del COP può essere ottenuto riutilizzando il calore trasferito durante il raffreddamento isosterico (d – a) e durante l'adsorbimento isobarico (c – d) in un altro ciclo di adsorbimento. Ad esempio sono stati realizzati sistemi a doppio compressore termico [19][20], in cui il calore liberato dall'adsorbitore in fase di adsorbimento viene riutilizzato per il desorbimento di un secondo adsorbitore.

Altri cicli avanzati prevedono invece il recupero di massa, sempre tramite l'utilizzo di sistemi a doppio compressore termico, in cui, tramite una valvola posta tra i due letti adsorbenti, si abbassa la pressione dell'adsorbitore in fase di desorbimento e, allo stesso modo, si alza la pressione dell'adsorbitore in fase di adsorbimento in modo da facilitarne i processi di desorbimento e adsorbimento [19][21].

3 Adsorbimento

Il termine “adsorbimento” deriva dalla proprietà di alcuni materiali, detti “adsorbenti”, in grado di adsorbire e desorbire, in maniera ciclica, determinate molecole di vapore, detto “adsorbato”. L'adsorbimento è un processo fisico, legato alla formazione di legami deboli (forze di Van der Waals o legami idrogeno) tra un solido e un gas. Quando il gas si lega al solido, il processo prende il nome di adsorbimento ed è un processo esotermico. Quando il gas che si era legato al solido viene nuovamente rilasciato, il processo si chiama desorbimento ed è un processo endotermico. Infatti, una volta adsorbito, il vapore viene rilasciato a seguito del riscaldamento del materiale. In *Figura 12* è riportato uno schema esplicativo del processo di adsorbimento e desorbimento su un substrato adsorbente.

Esistono due tipi di adsorbimento chiamati rispettivamente adsorbimento fisico (o fisisorbimento) e adsorbimento chimico (o chemisorbimento). Il primo è dovuto a forze di van der Waals tra le molecole di adsorbente e di adsorbato [22] mentre il secondo è dovuto ad effettive reazioni tra l'adsorbente e l'adsorbato come ad esempio trasferimento di elettroni, riarrangiamento degli atomi o formazione di legami chimici [22]. Nei sistemi ad adsorbimento, per garantire la ripetibilità dello stesso ciclo, è fondamentale che i processi di adsorbimento e desorbimento siano reversibili. Per questo motivo l'adsorbente deve interagire con l'adsorbato mediante adsorbimento di tipo fisico [16][18].

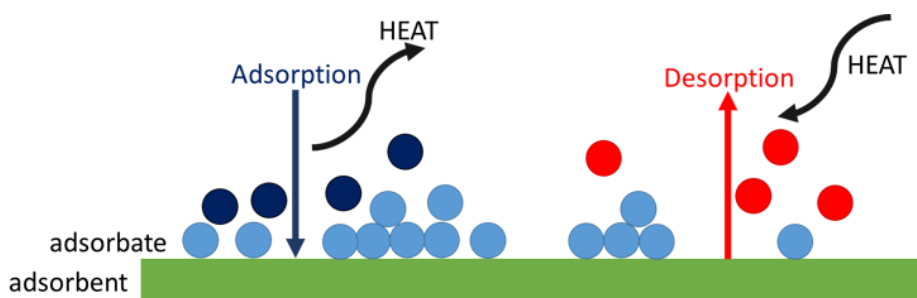


Figura 12. Schema rappresentativo del processo di adsorbimento e desorbimento su un substrato adsorbente.

3.1 Coppie adsorbente-adsorbato

La scelta della coppia adsorbente/adsorbato è di fondamentale importanza per un sistema ad adsorbimento. La caratteristica chiave che un materiale adsorbente deve avere è essere abbastanza poroso da permettere di instaurare, sulla sua superficie, dei legami con le molecole di gas. Infatti, quantità e tipologia di gas che possono essere adsorbiti dal materiale adsorbente dipendono anche dalla sua struttura: a seconda della dimensione dei pori, il materiale adsorbente potrà adsorbire molecole di grandi dimensioni o di piccole dimensioni (come ad esempio il vapore acqueo). In Figura 13 è riportata un'illustrazione dei pori e dei gas e composti chimici che possono introdursi al loro interno e una classificazione delle porosità in funzione delle loro dimensioni. Altre caratteristiche che devono avere i materiali adsorbenti sono un'elevata capacità di adsorbimento e un'elevata conduttività e stabilità termica.

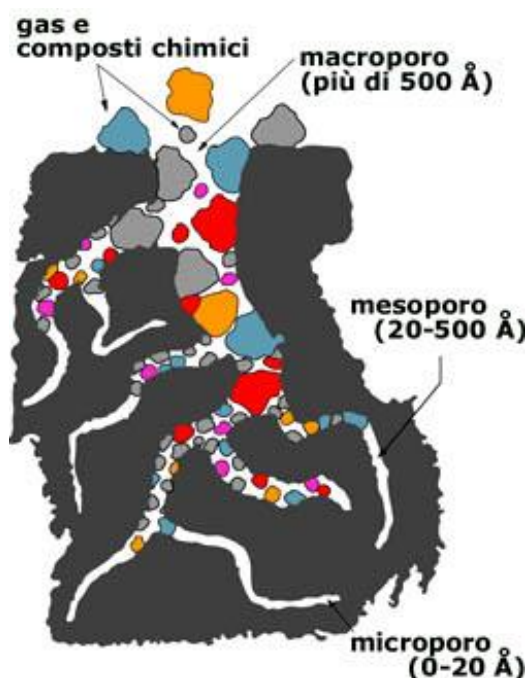


Figura 13. Rappresentazione e classificazione delle dimensioni delle porosità.

Tra le caratteristiche che deve avere l'adsorbato troviamo invece un elevato calore latente di condensazione/vaporizzazione, allo scopo di avere una grande fornitura/sottrazione di calore per ogni ciclo, e un'alta stabilità chimica e termica nei range di pressione e temperatura di utilizzo. Deve, inoltre, non essere corrosivo o tossico [16].

Per stabilire l'applicabilità in un sistema ad adsorbimento di un determinato materiale adsorbente o coppia di lavoro, si può ricorrere ad un confronto tramite le seguenti relazioni:

$$x = f(p)_T \text{ Isoterma di adsorbimento}$$

$$x = f(T)_p \text{ Isobara di adsorbimento}$$

$$p = f(T)_x \text{ Isostera di adsorbimento}$$

Considerando che la quantità di gas o vapore adsorbita rispetto alla massa del materiale adsorbente è definita uptake, possiamo dire che le isoterme di adsorbimento descrivono la variazione di uptake in funzione della pressione e a temperatura costante e che le isobare di adsorbimento descrivono la variazione di uptake in funzione della temperatura e a pressione costante. I risultati delle isoterme e delle isobare di adsorbimento si possono riassumere invece in un diagramma isosterico che riporta le curve ad uptake costante di un materiale adsorbente in funzione di pressione e temperatura. Questo diagramma è utile per valutare i range di pressione e temperatura ottimali per una determinata coppia di lavoro. Un esempio di diagramma isosterico per la coppia di lavoro Gel di silice-Acqua è riportato in Figura 14.

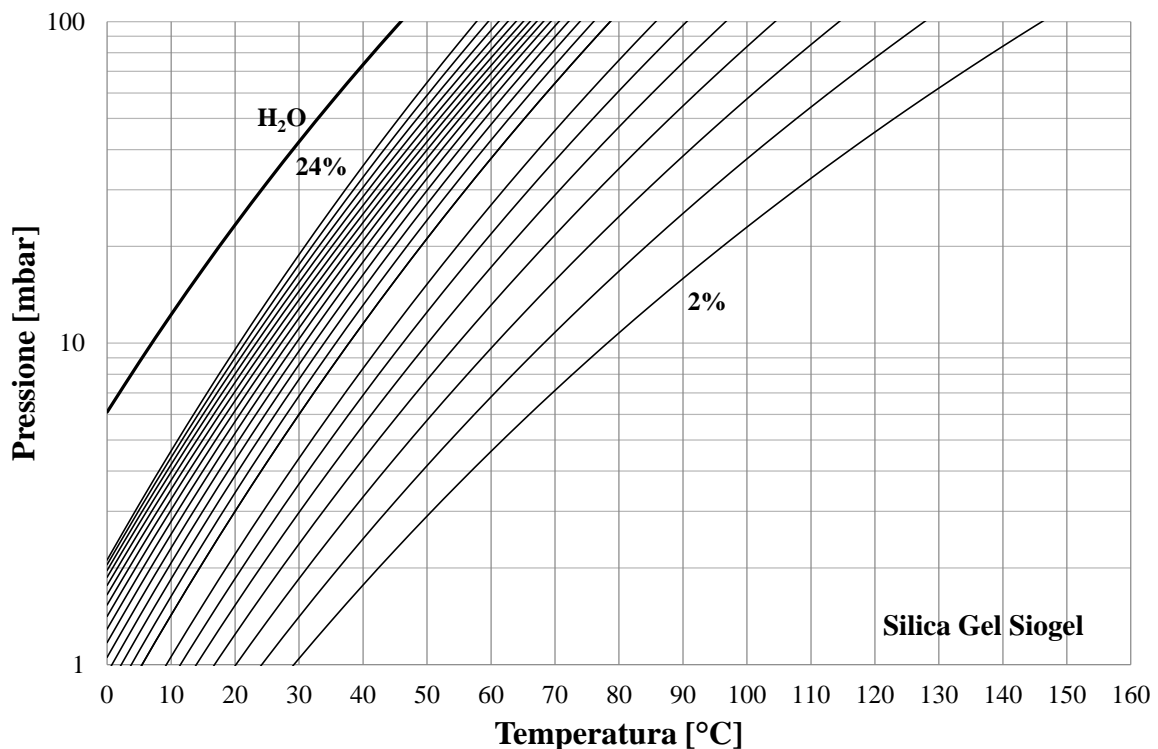


Figura 14. Diagramma isosterico per la coppia di lavoro Gel di silice-Acqua.

Inoltre, a seconda della forma delle curve di adsorbimento a temperatura o a pressione costante si possono valutare altre caratteristiche del materiale adsorbente. In *Figura 15* sono riportate le principali isoterme che si possono ottenere dai materiali adsorbenti, i cui andamenti danno informazioni sulla morfologia del materiale stesso. La classificazione IUPAC ne prevede sei tipi [24] riassunti nella *Figura 15*:

- Tipo I. Caratteristica di materiali altamente microporosi, in quanto il rapido aumento alle basse pressioni relative indica un range di dimensioni molto stretto delle microporosità, mentre il plateau orizzontale indica un minore numero di molecole adsorbite in superficie rispetto al numero di molecole dentro i pori.
- Tipo II. Caratteristica di materiali macroporosi o non porosi. Il piccolo aumento alle basse pressioni indica la formazione di un monostato (che si completa nel punto B), dopo di che la velocità di adsorbimento decresce, in quanto non sono più disponibili siti di adsorbimento sulla superficie dell'adsorbente e cominciano a crearsi degli strati superiori di adsorbato. Infine alle alte pressioni l'adsorbato comincia a condensare portando ad un rapido aumento della velocità.
- Tipo III. Caratteristica di materiali adsorbenti che presentano interazioni quasi nulle con l'adsorbato.

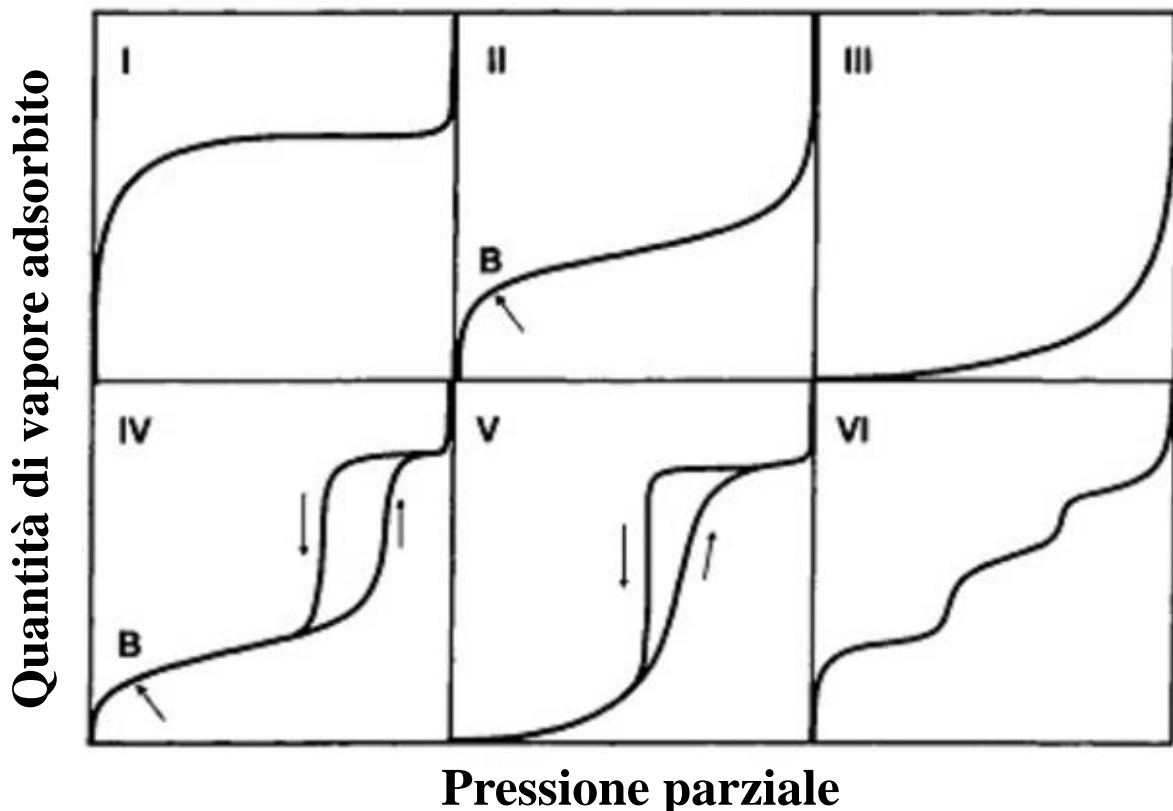


Figura 15. Classificazione delle isoterme di adsorbimento.

- Tipo IV. Caratteristica di materiali mesoporosi i quali presentano alle basse pressioni parziali la formazione di un monostrato (come il Tipo II) in superficie e all'interno dei mesopori. Aumentando ancora la pressione parziale la velocità aumenta in quanto avviene la condensazione dell'adsorbato all'interno dei mesopori. In desorbimento viene a formarsi un'isteresi dovuta alla tensione superficiale all'interno dei mesopori che rende difficile il fenomeno di desorbimento.
- Tipo V. Caratteristica di materiali mesoporosi con scarsa affinità con l'adsorbato, infatti inizialmente presenta un comportamento simile al Tipo III e a pressioni parziali più alte un comportamento simile al Tipo IV.
- Tipo VI. Caratteristica di materiali non porosi con superficie uniforme. L'andamento è dovuto a formazioni consecutive di diversi strati di adsorbato.

Detto questo, il materiale adsorbente ideale deve presentare una curva isoterma a forma di S (Tipo IV) in modo da avere elevate capacità di adsorbimento in uno stretto range operativo a bassa umidità relativa. Questo porta ad avere elevati valori del COP e ad effettuare riscaldamenti a più bassa temperatura, nonché sistemi ad adsorbimento più compatti. In *Figura 16* sono riportati i tipici andamenti delle curve isoterme dei materiali adsorbenti più utilizzati.

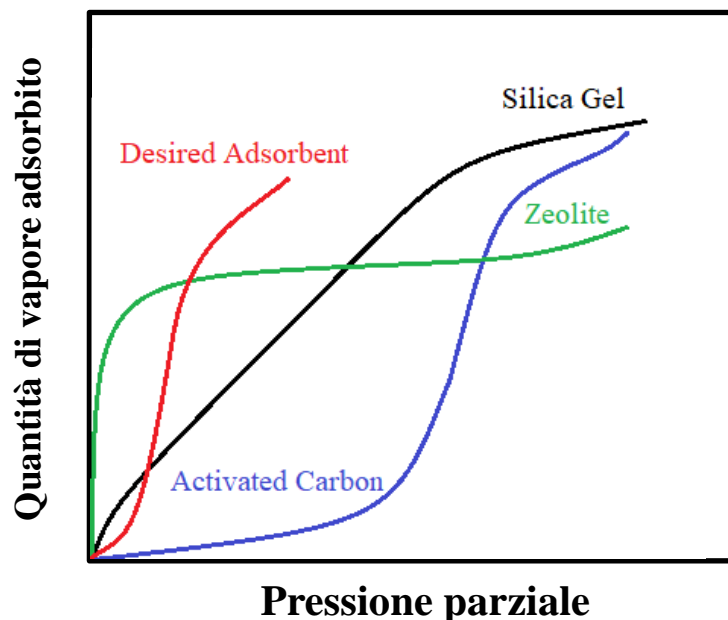


Figura 16. Andamenti delle isoterme di adsorbimento dei materiali adsorbenti più comuni.

3.1.1 *Materiali adsorbenti*

I materiali maggiormente utilizzati come adsorbenti sono: zeoliti, gel di silice, carboni attivi, materiali adsorbenti compositi e materiali adsorbenti avanzati.

- **Zeoliti.** Famiglia di minerali inorganici caratterizzata da una struttura cristallina regolare e da un'alta densità di microporosità interne al cristallo che comporta un'elevata superficie specifica interna (300-600 m²/g). Presentano ottime proprietà adsorbenti, quindi sono ampiamente utilizzate, in diverse tipologie, nel settore dei sistemi ad adsorbimento.



Figura 17. Zeolite in polvere.

- **Gel di Silice.** È un polimero del diossido di silicio, materiale amorfo e mesoporoso costituito da un'aggregazione di particelle di silice primarie le cui dimensioni e tipo di impacchettamento influiscono sull'area superficiale specifica, sulle dimensioni dei pori e sul volume del materiale finale [25]. Presenta ottime proprietà adsorbenti e disidratanti, un'elevata superficie specifica e un'ottima distribuzione delle porosità. È utilizzato in tutte quelle applicazioni che richiedono temperature di rigenerazione non troppo elevate (comprese tra i 50 °C e i 90 °C) dal momento che sopra i 100°C si potrebbero generare fenomeni di degradazione.



Figura 18. Gel di silice in granuli.

- **Carboni attivi.** Materiale ottenuto tramite pirolisi e carburazione di materiali ad elevato tenore di carbonio come ad esempio legno, carbone, torba, etc. Presentano una struttura altamente porosa e ad elevata area superficiale specifica (500–2500 m²/g) contenente principalmente carbonio amorfo, quindi grazie alla loro struttura interna sono molto utilizzati come materiali

adsorbenti ad elevata capacità. Le proprietà adsorbenti sono legate alle zone microporose che si creano tra i piani di grafite orientati secondo direzioni casuali.



Figura 19. Carboni attivi in polvere.

- **Materiali compositi.** Materiali realizzati per aumentare le capacità e le prestazioni di adsorbimento tramite un miglioramento del trasferimento di massa e/o di calore. Generalmente questi materiali sono ottenuti tramite la combinazione di un materiale chemisorbente e un materiale fisisorbente, generalmente sali inorganici appositamente inseriti nella struttura porosa di materiali adsorbenti solidi [24]. Alcuni esempi possono essere l'accoppiamento tra bromuro di litio e gel di silice (LiBr/SiO₂) o tra litio cloruro e gel di silice (LiCl/SiO₂) [26]. I materiali adsorbenti compositi quindi riescono a combinare i vantaggi degli adsorbenti solidi porosi e degli assorbenti liquidi. In Figura 20 è riportato il meccanismo di adsorbimento e desorbimento di questi materiali [27].

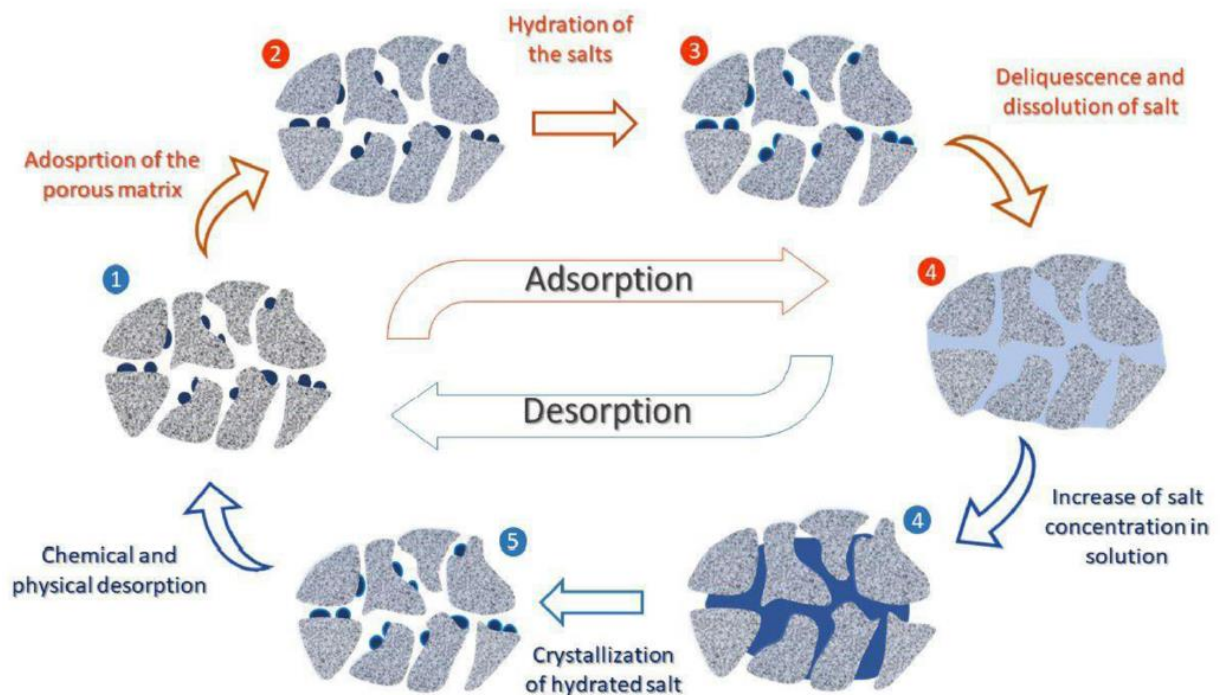


Figura 20. Meccanismo di adsorbimento e desorbimento di un sale igroscopico in un solido poroso [27].

- **Metal organic frameworks (MOFs).** Materiali costituiti da una struttura cristallina ibrida organica/inorganica e caratterizzati da una porosità insuperabile. Vengono sintetizzati in laboratorio alternando clusters metallici a molecole ponte inorganiche. In base al tipo di cluster metallico utilizzato (che determina l'organizzazione della struttura cristallina) è possibile regolare le proprietà del materiale in base all'applicazione. Grazie alla stretta distribuzione delle dimensioni delle porosità risultante dalla loro natura cristallina questi materiali sono caratterizzati da isobare di adsorbimento con la tipica forma ad S [28], il che li rende un'ottima opzione per le pompe di calore ad adsorbimento. In *Figura 21* sono riportati alcuni esempi di strutture ottenute con i MOFs.

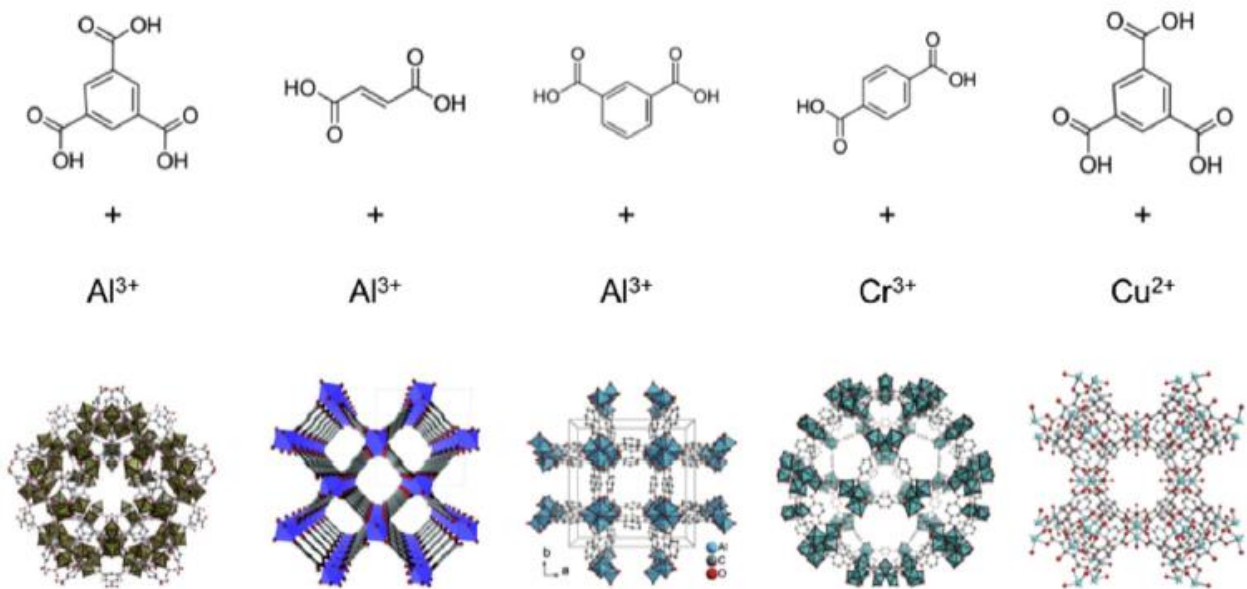


Figura 21. Alcuni esempi delle strutture chimiche delle MOF più comuni.

3.1.2 Fluidi refrigeranti

In un sistema ad adsorbimento, non è solo la scelta del materiale adsorbente a ricoprire un ruolo importante, ma anche quella del fluido refrigerante (adsorbato). Un buon fluido refrigerante, oltre a possedere un'adeguata stabilità termica deve essere caratterizzato da un alto calore latente di vaporizzazione e condensazione in modo da poter muovere grandi quantità di calore durante ogni ciclo termodinamico del processo. Inoltre è importante che il fluido refrigerante non sia chimicamente aggressivo o addirittura tossico e possibilmente non sia infiammabile. Quelli più comunemente utilizzati sono acqua, metanolo (ed etanolo) ed ammoniaca.

L'acqua presenta il più alto calore latente per unità di massa inoltre è di facile reperibilità e impatto ambientale nullo, tuttavia richiede pressioni di lavoro più basse rispetto agli altri refrigeranti. L'acqua

può essere utilizzata in coppia con materiali adsorbenti come zeolite e gel di silice.

Metanolo ed ammoniaca possono essere utilizzati anche in coppia con i carboni attivi e sono più facili da utilizzare in quanto richiedono pressioni di lavoro più alte. Tuttavia i difetti sono l'infiammabilità del metanolo e la tossicità di entrambi. L'etanolo infine rappresenta una soluzione intermedia in quanto non è tossico, tuttavia presenta anch'esso problemi di infiammabilità ed un alto costo di produzione. Un problema di molte coppie adsorbente/adsorbato è la necessità di lavorare in condizioni di vuoto spinto. Per mantenere queste condizioni sono richieste particolari tecnologie e materiali speciali che alzano il costo dei sistemi ad adsorbimento, oltre ad aumentarne ingombro e peso. Per questo motivo sono stati effettuati studi su sistemi che possono operare a pressioni più alte, come ad esempio quelli compiuti di Wand e Zhu [29], i quali hanno proposto un ciclo di adsorbimento innovativo che opera con un fluido di lavoro binario costituito da una miscela di ammoniaca (NH_3) ed acqua (H_2O) e utilizza come adsorbente la zeolite. La coppia zeolite/ H_2O richiede un vuoto spinto per il funzionamento, mentre la coppia zeolite/ NH_3 opera a pressioni più alte, con un'appropriata miscela di acqua e ammoniaca può essere ottenuto un ciclo che lavori a pressioni vicine alla pressione ambiente.

4 Letti adsorbenti

Il letto adsorbente di una macchina ad adsorbimento è costituito da uno o più scambiatori di calore, su cui si trova il materiale adsorbente, in genere in forma di granuli. Questo viene inserito all'interno di una camera da vuoto connessa tramite valvole sia all'evaporatore che al condensatore. La buona progettazione del letto adsorbente è di fondamentale importanza.

Molti studi hanno analizzato l'influenza sulle performance dei sistemi ad adsorbimento del trasferimento di massa e di calore [30]. Generalmente il trasferimento di calore attraverso il letto adsorbente è basso a causa della bassa conduttività termica dei materiali adsorbenti. Il trasferimento di massa invece si riferisce al flusso di adsorbato attraverso il letto di adsorbimento (flusso interparticellare) e attraverso l'adsorbente stesso (diffusione intraparticellare). Valori bassi di trasferimento di calore e di massa causano un allungamento dei tempi del ciclo di adsorbimento/desorbimento. È ovvio quindi che si deve raggiungere un compromesso tra l'esigenza di massimizzare lo scambio termico e di ottimizzare la diffusione di vapore del fluido refrigerante. I letti adsorbenti possono essere classificati a seconda della forma dell'adsorbente in consolidati e non consolidati.

4.1 Letti non consolidati

I letti non consolidati sono generalmente costituiti da materiale adsorbente non trattato e in forma di pellet, granuli o fibre. Sono di più semplice ed economica realizzazione rispetto ai letti consolidati. Tuttavia, a causa del contatto puntuale tra i grani e le superfici dello scambiatore e della scarsa conducibilità dei grani del materiale adsorbente, il letto non consolidato presenta solitamente un ridotto trasferimento termico tra adsorbente e scambiatore [25]. Per questo motivo molti studi sono stati focalizzati sulla scelta della migliore granulometria da utilizzare in modo da massimizzare lo scambio termico e di massa ed aumentare le performance del sistema ad adsorbimento [31]. Per migliorare il trasferimento di calore possono anche essere utilizzati scambiatori alettati, mentre per migliorare il trasferimento di massa possono essere creati dei vuoti nel letto adsorbente. In Figura 22 è riportato un esempio di letto non consolidato in cui il materiale in forma di piccole particelle viene versato all'interno del pacco alettato di uno scambiatore di calore (successivamente chiuso tramite una retina in modo da non permettere la dispersione del materiale all'interno del sistema ad adsorbimento).

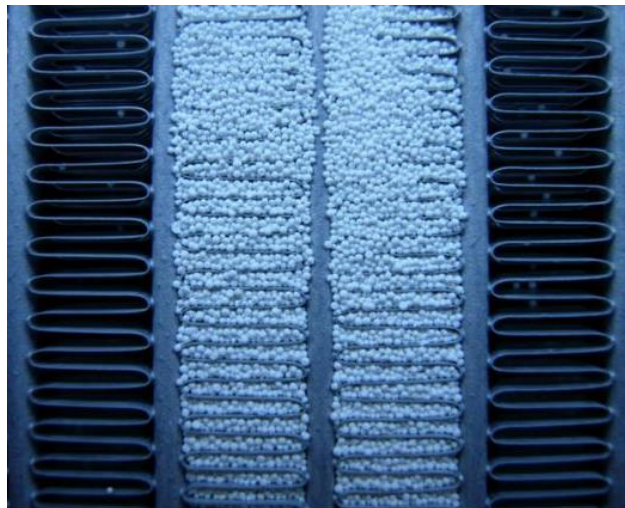


Figura 22. Esempio di letto non consolidato: materiale adsorbente in forma di granuli tra le alette di uno scambiatore di calore.

4.2 Letti consolidati

Per incrementare lo scambio termico all'interno dell'adsorbitore è possibile realizzare un *letto consolidato* sostituendo i grani di materiali adsorbente con un rivestimento. Questo tipo di letto adsorbente, pur garantendo maggiori velocità di scambio termico, presenta una bassa permeabilità dovuta all'alta densità di impacchettamento (quindi bassa porosità) e alla presenza di materiali leganti, necessari per la realizzazione del rivestimento e per l'adesione dell'adsorbente sul metallo, che provocano resistenza al processo di trasferimento del vapore all'interno del rivestimento stesso.

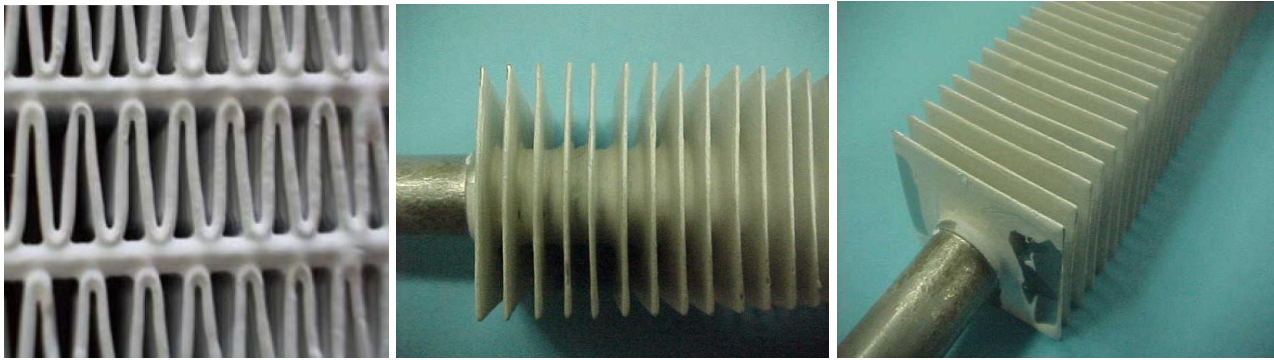


Figura 23. Esempi di letti consolidati: rivestimenti con legante polimerico su diversi tipi di scambiatore di calore.

In *Figura 23* è riportato un esempio di rivestimento composito adsorbente depositato sulle alette di uno scambiatore di calore. I rivestimenti possono essere ottenuti in diversi modi:

- Dip Coating, consiste nell’immergere lo scambiatore in una soluzione contenente il materiale adsorbente, il legante ed un opportuno solvente per poi ottenere il coating in seguito all’evaporazione del solvente;
- Drop Casting, consiste nel versare la stessa soluzione, con un adeguata viscosità, sullo scambiatore da rivestire in modo da ricoprirne interamente ogni superficie;
- Spray Coating, consiste nello spruzzare la soluzione di adsorbente, legante e solvente (a bassa viscosità) tramite appositi strumenti direttamente sulle superfici da ricoprire;
- Sintesi diretta sul metallo, si ottiene un contatto perfetto con il metallo e non sono richiesti leganti (si supera il problema dovuto alla bassa permeabilità causata dalle sostanze leganti), tuttavia lo spessore del coating e il contenuto di materiale adsorbente sono bassi.



Figura 24. Esempi di esecuzione dei processi di “Dip coating” (a) e “Spray Coating” (b).

In *Figura 24* sono riportati alcuni esempi di Dip Coating (a) e Spray Coating (b) eseguito sulla superficie di un tubo alettato. Come si vede anche dalle immagini, uno degli svantaggi del dip coating è la grande quantità di soluzione necessaria alla completa immersione del pezzo, la maggior parte della quale rimane inutilizzata. Mentre con il processo di spray coating, ma anche drop casting, se le quantità della soluzione vengono ben dosate, si possono ottenere scarti di soluzione minimi.

5 Coating compositi adsorbenti

La sintesi diretta di materiale adsorbente su substrati metallici [32][33] permette di superare il problema delle basse performance del legante, fornisce un elevato scambio termico tra materiale adsorbente e componenti dello scambiatore di calore e garantisce un'adeguata adesione con il substrato metallico. Tuttavia, si tratta di una tecnica costosa che non permette di ottenere rivestimenti ad alto spessore e presenta non pochi problemi nella realizzazione di scambiatori con particolari geometrie [34]. Un altro problema è dovuto ai differenti coefficienti di espansione termica tra lo strato di zeolite e il substrato metallico che, alle temperature a cui vengono eseguite le sintesi (superiori a 250 °C), possono comportare fenomeni di instabilità del coating [35][36].

Al fine di evitare questi problemi, il rivestimento a base di legante rimane l'approccio più promettente per il deposito di uno strato adsorbente sulla superficie dello scambiatore di calore [37][38].

Precedenti studi su questo argomento si sono concentrati sulla formulazione di rivestimenti in gel di silice o zeolite utilizzando diversi leganti inorganici o organici [8][39]. Il materiale legante nel rivestimento composito adsorbente per sistemi AHP deve avere buone proprietà termiche, consentire uno spessore adeguato e non deve agire come barriera alla permeazione dell'adsorbato. A questo proposito è stata riportata da Okamoto et al. [40] un'attività di ricerca su un rivestimento composito a base di SAPO-34 prodotto da Mitsubishi Plastics Inc. utilizzando un legante organico. Essi hanno ottenuto, studiando un rivestimento di spessore 0,3 mm su substrato in alluminio, un effettivo aumento della conducibilità termica del letto rivestito (0,36 W/m K) rispetto ai letti non consolidati con polvere di zeolite (0,113 W/m K). I letti consolidati rivestiti con SAPO-34 sono stati studiati anche da Wittstadt et al. [41], i quali hanno ottenuto un'elevata potenza volumetrica specifica (82 W/l per raffreddamento, 320 W/l per riscaldamento) e un COP di circa 0,4 e 1,4 rispettivamente per raffreddamento e riscaldamento.

Come visto, numerosi studi sono incentrati sul miglioramento delle performance dei sistemi consolidati, tuttavia rimangono ancora alcuni problemi:

- la scarsa quantità di adsorbente (e le conseguenti basse prestazioni) che è possibile inserire nella miscela affinché il rivestimento presenti le caratteristiche ottimali di adesione;
- il distacco e la perdita di grani di adsorbente a cui i rivestimenti possono andare incontro

durante l'utilizzo dovuto alle proprietà meccaniche non ottimali.

Di conseguenza sono necessari ulteriori contributi in modo da rendere questi rivestimenti degli effettivi e performanti materiali adsorbenti per applicazioni nelle pompe di calore ad adsorbimento.

A tal proposito Calabrese e co. [42][43][44] hanno proposto una schiuma composita adsorbente a base siliconica capace di fornire un buon compromesso tra stabilità strutturale e prestazioni di adsorbimento. Grazie alla struttura flessibile e porosa, con un'adeguata stabilità termica, il rivestimento schiumato è stato capace di esaltare la cinetica di adsorbimento/desorbimento tipiche di un rivestimento sottile ed allo stesso tempo garantire un alto contenuto di materiale adsorbente grazie al grande spessore della schiuma. Tuttavia la bassa resistenza a compressione del materiale macro poroso [44], combinato con il basso contenuto di filler adsorbente per unità di volume, limita l'applicazione di questo materiale. La struttura macro porosa, infatti, implica una bassissima densità della schiuma composita, con conseguenti limiti sul massimo quantitativo di materiale adsorbente per unità di volume.

Le proprietà meccaniche sono un punto cruciale nella progettazione di un rivestimento adsorbente, poiché buone prestazioni meccaniche permettono di ottenere una lunga stabilità e durata in condizioni di esercizio critiche, ad esempio in applicazioni mobili, come nei trasporti. Inoltre permettono di evitare la perdita di particelle di zeolite dal supporto durante l'invecchiamento. Un approccio mirato a minimizzare questi problemi può essere l'utilizzo di un materiale composito caratterizzato da una matrice ad alta permeabilità al vapore, costituito da una struttura microporosa in modo da garantire un effettivo flusso di vapore acqueo e allo stesso tempo permette un'alta densità del rivestimento composito.

In questo contesto, l'attività svolta durante il periodo di dottorato è stata focalizzata sulla caratterizzazione e sull'ottimizzazione di un nuovo rivestimento composito caratterizzato da una struttura microporosa ad alto contenuto di zeolite capace di garantire un'alta capacità di adsorbimento e allo stesso tempo garantire un'effettiva diffusione del vapore e stabilità meccanica grazie alla selezione di una matrice polimerica, il poli-etero-etero-chetone solfonato (S-PEEK), il quale presenta un'alta permeabilità al vapore [45]. La permeabilità al vapore acqueo dei polimeri varia fino a 5 ordini di grandezza, pertanto la selezione di un'adeguata matrice polimerica permeabile è un fattore chiave per ottenere un materiale composito adsorbente con un'efficace diffusione del vapore acqueo [45][46].

5.1 S-PEEK

Come è stato anticipato sopra il polimero di partenza utilizzato per realizzare il legante nei rivestimenti compositi è un PEEK, appartenente alla famiglia dei poli(arilene-etero-chetone) (PAEK), polimeri termoplastici ad alte prestazioni utilizzati in numerosi settori grazie alle loro alta resistenza

chimica e termica e alle loro ottime proprietà elettriche e meccaniche.

I PAEK semi-cristallini, in particolare, sono materiali tenaci che presentano ottime proprietà di resistenza idrolitica e termo-ossidativa e alta resistenza ai solventi organici. Degli inconvenienti possono essere gli alti costi di produzione e l'elevata temperatura di fusione mentre la temperatura di transizione vetrosa rimane relativamente bassa [47].

Esistono molte varianti di questo polimero a seconda di come le unità etere (E) e chetone (K) sono legate agli anelli fenilenici, dando origine quindi a una serie di polimeri del tipo PEK, PEEK, PEKK, PEKEKK [48]. Alcuni esempi delle unità ripetitive (con i rispettivi nomi commerciali) di questi polimeri sono riportati in *Figura 25*.

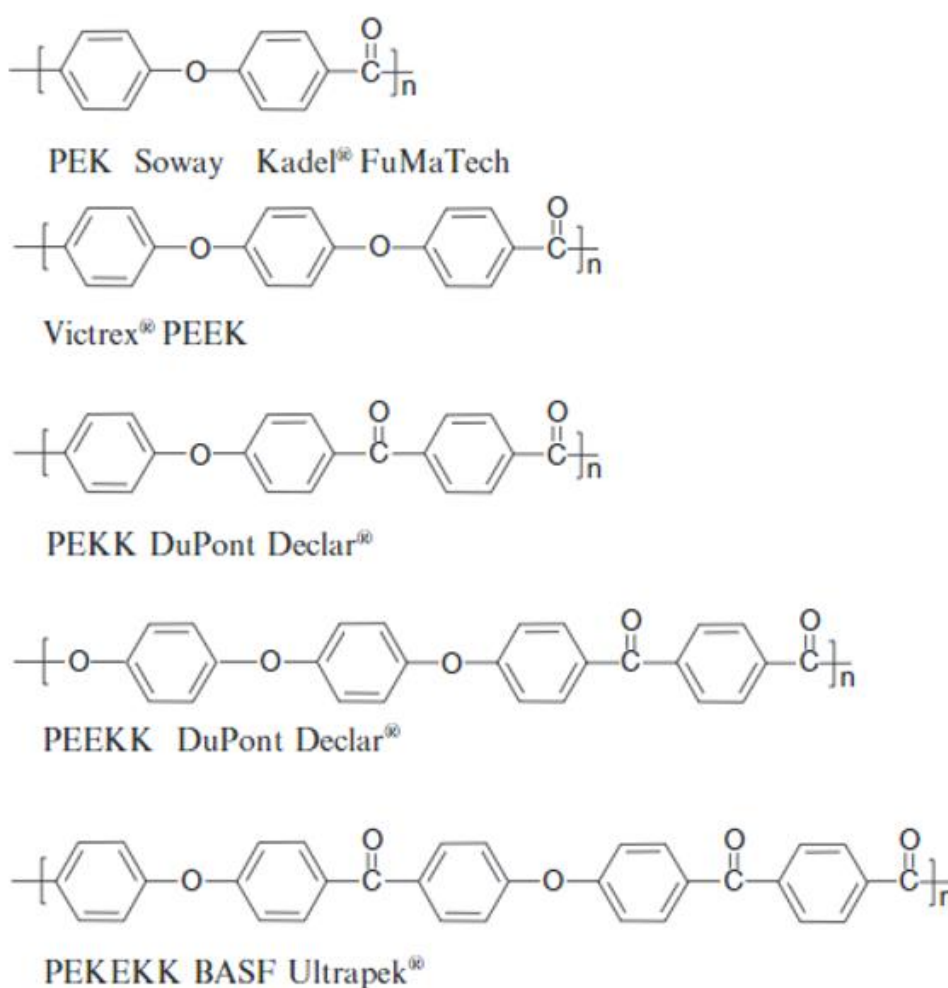


Figura 25. Unità ripetitive di alcuni polimeri appartenenti alla famiglia dei PAEK.

All'interno di questa classe di polimeri, quello su cui abbiamo focalizzato l'attenzione e quello più facilmente reperibile in commercio è il poli(etere-etere-chetone) (PEEK), polimero aromatico semi-cristallino ad alte prestazioni. Grazie alle sue proprietà di elevata resistenza meccanica ed elevata stabilità termica viene utilizzato spesso in sostituzione ai metalli in diversi settori tra cui anche

l'aerospaziale, l'aeronautico e il medico.

Tuttavia a causa della sua semi-cristallinità presenta una scarsa solubilità nella maggior parte dei solventi organici, il che ne rende impossibile l'utilizzo per la realizzazione di rivestimenti compositi. Questo problema può essere superato modificando il materiale tramite un processo di modifica della struttura chimica del polimero chiamata solfonazione aromatica elettrofila, realizzata mediante diversi agenti di solfonazione (acido solforico concentrato, acido clorosolfonico, acido solforico fumante) [48]. Questo trattamento introduce nella catena principale del polimero dei gruppi acidi solfonici che ne diminuiscono la cristallinità portando ad un aumento della sua solubilità [49][50][51]. La reazione di solfonazione del PEEK nell'acido solforico è una reazione di sostituzione elettrofila aromatica: i gruppi solfonici (SO_3H -) si legano preferenzialmente al segmento idrochinonico della catena del PEEK poiché attivato dalla presenza dei due legami eteri [52]. I siti con la maggiore reattività sono i quattro siti equivalenti sull'unità idrochinonica, situati tra i legami etere, grazie alla loro particolare disposizione nella catena polimerica [48]. Per questo motivo, nel PEEK la sostituzione del gruppo solfonico avviene sull'anello aromatico tra i due legami eteri, che ha una densità elettronica più elevata rispetto agli altri due anelli aromatici dell'unità ripetitiva. Pertanto, in condizioni normali di solfonazione, ad esempio, utilizzando come agente solfonante l'acido solforico concentrato e rimanendo a temperatura ambiente, sarà possibile sostituire, per ogni unità ripetitiva, un solo gruppo solfonico (SO_3H -) [53], ottenendo un valore limite di grado di solfonazione (DS, percentuale delle unità ripetitive in cui è avvenuta la sostituzione) pari a 1. Un'ulteriore sostituzione sullo stesso anello è inibita a causa dall'effetto disattivante di elettrone-attrazione del gruppo solfonico introdotto in quell'anello. Gli altri due anelli aromatici sono anch'essi inattivi a causa dall'effetto di elettrone-attrazione del gruppo carbonilico adiacente [52]. Per una migliore comprensione di quanto sopra, l'unità ripetitiva PEEK prima e dopo la solfonazione è mostrata nella *Figura 26*. Tuttavia si deve dire che la quantità di gruppi solfonici sostituiti è una funzione della concentrazione dei gruppi $-\text{HSO}_3$, della temperatura e del tempo di reazione. Ad esempio, aumentando il tempo di reazione, aumentando la temperatura, o entrambi, potrebbe essere possibile forzare la sostituzione anche negli altri due anelli aromatici [53], superando così il valore 1 del grado di solfonazione. La solubilità dell'S-PEEK aumenta all'aumentare del grado di solfonazione arrivando addirittura ad essere solubile in acqua superata una certa soglia del grado di solfonazione intorno al 100 % [53].

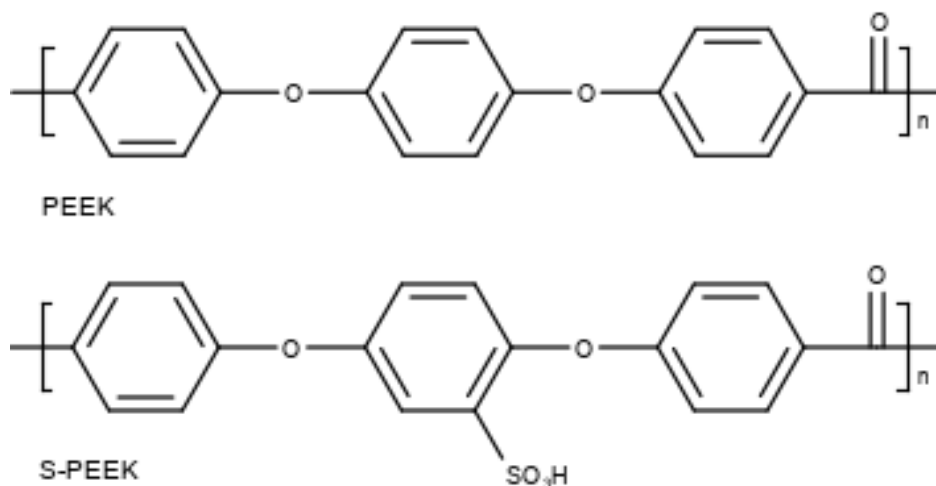


Figura 26. Confronto tra le unità ripetitive di PEEK e S-PEEK

5.2 Zeolite

Le zeoliti sono allumino-silicati costituiti da unità tetraedriche TO_4 (dove T è la specie tetraedrica) che presentano al centro un atomo di silicio o alluminio ed ai quattro vertici atomi di ossigeno. Gli atomi di ossigeno sono condivisi con i tetraedri adiacenti a formare strutture tridimensionali che variano in base al particolare tipo di zeolite. Quanto detto può essere osservato nella *Figura 27*. Questi materiali adsorbenti sono conosciuti per le loro strutture aperte, in grado di ospitare al loro interno grandi molecole e quindi adsorbirle e desorbirle reversibilmente.

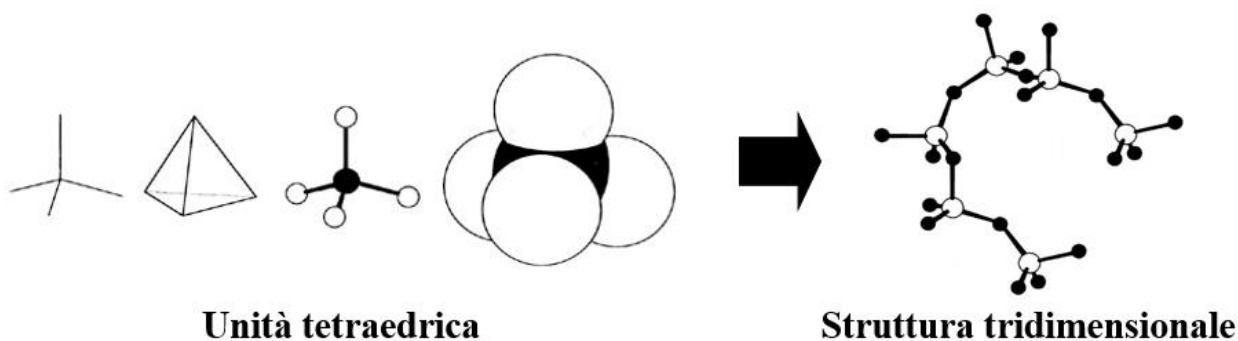
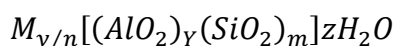


Figura 27. Unità fondamentale delle zeoliti e tipica struttura tridimensionale formata da tali unità.

La composizione chimica della zeolite è la seguente:



Dove M è lo ione positivo, n è la sua valenza e z è il numero di molecole d'acqua che può essere ospitata all'interno di una cella cristallina [54].

Le unità tetraedriche di silicio e alluminio SiO_4 e AlO_4 , sono raggruppate in unità secondarie a formare cubi, prismi esagonali, ottaedrici e ottaedri troncati [24]. In base a come sono raggruppate

queste unità si distinguono numerosi tipi di zeolite. Una parte di queste strutture è possibile trovarlo in natura ma sostituendo Al e Si con altri elementi è possibile creare nuovi tipi di zeolite sinteticamente.

La struttura del cristallo della maggior parte delle zeoliti è costituita da ventiquattro tetraedri di alluminio o silicio disposti ad anelli a formare la particolare struttura riportata in *Figura 28*. La struttura della zeolite è caratterizzata da pori di dimensione di 0,3-1,5 nm che gli conferiscono le ottime proprietà adsorbenti. Queste dimensioni sono compatibili con quelle delle molecole d'acqua il che rende zeoliti in grado di avere una buona selettività nei confronti del vapore acqueo. Infatti, nella forma completamente idrata sono in grado di adsorbire grandi quantità di acqua (ad esempio la zeolite di tipo A può arrivare a contenere fino a 27 molecole di acqua per ogni cella unitaria).

Un altro modo per regolare le proprietà di adsorbimento delle zeoliti è modificare il rapporto Si/Al [55][24]. Infatti, più si abbassa questo rapporto, più si rende idrofila la zeolite (maggiore è la capacità di adsorbimento). Un esempio è la zeolite di tipo A, la quale, grazie alla forte attrazione elettrostatica tra la molecola d'acqua e la struttura dell'alluminosilicato, presenta un'affinità con l'acqua così elevata (anche a basse pressioni parziali) da renderne sconveniente l'utilizzo nelle pompe di calore ad adsorbimento a causa delle temperature di rigenerazione troppo elevate [25].

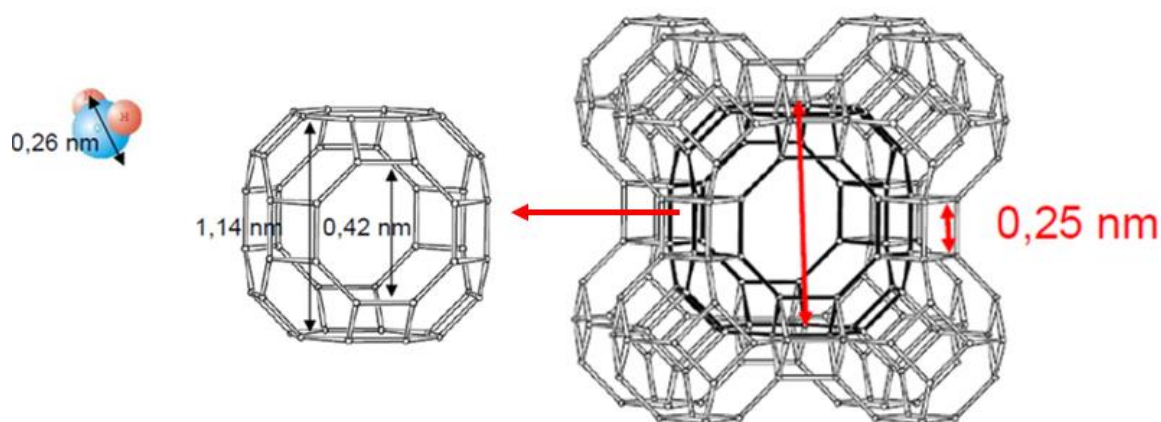
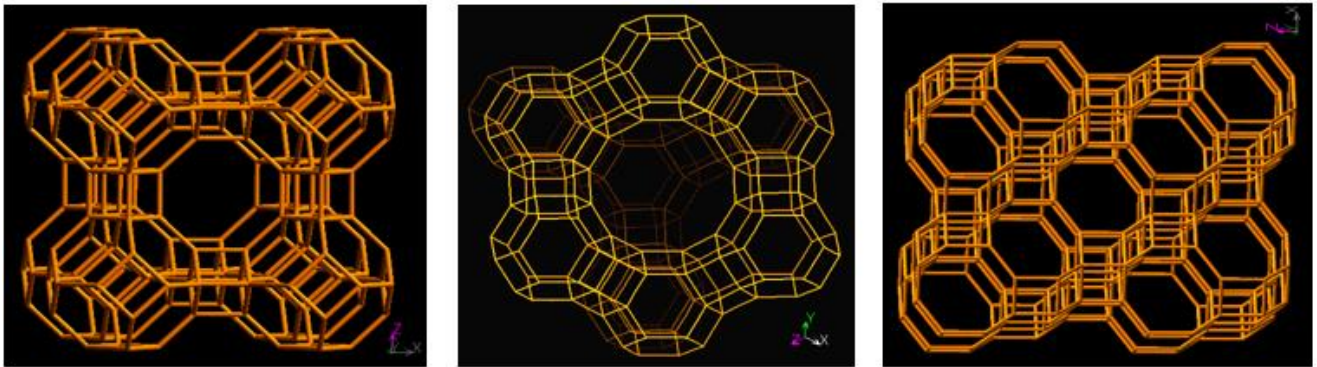


Figura 28. Rappresentazione delle dimensioni delle microporosità della zeolite confrontate con le dimensioni della molecola d'acqua.

Dunque si capisce come sia possibile modellare le proprietà di adsorbimento della zeolite agendo sulla sua struttura cristallina direttamente durante la sintesi. Proprio per questo motivo oltre ai circa 40 tipi di zeoliti naturali (fausite, mordenite silicalite, etc) esistono attualmente più di 150 tipi di zeoliti sintetizzabili artificialmente in laboratorio generalmente denominate con delle lettere (tipo A, tipo X, tipo Y, tipo ZSM) [54]. In *Figura 29* sono mostrati alcuni tipi di zeoliti artificiali. Queste hanno un'elevata affinità con la molecola di acqua e presentano delle isoterme di adsorbimento (di tipo I) caratterizzate da un rapido adsorbimento di acqua a bassi valori di pressione parziale.



Zeolite A

Zeolite X, Y

Zeolite SAPO

Figura 29. Tipologie di struttura tridimensionale delle zeoliti.

Tra le varie zeoliti sintetiche il gruppo degli allumino-fosfati è quello di maggiore interesse in quanto presenta delle proprietà mediamente idrofile, dimensioni delle porosità uniformi (tra 0,3 e 0,8 nm) ed un'ottima stabilità termica fino a circa 500 °C [55]. Inoltre, grazie ad un bilanciamento tra proprietà idrofile ed idrofobe queste zeoliti presentano una bassa temperatura di desorbimento, proprietà molto importante nel settore dei sistemi ad adsorbimento che vengono alimentati da fonti di calore di scarto o energia solare. Queste zeoliti vengono denominate in base alla loro composizione:

- Allumino-fosfati (AIPO)
- Ferro-allumino-fosfati (FAPO)
- Silico-allumino-fosfati (SAPO)

Queste zeoliti, al contrario di quelle naturali, sono caratterizzate da isoterme di adsorbimento della tipica forma di S (tipo V) proprietà che le rende molto interessanti per campi applicativi come i sistemi ad adsorbimento per il condizionamento.

Una delle più utilizzate nel campo delle pompe di calore e dei sistemi ad adsorbimento in generale è la SAPO-34. Questa zeolite, chiamata anche con il nome commerciale FAM-Z02 (Functional Adsorbent Material – Zeolite 02) presenta una dimensione dei pori di circa 0,38 nm e una temperatura di rigenerazione di circa 90°C. Inoltre è caratterizzata da una minima isteresi del ciclo di adsorbimento e desorbimento, caratteristiche molto importanti per questi settori.

5.3 Grafite esfoliata

Come è noto i materiali polimerici sono limitati in determinate applicazioni a causa della loro intrinseca bassa conducibilità termica e dell'elevata resistività. Nel settore delle pompe di calore, un materiale utilizzato come rivestimento in un letto adsorbente deve avere la più alta conducibilità termica possibile in modo da avere un efficiente e veloce scambio di calore con il radiatore.

Spesso le proprietà di un polimero, e quindi la sua funzionalità, possono essere notevolmente migliorate tramite l'aggiunta di un filler nanometrico. A tale scopo sono molto utilizzati diversi filler a base di carbonio, tra cui i più diffusi sono i carbon black, i nanotubi di carbonio e le nanofibre di carbonio. In particolare, per migliorare le proprietà di conducibilità elettrica e termica di un polimero vengono utilizzati soprattutto nanotubi e nanofibre di carbonio, tuttavia questi richiedono una complessa lavorazione e quindi risultano essere molto costosi [56]. Un filler alternativo, più facile da produrre e meno costoso, è la grafite esfoliata (o espansa, GE).

La grafite è una forma cristallina di carbonio presente in natura o prodotta sinteticamente, altamente conduttiva. La grafite esfoliata non è altro che grafite caratterizzata da un certo grado di separazione degli strati di carbonio ottenuta tramite un processo noto come esfoliazione, che può coinvolgere metodi chimici, meccanici e termici [57]. Il processo di esfoliazione provoca una grande espansione delle pile di piani di grafite generando una forma particolare a "fiocchi". In *Figura 30* sono riportate delle immagini ottenute al microscopio elettronico a scansione (SEM) di un fiocco di grafite espansa. Grazie all'elevata conduttività termica della grafite, l'aggiunta della grafite esfoliata provoca un notevole miglioramento delle proprietà termiche dei polimeri. Inoltre, questo miglioramento può avvenire a concentrazioni basse proprio grazie alla natura della grafite esfoliata che, essendo molto voluminosa, necessita di un quantitativo minore per formare una rete conduttiva all'interno del materiale [56].

La grafite esfoliata, tra i vari additivi in grado di aumentare la conducibilità termica, è stata scelta anche per la sua buona affinità con i composti organici e i polimeri [56] e per la sua struttura a porosità aperta [57] che permette di non ostacolare troppo il passaggio del vapore acqueo nella matrice permeabile.

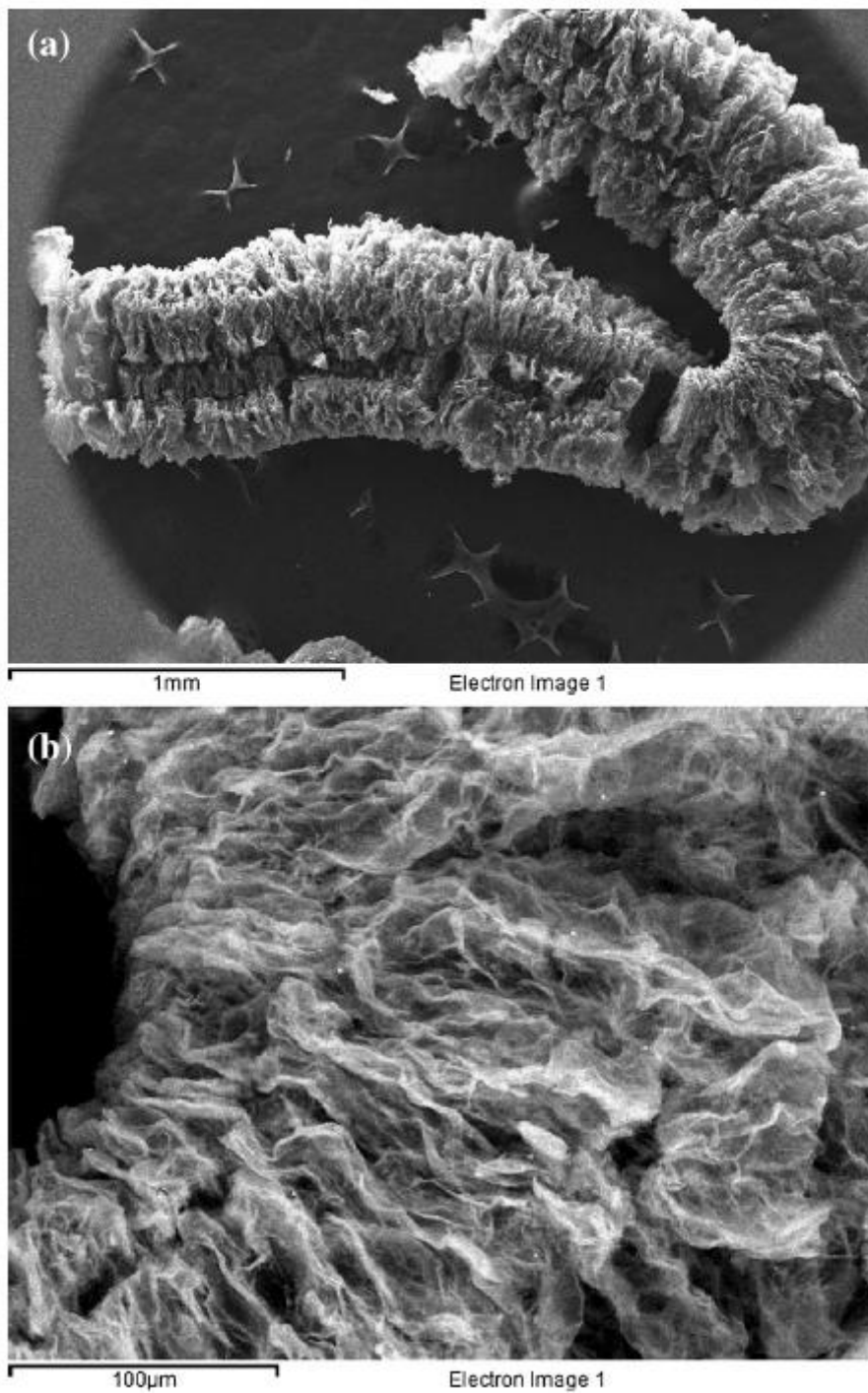


Figura 30. Micrografie SEM a diversi ingrandimenti di un fiocco di grafite espansa.

6 Metodologie per la misurazione della cinetica di adsorbimento/desorbimento

Per un più diffuso utilizzo delle tecnologie AHP è di fondamentale importanza uno studio volto ad avere una migliore comprensione della cinetica del ciclo termodinamico offerto dalle unità adsorbenti. Al fine di investigare la cinetica di adsorbimento e desorbimento del materiale adsorbente, visto come un'unità a sé stante, il metodo più semplice ed efficace è il metodo Isothermal Differential Step (IDS) [58][59]. Questo permette di ottenere importanti parametri come ad esempio la costante di diffusione, la diffusività del vapore e i parametri di trasferimento del calore. Questo metodo è basato sulla misurazione diretta del peso del materiale adsorbente dovuto all'adsorbimento o al desorbimento di acqua causato da una piccola variazione della pressione in condizioni isoterme. Tuttavia, questo potrebbe non essere sufficiente a fornire informazioni complete, poiché la cinetica di adsorbimento dipende non solo dal trasferimento di massa e di calore offerto dal materiale, ma anche da quelli forniti dallo scambiatore di calore [60]. Inoltre, al fine di ridurre gli effetti termici, questi sistemi di misura permettono di caratterizzare solo piccole quantità di materiale adsorbente. Pertanto, per la progettazione e l'ottimizzazione di rivestimenti e materiali adsorbenti innovativi nei sistemi AHP è cruciale uno studio della dinamica di adsorbimento dell'intera unità adsorbente, vista come una unità integrata. A tale scopo, parecchi sforzi sono stati orientati a sviluppare sistemi sperimentali di misura in grado di analizzare la dinamica di adsorbimento e desorbimento di unità adsorbenti con dimensioni e condizioni al contorno il più possibile simili a quelle reali.

6.1 Metodo Large Temperature Jump (LTJ)

Il primo approccio in questa direzione, per lo studio dei comuni cicli innescati da variazioni di temperatura è stato l'utilizzo del metodo Large Temperature Jump (LTJ). Tutti i metodi appartenenti a questa famiglia sfruttano un grande salto o caduta di temperatura sul materiale adsorbente per innescare il processo di desorbimento o adsorbimento di vapore acqueo in condizioni prossime allo step isobarico di un ciclo termodinamico tipico delle macchine ad adsorbimento. Questo permette di replicare la fase di desorbimento/adsorbimento di una macchina ad adsorbimento reale. Le diverse tipologie di metodi LTJ si basano sulla valutazione della variazione di un determinato parametro scaturita proprio dal salto o caduta di temperatura del materiale adsorbente. Nella versione volumetrica (V-LTJ) e gravimetrica (G-LTJ) il parametro monitorato è la massa di vapore acqueo, adsorbito o desorbito, misurata indirettamente o direttamente. In particolare, il metodo V-LTJ consiste nel calcolare la quantità di vapore adsorbito o desorbito durante lo step isobarico monitorando la variazione di pressione all'interno della camera di misura dove si trova l'adsorbitore [61][62]. Mentre nel metodo G-LTJ, sviluppato successivamente, la quantità di vapore adsorbito e desorbito è misurata direttamente da una cella di carico all'interno della camera di misura [63][64].

6.1.1 Thermal Large Temperature Jump (T-LTJ)

Una terza versione capace di valutare la dinamica di adsorbimento delle unità di adsorbimento su scala di laboratorio, è il metodo Thermal Large Temperature Jump (T-LTJ). Questa nuova versione del metodo LTJ, proposta dal gruppo di ricerca del Prof. Aristov [65], si basa sulla misurazione della differenza di temperatura all'ingresso e all'uscita dell'adsorbitore generata da un brusco calo o salto di temperatura in ingresso che innesca rispettivamente la fase di adsorbimento o desorbimento. Quindi, contrariamente a quelli visti precedentemente, il metodo T-LTJ non misura la quantità di vapore adsorbito e desorbito (né direttamente né indirettamente) ma il calore sviluppato e richiesto dal materiale adsorbente durante gli step isobarici di adsorbimento e desorbimento. Il metodo T-LTJ è anche più semplice ed economico rispetto alle controparti volumetrica e gravimetrica in quanto l'apparato non prevede l'utilizzo di componenti ad alto costo, come possono essere una micro bilancia (G-LTJ) o un sensore di pressione ad alta precisione (V-LTJ).

Riassumendo, l'apparato di misura è composto da una camera di misura, un evaporatore/condensatore, un sistema di raffreddamento/riscaldamento, un misuratore di portata e da due termocoppie, una all'ingresso e una all'uscita dello scambiatore di calore. Quest'ultimo è collegato al sistema di raffreddamento/riscaldamento ed è situato all'interno della camera di misura. In più sono presenti ulteriori termocoppie e sensori di pressione per monitorare temperatura e pressione all'interno della camera di misura e dell'evaporatore/condensatore. I salti e i cali di temperatura sopracitati sono generati tramite l'apertura e la chiusura di apposite valvole del sistema di raffreddamento/riscaldamento.

Questa è la tecnologia che è stata scelta per investigare la cinetica di adsorbimento e desorbimento del rivestimento Zeolite/S-PEEK e Zeolite/S-PEEK/GE sviluppato e caratterizzato nel presente lavoro.

7 Parte sperimentale

L'attività di ricerca svolta durante il periodo di dottorato può essere divisa in quattro fasi principali. In primis è stata effettuata una approfondita ricerca bibliografica sulle varie tipologie di letti adsorbenti, sul PEEK, sulle procedure di solfonazione del PEEK e sulle tecniche di determinazione del grado di solfonazione dell'S-PEEK.

Dopo aver ottenuto una conoscenza esaustiva si è proceduto con la sintesi dei primi lotti di materiale e successivamente con le caratterizzazioni chimico-fisiche volte ad un maggiore comprensione del processo di solfonazione. Contemporaneamente è stata portata avanti la ricerca bibliografica al fine di risolvere i problemi riscontrati durante la campagna sperimentale e fissare una procedura di processo per l'ottenimento di S-PEEK con le caratteristiche più adatte al campo di applicazione dei letti adsorbenti per le pompe di calore.

La seconda fase ha visto la realizzazione dei rivestimenti in S-PEEK caricati con diverse percentuali di materiale adsorbente (Zeolite SAPO-34) e la loro caratterizzazione meccanica. Infine sono state valutate le capacità di adsorbimento di porzioni di coating tramite uno studio dei cicli di adsorbimento/desorbimento. Tutto questo anche al fine di stabilire l'ultimo parametro da fissare per il processo di solfonazione, cioè il tempo di sintesi, che influisce sia sulle proprietà meccaniche sia sulla permeabilità del rivestimento.

In una terza fase ci si è voluti focalizzare sulla possibilità di valutare la cinetica di adsorbimento/desorbimento di un'unità adsorbente realizzata con il rivestimento S-PEEK/Zeolite con dimensioni e condizioni al contorno il più vicine possibile a quelle reali nei sistemi ad adsorbimento. Dopo una preliminare ricerca bibliografica sulle tecnologie utilizzate per lo studio della cinetica di adsorbimento/desorbimento dei materiali adsorbenti è stata focalizzata l'attenzione sulla versione termica del metodo Large Temperature Jump (T-LTJ). Dopo aver appreso appieno il funzionamento si è proceduto alla realizzazione dell'apparato ed al suo collaudo. Successivamente sono stati realizzati i letti adsorbenti (consolidati e non-consolidati) da testare tramite questo strumento. Contemporaneamente alla realizzazione delle prove di cinetica sono stati analizzati ed elaborati i dati ottenuti ed è stata portata avanti la ricerca bibliografica al fine di risolvere i problemi riscontrati durante la campagna sperimentale. Infine è stata valutata l'influenza del quantitativo di materiale depositato tramite la realizzazione di tre nuovi rivestimenti con spessori diversi sullo stesso scambiatore di calore e successiva valutazione della cinetica tramite l'apparato T-LTJ.

Nella quarta fase invece è stata iniziata una seconda campagna sperimentale volta a valutare la possibilità di impiego di PEEK riciclato (rPEEK). Sono stati quindi realizzati dei coating con diverse percentuali di materiale adsorbente (Zeolite SAPO-34) a base di rPEEK solfonato (S-rPEEK). Successivamente ne sono state valutate le proprietà chimico-fisiche, termiche, meccaniche e di

adsorbimento tramite le stesse caratterizzazioni viste nella prima campagna sperimentale.

Per ultimo è stata eseguita un'ultima campagna sperimentale per verificare la possibilità di aumentare le performance cinetiche di adsorbimento e desorbimento del rivestimento S-PEEK/Zeolite tramite l'aumento della conducibilità termica dovuta all'aggiunta di un filler conduttivo. Dopo una adeguata ricerca bibliografica è stato scelto come additivo la grafite esfoliata. Anche in questo caso sono stati realizzati dei rivestimenti per la caratterizzazione termica, meccanica e di adsorbimento per assicurarsi che l'aggiunta dell'additivo scelto non provochi un peggioramento eccessivo delle proprietà termiche e meccaniche. Infine è stato realizzato il nuovo rivestimento sullo scambiatore di calore ed è stato valutato l'effettivo miglioramento delle performance cinetiche tramite l'apparato T-LTJ.

In questo capitolo verranno approfonditi i materiali, i metodi e le principali strumentazioni utilizzate durante la campagna sperimentale.

7.1 Materiali utilizzati

Il poli (etere-etere-chetone), sia vergine (PEEK) che riciclato (rPEEK), utilizzato in questo lavoro è stato fornito da HEROFLON S.p.A (Collebeato (BS), Italy) in forma di granuli con dimensione media di 0,5-1 mm (entrambi presentano temperatura di transizione vetrosa compresa tra 143 e 160 °C e temperatura di fusione compresa tra 338 e 348 °C). L'acido solforico concentrato (H₂SO₄, con purezza del 98 %) utilizzato per dissolvere il PEEK è stato fornito da Sigma-Aldrich (Burlington, MA, Stati Uniti). Il solvente utilizzato sia per la titolazione che per la realizzazione dei coating, N,N-Dimetilformammide (N,N-DMF) con purezza $\geq 99,8$ % è stato fornito da Honeywell (Charlotte, NC, Stati Uniti). Come filler adsorbente nel rivestimento composito è stata utilizzata una zeolite SAPO 34 (AQSOA Z02) prodotta da Mitsubishi Plastics Inc. (Tokyo, Japan), con una dimensione dei grani di 3 μ m. Mentre come filler conduttivo è stata utilizzata una grafite esfoliata (EG) fornita da TIMCAL Ltd. (Bironico, Svizzera). Infine per la realizzazione del letto non consolidato è stata utilizzata una zeolite SAPO-34 (Mitsubishi Plastics Inc. - AQSOA Z02) in forma di granuli, con dimensione media di 0,2 - 0,3 mm

7.2 Solfonazione del PEEK

Il PEEK e l'rPEEK sono stati soflonati seguendo la procedura riporta in letteratura [46][53]. I vari step della sintesi dell'S-PEEK sono riassunti in *Figura 31*. Il PEEK (*Figura 31a*), in stato di granuli, è stato preliminarmente essiccato in forno a 100 °C per 12 ore. Dopodiché, 3 g di PEEK in granuli sono stati dissolti in 60 ml di acido solforico concentrato (98%) in un pallone a fondo tondo. In questa fase si deve prestare attenzione affinché il polimero non coaguli formando un grumo centrale e

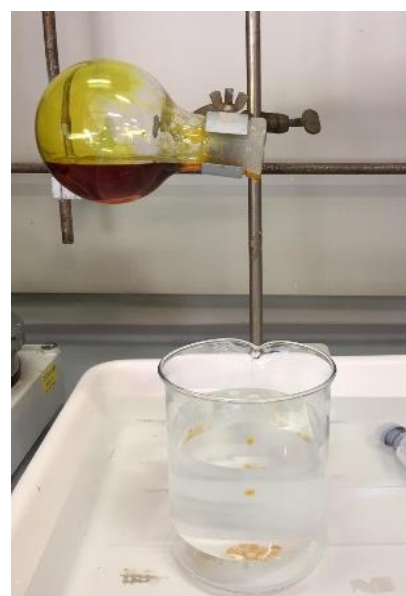
incrostazioni laterali che porterebbero ad un grado di solfonazione non omogeneo in tutto il materiale ottenuto. Per questo motivo i 3 g di PEEK (o rPEEK) vengono versati nella soluzione a batch da 0,37g ogni 15 minuti nel giro di 2 ore. È stato visto che in questo modo la dissoluzione dell'intera quantità di polimero è facilitata e quindi anticipata, portando ad un miglior risultato finale. La soluzione è stata poi mantenuta in agitazione magnetica (*Figura 31b*), a temperatura ambiente, per periodi di tempo diversi a seconda della percentuale di solfonazione (DS) desiderata. La miscela è stata poi versata all'interno di un becher contenente acqua distillata a bassa temperatura per arrestare repentinamente la reazione di solfonazione e precipitare il polimero acido (*Figura 31c*).



a)



b)



c)



d)



e)



f)

Figura 31. Step della sintesi dell'S-PEEK a) pellet di PEEK b) soluzione PEEK/acido solforico in un pallone c) precipitazione dell'S-PEEK d) lavaggio e filtraggio e) asciugatura f) S-PEEK asciutto

In questa fase invece si deve riempire il becher con un quantitativo di acqua distillata che sia abbastanza alto da permettere la solidificazione del precipitato prima che tocchi il fondo. Se questa condizione non viene soddisfatta si potrebbero creare incollamenti tra le particelle di S-PEEK che si depositano sul fondo. Il precipitato è stato recuperato e lavato molteplici volte con acqua distillata, avvalendosi anche di un sistema di filtraggio collegato ad una pompa da vuoto (*Figura 31d*), fino ad arrivare alla completa neutralizzazione del valore del pH. Infine il prodotto neutralizzato è stato asciugato prima manualmente per eliminare il grosso dell'acqua e poi in un forno da laboratorio a 60 °C per 24 ore (*Figura 31e*). Sono stati così ottenuti granuli di PEEK solfonato (S-PEEK) e allo stesso modo i granuli di rPEEK solfonato (S-rPEEK) (*Figura 31f*).

7.3 Misurazione del grado di solfonazione (DS)

Per analizzare l'influenza del tempo di reazione sul grado di solfonazione dell'S-PEEK, quattro soluzioni di PEEK e acido solforico concentrato sono state mantenute in agitazione magnetica per quattro periodi di tempo diversi (24, 48, 72 e 96 ore), in modo da ottenere quattro differenti percentuali di solfonazione. Quest'ultima è stata misurata tramite titolazione con il metodo riportato da Unnikrishnan et al. [66]. Un quantitativo di 0,5 g di particelle di S-PEEK è stato dissolto in 10 ml di N,N-Dimetilformammide (N,N-DMF) e titolato con una soluzione standard 0,1 M NaOH, usando come indicatore di viraggio la fenolftaleina. Misurato il volume di NaOH utilizzato per ottenere il viraggio della soluzione, tramite la seguente equazione è stato possibile misurare il DS dell'S-PEEK.

$$DS = \frac{0.291 \cdot M(NaOH) \cdot V(NaOH)}{W - 0.08 \cdot M(NaOH) \cdot V(NaOH)} \times 100 \quad \text{Equazione 8}$$

Dove $M(NaOH)$ è la molarità della soluzione standard NaOH (mol/l), $V(NaOH)$ è il volume della soluzione NaOH usato per neutralizzare la soluzione (ml), W è la massa di S-PEEK (g), 291 è il peso molecolare dell'unità ripetitiva del PEEK e 81 è il peso molecolare del gruppo $-SO_3H$. Per confermare questi risultati, la percentuale di solfonazione è stata ricavata anche utilizzando altri metodi, quali l'analisi termo-gravimetrica e la spettroscopia IR.

7.4 Analisi termogravimetrica

Le proprietà termiche e di degradazione dell'S-PEEK e dell'S-rPEEK sono state analizzate tramite analisi termogravimetrica ad alta risoluzione (TGA Q600, TA Instruments, *Figura 32*).

È una tecnica analitica utilizzata per determinare la stabilità termica dei materiali monitorandone il cambiamento di peso che si verifica durante un riscaldamento a velocità costante di un campione del materiale. Lo strumento consiste in una bilancia molto precisa il cui braccio contenente il porta-campioni è alloggiato in una camera di riscaldamento in grado di arrivare a temperature superiori ai

1000 °C, in atmosfera controllata (che può essere ad esempio aria o un gas inerte). Il campione viene quindi costantemente pesato mentre la temperatura viene aumentata. I risultati ottenuti vengono poi diagrammati in un grafico della massa (o variazione di massa) in funzione della temperatura.

Nel nostro caso, campioni di 3-5 mg sono stati pre-riscaldati (in un portacampione in platino), sotto flusso di aria (100 ml/min), a 105 °C per 30 minuti per rimuovere l'umidità residua, poi sono stati riscaldati da una temperatura di 25 °C ad una temperatura di 600 °C, con una velocità di riscaldamento di 5 °C/min.

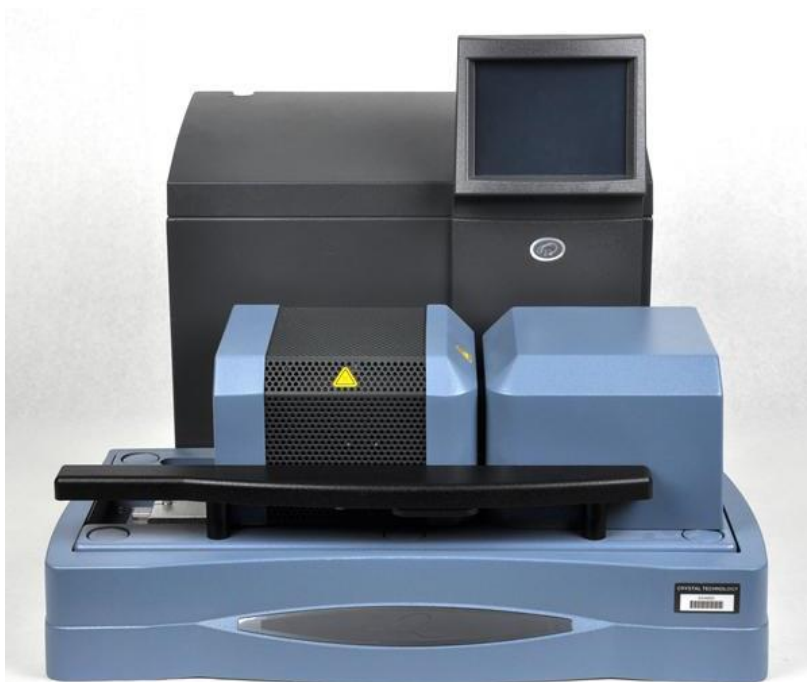


Figura 32. TGA Q600, TA Instruments.

7.5 Analisi spettroscopica mediante FTIR

La struttura chimica dell'S-PEEK ed S-rPEEK è stata analizzata con uno spettrometro infrarossi a trasformata di Fourier (FTIR) della PerkinElmer modello Spectrum Two (*Figura 33*).

La spettroscopia IR rientra nella categoria delle spettroscopie vibrazionali, basate sulla risonanza nella vibrazione di legami chimici irradiati a opportune lunghezze d'onda. Ogni legame è diverso dagli altri e vibra in maniera diversa, inoltre uno stesso legame può avere diverse modalità di vibrazione (stiramento, flessione, torsione e sforbiciamento). Tutti questi moti entrano in risonanza a ben determinate lunghezze d'onda costituendo così una impronta digitale del composto in esame.

Piuttosto che la lunghezza d'onda, tradizionalmente il campo spettrale in IR viene individuato con il numero d'onda (numero di onde contenute in 1 centimetro). Tipicamente nell'IR vengono rilevati numeri d'onda da 4000 a 400 cm^{-1} .

Quindi lo strumento colpisce il campione con un fascio UV che varia lunghezza d'onda tra gli estremi

impostati nel software e registra gli spettri di risonanza ottenuti in risposta ad ogni lunghezza d'onda combinandoli in un unico grafico dell'assorbanza o della trasmittanza (grandezze legate alla porzione di radiazione che passa attraverso il campione) in funzione del numero d'onda (le trasformate di Fourier vengono utilizzate per velocizzare questo processo). In questo modo si ottiene un grafico con caratteristici picchi dalla cui posizione è possibile risalire al tipo di legame che lo ha generato. Nel nostro caso l'analisi è stata effettuata in modalità di trasmissione tra 450 e 4000 cm^{-1} e la risoluzione è stata impostata a 4 cm^{-1} . Gli spettri mostrati più avanti sono stati riportati come assorbanza (%) in funzione del numero d'onda (cm^{-1}).



Figura 33. Spettrometro a infrarossi Spectrum Two (PerkinElmer)

7.6 Deposizione del coating

Per la valutazione dell'influenza del contenuto di zeolite sulle proprietà meccaniche e di adsorbimento del rivestimento, sono stati realizzati dei coating di S-PEEK caricato con zeolite a diverse percentuali. I rivestimenti sono stati depositati su substrati in alluminio, dimensioni $40 \times 60 \times 2$ mm, ottenuti da piatti $40 \times 2000 \times 2$ mm in alluminio 6061. Tutti i campioni sono stati lappati con carta abrasiva fino a grado 800, sgrassati in una soluzione alcalina diluita (0.1 M NaOH) per 60 secondi, lavati in acqua distillata e infine con acetone. I coating compositi sono stati depositati sui campioni di alluminio tramite drop casting.

Inizialmente, differenti quantità di S-PEEK sono state dissolte in 1.86 g di N,N-Dimetilformamide (DMF) sotto agitazione magnetica fino alla completa dissoluzione. Successivamente la zeolite SAPO-34 in polvere è stata progressivamente aggiunta in differenti percentuali (nel range 80-95 wt.%). La soluzione composita è stata mantenuta in agitazione magnetica a temperature ambiente per 15 minuti, fino ad ottenere una dispersione uniforme delle particelle di zeolite nella miscela. Dopo aver ottenuto una soluzione omogenea è stata depositata sulla superficie di alluminio tramite drop casting. In seguito è stata asciugata a 60 °C per 12 ore in una stufa da laboratorio in modo da evitare umidità o

bolle d'aria. Sono stati ottenuti spessori dei coating nel range di 0,25 – 0,45 mm. Sono stati realizzati così quattro coating con percentuale di zeolite diverse (80%, 85%, 90%, 95%) per ogni lotto di S-PEEK (24 ,48, 72, 96 ore di solfonazione) ed S-rPEEK (48 ore di solfonazione). L'S-rPEEK è stato realizzato con un unico tempo di solfonazione pari a 48 ore in quanto, come verrà discusso più avanti, dai risultati sperimentali ottenuti sull'S-PEEK è risultato il tempo di solfonazione che fornisce il miglior compromesso tra buone proprietà meccaniche e tempi di reazione non troppo lunghi. Uno schema della procedura di sintesi dei coating compositi zeolite-SPEEK è riportata in *Figura 34*.

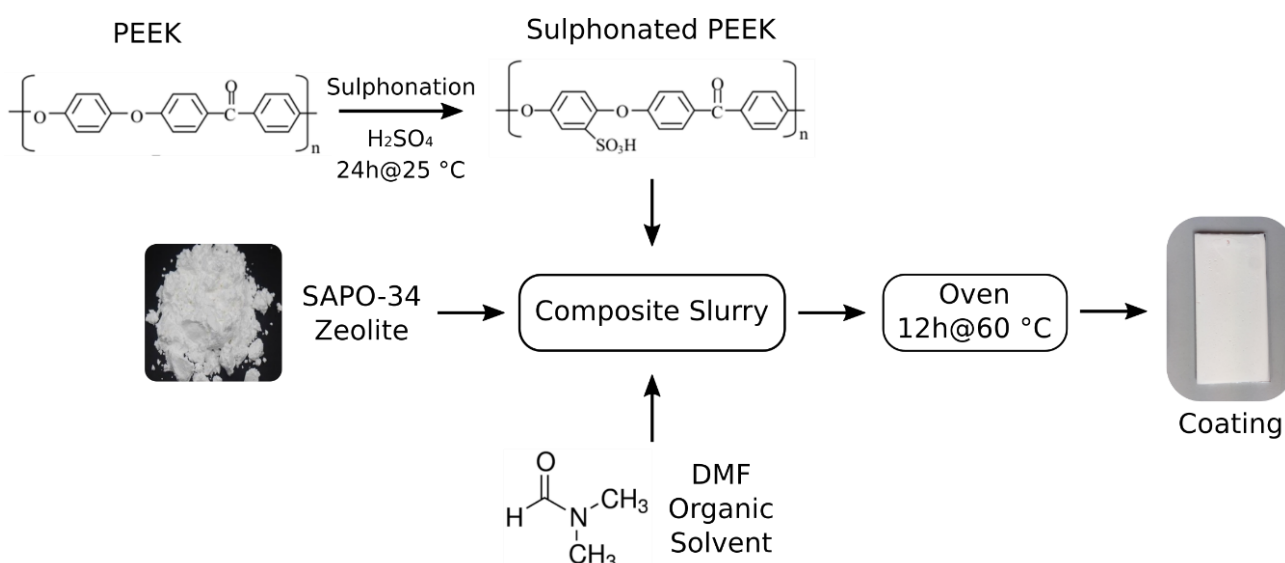


Figura 34: Sintesi dei vari step per la realizzazione dei coating compositi Zeolite-SPEEK.

Tutti i campioni preparati sono stato codificati con una radice comune SPH o, nel caso di S-rPEEK, SrPH (dove H rappresenta il numero di ore di solfonazione) accoppiata al codice ZXGY (dove X ed Y sono rispettivamente il contenuto, in wt.%, di zeolite SAPO34 e di grafite espansa all'interno della formulazione). Quando il quantitativo di uno dei filler è nullo la rispettiva radice verrà omessa per semplicità. Ad esempio SP48-Z80G5 è il codice assegnato ad un coating realizzato con il 15% di matrice di S-PEEK solfonata per 48 ore, l'80% di zeolite e il 5% di grafite esfoliata, SrP48-Z90 è un coating realizzato con il 10% di S-rPEEK solfonato per 48 ore, il 90% di zeolite e lo 0% di grafite, mentre SP24 è un coating realizzato con il 100% di S-PEEK solfonato per 24 ore. In *Tabella 1* sono stati riassunti i codici dei rivestimenti preparati e la loro composizione percentuale (in grassetto). Sempre in *Tabella 1* sono riportate le percentuali dei costituenti (matrice, filler e solvente) per la preparazione della miscela da depositare.

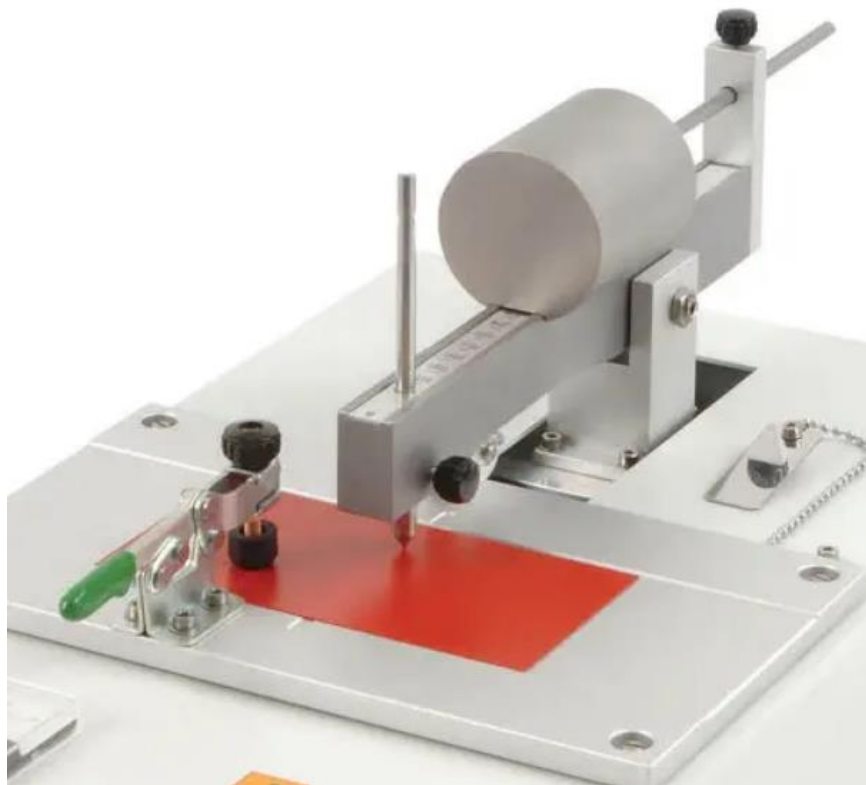
CODICE	S-PEEK [wt. %]	SAPO-34 [wt. %]	Grafite [wt. %]	DMF [wt. %]	Zeolite/tot [%]	Grafite/tot [%]
SP24	35 %	0 %	0 %	65.0 %	0 %	0 %
SP48	35 %	0 %	0 %	65.0 %	0 %	0 %
SP72	35 %	0 %	0 %	65.0 %	0 %	0 %
SP96	35 %	0 %	0 %	65.0 %	0 %	0 %
SP24-Z80	7.0 %	28.0 %	0 %	65.0 %	80 %	0 %
SP24-Z85	5.3 %	29.7 %	0 %	65.0 %	85 %	0 %
SP24-Z90	3.5 %	31.5 %	0 %	65.0 %	90 %	0 %
SP24-Z95	1.7 %	33.3 %	0 %	65.0 %	95 %	0 %
SP48-Z80	7.0 %	28.0 %	0 %	65.0 %	80 %	0 %
SP48-Z85	5.3 %	29.7 %	0 %	65.0 %	85 %	0 %
SP48-Z90	3.5 %	31.5 %	0 %	65.0 %	90 %	0 %
SP48-Z95	1.7 %	33.3 %	0 %	65.0 %	95 %	0 %
SP72-Z80	7.0 %	28.0 %	0 %	65.0 %	80 %	0 %
SP72-Z85	5.3 %	29.7 %	0 %	65.0 %	85 %	0 %
SP72-Z90	3.5 %	31.5 %	0 %	65.0 %	90 %	0 %
SP72-Z95	1.7 %	33.3 %	0 %	65.0 %	95 %	0 %
SRP48-Z80	7.0 %	28.0 %	0 %	65.0 %	80 %	0 %
SRP48-Z85	5.3 %	29.7 %	0 %	65.0 %	85 %	0 %
SRP48-Z90	3.5 %	31.5 %	0 %	65.0 %	90 %	0 %
SRP48-Z95	1.7 %	33.3 %	0 %	65.0 %	95 %	0 %
SP48-Z80G5	5.3 %	28.0 %	1.75 %	65.0 %	80 %	5 %
SP48-Z85G5	3.5 %	29.7 %	1.75 %	65.0 %	85 %	5 %
SP48-Z90G5	1.7 %	31.5 %	1.75 %	65.0 %	90 %	5 %

Tabella 1: Dettagli della composizione dei diversi rivestimenti testati.

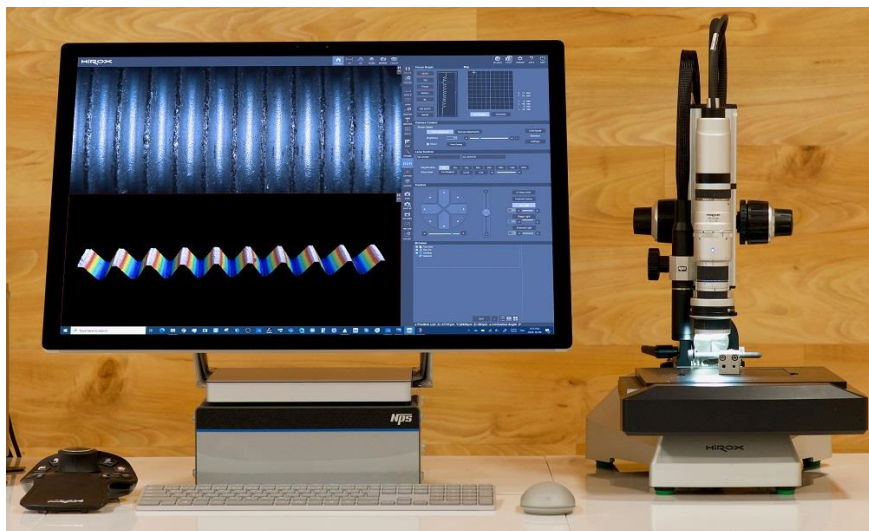
7.7 Valutazione delle proprietà meccaniche

Le proprietà meccaniche del rivestimento sono state analizzate eseguendo due diverse prove meccaniche: lo Scratch Test e il Pull-off Test. La prima è stata effettuata utilizzando un tester manuale Elcometer 3000 Clement (Figura 35a) in grado di misurare la resistenza al graffio del coating, secondo la norma EN ISO 1518-1. L'indentatore è costituito da una punta emisferica in acciaio inox AISI 304 (diametro 500 µm) posta in un supporto conico tronco in acciaio inox AISI 304 (angolo 45°, altezza 1000 µm). Lo strumento esegue una scanalatura sulla superficie del rivestimento imprimendo una

forza proporzionale al carico selezionato e spostando il campione lungo una direzione parallela al braccio dell'indentatore con una velocità di 10 mm/s. Il graffio viene interrotto una volta che il piano di scorrimento si è spostato di 35 mm. In particolare, su ogni campione, la prova è stata ripetuta utilizzando un carico crescente da 750 g a 2000 g (sei carichi in totale). Successivamente, le scanalature ottenute sono state analizzate con un microscopio ottico digitale 3D HK-8700 (Hirox, Figura 35b) per misurarne la larghezza e la profondità.



a)



b)

Figura 35. Scratch tester Elcometer 3000 Clement (a), microscopio ottico digitale 3D HK-8700 (Hirox) (b).

In Figura 36 è mostrato a titolo di esempio un'immagine 3D della scanalatura lasciata dall'indentatore dell'utensile sulla superficie del rivestimento durante lo scratch test per il campione SP24-Z90 con un carico applicato di 2000 g. La larghezza è stata scelta per l'analisi dei risultati in quanto è meno sensibile agli effetti di bordo e all'angolo della luce incidente che potrebbe influenzare localmente la misura della profondità della scanalatura. A questo proposito, le analisi successive sono state confrontate con la larghezza della scanalatura indotta durante lo scratch test.

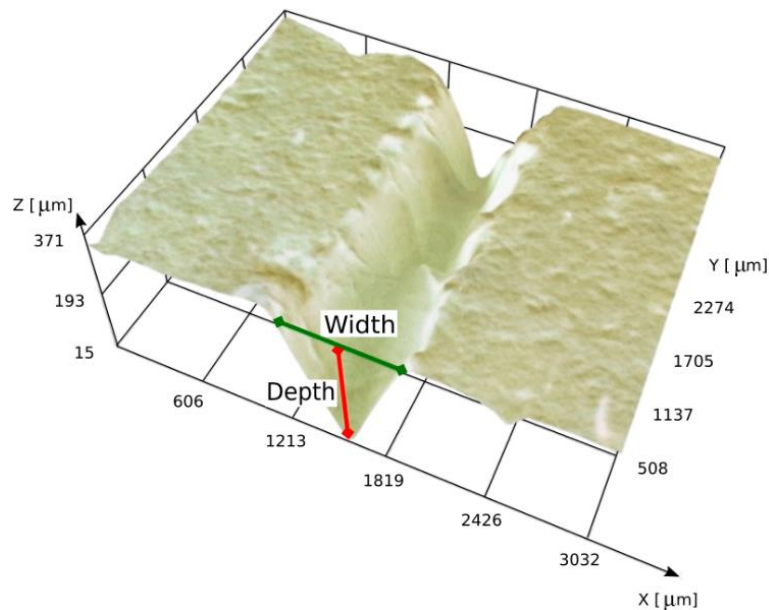


Figura 36: Immagine 3D del solco generato dall'indentatore nel campione SP24-Z90G0 con un carico applicato di 2000 g.

Il test di Pull-off è stato eseguito utilizzando un pull-off tester DeFelsko PosiTest AT-M (Figura 37) in grado di misurare l'adesione dei rivestimenti compositi su un substrato di alluminio. Un dolly di alluminio (10 mm di diametro) è stato incollato alla superficie del rivestimento utilizzando un adesivo cianoacrilato e curato a temperatura ambiente per 12 ore. Un dispositivo di fissaggio è stato progettato per evitare il disallineamento durante la prova di trazione monoassiale.



Figura 37. Pull-off tester DeFelsko PosiTest AT-M

7.8 Valutazione delle proprietà di adsorbimento/desorbimento

Per verificare l'efficacia del materiale per una sua applicazione nelle pompe di calore ad adsorbimento, un aspetto fondamentale da valutare è che il riempitivo di zeolite, sebbene incorporato nella matrice polimerica, sia comunque in grado di scambiare il vapore acqueo con l'ambiente esterno. L'adsorbimento del vapore acqueo dei rivestimenti compositi è stato valutato utilizzando un sistema termo-gravimetrico di adsorbimento dinamico del vapore (Surface Measurements Systems DVS Vacuum, Figura 38).



Figura 38. Surface Measurements Systems DVS Vacuum

Il sistema consiste in una microbilancia a due bracci (precisione di $0,1 \mu\text{g}$) e una valvola di pressione per il controllo del flusso di vapore acqueo nella camera di misura. Il tutto si trova all'interno di una camera a temperatura controllata (30°C).

I test di adsorbimento del vapore acqueo, sia in condizioni isobare che isoterme, sono stati effettuati su frammenti di coating di circa 4 mm^2 (senza substrato di alluminio), corrispondente ad una massa di materiale di circa 3 mg. Per entrambe le condizioni è stata eseguita una prima fase di rigenerazione a 120°C (dove è alloggiato il campione) seguita da uno step di raffreddamento del tempo necessario a tornare alla temperatura della camera (30°C).

Per ottenere le curve isoterme a 30°C , il test è stato eseguito con degli step di pressione parziale P/P_0 da 0 a 90% nella rampa di adsorbimento e da 90 a 0% nella fase di desorbimento.

Per le curve isobare invece è stato eseguito ad una pressione del vapore acqueo di 11 mbar con degli step di temperatura da 120°C a 30°C nella rampa di adsorbimento e da 30°C a 120°C nella rampa di desorbimento. Questa pressione corrisponde alla temperatura di evaporazione solitamente utilizzata nei chiller ad adsorbimento (8°C).

L'adsorbimento dell'acqua è stato calcolato basandosi sulla seguente equazione:

$$w(g/g) = \frac{m(p_{H_2O}, T_s) - m_0}{m_0} \quad \text{Equazione 9}$$

Dove $m(p_{H_2O}, T_s)$ [g] è il peso del campione all'equilibrio a una data pressione e temperatura del vapore acqueo e m_0 [g] rappresenta il peso del campione secco.

7.9 Analisi della morfologia

Per correlare i risultati dei test meccanici e delle proprietà di adsorbimento e desorbimento alla microstruttura del materiale composito, la morfologia del rivestimento è stata analizzata grazie all'utilizzo di un microscopio elettronico a scansione (ZEISS SEM/FIB crossbeam 540). I campioni analizzati sono delle superfici di frattura dei coating ottenute tramite immersione in azoto liquido, in modo da ridurre al minimo eventuali deformazioni plastiche della matrice in S-PEEK (o S-rPEEK). Tuttavia, in alcuni casi, sono anche state analizzate le superfici di frattura ottenute in seguito al test di pull-off.

7.10 Valutazione della cinetica di adsorbimento e desorbimento

Al fine di valutare l'applicabilità in condizioni reali dei rivestimenti realizzati è fondamentale valutare le loro prestazioni di adsorbimento/desorbimento in condizioni il più possibile simili a quelle dei sistemi AHP reali. A tale scopo sono stati realizzati dei rivestimenti su degli scambiatori di calore con dimensioni significative. Le prestazioni dinamiche su scala di laboratorio di tali adsorbitori sono state valutate utilizzando il metodo T-LTJ. La *Figura 39* descrive il set-up dell'attrezzatura utilizzata per la caratterizzazione dell'adsorbitore. Nello specifico, l'apparato sperimentale è composto da un sistema idraulico di riscaldamento/raffreddamento e da due camere da vuoto separate da una valvola a saracinesca; una, riempita di acqua degassata, funziona come evaporatore/condensatore e l'altra funge da camera di misura. Entrambe le camere sono evacuate da una pompa da vuoto collegata alla camera di misura. Per evitare un'eccessiva dissipazione del calore, l'intero apparato è stato isolato termicamente mediante del materiale coibente. Nella camera di misura è stato collocato lo scambiatore di calore da testare, collegato idraulicamente al sistema idraulico di cui sopra. I termocriostati TCR1 (alta temperatura T_1) e TCR2 (bassa temperatura T_3), collegati al sistema di riscaldamento/raffreddamento, impongono la caduta o il salto di temperatura nello scambiatore di calore per generare l'adsorbimento o il desorbimento isobarico.

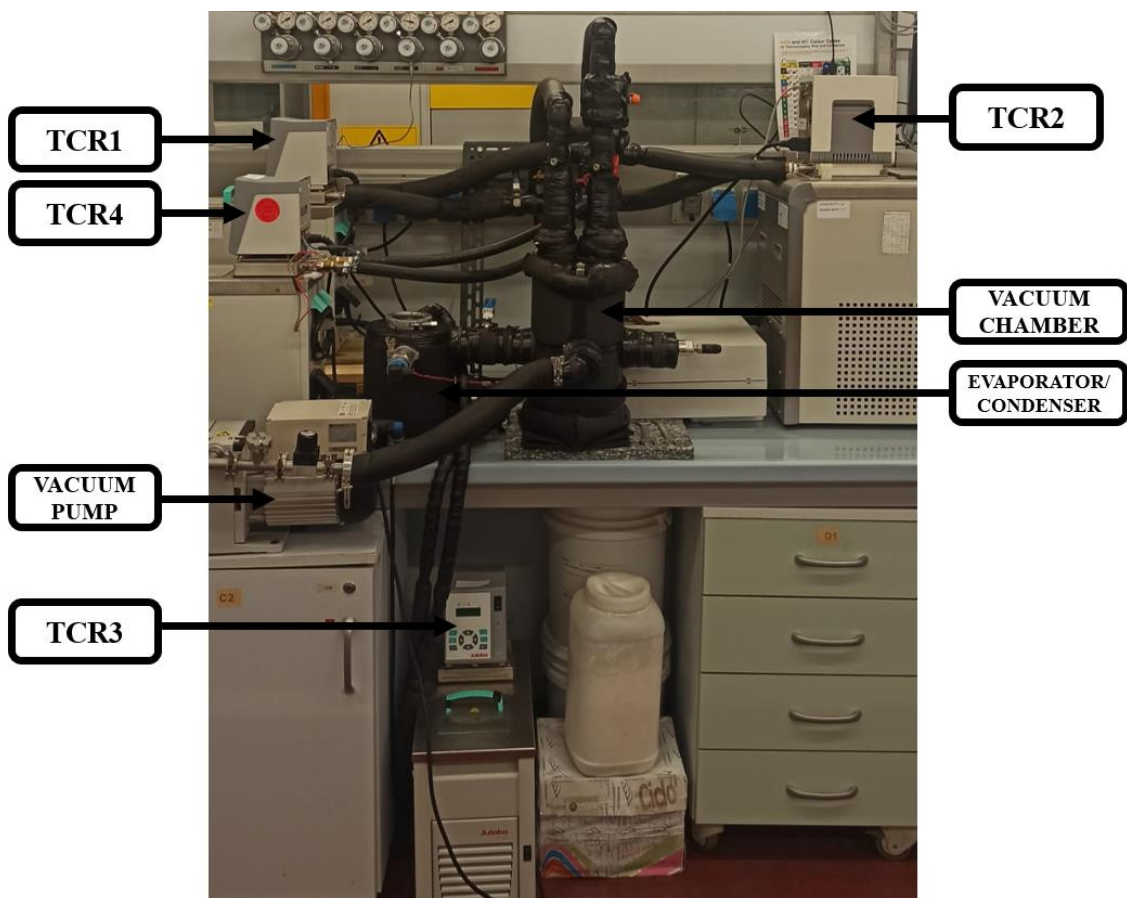
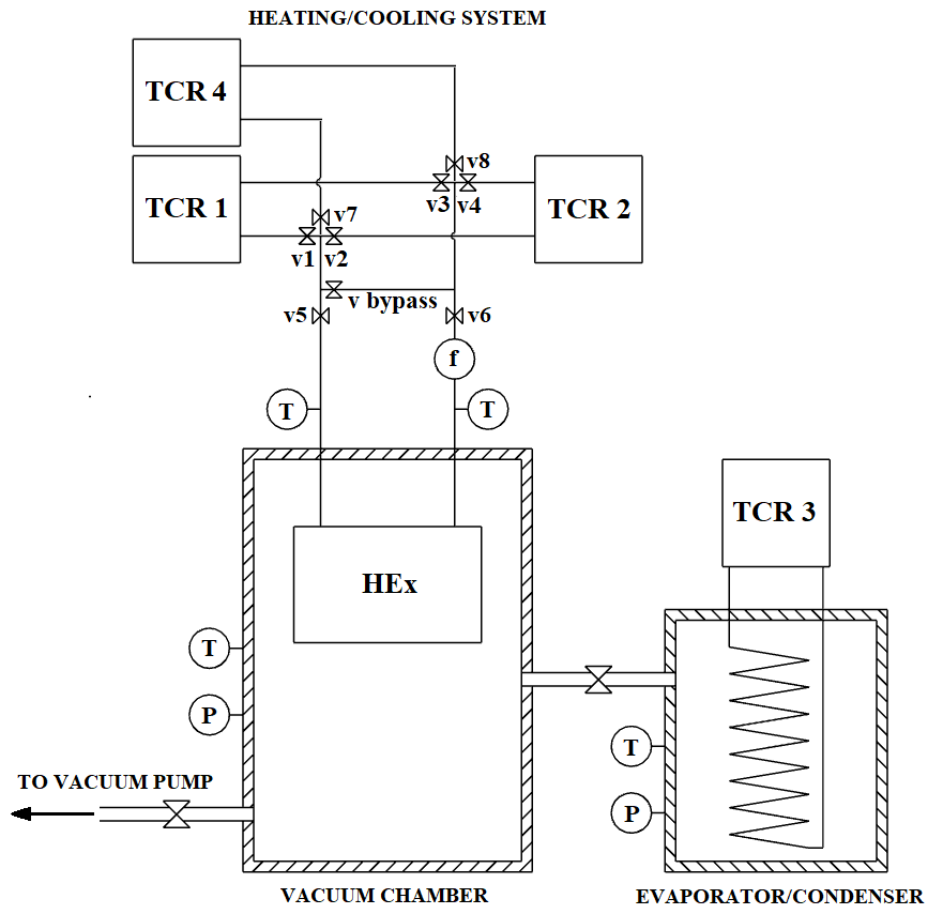


Figura 39. Layout schematico del sistema T-LTJ (a) fotografia dell'impianto in laboratorio(b).

Il termocriostato TCR3 (impostato alla temperatura T_e o T_c) è collegato alla camera che funge da evaporatore/condensatore per generare le condizioni di pressione e temperatura adatte a far funzionare la camera come evaporatore o come condensatore a seconda della necessità e mantenere costante la pressione del vapore all'interno della camera di misura durante la prova. Un quarto criostato TCR4 è utilizzato per la fase di rigenerazione del letto adsorbente che si deve effettuare tra due diversi test ed è collegato al sistema idraulico tramite le valvole v_7 e v_8 .

Il sistema è inoltre dotato di trasduttori di pressione (P) e di termocoppie di tipo K (T) per monitorare la pressione e la temperatura all'interno delle due camere e la temperatura in ingresso (T_{in}) e in uscita (T_{out}) dallo scambiatore di calore. Un flussometro (f) è implementato nel sistema idraulico per monitorare la portata del fluido che scorre all'interno dello scambiatore. Le principali caratteristiche dei sensori utilizzati sono riportate in *Tabella 2*. I dati ottenuti dai sensori sono registrati utilizzando un sistema di acquisizione dati LabView (National Instruments Co). La caduta o il salto di temperatura si ottengono aprendo e chiudendo opportunamente le valvole ($v_1, v_2, v_3, v_4, v_5, v_6$). Lo scambiatore di calore viene caratterizzato analizzando i valori di ΔT (differenza tra T_{out} e T_{in}) ottenuti in risposta al calo/salto di temperatura.

Grandezza Misurata	Sensore	Precisione
Temperatura	Termocoppia di tipo T TCDirect	$\pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$
Pressione	Trasduttore piezoelettrico Thyracont VSC43	$\pm 4 \text{ mbar}$
Portata	Misuratore di portata magnetico MVM 0-25PA	$\pm 2.5\%$

Tabella 2. Caratteristiche dei sensori utilizzati.

7.10.1 Procedura e metodo di analisi dei risultati

Gli adsorbitori sono stati analizzati nelle condizioni al contorno tipiche di un reale ciclo di raffreddamento ad adsorbimento per la coppia di lavoro Acqua-AQSOA FAM-Z02 [63][64]. Il condensatore è stato mantenuto ad una temperatura costante di $30 \text{ }^\circ\text{C}$ mentre le diverse condizioni al contorno sono state ottenute eseguendo tre diverse cadute di temperatura in adsorbimento ($60 \rightarrow 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $66 \rightarrow 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $72 \rightarrow 30 \text{ }^\circ\text{C}$), corrispondenti a tre diverse temperature dell'evaporatore ($5, 10$ e $15 \text{ }^\circ\text{C}$), e un unico salto in desorbimento ($46 \rightarrow 90 \text{ }^\circ\text{C}$), corrispondente a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ al condensatore (e $10 \text{ }^\circ\text{C}$ all'evaporatore). I cicli termodinamici risultanti sono mostrati nel diagramma isosterico in Figura 40. Prima di eseguire le prove di adsorbimento, aprendo le valvole v_7 e v_8 e chiudendo le valvole v_1, v_2, v_3 e v_4 lo scambiatore di calore è stato mantenuto a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ (TCR4) per 3 ore sotto pompaggio continuo. Nel frattempo, l'evaporatore viene impostato alla temperatura T_e ($5, 10$ o $15 \text{ }^\circ\text{C}$) che corrisponde alla pressione P_e ($8,7, 12,3$ o $17,1 \text{ mbar}$). Dopo 3 ore di rigenerazione le valvole v_7 e v_8 vengono chiuse e

tenute chiuse per l'intera durata del test e lo scambiatore di calore viene raffreddato alla temperatura iniziale (60, 66 o 72 °C) aprendo le valvole v_1 e v_3 in modo da collegare TCR1. A questo punto la valvola a saracinesca viene aperta per collegare l'evaporatore alla camera di misura. Una volta raggiunto l'equilibrio, la prova può iniziare: chiudendo le valvole v_1 e v_3 e aprendo le valvole v_2 e v_4 , il sistema riceve il fluido proveniente dal TCR2 (30 °C) realizzando la caduta dall'alta alla bassa temperatura (60, 66 o 72 °C → 30 °C) e innescando l'adsorbimento del vapore acqueo. La prova viene considerata conclusa quando la differenza di temperatura ΔT si mantiene costante a 0 °C per almeno 30 minuti.

I test di desorbimento sono stati eseguiti con un metodo simile: le temperature TCR1 e TCR2 sono state impostate rispettivamente a 90 °C e 46 °C (le valvole vengono aperte nello stesso modo), e la temperatura del condensatore T_c viene impostata a 30 °C che corrisponde alla pressione P_c (42,5 mbar). In questo caso lo scambiatore di calore deve essere mantenuto per almeno 3 ore alla temperatura iniziale di 46 °C per permettere a tutta la camera di raggiungere la temperatura ed evitare fenomeni di condensazione.

Per eliminare dalla misura del ΔT i contributi delle perdite e dei calori sensibili e per isolare il contributo di adsorbimento e desorbimento dell'acqua ($\Delta T_{ad/des}$), per ogni condizione si realizza una prova in bianco (ΔT_{bl}) da sottrarre alla prova reale (ΔT_{ov}) come nella seguente equazione:

$$\Delta T_{ad/des} = \Delta T_{ov} - \Delta T_{bl} \quad \text{Equazione 10}$$

Questa prova viene eseguita, dopo una rigenerazione del materiale a 90 °C (TCR4) per 3 ore sotto continuo pompaggio, con le stesse procedure di cui sopra, ma lasciando la valvola a saracinesca chiusa per evitare il contatto del vapore acqueo con l'adsorbente.

In questo lavoro, i test sono stati eseguiti con una portata di 2,8 dm³/min per garantire un adeguato trasferimento di calore dal fluido termovettore all'unità adsorbente e viceversa [64].

Dall'analisi dei dati ottenuti dai test, è possibile dedurre alcuni parametri importanti al fine di valutare le prestazioni di uno scambiatore di calore, come il flusso di calore \dot{Q} dallo scambiatore all'HCF (Heat Carrier Fluid) e il calore di adsorbimento Q_{ad} . Il primo può essere ottenuto dalla seguente equazione:

$$\dot{Q}[W] = C_p(HCF) f \rho(HCF) \Delta T \quad \text{Equazione 11}$$

dove $C_p(HCF)$ è la capacità termica dell'HCF, $\rho(HCF)$ è la densità dell'HCF, f è la portata e ΔT è la differenza di temperatura tra uscita e ingresso dello scambiatore da testare.

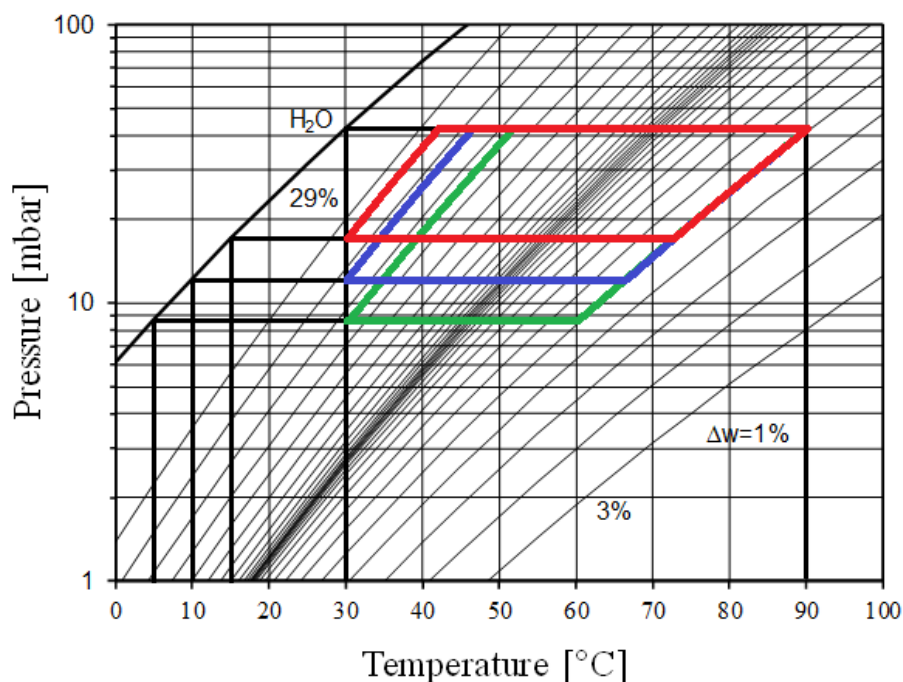


Figura 40. Condizioni al contorno analizzate riportate su un diagramma isosterico ($T_r = 90 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_c = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ $T_e = 5, 10 \text{ e } 15 \text{ }^\circ\text{C}$).

Il calore di adsorbimento o desorbimento quindi, può essere ottenuto dalla differenza tra i calori Q_{ov} e Q_{bl} :

$$Q_{ad/des}[kJ] = Q_{ov} - Q_{bl} \quad \text{Equazione 12}$$

che sono stati ottenuti dall'integrazione temporale dei flussi di calore \dot{Q}_{ov} e \dot{Q}_{bl} .

Un altro parametro utile per confrontare i risultati dei diversi test è il tempo caratteristico $\tau_{ad/des}$. Per i processi di adsorbimento e desorbimento, l'andamento di $\Delta T_{ad/des}$ (o anche \dot{Q}) può essere soddisfacentemente descritto da una funzione esponenziale del tipo:

$$\Delta T_{ad/des}(t) = \Delta T_\infty + \Delta T_0 e^{(-t/\tau_{ad/des})} \quad \text{Equazione 13}$$

dove $\tau_{ad/des}$ è il tempo caratteristico di adsorbimento/desorbimento. Questo parametro può fornire un'idea della velocità con cui avvengono i processi di adsorbimento e desorbimento.

7.11 Realizzazione degli scambiatori per la valutazione della cinetica

Per analizzare la cinetica di adsorbimento e desorbimento del materiale composito tramite il metodo T-LTJ sono stati realizzati dei rivestimenti su degli scambiatori di calore in alluminio commerciale con una distanza tra i serbatoi pari a 120 mm, un passo tra le alette di 3 o 6 mm, altezza e spessore del gruppo radiante pari a 80 mm e 22 mm, rispettivamente. La foto dello scambiatore è riportata in Figura 41.

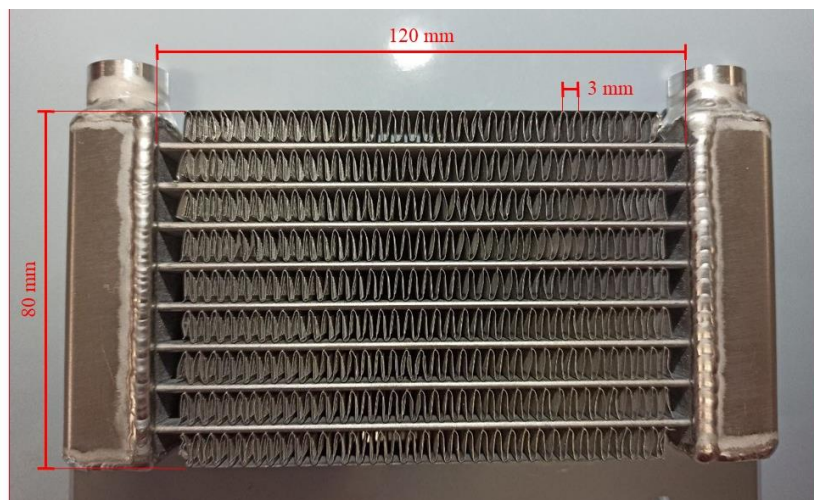


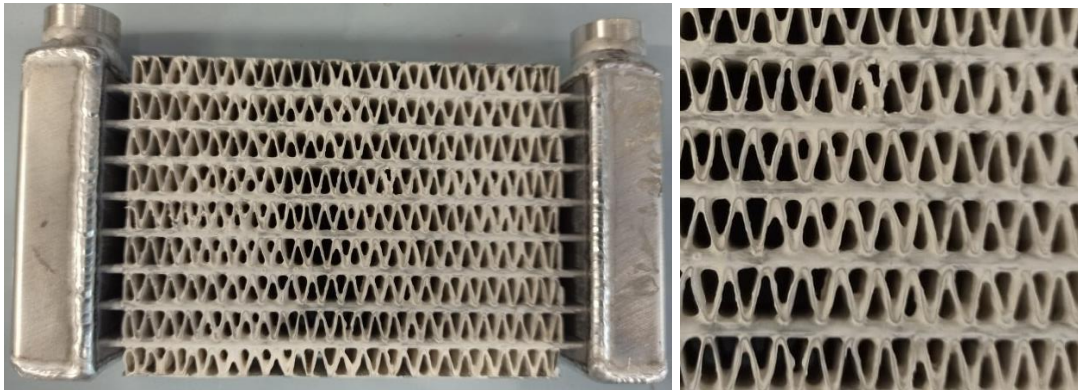
Figura 41. Scambiatore di calore in alluminio vuoto.

Le prestazioni del letto adsorbente consolidato rivestito con una miscela di polvere di zeolite e S-PEEK con il 90 % in peso di materiale adsorbente sono state inizialmente confrontate con uno scambiatore non consolidato riempito grani di zeolite, utilizzando uno scambiatore con passo tra le alette di 3 mm.

La zeolite utilizzata per lo scambiatore di calore consolidato è una polvere commerciale SAPO-34 (Mitsubishi Plastics Inc. - AQSOA Z02). Mentre la preparazione del rivestimento è stata effettuata seguendo la procedura riportata nei capitoli precedenti. In particolare, il rivestimento è stato realizzato mediante drop casting: la miscela composita è stata fatta gocciolare sullo scambiatore in alluminio. Quest'ultimo è stato fissato all'albero di un motore con lo scopo di far girare lentamente lo scambiatore lungo il proprio asse e permettere alla soluzione di rimanere adesa alle superfici il tempo necessario alla solidificazione, il tutto sotto flusso costante di aria riscaldata a 60 °C. Successivamente è stato posto in una stufa da laboratorio a 60 °C per 24 ore in modo da rimuovere ogni residuo di solvente. La quantità di polvere secca di zeolite nel rivestimento è risultata pari a 40 g.

La zeolite utilizzata per lo scambiatore non consolidato è una SAPO-34 (Mitsubishi Plastics Inc. - AQSOA Z02) con una dimensione delle particelle di 0,2 - 0,3 mm. In questo caso, il pacco alettato dello scambiatore, riempito con 100 g di grani di zeolite, è stato sigillato con una rete in alluminio a maglie molto fini (< 0,2 mm).

Lo scambiatore consolidato è stato indicato con il codice Hex-C40 (C sta per “Consolidate”) e quello non consolidato con il codice Hex-UC100 (UC sta per “Unconsolidate”). Le cui immagini sono riportate rispettivamente in Figura 42a e Figura 42b.



a) Hex-C40

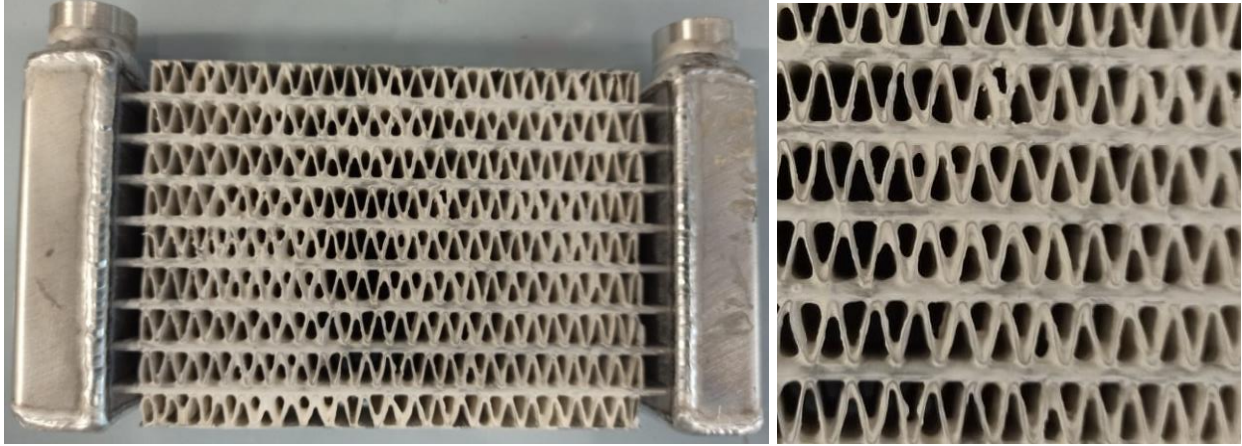


a) Hex-UC100

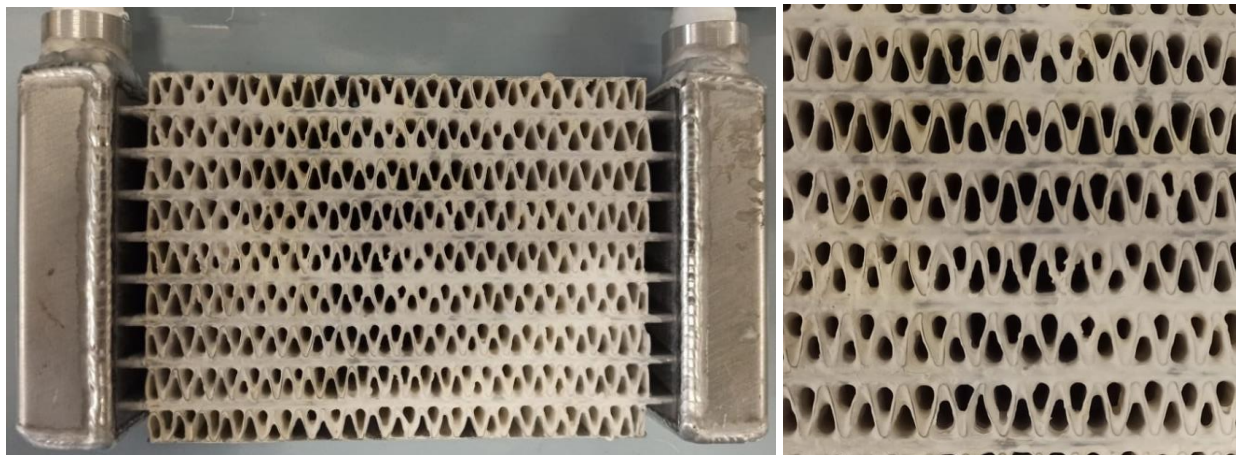
Figura 42. Scambiatore di calore consolidato (a) e non consolidato (b) con relativi dettagli.

Successivamente è stata valutata l’influenza del quantitativo di materiale depositato e quindi dello spessore del rivestimento (contenente sempre il 90% di zeolite) sulle prestazioni del letto consolidato. Sono stati confrontati tre quantitativi di zeolite realizzando tre deposizioni in sequenza sullo stesso scambiatore avente passo tra le alette di 6 mm. Il passo tra le alette è stato aumentato per permettere di aumentare lo spessore del coating senza occludere i canali tra le alette dello scambiatore. Tra una deposizione e l’altra sono stati effettuati i test con l’apparato T-LTJ. In seguito alla prima deposizione la quantità di zeolite secca nel rivestimento era 38 g. Con la seconda deposizione sono stati depositati 15 g di zeolite secca, per un totale di zeolite nel coating pari a 53 g. Infine, con la terza deposizione sono stati aggiunti altri 15 g di zeolite secca, arrivando così ad un quantitativo totale di zeolite pari a 68 g.

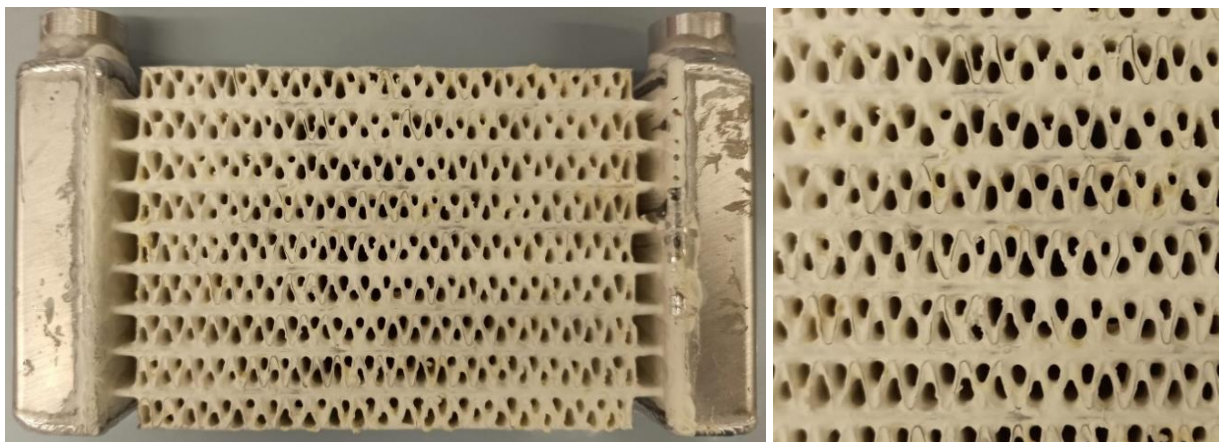
Questi tre scambiatori sono stati codificati con una stessa radice Hex-C che indica la tipologia dello scambiatore (Consolidato) seguito da un numero che ne indica il quantitativo di zeolite secca: Hex-C38, Hex-C53 e Hex-C68 (le cui immagini sono riportate rispettivamente in Figura 43a, Figura 43b e Figura 43c).



a) Hex-C38



b) Hex-C53



a) Hex-C68

Figura 43. Scambiatore di calore Hex-C38 (a), Hex-C53 (b) e Hex-C68.

Infine per valutare l'influenza della grafite espansa aggiunta al formulato del rivestimento è stato realizzato un ultimo scambiatore con passo tra le alette di 6 mm. In questo caso, per poter effettuare un confronto con i dati ottenuti dai precedenti scambiatori consolidati, la percentuale di zeolite nel formulato è stata mantenuta la stessa. Quindi il formulato prevede il 90% di zeolite, il 5 % di grafite ed il 5% di S-PEEK. Il rivestimento risultante presenta un quantitativo di zeolite secca pari a 38 g ed un quantitativo di grafite pari a 2 g. Questo scambiatore consolidato è stato indicato col nome Hex-C38G2. Le immagini sono riportate in Figura 44.

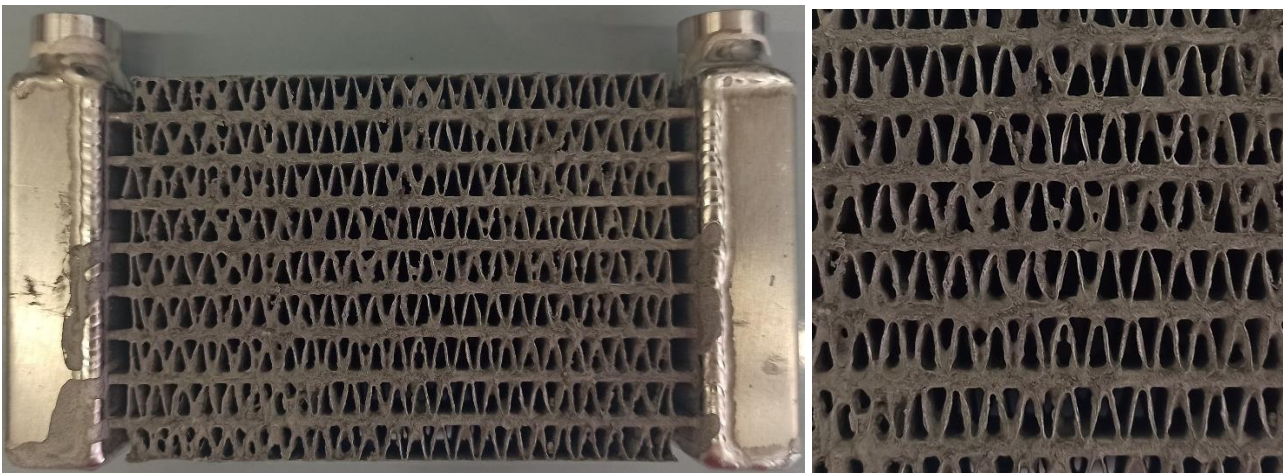


Figura 44. Scambiatore di calore Hex-C38G2.

8 Discussione dei risultati

I risultati ottenuti, per maggiore chiarezza, verranno analizzati dividendoli in quattro diversi paragrafi:

- ottimizzazione della sintesi dell'S-PEEK
- caratterizzazione del rivestimento S-PEEK/Zeolite
- caratterizzazione del rivestimento S-rPEEK/Zeolite
- caratterizzazione del rivestimento S-PEEK/Zeolite/Grafite

8.1 Caratterizzazione dell'S-PEEK

Per stabilire i parametri della sintesi più idonei alla realizzazione di un S-PEEK adatto all'utilizzo come matrice permeabile in un rivestimento composito adsorbente, sono stati realizzati quattro lotti di S-PEEK mantenendo la soluzione in agitazione per quattro periodi di tempo diversi (24, 48, 72 e 96 ore). Questi quattro lotti sono stati caratterizzati da un punto di vista chimico-fisico tramite titolazione, analisi termo-gravimetrica e analisi spettroscopica IR.

8.1.1 Misurazione del grado di solfonazione (DS)

Il grafico in Figura 45 mostra il grado di solfonazione (DS) ottenuto con la tecnica di titolazione in funzione del tempo di reazione, cioè il tempo durante il quale il polimero è stato mantenuto nella soluzione di acido solforico sotto agitazione magnetica prima della neutralizzazione. Come si può vedere dal grafico, il DS aumenta gradualmente all'aumentare del tempo di reazione. All'aumentare del tempo di reazione, una quantità maggiore di monomeri di PEEK è in grado di reagire con l'acido solforico aumentando la quantità di PEEK solfonato. All'inizio, la solfonazione porta ad un rapido aumento di DS fino a circa 48 ore. Al di sopra di questo valore di soglia un ulteriore aumento del tempo di reazione porta ad un leggero aumento del grado di solfonazione: questo sta ad indicare il probabile raggiungimento di un plateau del valore di DS [52]. L'evoluzione nel tempo del DS presenta una tendenza che può essere considerata logaritmica: i) a brevi tempi di solfonazione si può osservare un veloce aumento di DS a causa di una rapida reazione di solfonazione nella fase iniziale del processo; ii) a lunghi tempi di solfonazione il DS aumenta molto più lentamente [67].

Dopo 24 ore di solfonazione il DS è circa 39%. Triplicando il tempo di solfonazione (72 ore) si ha un ulteriore aumento del grado di solfonazione inferiore al 10%.

I valori di DS ottenuti sono compatibili con i risultati riscontrati in letteratura riguardanti il processo di solfonazione a temperatura ambiente [52][53][68].

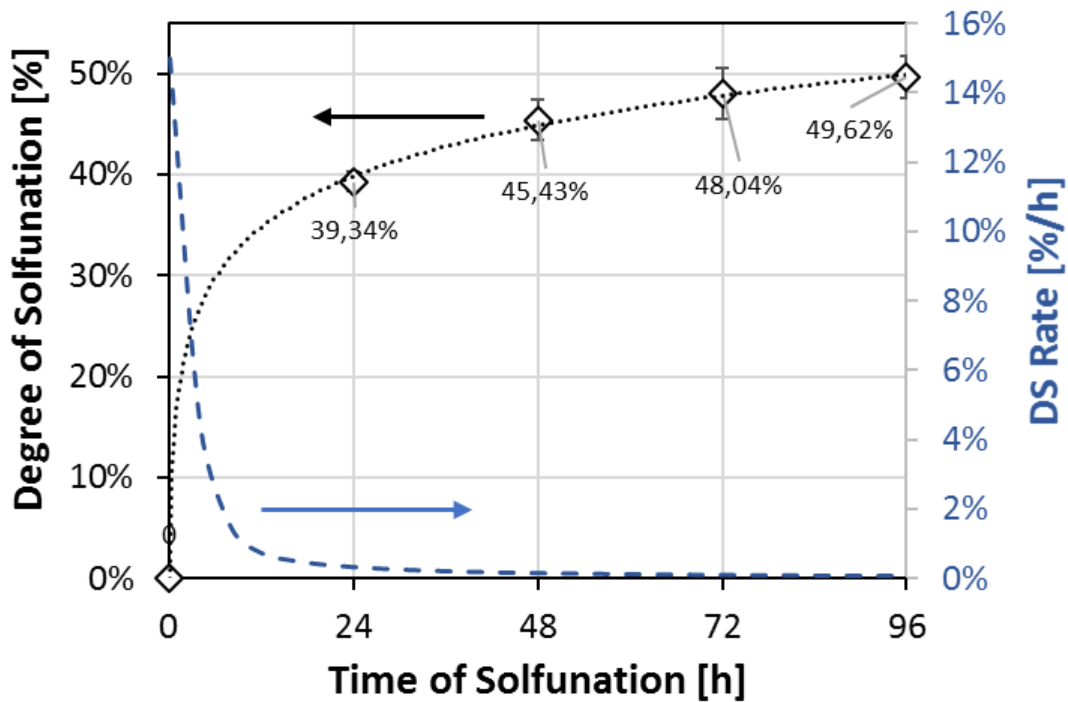


Figura 45: Grado di solfonazione (DS) e velocità di solfonazione in funzione del tempo di solfonazione.

Per confermare questi risultati, la percentuale di solfonazione è stata ricavata anche utilizzando altri metodi, quali l'analisi termo-gravimetrica e la spettroscopia FTIR.

8.1.2 Analisi termogravimetrica

In Figura 46 è mostrata la curva termo-gravimetrica del S-PEEK al variare del tempo di solfonazione. La curva presenta due significative perdite di massa. La prima perdita di peso, in un intervallo di 250 - 400 °C, è dovuta alla decomposizione del gruppo $-\text{SO}_3\text{H}$ ($4-\text{SO}_3\text{H} \rightarrow 4\text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}\uparrow + \text{O}_2\uparrow$) che porta alla formazione di SO_2 e H_2O [53]. La seconda brusca perdita di peso, superiore a 500 °C, è dovuta alla degradazione dei legami C-C del polimero lungo la catena principale [69][70]. Questi risultati indicano che il polimero S-PEEK ha un'effettiva stabilità termica fino a circa 300 °C, oltre la quale si verifica la degradazione dei gruppi solfonici. Si può quindi affermare che la struttura della catena del S-PEEK così ottenuta è termicamente stabile fino ad una temperatura di circa 300 °C, notevolmente superiore alle normali temperature utilizzate per i cicli di attivazione dei filler adsorbenti. Quindi questa soglia di temperatura è adatta per i compositi adsorbenti a base di zeolite utilizzati per le pompe di calore ad adsorbimento [71].

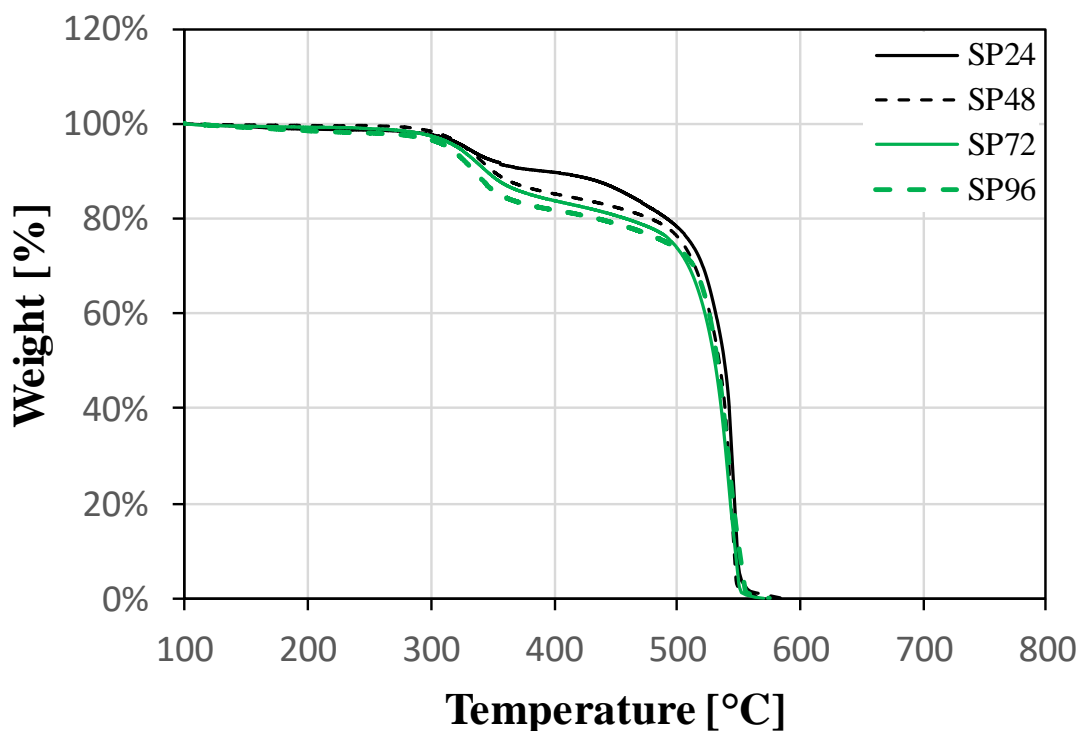


Figura 46: Variazione percentuale del peso in funzione della temperatura e dei vari tempi di solfonazione del S-PEEK nel range 100-800 °C.

Ulteriori informazioni possono essere ottenute analizzando quantitativamente la derivata della perdita di massa incontrata all'aumentare della temperatura, riportata in Figura 47. In particolare, come già detto, la perdita di massa stimata nell'intervallo 250 - 400 °C è dovuta ad un processo di desolfonazione. Supponendo che questa perdita di peso sia interamente causata dal rilascio di $-\text{SO}_3$, si può fornire una stima del grado di solfonazione dell'S-PEEK per confermare i risultati ottenuti dalla titolazione. La massa persa può essere facilmente ottenuta dall'integrazione del picco nella curva della derivata della perdita di peso nell'intervallo 250 - 400 °C [70]. Il picco stretto al di sopra dei 500 °C è, come già riportato, riferito alla rottura della catena polimerica e non è stato preso in considerazione nel calcolo del grado di solfonazione.

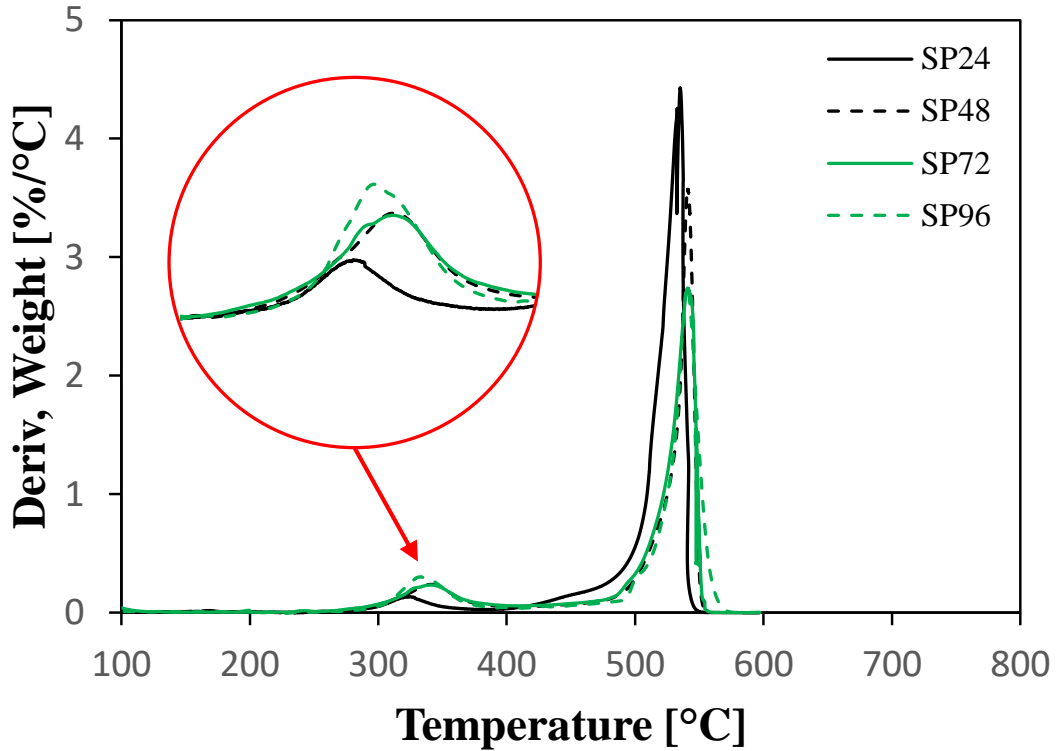


Figura 47: Derivata della variazione percentuale del peso in funzione della temperatura e dei vari tempi di solfonazione dell'S-PEEK nel range 100 - 800 °C.

Con i dati ottenuti dall'integrazione del picco il DS può essere calcolato utilizzando la seguente equazione [70]:

$$DS = \frac{M_{PEEK}}{\left(\frac{m}{\Delta m} - 1\right) M_{SO_3H}} \quad \text{Equazione 14}$$

Dove m è la massa di SPEEK e Δm è la perdita di peso dovuta alla solfonazione, ottenuta dall'area del picco in Figura 47. M_{PEEK} è la massa molecolare dell'unità monomerica del PEEK (288,7 g/mol) e M_{SO_3H} è la massa molecolare del gruppo acido solfonico (80,1 g/mol). I valori di DS ottenuti per i quattro lotti sono riportati nella Tabella 3 insieme a quelli ottenuti con le altre tecniche. I valori di DS ottenuti per titolazione e tramite TGA sono in buona concordanza.

8.1.3 Analisi spettroscopica

Per una migliore caratterizzazione e identificazione del materiale e per una verifica del grado di solfonazione ottenuto dopo il processo di sintesi, dati attendibili possono essere acquisiti mediante analisi FTIR.

La Figura 48 mostra gli spettri FTIR dell'S-PEEK al variare del tempo di solfonazione nell'intervallo 2000 - 400 cm^{-1} . Come riferimento è stato anche aggiunto lo spettro FTIR del PEEK vergine.

Preliminarmente, valutando lo spettro del PEEK vergine, può essere osservato un picco a 1647 cm^{-1} , attribuibile alla vibrazione dovuta allo stretching del legame C=O [72]. Tre ulteriori picchi, a 1595 cm^{-1} , 1487 cm^{-1} e 1411 cm^{-1} sono riferiti alla vibrazione della catena aromatica [73]. Inoltre, i due picchi osservati a 1218 cm^{-1} e 1186 cm^{-1} , sono correlati allo stretching asimmetrico C-O-C del gruppo arile-etero [74]. Sono anche evidenziati i picchi a 1151 cm^{-1} , 1096 cm^{-1} e 832 cm^{-1} dovuti ai legami idrogeno aromatici [75].

Il confronto tra gli spettri del PEEK vergine e degli S-PEEK solfonati per diversi periodi di tempo porta all'identificazione di alcuni picchi discriminanti. È evidente un nuovo picco di assorbimento a 1248 cm^{-1} dovuto allo stiramento asimmetrico O=S=O [76] [77] che può essere attribuito alla reazione di solfonazione avvenuta. Inoltre, è stato identificato un picco a 1249 cm^{-1} attribuibile alla vibrazione simmetrica O=S=O [77]. Ulteriori picchi, non presenti nello spettro PEEK vergine, a 1076 cm^{-1} , 1022 cm^{-1} e 705 cm^{-1} possono essere assegnati rispettivamente alla vibrazione simmetrica O=S=O, al bending S=O, e allo stretching S-O del gruppo solfonico [52] [78] [79] [80].

Infine, si può osservare come la solfonazione del PEEK generi la comparsa, nella banda aromatica C-C, di un nuovo picco a 1469 cm^{-1} relativo alla vibrazione C-C [78]. Questa scissione può essere attribuita alle variazioni di frequenza di vibrazione dovute alla presenza del gruppo solfonico a seguito della reazione di solfonazione nell'anello benzenico [68].

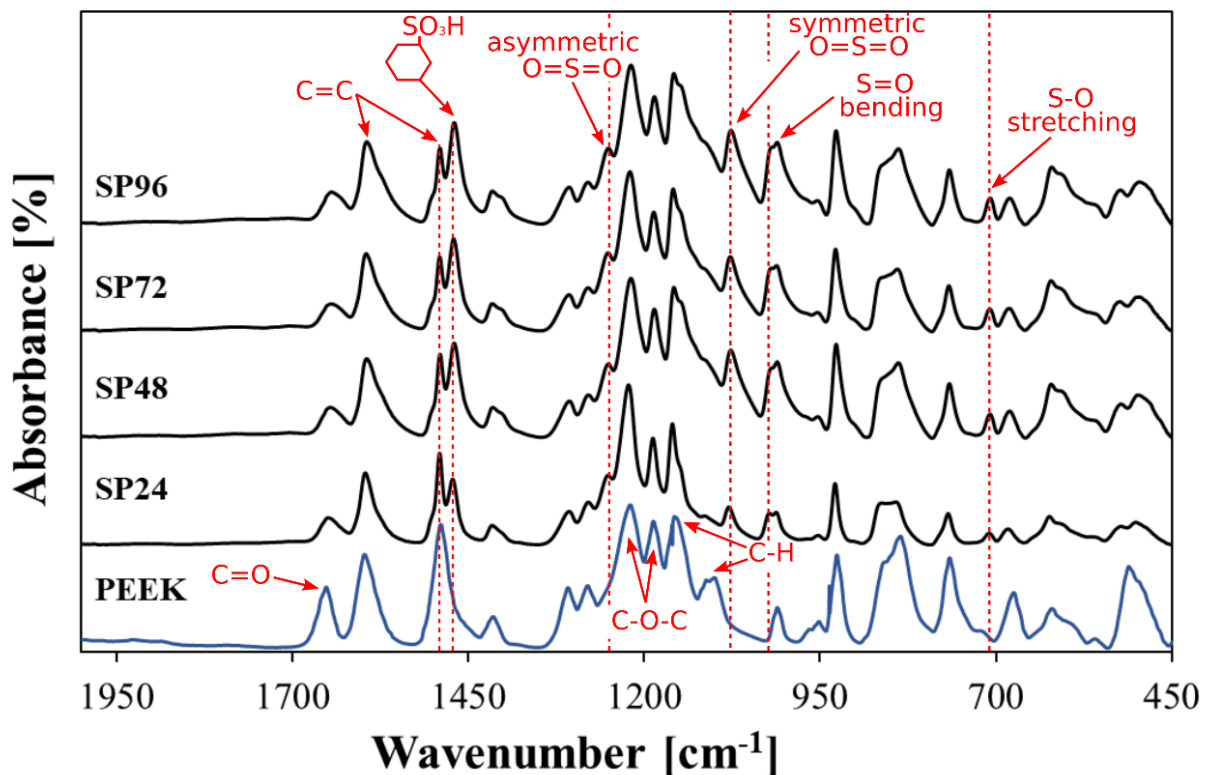


Figura 48: Spettro FTIR di PEEK e S-PEEK al variare del tempo di solfonazione.

Pertanto, il confronto tra gli spettri conferma che i tempi di reazione utilizzati nel processo di solfonazione garantiscono la sostituzione dei gruppi solfonici sulla catena principale del PEEK, ottenendo così la funzionalizzazione della sua struttura [81].

Ulteriori informazioni possono essere ricavate analizzando l'aumento o la diminuzione di alcuni picchi caratteristici al variare del tempo di solfonazione. La Figura 49 mostra un dettaglio degli spettri ottenuti per il PEEK vergine e per l'S-PEEK con diversi tempi di solfonazione nell'intervallo 1500 - 1450 cm^{-1} . Si può notare nel dettaglio come con l'aumento del tempo di solfonazione vi sia una diminuzione dell'intensità della vibrazione aromatica C-C a 1487 cm^{-1} e un progressivo aumento del nuovo picco a 1469 cm^{-1} , relativo alla nuova vibrazione C-C [78].

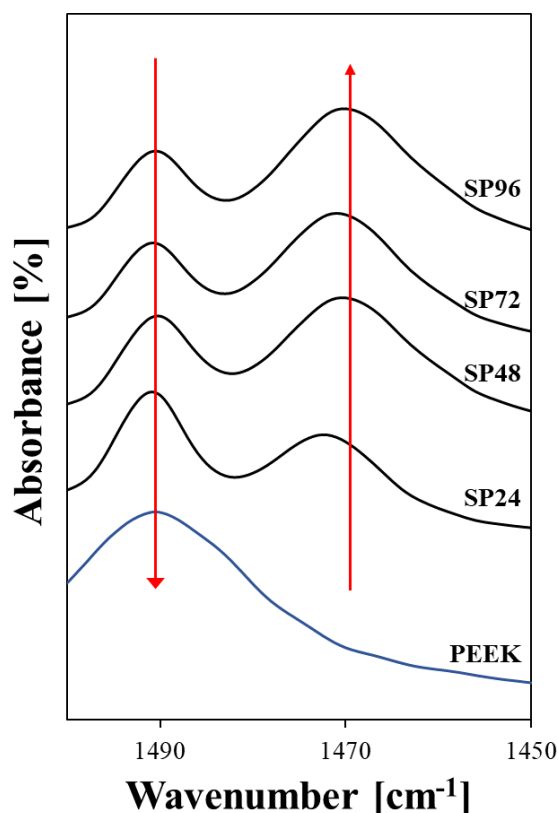


Figura 49. Dettaglio degli spettri FTIR di PEEK vergine ed S-PEEK in un range di 1500 - 1450 cm^{-1} .

Il grado di solfonazione può essere calcolato valutando l'evoluzione di questi due picchi nello spettro FTIR del materiale solfonato. In particolare, all'aumentare del tempo di reazione, maggiore è il picco a 1469 cm^{-1} , minore è il picco a 1487 cm^{-1} . Quindi, mettendo in relazione l'area di questi due picchi, il DS per ogni tempo di solfonazione può essere determinato definendo una relazione empirica tra le due aree, come di seguito riportato [82]:

$$DS = \frac{0.378 \cdot A_{1469}}{A_{1487}} \quad \text{Equazione 15}$$

dove A_{1469} e A_{1487} sono le aree dei picchi rispettivamente a 1469 cm^{-1} e 1487 cm^{-1} . Un fattore di correzione pari a 0,378 è stato determinato empiricamente per correlare il rapporto dell'area dei picchi e il grado di solfonazione [82]. I valori di DS ottenuti per i quattro campioni sono riportati nella Tabella 3 insieme a quelli ottenuti con le altre tecniche.

Tempo di solfonazione	DS tramite Titolazione	DS tramite TG	DS tramite FTIR
[h]	[%]	[%]	[%]
24	39.34	31.80	32.60
48	45.43	46.82	45.51
72	48.04	47.62	47.41
96	49.62	49.09	50.09

Tabella 3: Valori di DS ottenuti da ogni tecnica.

Come mostrato nella Tabella 3, i valori di DS ottenuti dalle tre diverse tecniche danno risultati compatibili. Il metodo di titolazione, rispetto agli altri approcci proposti, ha restituito un risultato leggermente diverso a bassi tempi di solfonazione (24 ore). Questo risultato potrebbe essere correlato all'influenza del basso grado di solfonazione del polimero sulla sua solubilità e quindi sui risultati della titolazione. I criteri di calcolo proposti per il DS sono comunque in accordo tra loro, evidenziando che a questa temperatura di reazione (temperatura ambiente) è impossibile raggiungere valori di solfonazione più elevati in breve tempo [53]. Per ottenere valori di DS più elevati in un tempo accettabile è quindi necessario aumentare la temperatura di reazione, come è stato fatto da diversi autori in letteratura [53] [83].

8.2 Caratterizzazione dei rivestimenti in Zeolite/S-PEEK

Dopo aver effettuato una approfondita caratterizzazione dell'S-PEEK come materiale a sé stante sono stati realizzati quattro tipologie di coating per ogni solfonazione realizzata con quantità di zeolite crescenti da 80 a 95%. Dai risultati ottenuti dalla caratterizzazione preliminare del polimero non è stato ritenuto opportuno realizzare i rivestimenti a base di S-PEEK solfonato per 96 ore in quanto, essendo il grado di solfonazione praticamente lo stesso, non avrebbe fornito informazioni utili ai fini della caratterizzazione meccanica. Pertanto sono stati realizzati 12 tipologie di coating caricati con zeolite più un coating di puro polimero per ogni lotto di S-PEEK realizzato, la cui composizione è riportata in

Tabella 4.

Codice	S-PEEK [%]	Zeolite [%]	Grafite [%]
SP24	100 %	0 %	0 %
SP48	100 %	0 %	0 %
SP72	100 %	0 %	0 %
SP24-Z80	20 %	80 %	0 %
SP24-Z85	15 %	85 %	0 %
SP24-Z90	10 %	90 %	0 %
SP24-Z95	5 %	95 %	0 %
SP48-Z80	20 %	80 %	0 %
SP48-Z85	15 %	85 %	0 %
SP48-Z90	10 %	90 %	0 %
SP48-Z95	5 %	95 %	0 %
SP72-Z80	20 %	80 %	0 %
SP72-Z85	15 %	85 %	0 %
SP72-Z90	10 %	90 %	0 %
SP72-Z95	5 %	95 %	0 %

Tabella 4. Composizione dei rivestimenti realizzati per la caratterizzazione del formulato Zeolite/S-PEEK.

8.2.1 Proprietà Meccaniche

Una proprietà rilevante di un rivestimento composito per una sua applicazione nelle pompe di calore ad assorbimento è la sua adesione con il materiale del substrato. Buone proprietà di adesione impediscono che il materiale venga danneggiato durante la manipolazione, l'assemblaggio o l'utilizzo, oltre a garantire una maggiore durata e a consentire condizioni operative più severe [84]. I sistemi AHP utilizzati nel settore automobilistico e dei trasporti lavorano in condizioni di stress meccanico critico, a causa di frequenti ed intense scosse meccaniche e vibrazioni che si verificano durante il funzionamento del veicolo [84] [85]. In particolare, le vibrazioni periodiche o accidentali rappresentano un importante vincolo progettuale per l'applicazione della tecnologia ad assorbimento nel campo automobilistico, imponendo così la progettazione strutturale di vari componenti, compreso l'adsorbitore. Questo aspetto limita fortemente la stabilità e la durata dei sistemi AHP convenzionali nel medio e lungo periodo di utilizzo. Di conseguenza, lo sviluppo di un materiale adsorbente con elevate prestazioni meccaniche e buone proprietà adesive al substrato metallico permette di ottenere

un adsorbitore molto più durevole e resistente agli urti [44] [86].

Le proprietà meccaniche del rivestimento sono state analizzate eseguendo due diverse prove meccaniche: lo Scratch Test e il Pull-off Test

8.2.1.1 Scratch test

In Figura 50 è riportata la larghezza dell'intaglio nei rivestimenti realizzati con S-PEEK puro al variare del tempo di solfonazione. La larghezza dell'intaglio superficiale può essere correlata alla resistenza al taglio del rivestimento. Più ampio è questo parametro, più bassa è la resistenza al taglio. Si può vedere che i migliori valori di resistenza sono stati ottenuti con S-PEEK solfonato per sole 24 ore (SP24). Ciò è dovuto al basso grado di solfonazione che porta a proprietà del S-PEEK più vicine a quelle del PEEK originale, quindi più performanti [87][88]. Inoltre, aumentando il tempo di solfonazione il volume libero della matrice aumenta, quindi il materiale diventa più debole e perde gradualmente le proprietà meccaniche iniziali del PEEK [66], con conseguente aumento della larghezza del solco. Infatti, il campione SP48 mostra una chiara transizione di larghezza nell'intervallo 1250-1500 g del valore di carico a causa di un danno superficiale più evidente. Considerazioni simili possono essere sostenute per il campione SP24, anche se l'aumento di larghezza si verifica a carichi più elevati (circa 1750 g), indicando la sua elevata resistenza al taglio.

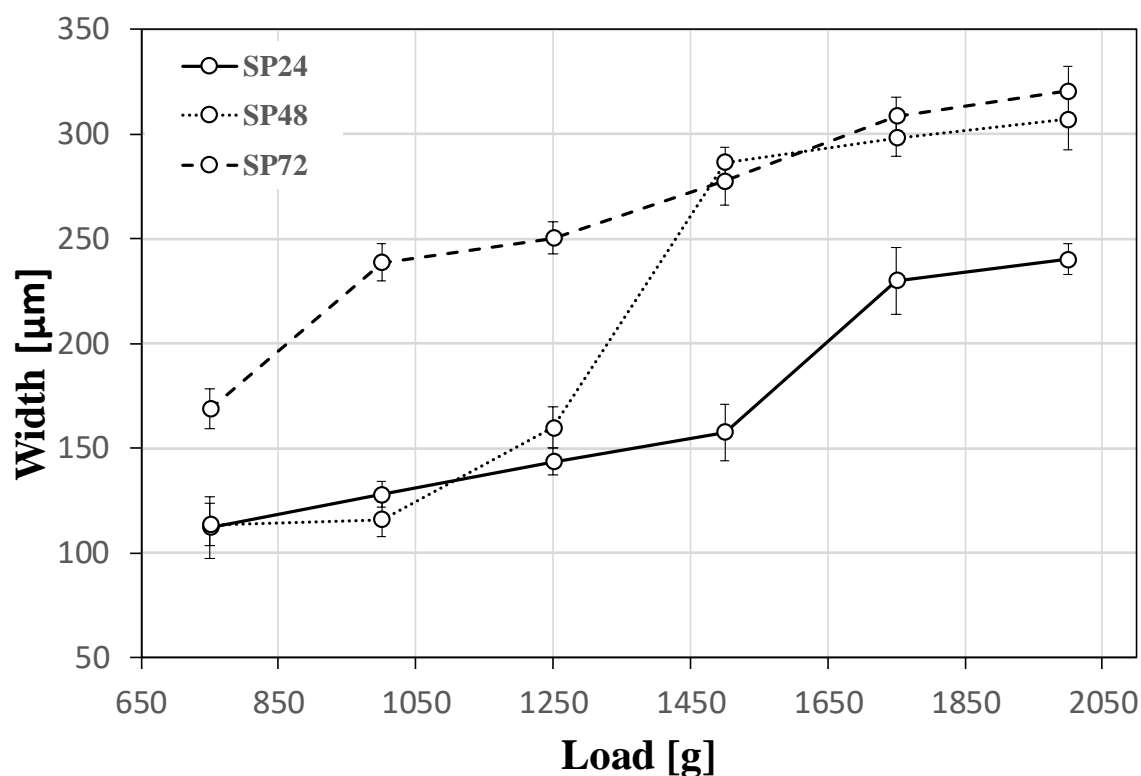


Figura 50: Spessore del solco ottenuto tramite scratch test al variare dei tempi di solfonazione.

Poiché ci si aspettava che la presenza del filler di zeolite potesse modificare le proprietà meccaniche del rivestimento composito, è stata effettuata una seconda campagna di misurazione volta a valutare l'effetto dell'aggiunta del filler sulla resistenza meccanica coesiva e adesiva all'intaglio. La Figura 51 mostra l'andamento della larghezza delle scanalature in funzione della percentuale di zeolite (80 wt.% e 95 wt.% zeolite) e dei tempi di solfonazione. Si nota immediatamente che i valori di larghezza sono superiori a quelli ottenuti per i rivestimenti in S-PEEK non caricato. Pertanto, è chiaro che la presenza del riempitivo porti ad una diminuzione della resistenza al taglio. Un contenuto più elevato di S-PEEK implica che il riempitivo viene avvolto in modo più omogeneo nella matrice, consentendo un più efficace trasferimento delle sollecitazioni all'interfaccia. Inoltre, l'aumento della quantità di zeolite potrebbe portare ad un aumento dei difetti e dei vuoti e quindi ad una diminuzione delle proprietà coesive.

Per quanto riguarda la correlazione con i tempi di solfonazione, va notato che per i rivestimenti i valori più bassi di resistenza sono stati ottenuti con S-PEEK solfonato per 24 ore (SP24-Z80 e SP24-Z95), a differenza di quanto osservato in precedenza. Ciò potrebbe essere dovuto al fatto che il contributo delle migliori proprietà della matrice di PEEK (non solfonato) è secondario rispetto al contributo della migliore solubilità di S-PEEK solfonato per 48 e 72 ore [50][51][89], che gioca un ruolo rilevante nell'omogeneità della soluzione composita. La maggiore solubilità fornisce un'interazione più adeguata tra la matrice e il riempitivo, portando ad una maggiore coesione del rivestimento composito di zeolite. Pertanto, ci sono due effetti che diventano rilevanti all'aumentare del tempo di solfonazione: la deviazione dalle proprietà originali del PEEK e l'aumento della solubilità dell'S-PEEK, che porta ad una migliore miscibilità con il riempitivo. Inoltre la presenza del gruppo SO_3H nell'anello aromatico aumenta la reattività tra la zeolite e la matrice S-PEEK.

I rivestimenti caricati con 80 wt. % di zeolite e realizzati con matrice S-PEEK solfonata per 48 e 72 ore (SP48-Z80 e SP72-Z80) mostrano un andamento invertito rispetto ai rivestimenti compositi con 95 wt. % di zeolite. Per i lotti Z80 è stata osservata la più alta resistenza al taglio per il campione SP48-Z80. Ciò potrebbe essere probabilmente dovuto al fatto che, poiché è presente il 20% di matrice ed entrambe (48 ore e 72 ore di solfonazione) hanno un buon livello di solubilità, il contributo dovuto alle proprietà della matrice è più rilevante di quello dovuto all'interazione filler/matrice, portando a migliori valori di resistenza al taglio per la matrice con proprietà meccaniche più vicine al PEEK vergine. I valori di larghezza per il rivestimento SP24-Z80, invece, rimangono più alti (quindi valori di resistenza più bassi) a causa della solubilità notevolmente inferiore del polimero solfonato per sole 24 ore.

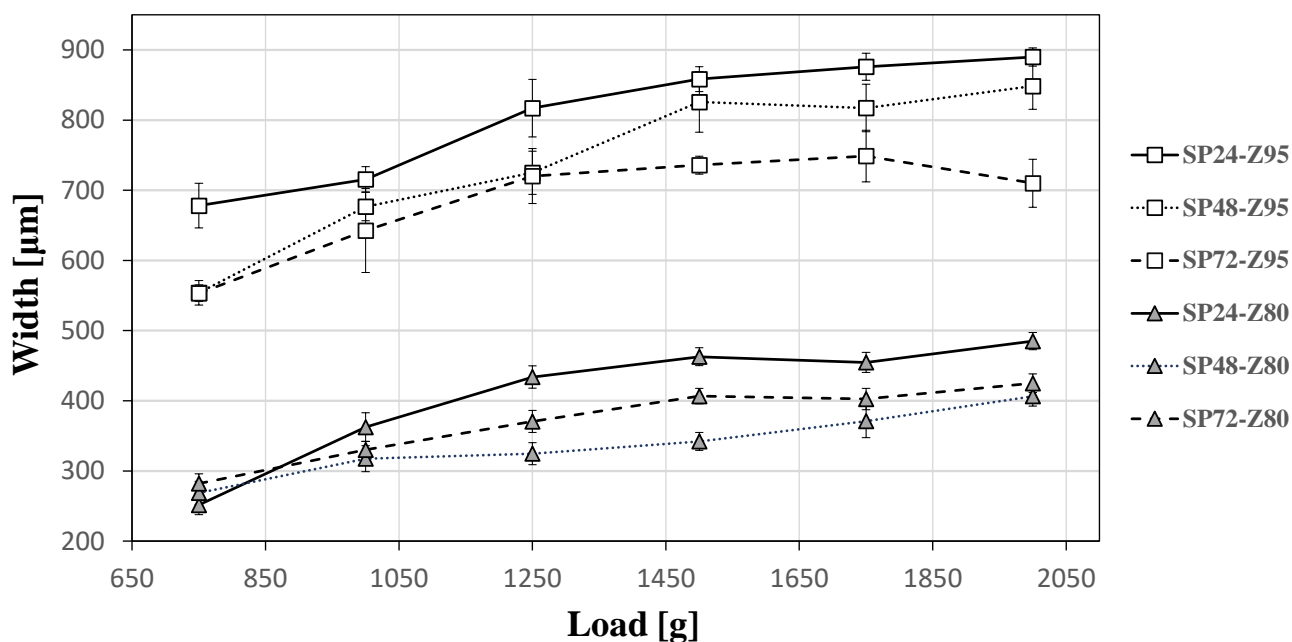


Figura 51: Larghezza del solco ottenuto tramite scratch test al variare dei tempi di solfonazione e del contenuto di zeolite.

8.2.1.2 Pull-off test

In Figura 52 è riportato l'andamento della resistenza al pull-off dei rivestimenti compositi a diversi contenuti di zeolite e tempi di solfonazione, confrontati con il valore di resistenza al pull-off di un rivestimento composito silano/zeolite preso dalla letteratura [90] comunemente usato nei rivestimenti di zeolite (linea rossa tratteggiata - riferita all'80 wt.% di riempitivo di zeolite in una matrice di silano). Tutti i rivestimenti sono caratterizzati da buoni valori di forza di adesione a conferma della presenza di un'efficace interazione tra substrato metallico, riempitivo e matrice polimerica. Una progressiva riduzione dei valori di resistenza al pull-off può essere notata all'aumentare del contenuto di zeolite. I rivestimenti caricati con zeolite al 90 wt. % possono essere considerati come il miglior compromesso tra buone proprietà meccaniche e soddisfacente contenuto di zeolite. In particolare, essi hanno valori di resistenza al pull-off abbastanza più elevati (tra 1,57 e 1,75 MPa) rispetto ai valori riportati in letteratura [84][90][91]. Al di sopra di questo contenuto di zeolite è presente un'ulteriore riduzione della forza di adesione, poiché la quantità di matrice non è sufficiente a garantire un adeguato trasferimento delle sollecitazioni all'interfaccia matrice/filler. Nonostante ciò, la resistenza al pull-off dei rivestimenti compositi zeolite/S-PEEK con 95 wt. % di filler è ancora maggiore rispetto a quanto riportato in letteratura.

Si nota anche che l'aumento dei tempi di solfonazione porti ad un aumento dell'adesione, specialmente a valori più bassi del contenuto di zeolite (per esempio da valori di 1,95 MPa per SP24-Z80 a valori

di 2,91 MPa per SP72-Z80). Come osservato sopra, questo può essere spiegato considerando che con l'aumento dei tempi di solfonazione si ha un aumento della solubilità, che garantisce migliori proprietà di coesione all'interfaccia filler/matrice.

Il miglioramento dei valori di resistenza al pull-off diventa più basso per i contenuti di zeolite più elevati, dove i rivestimenti hanno praticamente lo stesso valore di resistenza (1,35 - 1,54 MPa riferito al contenuto di zeolite a 95 wt. %). Ciò è dovuto al fatto che all'aumentare della percentuale di zeolite, il contributo della matrice diventa meno significativo e, sebbene sia in grado di fornire una migliore coesione con il filler di zeolite, non garantisce un buon trasferimento di stress tra le particelle di zeolite a causa del suo ridotto contenuto.

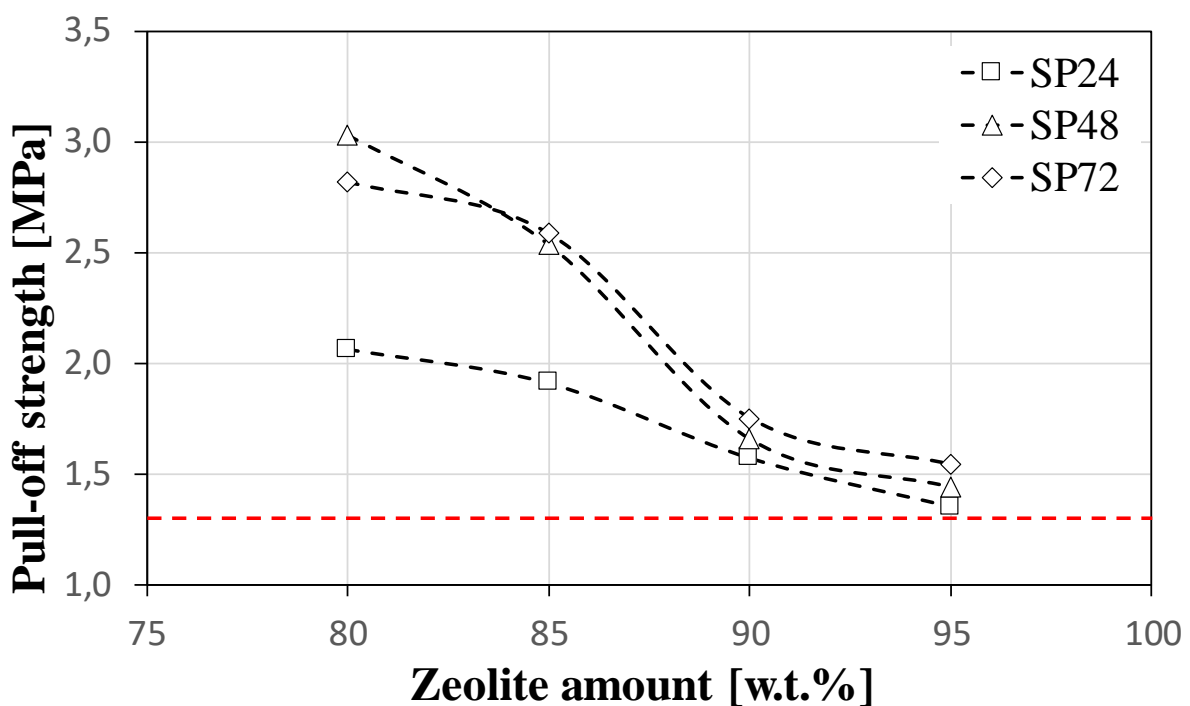


Figura 52: Resistenza al Pull-off dei rivestimenti compositi al variare del contenuto di filler e del tempo di solfonazione (la linea tratteggiata si riferisce ad un coating silano/zeolite preso in letteratura [90]).

Ulteriori considerazioni possono essere fatte analizzando i meccanismi di frattura ottenuti dai test di pull-off. Il grafico in Figura 53 mostra l'evoluzione dei meccanismi di frattura, in percentuale, al variare del contenuto di zeolite per ogni tempo di solfonazione. La Figura 53 è anche accompagnata dalle immagini delle superfici di frattura, usate come riferimento per osservare i meccanismi di frattura verificatisi.

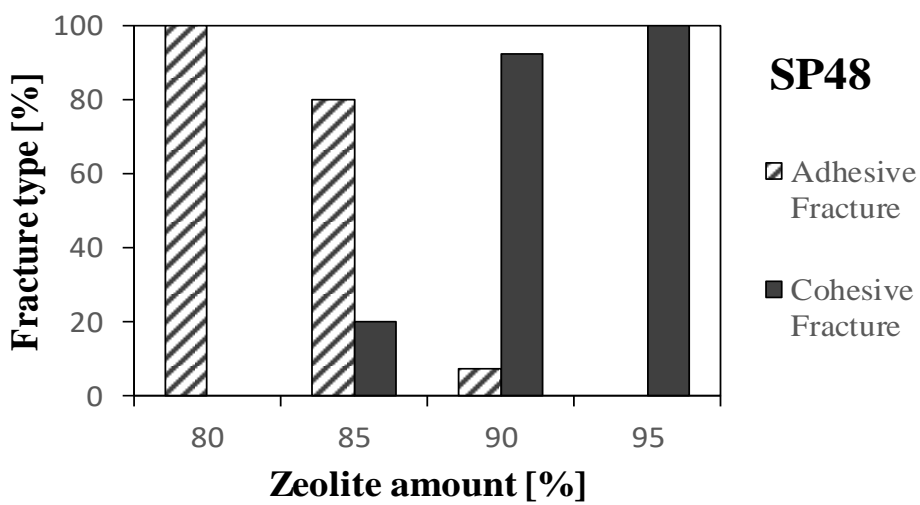
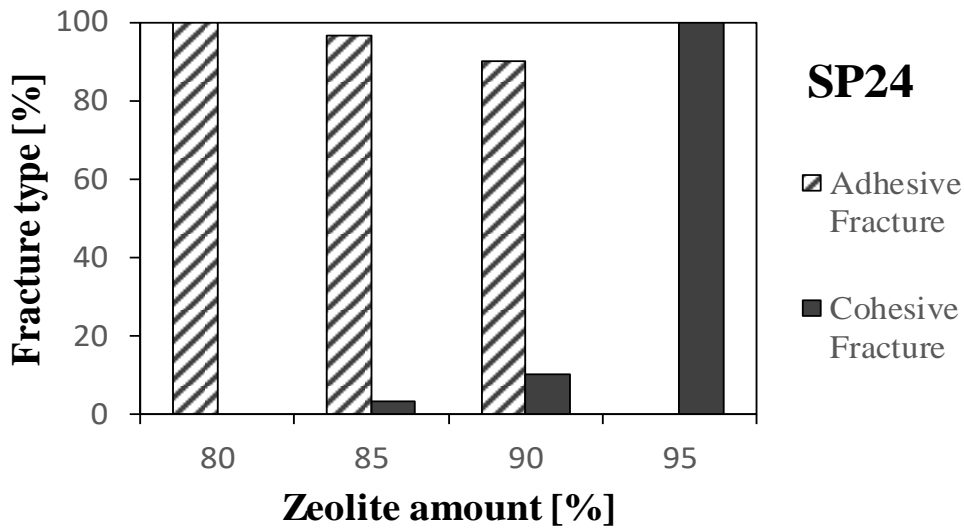
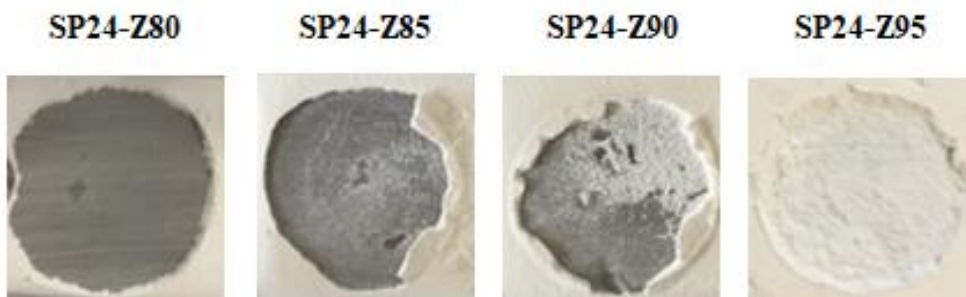
Una transizione dalla frattura adesiva alla frattura coesiva è evidente con l'aumento del contenuto di zeolite. Per bassi contenuti di zeolite, la frattura si verifica all'interfaccia tra il rivestimento e il

substrato metallico mostrando una frattura totalmente adesiva. L'energia coesiva necessaria per innescare la frattura all'interno del rivestimento è superiore all'energia adesiva richiesta all'interfaccia rivestimento/substrato [92]. Tuttavia, il comportamento coesivo all'interfaccia filler/matrice è limitato in presenza di contenuti di filler più elevati, dove la formazione e la propagazione della frattura avviene sia attraverso lo spessore del coating che all'interfaccia substrato/rivestimento. A valori ancora più elevati del contenuto di zeolite, la propagazione delle cricche avviene solo all'interno del rivestimento, indicando una forza coesiva più debole in corrispondenza dell'interfaccia filler/matrice a causa dell'impregnazione imperfetta del filler [93].

Si nota anche che la transizione dalla frattura adesiva alla frattura coesiva è anticipata all'aumentare del tempo di solfonazione. Ciò potrebbe essere dovuto all'aumento della forza adesiva per i lotti con un tempo di solfonazione più elevato, un rafforzamento che consente un maggiore trasferimento delle sollecitazioni all'interfaccia rivestimento/metallo. Di conseguenza, la frattura coesiva si innesca a una minore percentuale di zeolite.

Aumentando ulteriormente il tempo di solfonazione a 72 ore, tuttavia, dopo il chiaro passaggio dalla frattura adesiva alla frattura coesiva del campione caricato con l'85 wt. % di zeolite (SP72-Z85) si ha un progressivo ritorno della frattura di tipo adesivo (30% e 35% di frattura adesiva rispettivamente per il 90 wt. % e 95 wt. % di zeolite). Il lotto SP72, ad alto contenuto di riempitivo, è caratterizzato da una maggiore resistenza al taglio (*Figura 51*) e al pull-off (*Figura 52*). I fenomeni concorrenti legati alla migliore miscibilità con le particelle di zeolite e al peggioramento delle proprietà della matrice dell'SP72 potrebbero provocare un'evoluzione della frattura instabile. In particolare, questo dovrebbe far sì che la forza coesiva aumenti a valori paragonabili alla forza adesiva così generando una frattura mista.

Questi risultati indicano che il polimero S-PEEK con 48 ore di solfonazione può essere considerato l'opzione ottimale per ottenere un rivestimento composito che abbia un buon compromesso tra: i) buone proprietà di interazione sia con il substrato (adesione) che con il filler (coesione) ii) alte prestazioni per alti contenuti di zeolite (>90 wt. %) e iii) tempi di produzione limitati.



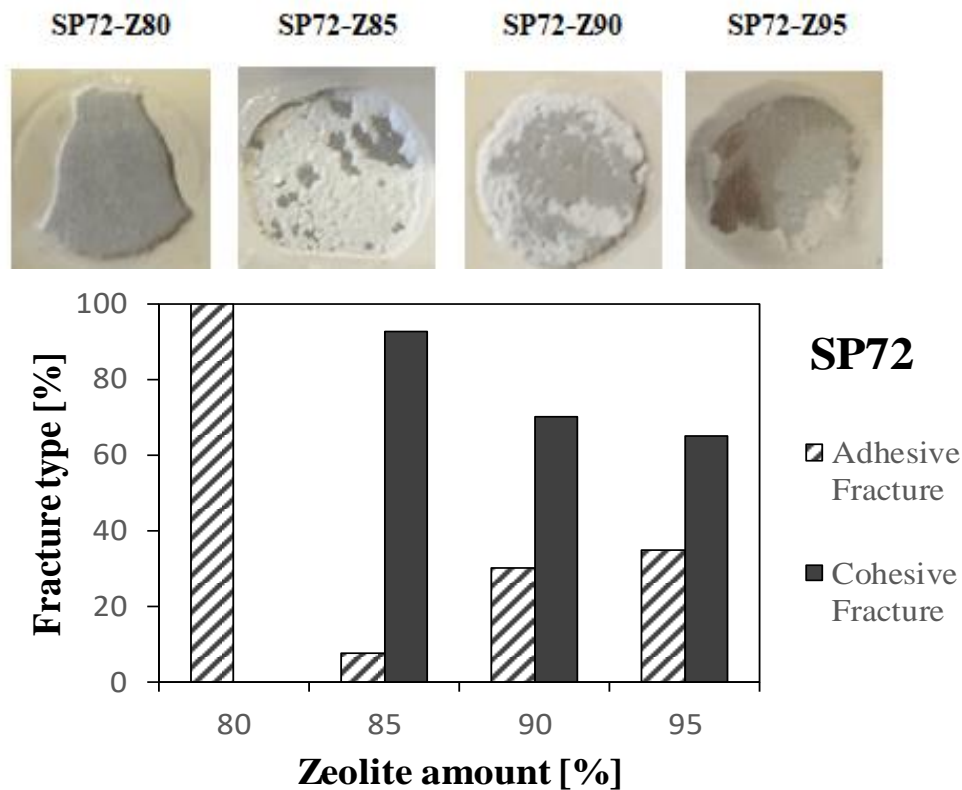


Figura 53: Meccanismo di frattura del pull-off al variare del contenuto di filler e dei tempi di solfonazione e superficie di frattura dopo il test di pull-off.

8.2.2 *Microstruttura del materiale composito*

Ulteriori informazioni possono essere ottenute analizzando la morfologia del rivestimento composito. La *Figura 54* mostra una superficie fratturata del campione SP48-Z90 dopo il test di pull-off. Nonostante l'elevata quantità di zeolite nella formulazione del composito (90 wt%), il rivestimento appare omogeneo con grani di zeolite interconnessi e ben impacchettati nella struttura. Non è possibile individuare macrodifetti o crepe, a conferma di un'efficace interazione tra la matrice polimerica e la zeolite. Ciò indica una buona affinità chimica tra i costituenti del rivestimento composito. Tuttavia, vale la pena notare che la superficie è leggermente ruvida. La rugosità superficiale osservata può essere una conseguenza dell'evaporazione del solvente. In ogni caso, l'impacchettamento del riempitivo è abbastanza regolare e i grani di zeolite sembrano essere incorporati in modo duraturo e affidabile nella matrice polimerica. Alcune eterogeneità locali, identificabili come microvuoti, possono essere riscontrate nella massa del rivestimento. Questi difetti non influiscono sulla stabilità meccanica del rivestimento, considerando le buone prestazioni di adesione evidenziate durante il test di pull-off. Al contrario, questi microvuoti consentono l'attivazione di percorsi preferenziali per il flusso di vapore, favorendo un più efficace processo di adsorbimento e desorbimento dei grani di zeolite, anche se profondamente incorporati nel

rivestimento. Inoltre, la presenza di un film di S-PEEK che ingloba completamente i cristalli di zeolite non fornisce alcun effetto barriera sulle prestazioni di adsorbimento e desorbimento del rivestimento grazie all'elevata permeabilità al vapore acqueo dell'S-PEEK utilizzato come matrice. Dalla *Figura 54* è inoltre possibile notare la deformazione plastica e l'allungamento della matrice polimerica indotta dallo sforzo di taglio durante la frattura del rivestimento. La matrice appare ampiamente allungata, come conseguenza dello stiramento indotto dallo stato di tensione-deformazione imposto. Questo significa che la matrice è sufficientemente flessibile da garantire una buona stabilità del rivestimento alle sollecitazioni interne generate durante i cicli di adsorbimento e desorbimento o alle sollecitazioni vibrazionali o agli urti che si verificano durante la vita di servizio. Ciò rende questa soluzione potenzialmente efficace per un uso duraturo nella realizzazione di adsorbitori nei sistemi AHP.

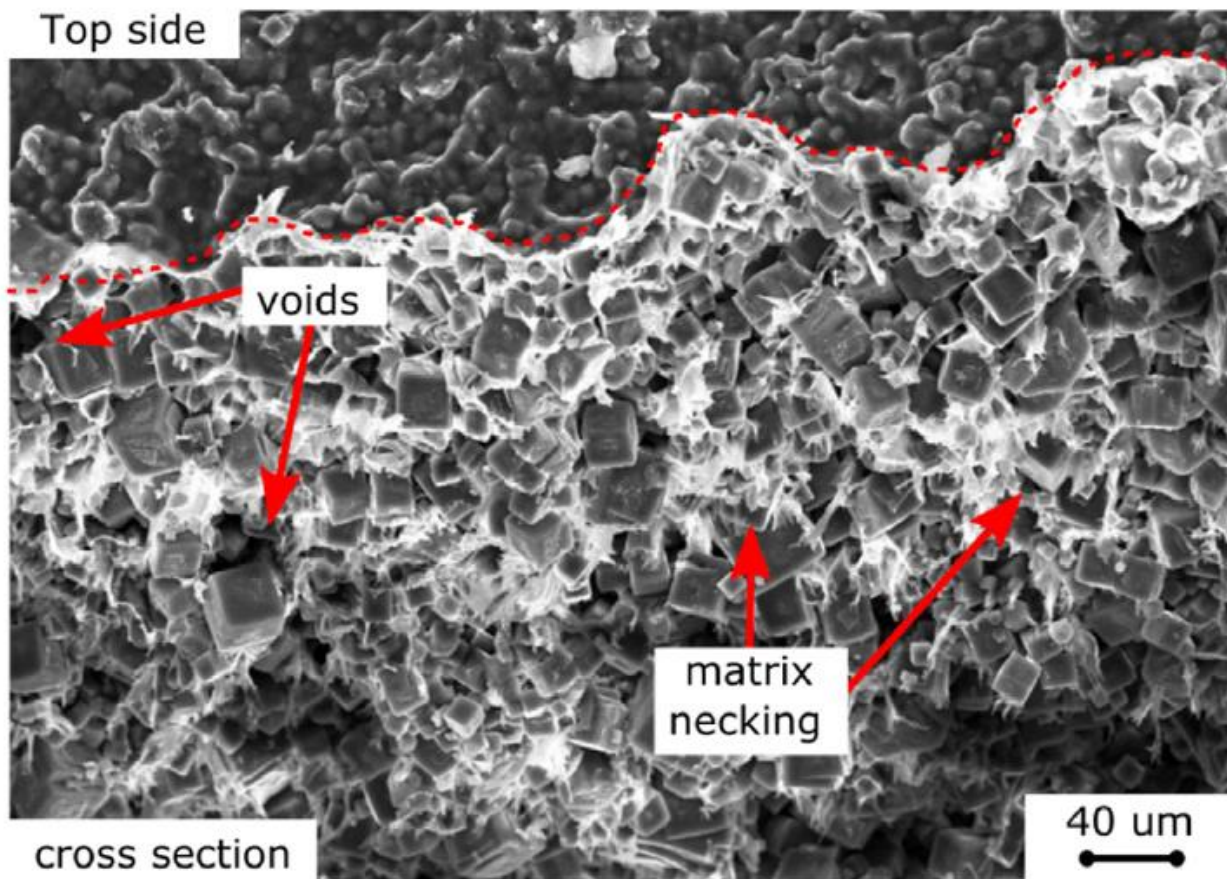


Figura 54. Micrografia SEM del campione SP48-Z90.

8.2.3 Proprietà di adsorbimento e desorbimento tramite DVS

In *Figura 55* sono riportate le isobare di adsorbimento e desorbimento dei rivestimenti compositi (SP48-Z80, SP48-Z95) e del puro adsorbente (SAPO-34), nel range di temperatura di 30 – 120 °C e alla pressione p_{H_2O} di 11 mbar. Le curve sono riferite al lotto SP48 perché è stato identificato come la migliore opzione di rivestimento in seguito alla precedente caratterizzazione. I coating compositi

mostrano la tipica curva ad S, caratterizzata da un aumento repentino dell'assorbimento dell'acqua a circa 45 °C, in accordo con il comportamento tipico delle zeoliti SAPO-34 [94]. Le isobare di equilibrio non evidenziano significanti fenomeni di isteresi, aspetto rilevante per le performance dei cicli di adsorbimento.

Come ci si aspettava, le isobare riportate in Figura 55 evidenziano un abbassamento della capacità di adsorbimento del materiale adsorbente al diminuire del contenuto di zeolite SAPO-34. Inoltre la capacità di adsorbimento dei coating è sempre inferiore a quella della pura zeolite. Questo comportamento è legato al contenuto effettivo di materiale adsorbente e al complementare contenuto di matrice polimerica S-PEEK, che agisce come legante tra i grani di zeolite. Il valore più alto di adsorbimento del coating composito è stato osservato per il campione SP-Z95, dove è stato raggiunto un massimo adsorbimento di acqua appena più basso di 29 wt.%. Inoltre, la massima capacità di adsorbimento (nel range 23.7 - 28.8 wt%) è quasi compatibile con i valori di adsorbimento dei materiale adsorbenti commerciali solitamente utilizzati nelle pompe di calore ad adsorbimento [95].

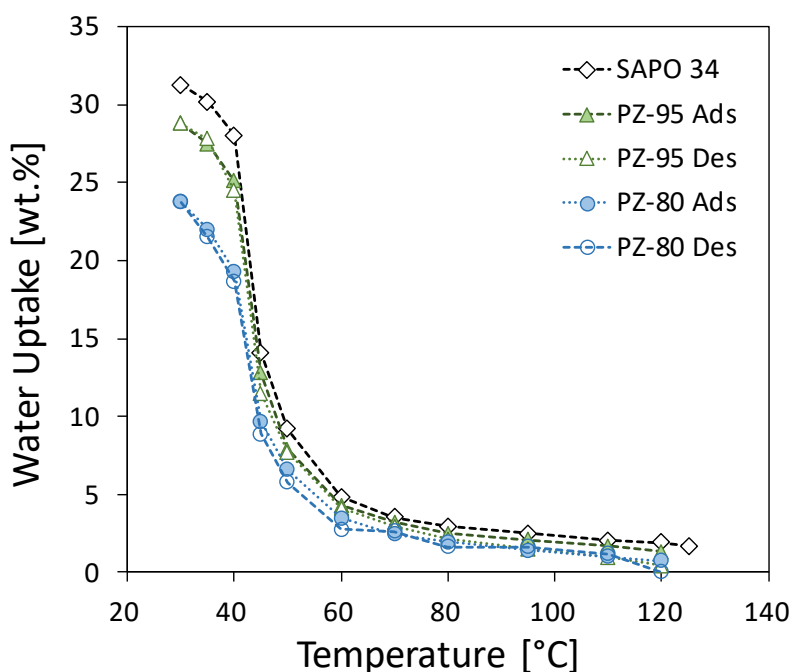
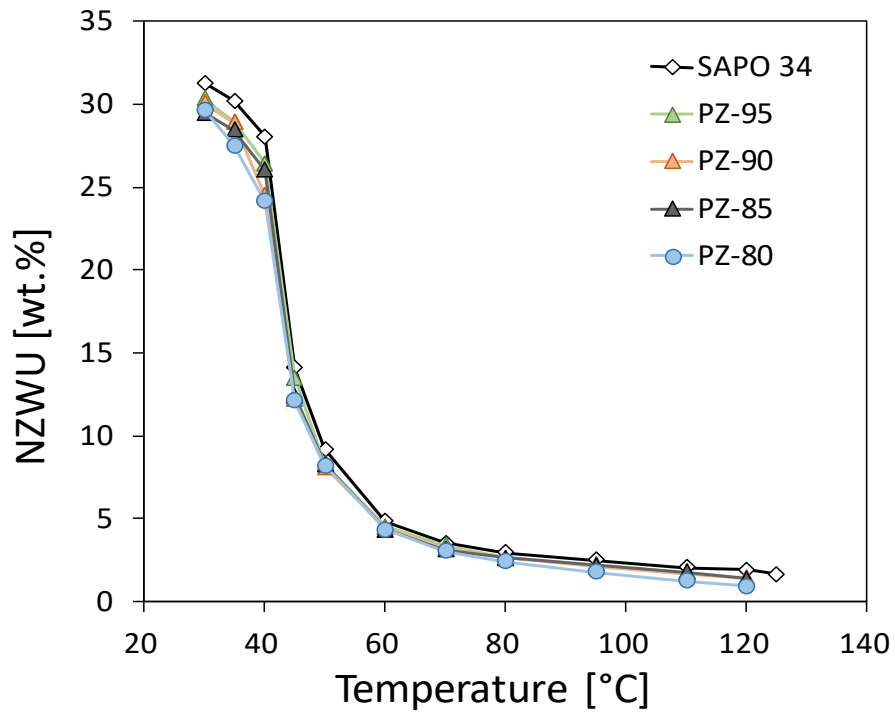


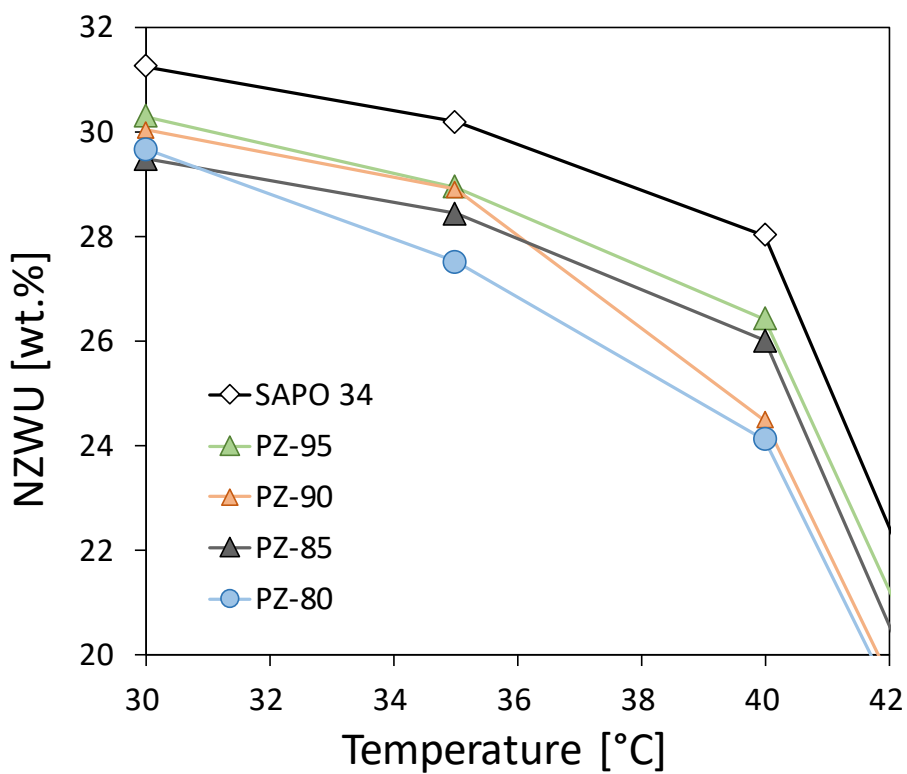
Figura 55. Isobare di adsorbimento e desorbimento di SP48-Z80, SP48-Z95 e del puro adsorbente (SAPO-34)

Per meglio valutare l'efficienza di adsorbimento del filler SAPO-34 sui coating compositi adsorbenti le curve di adsorbimento sono state normalizzate al contenuto di adsorbente nella formulazione. La Figura 56a mostra le curve di adsorbimento normalizzate di tutti i coating caricati con zeolite. I valori di adsorbimento normalizzato (indicati nel grafico come NZWU, Normalized Zeolite Water Uptake) sono stati calcolati come rapporto del massimo valore di adsorbimento d'acqua ottenuto e della percentuale di zeolite nel rivestimento. Per osservare meglio la differenza tra le varie curve in Figura

56b è riportato un ingrandimento della parte iniziale delle curve nel range di temperatura 30 - 40 °C e di MZWU 20 - 32 wt. %.



a)



b)

Figura 56. Isobare normalizzate rispetto al contenuto effettivo di zeolite (a). Ingrandimento della parte iniziale delle curve (b).

Tutti i coating hanno un trend di adsorbimento simile a quello della zeolite SAPO-34 pura, indicando che l'S-PEEK usato come legante non ostacola l'efficienza di adsorbimento del filler adsorbente. Il massimo valore di adsorbimento dell'acqua, osservato per SP-Z95, è stato di circa 30.3 wt. %. Considerando che il massimo adsorbimento di acqua per la polvere di SAPO-34 è stato circa 31.3 wt. %, questo indica che circa il 97% della zeolite nel coating è capace di avere un processo attivo di adsorbimento e desorbimento. Questo parametro è quindi legato alla percentuale di zeolite presente nel coating che è completamente attiva nel processo di adsorbimento/desorbimento [96]. Un alto valore di questo parametro conferma che l'S-PEEK, grazie alla sua alta permeabilità al vapore d'acqua, non ostacola la capacità di adsorbimento della zeolite. Questo è anche confermato dalle buone proprietà di adsorbimento trovate per il campione SP-Z80, caratterizzato da più bassi contenuti di zeolite, il quale presenta un parametro di efficienza, al massimo valore di adsorbimento, del 95%. Questo comportamento può essere correlato alla microstruttura del coating. Il coating SP-Z95 è costituito da un elevato quantitativo di zeolite. In questo caso la matrice non è abbastanza da ostacolare i grani di zeolite a partecipare attivamente al fenomeno di adsorbimento/desorbimento. Riducendo la quantità di zeolite l'effetto schermante dovuto all'aumento della quantità di matrice S-PEEK aumenta leggermente. Il campione SP-Z80 è caratterizzato da un più grande contenuto di matrice S-PEEK rispetto al SP-Z95. Questo implica che la matrice può occasionalmente ostacolare il fenomeno di diffusione del vapore da e verso l'adsorbente solido, limitando così la sua azione adsorbente locale. Tuttavia, anche per SP-Z80 la massima capacità di adsorbimento è abbastanza alta (è stata osservata solo una riduzione del 5% rispetto alla pura polvere di zeolite).

La diffusione di vapore attraverso la struttura del composito può essere quindi dovuta a due fattori:

- il primo è attribuibile alla microstruttura intrinseca del coating, la quale, come mostrato in *Figura 54*, consiste di vuoti e porosità locali. Questo permette l'identificazione di microcanali per una facile diffusione del vapore. Inoltre, un elevato contenuto di filler porta a un impacchettamento più casuale dei grani di zeolite con conseguente formazione di agglomerati caratterizzati da un più grande quantitativo di vuoti e cavità nel film polimerico [72] [97];
- la più alta permeabilità al vapore dell'S-PEEK rispetto agli altri leganti polimerici [45] facilita il fenomeno di adsorbimento e desorbimento nelle aree del coating in cui le particelle di zeolite sono totalmente o parzialmente inglobate nella matrice polimerica. Il legante S-PEEK non ha una reale azione di barriera al vapore e i percorsi di flusso preferenziali possono verificarsi anche coinvolgendo cavità e vuoti chiusi e non interconnessi nel coating.

In Figura 57 invece sono riportate le isoterme di adsorbimento/desorbimento dell'acqua (a 30°C) per i rivestimenti compositi SP48-Z80, SP48-Z90 e la polvere di zeolite pura SAPO-34, come riferimento.

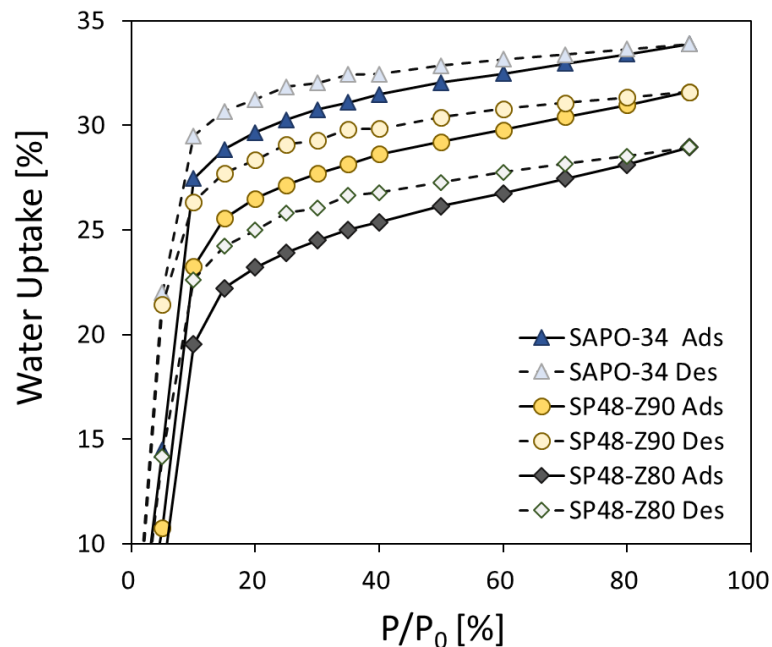


Figura 57. Isotherme di adsorbimento e desorbimento a 30°C dei coating SP48-Z80, SP48-Z90 e della polvere di zeolite SAPO-34 pura.

In accordo con la letteratura [98] [99], i rivestimenti compositi SAPO-34 mostrano un brusco aumento dell'assorbimento d'acqua a bassi valori di pressione relativa ($P/P_0 < 0,15$). Le isoterme di equilibrio di desorbimento mostrano un tipico fenomeno di isteresi con curva di desorbimento leggermente superiore a quella di adsorbimento [99]. L'isteresi della curva non è abbastanza rilevante da limitarne l'applicabilità nei sistemi AHP. Un comportamento simile è stato osservato anche per gli altri compositi zeolite/S-PEEK.

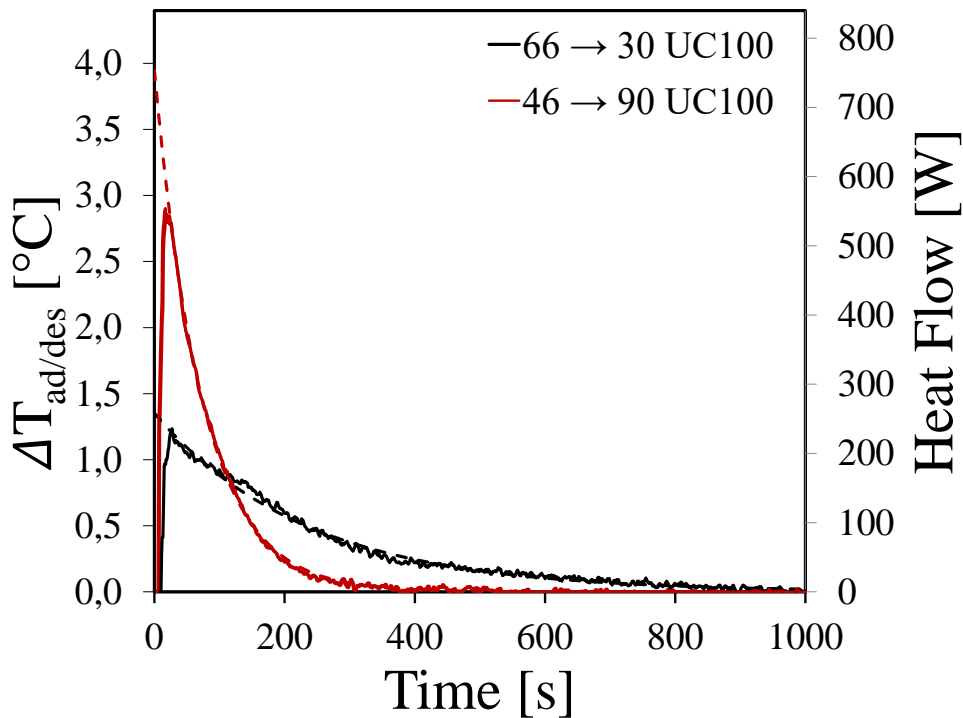
Come previsto, anche in questo caso le prestazioni di adsorbimento del materiale composito (sia i lotti SP-Z90 che SP-Z80) sono inferiori a quelle della polvere SAPO-34 in tutto il campo di pressione relativa, a causa della diminuzione della quantità assoluta di adsorbente. Inoltre il massimo assorbimento d'acqua osservato per entrambi i lotti è compatibile con la quantità di riempitivo aggiunto nel rivestimento.

Anche questi risultati confermano che il polimero, che agisce come legante, non ostacola il meccanismo di adsorbimento/desorbimento del vapore acqueo. Questo comportamento è dovuto all'efficace permeabilità al vapore acqueo fornita dall'S-PEEK [100], che permette una diffusione ottimale del vapore acqueo e che comporta la possibilità di un'azione attiva di adsorbimento e

desorbimento anche per i grani di zeolite totalmente incorporati nella matrice polimerica. Tutti i risultati sopra riportati indicano questa nuova classe di materiali come una promettente alternativa ai convenzionali letti non consolidati di zeolite nella produzione di adsorbitori con efficaci prestazioni termodinamiche e cinetiche di adsorbimento.

8.2.4 Valutazione della cinetica di adsorbimento e desorbimento tramite T-LTJ

Sulla base dei test meccanici e termo-fisici, realizzati nella prima parte della campagna sperimentale, il rivestimento composito ad alto contenuto di zeolite (90 wt. % di SAPO-34) e poli(etero-etero-chetone) solfonato (S-PEEK) ha mostrato risultati promettenti in termini di stabilità meccanica e termica così come in termini di prestazioni di adsorbimento/desorbimento, indicandolo come una potenziale alternativa ai rivestimenti convenzionali. Al fine di valutare la sua applicabilità in condizioni reali, è fondamentale valutare le prestazioni di adsorbimento/desorbimento del rivestimento composito in condizioni il più vicine possibile a quelle di utilizzo nei sistemi di condizionamento. Le prestazioni dinamiche su scala di laboratorio del letto adsorbente consolidato sono state valutate utilizzando il metodo T-LTJ. La differenza di temperatura misurata all'ingresso e all'uscita dell'adsorbitore è stata utilizzata per studiare la dinamica di adsorbimento/desorbimento con una complessità significativamente inferiore rispetto agli altri metodi LTJ, conservando comunque un'alta affidabilità.



a)

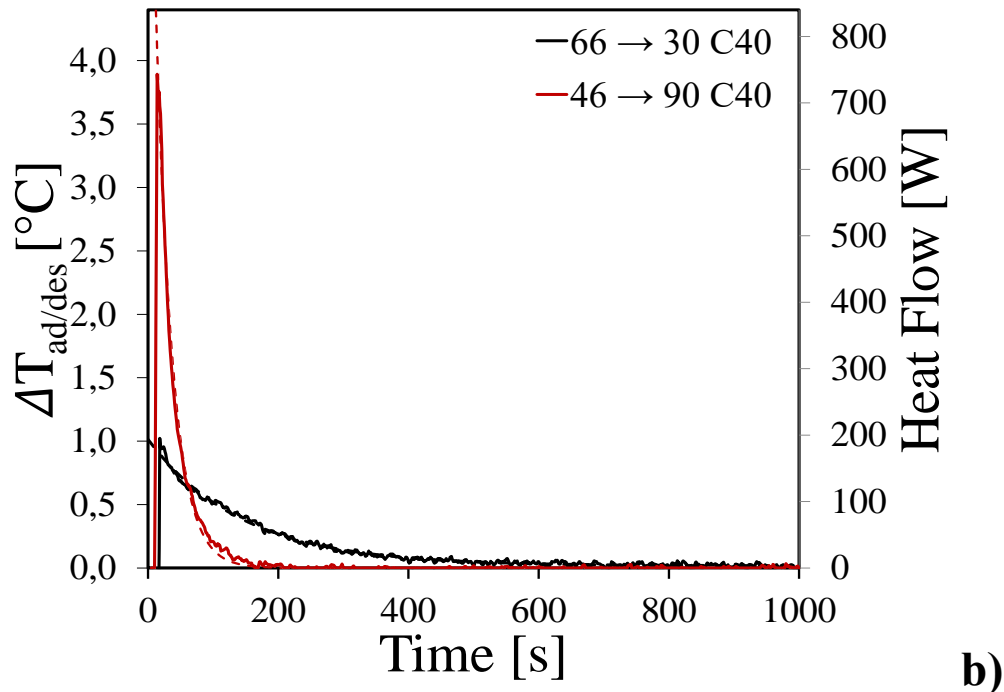


Figura 58. Differenza tra le risposte del ΔT (e flussi di calore relativi) tra test bianco ed i test di adsorbimento e desorbimento con condizioni al contorno $T_e=10\text{ }^\circ\text{C}$, $T_c=30\text{ }^\circ\text{C}$ e $T_r=90\text{ }^\circ\text{C}$ per Hex-UC100 (a) e Hex-C40 (b).

Preliminarmente è stato effettuato un confronto tra le cinetiche di adsorbimento e desorbimento dello scambiatore consolidato (Hex-C40) e non consolidato (Hex-UC100), contenenti rispettivamente un quantitativo di zeolite secca pari a 40 g e 100 g.

Come esempio, la Figura 58 mostra l'evoluzione nel tempo dei valori di $\Delta T_{ad/des}$ (e \dot{Q}) per due test di adsorbimento e desorbimento di riferimento (sia per Hex-UC100 in Figura 58a che per Hex-C40 in Figura 58b) riferiti a temperature di rigenerazione, condensazione ed evaporazione rispettivamente di $90\text{ }^\circ\text{C}$, $30\text{ }^\circ\text{C}$ and $10\text{ }^\circ\text{C}$.

Valutando l'andamento di $\Delta T_{ad/des}$ è possibile identificare tre regioni: i) all'inizio, a $t < 10\text{ s}$, il processo di adsorbimento/desorbimento dell'acqua non influenza la risposta di $\Delta T_{ad/des}$. Questa fase non è stabile e può essere probabilmente dovuta al fatto che l'adsorbente non è stato sufficientemente raffreddato o riscaldato per innescare il processo di adsorbimento/desorbimento; ii) successivamente, l'aumento di $\Delta T_{ad/des}$ raggiunge un valore massimo (con un flusso di calore massimo intorno ai 180 - 240 W per l'adsorbimento e 520 - 720 W per il desorbimento) nell'intervallo di tempo 10 - 30 s; iii) infine a $t > 30\text{ s}$ si osserva un progressivo decadimento esponenziale del $\Delta T_{ad/des}$, con un tempo caratteristico $\tau_{ad/des}$ che va dai 120 ai 270 s per l'adsorbimento e dai 20 ai 70 s per il desorbimento. Infine la stabilizzazione del $\Delta T_{ad/des}$ viene raggiunta tra 600 e 1000 s per l'adsorbimento e tra 200 e

400 s per il desorbimento.

In entrambe le configurazioni il processo di desorbimento presenta un picco iniziale più alto e stretto con un decadimento esponenziale più veloce rispetto al processo di adsorbimento. Infatti, si può vedere che sia in Hex-C40 che in Hex-UC100 il processo di desorbimento può essere considerato concluso 400 - 600 s prima del processo di adsorbimento. Questo è indicativo di una cinetica di desorbimento del vapore acqueo più veloce da parte delle particelle di zeolite (o polvere) rispetto a quella di adsorbimento.

Confrontando la Figura 58a e la Figura 58b, è anche possibile notare differenze sostanziali tra le due configurazioni in termini di area sottesa alle curve, collegate, come detto sopra, al calore di adsorbimento e desorbimento generato (o richiesto) durante il processo. Ciò è dovuto principalmente alla diversa quantità di materiale adsorbente all'interno dello scambiatore di calore (40 g nel consolidato e 100 g nel non consolidato). Questa area ridotta è stata riscontrata anche in tutte le altre condizioni analizzate.

8.2.4.1 *Dinamiche di adsorbimento dell'acqua*

Per il processo di adsorbimento, sono stati studiati tre cali di temperatura (60, 66, e 72 → 30) corrispondenti a tre diverse temperature di evaporazione (5, 10 e 15 °C) mantenendo la temperatura del condensatore costante a 30 °C.

Informazioni interessanti possono essere ottenute analizzando le Figura 59 che mostra gli andamenti di ΔT_{ad} a tre diverse cadute di temperatura durante il processo di adsorbimento per Hex-UC100 e Hex-C40. In tutte le condizioni limite studiate, è stato osservato l'andamento descritto in letteratura [65]. Dopo un'oscillazione intorno a un valore approssimativamente costante, il ΔT_{ad} diminuisce esponenzialmente con un tempo caratteristica dipendente dalla condizione analizzata.

Sia nella configurazione consolidata che in quella non consolidata, all'aumentare della caduta di temperatura il picco ΔT_{ad} aumenta. In particolare, il valore massimo di ΔT_{ad} aumenta da circa 0,7 °C per 60 → 30 fino a 1,6 °C per 72 → 30 in Hex-UC100 e da circa 0,5 °C per 60 → 30 fino a 1,3 °C per 72 → 30 in Hex-C40. Allo stesso modo, il decadimento esponenziale della curva ΔT_{ad} , in entrambe le configurazioni, diventa più veloce all'aumentare del calo di temperatura, indicando un miglioramento della cinetica di adsorbimento passando da 60 → 30 a 72 → 30. Inoltre, è evidente che sia l'aumento del massimo ΔT_{ad} raggiunto che l'aumento della velocità del processo diminuiscono all'aumentare della temperatura di evaporazione. Infatti, le curve nelle condizioni limite 66 → 30 e 72 → 30, corrispondenti rispettivamente ad una temperatura di evaporazione di 10 e 15 °C, dopo 150-200 s cominciano ad essere quasi comparabili.

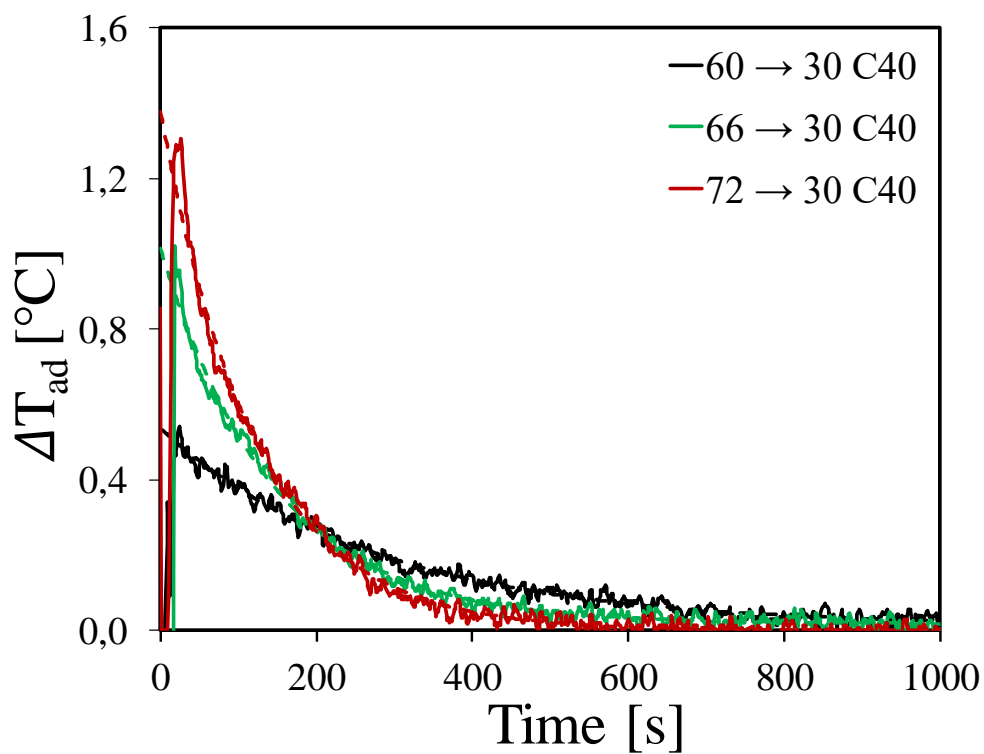
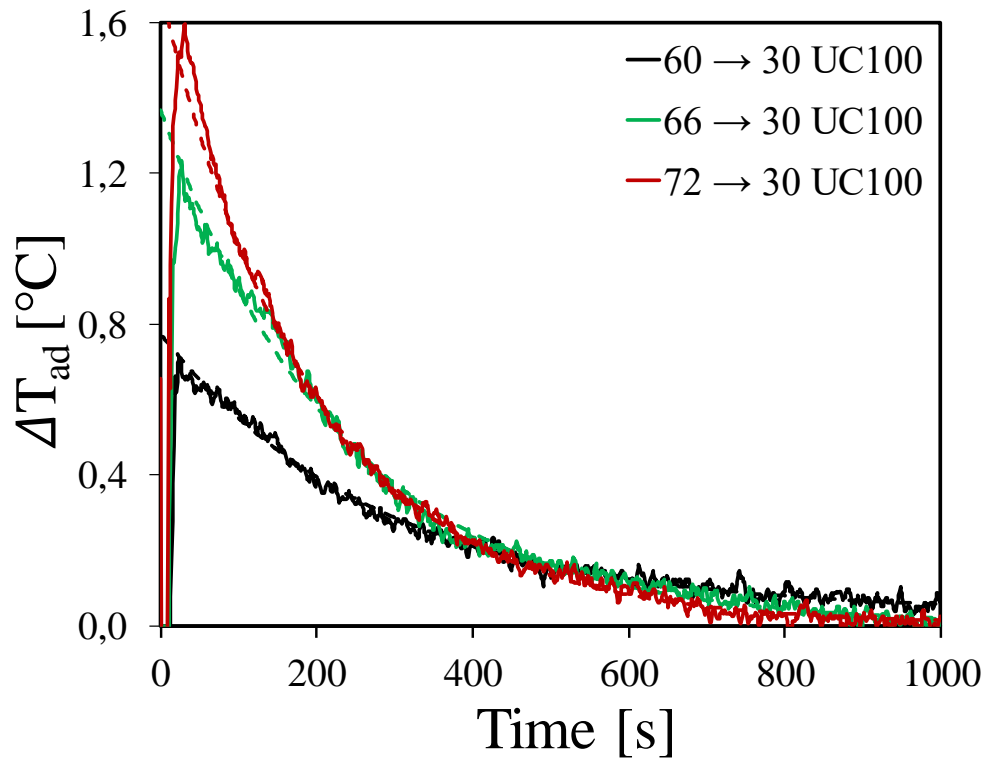


Figura 59. Evoluzione di ΔT_{ad} al variare del tempo per ogni salto di temperatura per il letto consolidato (a) e non consolidato (b).

Al fine di fare un confronto quantitativo tra le due configurazioni analizzate, in Tabella 5 sono riportati i valori numerici dei tempi caratteristici, il calore di adsorbimento (specifico e non) e l'entalpia di adsorbimento. Quest'ultima è valutata come:

$$\Delta H_{ad} = \frac{Q_{ad}}{m_{ad}} \Delta w_{\infty} \quad \text{Equazione 16}$$

Dove Q_{ad} [J] e m_{ad} [g_{ad}] sono il calore di adsorbimento e la massa di adsorbente secco, mentre Δw_{∞} [g_{wat} g_{ad}⁻¹] è l'assorbimento specifico di acqua ottenibile dal materiale adsorbente all'equilibrio, in ogni condizione di funzionamento riportata in Figura 40.

I valori dell'entalpia di adsorbimento (ΔH_{ad}) ottenuti dalle curve T-LTJ possono essere utilizzati come mezzo di verifica dell'accuratezza del metodo, poiché sono legati alle proprietà termodinamiche del materiale adsorbente. I valori del ΔH_{ad} ottenuti sono paragonabili a quelli riportati in letteratura [65], in entrambe le configurazioni analizzate. È interessante notare che i valori ottenuti per Hex-C40 sono sempre più alti di quelli ottenuti per Hex-UC100. Questo può essere dovuto alla bassa efficienza di trasferimento di calore e massa della configurazione Hex-UC100 che non raggiunge la reazione completa del materiale adsorbente (Δw_{∞}), riducendo così il calore di adsorbimento rilasciato durante una singola corsa. Inoltre, si deve considerare la presenza di una percentuale sconosciuta di legante utilizzato per produrre i grani commerciali AQSOA FAM-Z02, che riduce la capacità di adsorbimento complessiva.

Il calore di adsorbimento ottenuto dall'integrale del flusso di calore rilasciato, riportato nella *Tabella 5*, può essere utile per confrontare le prestazioni di due diverse configurazioni. Il calore di adsorbimento ottenuto nel letto non consolidato ($59,9 \pm 1,1$ kJ) è paragonabile a quello ottenuto con lo stesso metodo in [65] per la stessa configurazione (53 ± 7 kJ) e la stessa caduta di temperatura $66 \rightarrow 30$.

Invece il calore di adsorbimento ottenuto dal letto consolidato per tutte e tre le condizioni è sempre inferiore a quello non consolidato di circa il 50%. I valori più alti di Q_{ad} [kJ] ottenuti nelle configurazioni Hex-C40 e Hex-UC100 sono stati osservati per la caduta di temperatura $72 \rightarrow 30$ con valori rispettivamente di 30,1 kJ e 62,2 kJ, poiché la quantità di acqua scambiata è più alta.

Tuttavia, se rapportati alla massa del materiale adsorbente (40 g per il consolidato e 100 g per il non consolidato) i valori di Q_{ad} [J/g] in Hex-C40 diventano superiori a Hex-UC100 di circa il 17%, con valori rispettivamente di 700,7 J/g e 622,2 J/g. Questo indica le buone capacità di adsorbimento del rivestimento composito SAPO-34, suggerendo inoltre che l'S-PEEK non ostacola la diffusione del vapore acqueo attraverso il filler di zeolite incorporato nella matrice polimerica. Il materiale adsorbente nel letto rivestito ha una maggiore capacità di partecipare al processo di adsorbimento rispetto a quello non rivestito, come già spiegato sopra.

In generale, è possibile affermare che in entrambe le configurazioni il calore di adsorbimento aumenta all'aumentare della caduta di temperatura. Tuttavia, questo incremento nella transizione da 60 → 30 a 66 → 30 per Hex-C40 non è ben marcato (rispettivamente 28,4 kJ e 28,6 kJ). Ciò è dovuto al fatto che la differenza di adsorbimento specifico di acqua tra queste due condizioni di lavoro è estremamente bassa (cioè meno di 1 wt. %), avendo così prestazioni termodinamiche simili.

I tempi caratteristici, ottenuti dal fitting della curva ΔT_{ad} nella regione di decadimento esponenziale, che danno un'idea della velocità con cui avvengono i fenomeni di adsorbimento e desorbimento, sono riportati nella Tabella 5.

Si osserva che i valori di τ_{ad} , in entrambe le configurazioni, diminuiscono all'aumentare della caduta di temperatura, raggiungendo un valore medio di 123,9 s e 205,7 s rispettivamente per i letti consolidati e non consolidati. Ciò significa che aumentando la differenza di temperatura il processo di adsorbimento diventa più veloce da un punto di vista cinetico.

Il tempo caratteristico relativo alla caduta 60 → 30 è praticamente lo stesso sia in Hex-C40 che in Hex-UC100, tuttavia, all'aumentare della caduta di temperatura, il tempo caratteristico diminuisce rapidamente fino a raggiungere, in Hex-C40, valori inferiori del 39% rispetto a Hex-UC100 (rispettivamente 123,9 s e 205,7 s) in corrispondenza della caduta di temperatura 72 → 30.

I tempi caratteristici paragonabili ottenuti per la caduta di temperature 60 → 30 possono essere dovuti alla pressione nella camera di misura che in queste condizioni è ancora troppo bassa per innescare un'adeguata diffusione del vapore all'interno della matrice S-PEEK.

T_{drop}	Hex	τ_{ad} [s]	Q_{ad} [kJ]	Q_{ad} [J/g _{ads}]	ΔH_{ad} [J/g _{wat}]
60 → 30	C40	271.7 ± 7,7	28.4 ± 0.9	660.4 ± 20.5	3221 ± 110
	UC100	276.1 ± 0,8	51.7 ± 1.7	517.5 ± 17.4	2527 ± 171
66 → 30	C40	140.6 ± 5.3	28.6 ± 1.8	664.3 ± 42.9	3117 ± 259
	UC100	230.3 ± 5.0	59.9 ± 1.1	599.3 ± 10.2	2853 ± 105
72 → 30	C40	123.9 ± 4.6	30.1 ± 1.4	700.7 ± 32.8	3185 ± 149
	UC100	205.7 ± 9.3	62.2 ± 4.2	622.2 ± 42.2	2828 ± 192

Tabella 5. Tempo caratteristico, calore di adsorbimento (specifico e non) ed entalpia di adsorbimento per Hex-C40 e Hex-UC100.

La configurazione consolidata, specialmente per le cadute 66 → 30 e 72 → 30, raggiunge valori più alti di calore di adsorbimento per unità di massa rispetto a quella non consolidata. Questo può essere attribuito alla buona permeabilità al vapore di S-PEEK e al migliore trasferimento di calore nell'interfase metallo-adsorbente dovuto alla migliore interazione tra le particelle di zeolite.

Effettivamente, in Hex-C40, il ciclo può essere considerato completo 200 - 300 s più velocemente di Hex-UC100.

Un altro importante parametro utile per confrontare diverse configurazioni è la massima potenza specifica generata all'inizio del processo di adsorbimento. Questo rappresenta il valore massimo raggiunto dalla curva del flusso di calore (\dot{Q}) derivata dall'*Equazione 11*. Il valore W_{\max} ottenuto in relazione alla caduta di temperatura $66 \rightarrow 30$ ($2,4 \pm 0,1$ kW/kg) per Hex-UC100 è comparabile con i valori riportati in letteratura per scambiatori non rivestiti riempiti con grani di zeolite utilizzando il metodo T-LTJ (3,5 W/g) [20] e V-LTJ (2,6 - 4,7 W/g) [62].

La Figura 60 mostra un utile istogramma che riporta i valori W_{\max} ottenuti al variare della caduta di temperatura per entrambi i tipi di letto adsorbente. In entrambe le configurazioni c'è un aumento della potenza specifica massima all'aumentare della caduta di temperatura. Questo aumento è più pronunciato nella configurazione consolidata, dove i valori W_{\max} ottenuti sono sempre superiori a quelli della configurazione non consolidata in ogni condizione analizzata. In particolare il divario aumenta dal 52% in più per la caduta $60 \rightarrow 30$ al 94% in più per la caduta $72 \rightarrow 30$, dove la potenza massima specifica ottenuta per il letto consolidato e non consolidato sono pari rispettivamente a 5,5 W/g e 2,8 W/g. Ciò è dovuto a due ragioni principali:

- 1) la potenza massima aumenta al diminuire della granulometria della zeolite, come riportato in [63];
- 2) il rivestimento fornisce un migliore trasferimento di calore tra il materiale adsorbente e le alette dello scambiatore di calore. Questa elevata potenza massima specifica è la prova che il rivestimento può raggiungere una maggiore densità di potenza in tutte le condizioni operative.

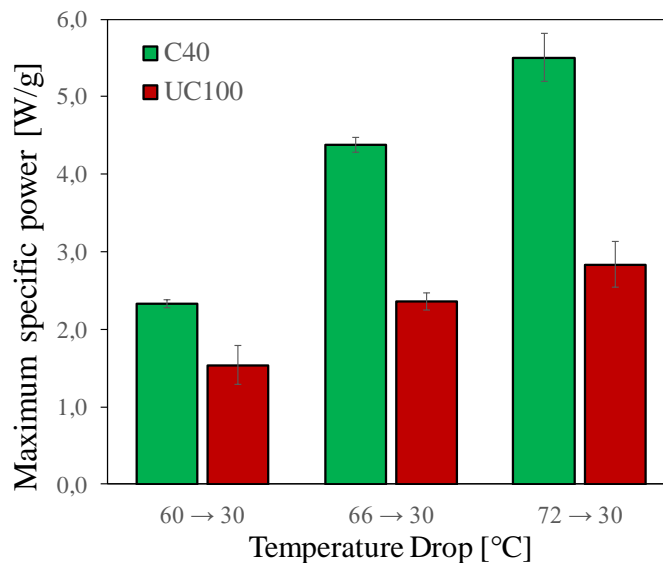


Figura 60. Potenza specifica massima al variare del calo di temperature per Hex-C40 e Hex-UC100.

I valori di tempo caratteristico e di calore di adsorbimento ottenuti confermano che la presenza del rivestimento in S-PEEK/Zeolite non ostacola il passaggio del vapore acqueo e allo stesso tempo migliora il trasferimento di calore con la superficie dello scambiatore garantendo anche valori più alti di potenza specifica massima.

8.2.4.2 Dinamiche di desorbimento dell'acqua

Per il processo di desorbimento è stato studiato solo un salto di temperatura ($46 \rightarrow 90$) corrispondente a una temperatura dell'evaporatore di $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ e una temperatura del condensatore di $30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Nelle Figura 58a e Figura 58b, precedentemente riportate come esempio, si può osservare il confronto tra le curve di adsorbimento e desorbimento nelle due configurazioni. Il processo di desorbimento è caratterizzato da un picco ΔT_{des} che è più alto e più stretto di quello di adsorbimento. Di conseguenza, la potenza specifica massima è significativamente più alta per il processo di desorbimento. Infatti, per la caduta di temperatura $66 \rightarrow 30$, la potenza massima in desorbimento per le configurazioni Hex-C40 e Hex-UC100 è superiore a quella di adsorbimento rispettivamente di 4 e 2,5 volte. Valori più alti di potenza massima nel processo di desorbimento rispetto a quello di adsorbimento sono stati osservati per la zeolite (V-LTJ) [62] e per il gel di silice (V-LTJ) [61].

Inoltre il processo di desorbimento è caratterizzato da un tempo caratteristico significativamente inferiore a quello di adsorbimento. In particolare, per la caduta di temperatura $66 \rightarrow 30$, il valore medio di τ per il processo di desorbimento è 5,4 e 3,2 volte inferiore al processo di adsorbimento rispettivamente per la configurazione Hex-C40 e Hex-UC100.

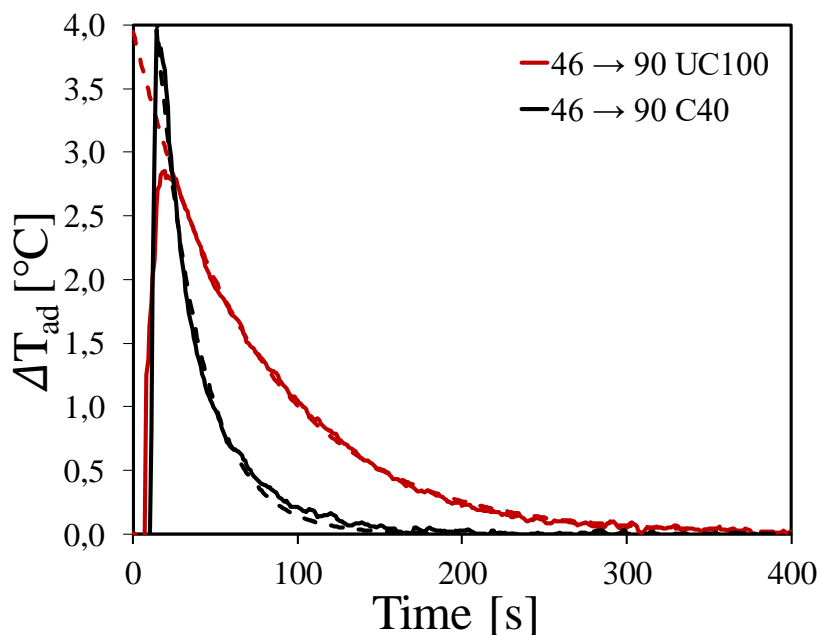


Figura 61. Confronto tra gli andamenti del ΔT_{des} al variare del tempo per Hex-C40 e Hex-UC100 con condizioni al contorno $T_e=10\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_c=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_r=90\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La Figura 61 mostra un confronto tra gli andamenti di ΔT_{des} per il processo di desorbimento delle due configurazioni ottenuti dal salto di temperature $46 \rightarrow 90$ secondo le condizioni al contorno $T_e=10$ °C, $T_c=30$ °C e $T_r=90$ °C. La curva di desorbimento del letto consolidato (nero in Figura 61) mostra un picco più alto e più stretto rispetto alla curva del letto non consolidato. Inoltre, i valori di ΔT_{des} raggiungono lo zero in un tempo più breve, circa 200 secondi prima.

Per una migliore comprensione, i tempi caratteristici, il calore di adsorbimento (specifico e non), la potenza specifica massima e l'entalpia di desorbimento sono riportati nella Tabella 6.

L'entalpia di desorbimento ottenuta è paragonabile a quelle riportate in letteratura [65], ed è in qualche modo leggermente inferiore a quella ottenuto per il corrispondente processo di adsorbimento probabilmente a causa di una piccola quantità di acqua che condensa sulle pareti della camera di prova, riducendo così la pressione effettiva a cui viene eseguita il test.

Come già anticipato dall'analisi delle due curve di desorbimento, i tempi caratteristici ottenuti con la configurazione consolidata sono significativamente inferiori a quelli ottenuti dalla configurazione non consolidata, rispettivamente 26,1 s e 72,4 s.

Al contrario del processo di adsorbimento, la potenza massima ottenuta da Hex-C40 (750,9 W) è superiore a quella ottenuta da Hex-UC100 (595,3 W), portando così a valori significativamente più alti di potenza specifica massima. Infatti la potenza specifica massima ottenuta con la configurazione consolidata è di 17,5 W/g, circa il 193% più alta di quella non consolidata (6 W/g).

Tuttavia, questo aumento della potenza massima, unito alla grande riduzione del tempo caratteristico (177% in meno), fa sì che il calore di adsorbimento di Hex-C40 rimanga inferiore del 52% rispetto a Hex-UC100, come visto per l'adsorbimento. Tuttavia, anche in questo caso, rapportando il calore di adsorbimento alla massa di materiale adsorbente, si raggiungono valori comparabili per le due configurazioni (550,3 W/g e 525,7 W/g rispettivamente per Hex-C40 e Hex-UC100).

Sulla base di questi risultati si può notare che, nella fase di desorbimento per la configurazione Hex-C40, non solo è stato raggiunto l'aumento previsto della potenza specifica massima rispetto alla fase di adsorbimento, ma è stato anche ottenuto un valore significativamente più alto rispetto alla configurazione Hex-UC100. Questo conferma che l'uso del rivestimento S-PEEK migliora significativamente l'efficacia del processo di desorbimento.

T_{jump}	Hex	τ_{des} [s]	Q_{des} [kJ]	Q_{des} [J/g _{ad}]	W_{max} [W/g _{ad}]	ΔH_{des} [J/g _{wat}]
46 → 90	C40	26.1 ± 0.7	23.7 ± 2.3	550.3 ± 53.8	17.5 ± 1.9	2620 ± 256
	UC100	72.4 ± 0.6	52.6 ± 4.1	525.7 ± 39.7	6 ± 0.4	2503 ± 189

Tabella 6. Tempo caratteristico, calore di desorbimento (specifico e non), potenza massima specifica ed entalpia di desorbimento per Hex-C40 e Hex-UC100.

I risultati preliminari permettono di affermare che i coating adsorbenti composti realizzati con un filler di zeolite in una matrice polimerica di S-PEEK possono essere considerati un materiale promettente con buone prospettive per l'ottimizzazione delle performance dei letti adsorbenti.

8.2.4.3 Confronti delle performance cinetiche

Per avere un confronto equo tra le diverse configurazioni di adsorbitori testate, oltre ai tempi caratteristici e alla potenza massima riportati, è necessario considerare anche la potenza media valutata a un determinato grado di conversione. In questo modo, infatti, si considerano correttamente sia la cinetica di adsorbimento sia la quantità di acqua adsorbita o desorbita dall'adsorbitore. In particolare, come già anticipato, anche guardando alla letteratura, sono stati selezionati due gradi di conversione per valutare la potenza specifica media, ovvero 63 % e 80 %. I risultati ottenuti, per Hex-C40 e Hex-UC100, sono presentati nella Tabella 7.

T_{jump}	Hex	W_{max} [W/g _{ad}]	$W_{0.63}$ [W/g _{ad}]	$W_{0.8}$ [W/g _{ad}]
60 → 30	C40	2.3 ± 0.1	1.3 ± 0.02	0.9 ± 0.02
	UC100	1.5 ± 0.3	0.9 ± 0.15	0.7 ± 0.14
72 → 30	C40	4.7 ± 0.6	2.4 ± 0.03	1.3 ± 0.12
	UC100	2.4 ± 0.1	1.9 ± 0.02	1.6 ± 0.02
72 → 30	C40	5.5 ± 0.3	3.3 ± 0.23	2.1 ± 0.14
	UC100	2.8 ± 0.3	2.3 ± 0.22	1.9 ± 0.24
46 → 90	C40	17.5 ± 1.9	15.6 ± 2.00	11.1 ± 3.57
	UC100	6 ± 0.4	5.1 ± 0.58	4.6 ± 0.77

Tabella 7. Potenza specifica media valutata per entrambe le configurazioni Hex-C40 e Hex-UC100 in diverse condizioni operative.

Come si può notare dai risultati, l'adsorbitor rivestito proposto raggiunge una potenza frigorifera specifica media più elevata in tutte le condizioni testate. È interessante notare che, come già riportato in [64], per Hex-UC100, la $W_{0,8}$ è quasi la metà della W_{max} per ogni condizione di lavoro. Diversamente, guardando alla configurazione Hex-C40, il dimezzamento della potenza specifica media si ottiene già per $W_{0,63}$. Ciò significa che la conversione complessiva è più veloce, consentendo così una possibile gestione intelligente di un refrigeratore ad adsorbimento riducendo il tempo di ciclo quando necessario. Inoltre, la potenza specifica media di desorbimento della configurazione consolidata è sempre tre volte più veloce di quella misurata sulla configurazione non consolidata, dimostrando la possibilità di proporre una gestione altamente asimmetrica delle fasi di durata dell'adsorbimento e del desorbimento, come discusso in letteratura e implementato in un prototipo di Sapienza et al. [101], per migliorare la densità di potenza complessiva.

In letteratura sono disponibili numerosi studi in cui materiali adsorbenti e letti adsorbenti con diverse configurazioni sono stati caratterizzati utilizzando metodi LTJ in tutte le sue varianti. La *Tabella 8* elenca alcuni dei valori di tempo caratteristico, potenza specifica massima e media riportati in letteratura e confrontati con quelli ottenuti nel presente lavoro. Tuttavia, è importante considerare che i valori riportati non solo variano in base alle condizioni al contorno, alle dimensioni del materiale adsorbente e al valore della portata dell'HTF, ma anche in base alle diverse configurazioni testate, alla geometria dello scambiatore di calore e all'apparato LTJ stesso. I valori ottenuti per gli scambiatori consolidati e non consolidati sono in accordo con quelli ottenuti per gli scambiatori non consolidati in [64] e [65]. Ciò sottolinea ulteriormente l'affidabilità di questo metodo semplificato per la valutazione della dinamica di adsorbimento. Per quanto riguarda i risultati degli adsorbitori consolidati, un confronto diretto con altri adsorbitori rivestiti presenti in letteratura è difficile, poiché i risultati disponibili si riferiscono a grani di gel di silice e zeolite in configurazione monostrato o multistrato. Rispetto alle configurazioni monostrato, il tempo caratteristico e le potenze specifiche medie raggiunte dagli scambiatori rivestiti sono più elevati, ma va notato che le configurazioni monostrato sono quasi sempre testate come singolo strato di deposizione su una piastra connessa ad uno scambiatore di calore, configurazione che differisce significativamente, in termini di trasferimento di calore e massa, da quella attuale. Allo stesso tempo, lo spessore ottenuto con la tecnica di rivestimento impiegata non consente un confronto diretto con un monostrato di grani. Un ulteriore aspetto che si può notare è che, come già detto, in quasi tutte le configurazioni la potenza specifica massima ottenuta nel desorbimento è significativamente superiore a quella ottenuta nell'adsorbimento. La *Tabella 8* include anche il rapporto (S/m), ottenuto dal rapporto tra la superficie di scambio termico e la massa dell'adsorbente. Questo rappresenta un parametro utile per il confronto tra diverse configurazioni e la progettazione di un adsorbitor ottimizzato.

Riferimento	Metodo	Configurazione/Materiale	$T_{drop/jump}$	τ [s]	S/m [m ² /kg]	W_{max} [W/g]
Sapienza et al. [63]	G-LTJ	Monolayer di grani di zeolite (0.35 – 0.42 mm)	66 → 30	62	7.2	8.8
		Monolayer di grani di zeolite (0.71 – 0.85 mm)	66 → 30	124	3.1	4.2
Girnik et al. [62]	V-LTJ	Monolayer di grani di zeolite (0.4 – 0.5 mm)	66 → 30	30	3.5	14.7
			46 → 90	32		14.5
		Monolayer di grani di zeolite (0.8 – 0.9 mm)	66 → 30	102	1.75	4.5
	46 → 90	68	7.7			
Glaznev et al. [61]	V-LTJ	Monolayer di grani di gel di silice (0.4 – 0.5 mm)	50 → 30	20	-	8.1
			58 → 80	6	-	24.3
		Monolayer di grani di gel di silice (0.8 – 0.9 mm)	50 → 30	52	-	3.1
		58 → 80	16	-	9.9	
Sapienza et al. [102]	G-LTJ	Monolayer di grani di gel di silice (2.0 – 2-2 mm)	55.5 → 30	140	-	2
			51.5 → 80	81	-	3.5
Santamaria et al. [64]	G-LTJ	Hex riempito con grani di zeolite (0.3 – 0.35 mm)	66 → 30	114	2.8	4.7
			46 → 90	76		-
Tokarev et al. [65]	T-LTJ	Hex riempito con grani di zeolite (0.3 – 0.35 mm)	66 → 30	116	2.8	-
			46 → 90	86		-
Presente studio	T-LTJ	Hex riempito con grani di zeolite (0.2 – 0.3 mm)	66 → 30	230	2.3	2.8
			46 → 90	72		6
		Hex rivestito con polvere di zeolite (~5 μm)	66 → 30	141	5.75	5.5
			46 → 90	26		17.5

Tabella 8. Tempi caratteristici, rapporto (S/m) e potenze specifiche massime per diversi materiali e configurazioni.

Per lo stesso apparato LTJ, in letteratura è riportata una riduzione dei tempi caratteristici e un aumento della potenza specifica massima e media all'aumentare del rapporto (S/m) [62][63]. Questo può anche spiegare perché i tempi caratteristici ottenuti per Hex-UC100 sono leggermente più alti rispetto a quelli riportati in letteratura, dato che per il presente studio è stato calcolato un S/m inferiore. Allo stesso tempo, i già discussi risultati migliori dell'Hex-C40 possono essere correlati a un valore più elevato di questo rapporto (5,75 e 2,3 rispettivamente per Hex-C40 e Hex-UC100). In generale, dal confronto riportato, si può concludere che la configurazione consolidata sviluppata può raggiungere

prestazioni cinetiche intermedie tra la configurazione monostrato ideale e la configurazione reale di un adsorbitore non consolidato. Ciò conferma le potenzialità di questo innovativo rivestimento per massimizzare la densità di potenza raggiungibile nelle tecnologie AHP.

8.2.5 Influenza del quantitativo di zeolite sulla cinetica di adsorbimento e desorbimento

In seguito alla valutazione del miglioramento della cinetica di adsorbimento e desorbimento ottenuta con l'utilizzo di un letto consolidato un rivestimento Zeolite/S-PEEK in confronto ad un letto non consolidato contenente granuli di zeolite si è voluta valutare l'influenza del quantitativo di zeolite nel rivestimento sulla cinetica del letto consolidato. Questo è stato ottenuto analizzando lo stesso scambiatore, con le stesse condizioni al contorno, con un quantitativo crescente di materiale depositato. In particolare sono state effettuate tre deposizioni corrispondenti a tre quantitativi di zeolite diversi: 38, 53 e 68 g. Questi scambiatori sono stati denominati Hex-C38, Hex-C53 e Hex-C68.

8.2.5.1 Premessa: variazione della geometria dello scambiatore

Per realizzare un adsorbitore con quantitativo di zeolite crescente e non incorrere in problemi di otturazione dei canali tra le alette è stato utilizzato uno scambiatore con passo tra le alette più grande rispetto a quello utilizzato per lo scambiatore Hex-C40. Anche la geometria dello scambiatore influenza le performance cinetiche di un adsorbitore [103] quindi prima di procedere con il confronto tra gli scambiatori realizzati con diversi quantitativi di zeolite è utile fare un breve confronto tra i risultati ottenuti dai due scambiatori aventi approssimativamente stesso quantitativo di zeolite e diversa geometria dello scambiatore (Hex-C40 e Hex-C38). L'evoluzione del ΔT durante l'adsorbimento ed il desorbimento per i due scambiatori sono riportate rispettivamente in *Figura 62a* e *Figura 62b*.

Dal confronto delle curve ottenute durante il test effettuato con le condizioni al contorno $T_e=10\text{ }^\circ\text{C}$, $T_c=30\text{ }^\circ\text{C}$ e $T_r=90\text{ }^\circ\text{C}$ si nota che l'andamento del ΔT è simile sia per l'adsorbimento che per il desorbimento, le curve si discostano solo nei primi secondi del test (200 per l'adsorbimento, 50 per il desorbimento) durante i quali le curve relative allo scambiatore Hex-C38 raggiungono un picco più basso. Questo andamento si ripercuote in tempi caratteristici più alti (del 28 %) e valori più bassi del calore di adsorbimento e della potenza massima (rispettivamente del 17 e del 29 %) per lo scambiatore con passo tra le alette di 6 mm, come può essere osservato in *Tabella 9*.

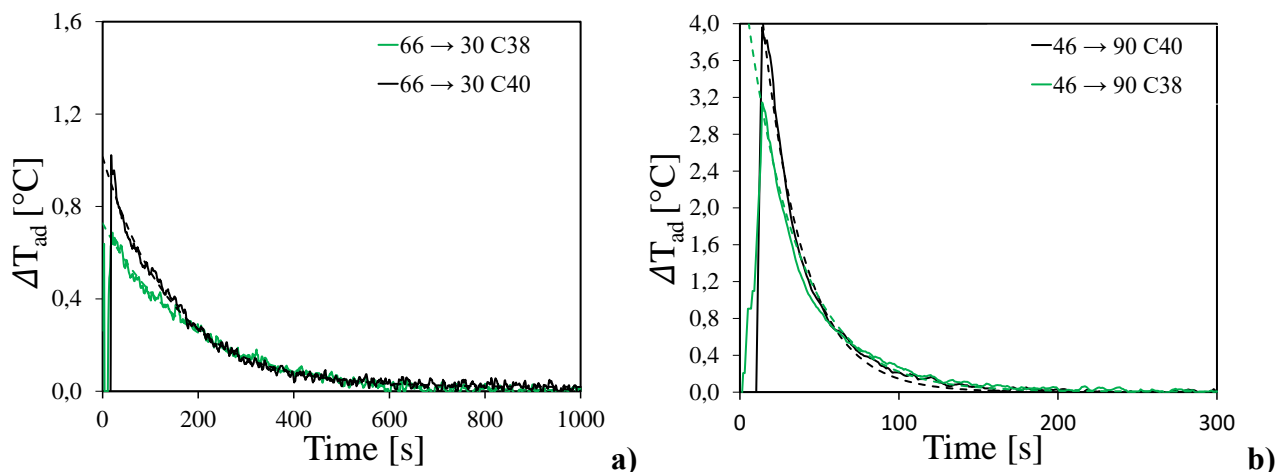


Figura 62. Confronto tra gli andamenti del ΔT_{des} al variare del tempo per Hex-C40 e Hex-C38 con condizioni al contorno $T_e=10\text{ }^\circ\text{C}$, $T_c=30\text{ }^\circ\text{C}$ e $T_r=90\text{ }^\circ\text{C}$.

Tranne che per il calore di desorbimento, lo stesso andamento si vede per i tempi caratteristici (più alti in Hex-C38 del 25 %) e la potenza massima in desorbimento (più bassi in Hex-C38 del 14 %). Il calore di desorbimento risulta leggermente più alto in Hex-C38 a causa dei tempi caratteristici allungati che permettono di recuperare nel tempo il calore di adsorbimento che non era stato scambiato nei primi secondi del processo a causa del picco più basso. Questa riduzione del calore scambiato è una conseguenza del fatto che aumentando il passo tra le alette (e in questo caso viene raddoppiato) diminuiscono le superfici dello scambiatore con cui il materiale adsorbente entra in contatto riducendo notevolmente lo scambio termico all'interfaccia adsorbente/alluminio. Di conseguenza il calore prodotto o ceduto, nello scambiatore Hex-C38 rispetto a Hex-C40, deve essere scambiato in maggior parte all'interno del coating. Essendo lo scambio termico all'interno del rivestimento meno efficiente dello scambio termico all'interfaccia adsorbente/alluminio la cinetica viene rallentata (tempi caratteristici più alti) e il calore scambiato subisce una riduzione con conseguente abbassamento del picco della potenza e del calore di adsorbimento.

$T_{drop/jump}$	Hex	$\tau_{ad/des}$ [s]	$Q_{ad/des}$ [kJ]	$Q_{ad/des}$ [J/g _{ad}]	W_{max} [W/g _{ad}]	$\Delta H_{ad/des}$ [J/g _{wat}]
66 → 30	C40	140.6 ± 5.3	28.6 ± 1.8	664.3 ± 42.9	4.4 ± 0.1	3117 ± 259
	C38	196.3 ± 8.2	24.4 ± 2.0	637.7 ± 51.9	3.4 ± 0.2	3036 ± 247
46 → 90	C40	26.1 ± 0.7	23.7 ± 2.3	550.3 ± 53.8	17.5 ± 1.9	2620 ± 256
	C38	34.8 ± 2.8	25.1 ± 2.3	655.4 ± 60.4	15.4 ± 1.6	3121 ± 287

Tabella 9. Tempo caratteristico, calore di adsorbimento e desorbimento, potenza massima specifica ed entalpia di adsorbimento e desorbimento per Hex-C40 e Hex-UC100.

8.2.5.2 *Dinamica di adsorbimento dell'acqua*

Tornando all'analisi dell'influenza del quantitativo di materiale depositato, anche in questo caso per il processo di adsorbimento, sono stati studiati tre cali di temperatura (60, 66, e 72 → 30) corrispondenti a tre diverse temperature di evaporazione (5, 10 e 15 °C) mantenendo la temperatura del condensatore costante a 30 °C.

Informazioni interessanti possono essere ottenute analizzando le Figura 63 che mostra gli andamenti di ΔT_{ad} a tre diverse cadute di temperatura durante il processo di adsorbimento per lo stesso scambiatore contenente 38, 53 e 68 g di zeolite secca. In tutte le condizioni limite studiate, è stato osservato l'andamento descritto in letteratura [65]. Dopo un'oscillazione intorno a un valore approssimativamente costante, il ΔT_{ad} diminuisce esponenzialmente con un tempo caratteristico dipendente dalla condizione analizzata.

Per quanto riguarda l'andamento delle curve in funzione del calo di temperatura valgono le stesse considerazioni fatte precedentemente. In tutte le configurazioni analizzate, all'aumentare della caduta di temperatura il picco ΔT_{ad} aumenta e il decadimento esponenziale della curva ΔT_{ad} diventa più veloce all'aumentare, indicando un miglioramento della cinetica di adsorbimento.

Al fine di fare un confronto quantitativo tra le configurazioni analizzate, in Tabella 10 sono riportati i valori numerici dei tempi caratteristici, il calore di adsorbimento (specifico e non) e l'entalpia di adsorbimento. I valori del ΔH_{ad} ottenuti sono paragonabili a quelli riportati in letteratura [65], per tutti i quantitativi di zeolite.

I valori di Q_{ad} [J/g] in Hex-C53 sono superiori a quelli riscontrati in Hex-C38 (tra il 6 e il 19% più alti), in tutte e tre le condizioni analizzate. Questo indica un incremento delle capacità di adsorbimento del rivestimento composito contenente 15 g in più di zeolite, suggerendo che l'aumento dello spessore del rivestimento non ostacola la diffusione del vapore acqueo attraverso il filler di zeolite incorporato nella matrice polimerica e non provoca una riduzione del calore trasferito allo scambiatore di calore. Tuttavia i valori di Q_{ad} [J/g] in Hex-C68 subiscono un brutto calo, portandosi a valori paragonabili a quelli riscontrati in Hex-C38. Questo indica che lo spessore del rivestimento ha raggiunto un livello critico oltre il quale il trasferimento di massa e di calore sono penalizzati, riducendo le performances del letto adsorbente.

I tempi caratteristici, ottenuti dal fitting della curva ΔT_{ad} nella regione di decadimento esponenziale, che danno un'idea della velocità con cui avvengono i fenomeni di adsorbimento e desorbimento, sono riportati nella Tabella 10.

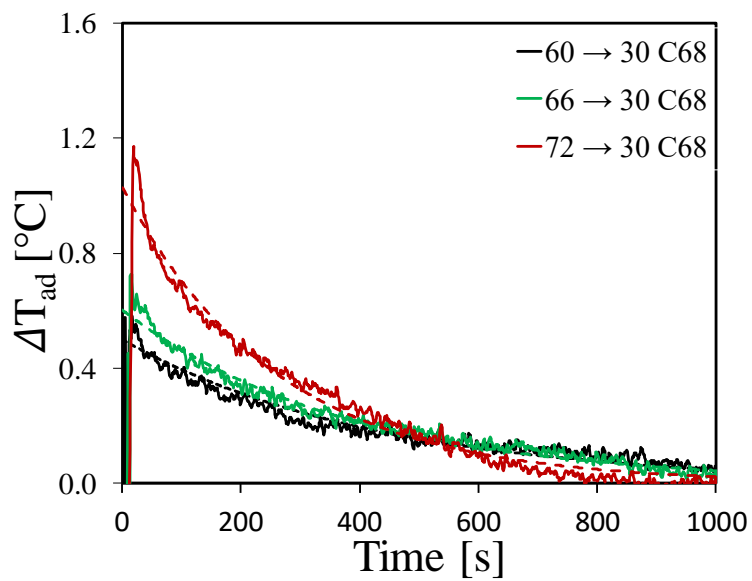
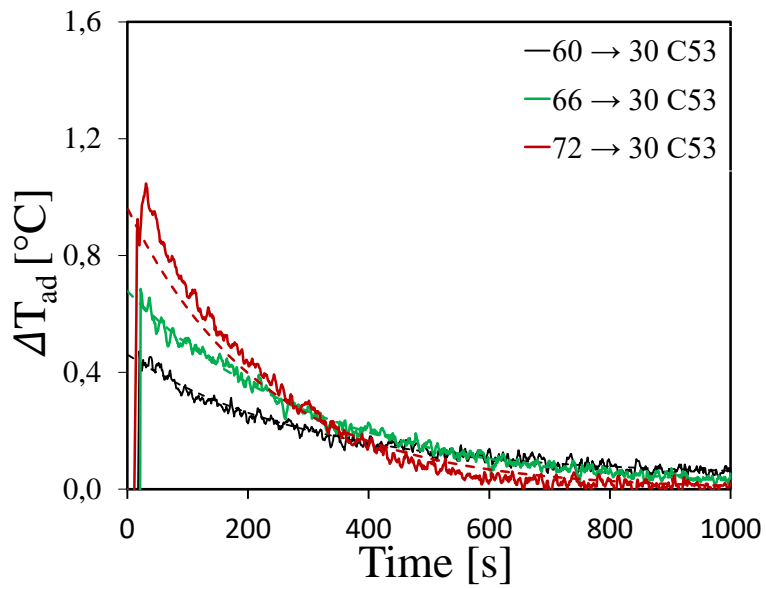
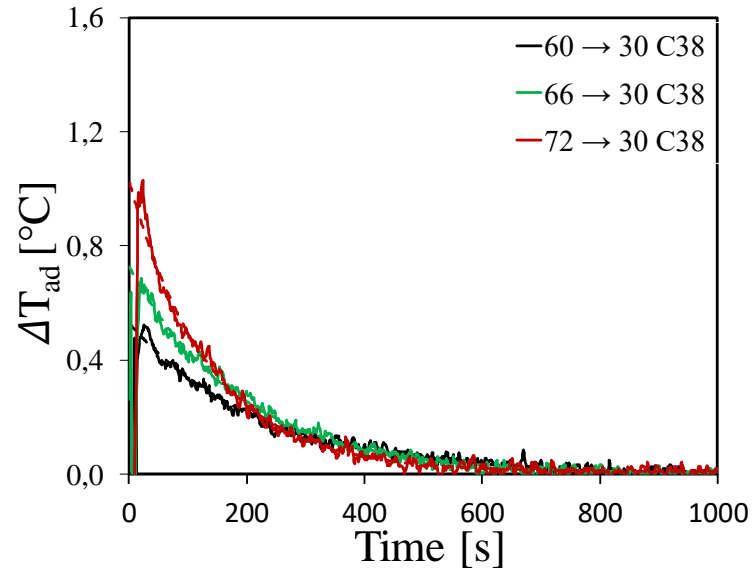


Figura 63. Evoluzione del ΔT_{ad} al variare del tempo e del calo di temperatura nelle configurazioni Hex-C38, Hex-C53 e Hex-C68.

Anche qui il tempo caratteristico, in tutte le configurazioni, diminuisce all'aumentare della caduta di temperatura. Ciò significa che aumentando la differenza di temperatura il processo di adsorbimento diventa più veloce da un punto di vista cinetico.

Si osserva che i valori di τ aumentano all'aumentare del quantitativo di materiale depositato, confermando un rallentamento della cinetica dovuta al maggiore quantitativo di rivestimento. Questo è prevedibile dal momento che, nonostante la matrice abbia un'ottima permeabilità al vapore, il materiale adsorbente che deve partecipare alla fase di adsorbimento ed il materiale polimerico che il vapore acqueo deve attraversare sono presenti in quantitativi più alti.

Già ad un quantitativo di zeolite intermedio (Hex-C53) i valori di τ sono più alti anche di quelli ottenuti con la configurazione non consolidata (tra il 10 e il 30% più lunghi), riducendo parzialmente i vantaggi apportati dall'utilizzo del coating. Nel fare questo confronto, tuttavia, bisogna considerare che lo scambiatore Hex-UC100 è realizzato utilizzando uno scambiatore con un passo tra le alette più piccolo il che comporta un trasferimento del calore più basso e quindi prestazioni leggermente peggiori per lo scambiatore con passo di 6 mm, come visto nella sezione precedente. In ogni caso, considerando i buoni valori del calore di adsorbimento specifico, questa configurazione rimane più performante della configurazione non consolidata. Questo non si può dire invece di Hex-C68 che subisce un'ulteriore brusca riduzione dei tempi caratteristici rispetto alla configurazione Hex-C38, che insieme ai già osservati bassi valori di calore di adsorbimento, rendono questa configurazione non idonea. Infatti Hex-C68 presenta valori di tempo caratteristico tra il 15 e il 40% più lunghi della configurazione non consolidata (Hex-UC100).

T_{drop}	Hex	τ_{ad} [s]	Q_{ad} [kJ]	Q_{ad} [J/g _{ads}]	ΔH_{ad} [J/g _{wat}]
60 → 30	C38	221.4 ± 15.9	22.9 ± 2.4	597.1 ± 46.8	2986 ± 315
	C53	323.6 ± 20.8	33.6 ± 2.2	634.7 ± 41.4	3173 ± 206
	C68	437.5 ± 13	44.0 ± 3.5	646.4 ± 51.1	3231 ± 255
66 → 30	C38	196.3 ± 8.2	24.4 ± 2.0	637.7 ± 51.9	3036 ± 247
	C53	300.6 ± 26.9	41.0 ± 3.1	773.1 ± 59.1	3681 ± 281
	C68	387.6 ± 5.5	43.2 ± 3.7	634.6 ± 55.1	3021 ± 262
72 → 30	C38	135.4 ± 0.6	25.8 ± 1.8	673.4 ± 46.8	3061 ± 213
	C53	227.2 ± 14.5	42.7 ± 2.0	805.7 ± 37.2	3662 ± 169
	C68	242.7 ± 25.7	43.5 ± 5.8	639.8 ± 84.9	2908 ± 386

Tabella 10. Tempo caratteristico, calore di adsorbimento (specifico e non) ed entalpia di adsorbimento per Hex-C38, Hex-C53 e Hex-C68.

Un altro importante parametro utile per confrontare diverse configurazioni è la massima potenza specifica generata all'inizio del processo di adsorbimento. La Figura 64 mostra un istogramma che riporta i valori W_{\max} ottenuti al variare della caduta di temperatura per tutti e tre le configurazioni. Come per il tempo caratteristico anche la potenza massima raggiunta diminuisce all'aumentare del materiale depositato. Tuttavia la W_{\max} ottenuta per la configurazione Hex-C53 ha mostrato valori comunque superiori alla configurazione non consolidata (tra il 19 ed il 32% più alti). Questo conferma che il miglioramento nel trasferimento termico, rispetto alla configurazione non consolidata, ottenuto dall'utilizzo del coating si riduce fino a diventare un peggioramento superata una soglia di quantità di zeolite depositata compresa tra 53 g e 68 g.

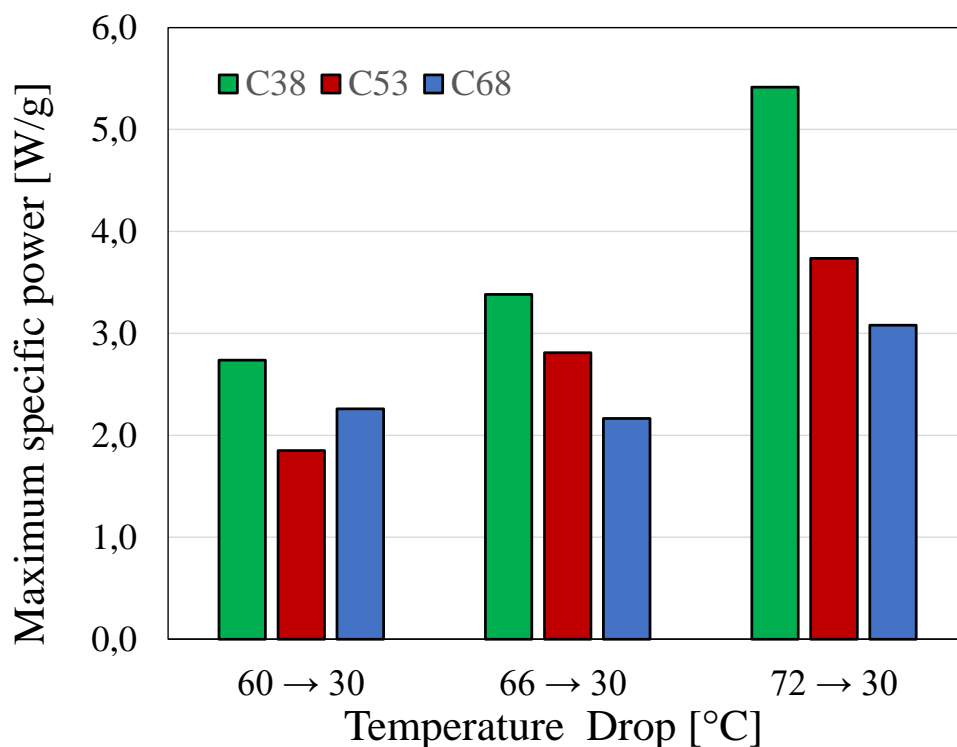


Figura 64. Massima Potenza specifica al variare del calo di temperatura per le configurazioni Hex-C38, Hex-C53 e Hex-C68.

8.2.5.3 Dinamiche di desorbimento dell'acqua

Per il processo di desorbimento è stato studiato solo un salto di temperatura (46 → 90) corrispondente a una temperatura dell'evaporatore di 10 °C e una temperatura del condensatore di 30 °C.

Anche in questo caso il processo di desorbimento è caratterizzato da un picco ΔT_{des} che è più alto e più stretto di quello di adsorbimento. Di conseguenza, la potenza specifica massima è significativamente più alta per il processo di desorbimento. Inoltre, come già visto sopra, il processo di desorbimento è caratterizzato da un tempo caratteristico di gran lunga inferiore a quello di adsorbimento. In particolare, per la caduta di temperatura 66 → 30, il valore medio di τ_{des} è circa 6

volte inferiore a τ_{ad} .

La Figura 65 mostra un confronto tra gli andamenti di ΔT_{des} per il processo di desorbimento delle tre configurazioni ottenuti dal salto di temperature $46 \rightarrow 90$ secondo le condizioni limite $T_e=10\text{ }^\circ\text{C}$, $T_c=30\text{ }^\circ\text{C}$ e $T_r=90\text{ }^\circ\text{C}$.

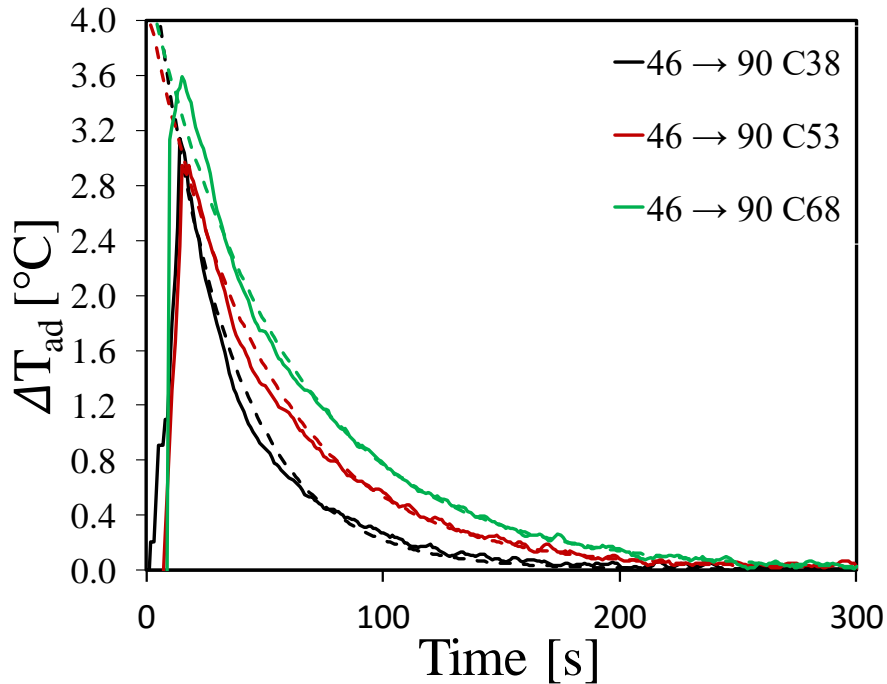


Figura 65. Confronto dell'evoluzione del ΔT_{des} al variare del tempo di Hex-C38, Hex-C53 e Hex-C68 con condizioni al contorno $T_e=10\text{ }^\circ\text{C}$, $T_c=30\text{ }^\circ\text{C}$ e $T_r=90\text{ }^\circ\text{C}$.

Si vede come all'aumentare del quantitativo di rivestimento depositato si verifica un leggero aumento del picco e dell'area sottesa alla curva e una pendenza della curva meno marcata. Inoltre, i valori di ΔT_{des} raggiungono lo zero in un tempo più lungo all'aumentare del quantitativo di zeolite.

Per una migliore comprensione, i tempi caratteristici, il calore di adsorbimento (specifico e non), la potenza specifica massima e l'entalpia di desorbimento sono riportati nella Tabella 11.

Il ΔH_{des} ottenuto è paragonabile a quelli riportati in letteratura [65], ed è in qualche modo leggermente inferiore a quello ottenuto per il corrispondente processo di adsorbimento per gli stessi motivi visti sopra.

Come già anticipato dall'analisi delle curve di desorbimento, i tempi caratteristici ottenuti all'aumentare del contenuto di zeolite aumentano leggermente, fino a portarsi in Hex-C68 ad un valore più alto del 40% rispetto ad Hex-C38. Tuttavia in ogni configurazione i tempi caratteristici sono più bassi di quelli ottenuti nella configurazione non consolidata, mantenendosi nel peggiore dei casi a valori inferiori rispetto al non consolidato di circa il 20%.

Come per il processo di adsorbimento, la potenza massima specifica si riduce all'aumentare del materiale depositato e del contenuto di zeolite. Rimanendo comunque più alta di circa il 40% rispetto alla configurazione non consolidata (6 W/g).

Il calore di adsorbimento specifico rimane invece piuttosto costante all'aumentare dello spessore. Questo, unito all'aumento dei tempi caratteristici e alla riduzione della potenza massima specifica ci fa capire come non sia consigliabile nel caso del desorbimento aumentare lo spessore del coating.

Tuttavia, bisogna considerare che portare il contenuto di materiale da 38 a 53 g porta dei miglioramenti durante il processo di adsorbimento ma non porta dei peggioramenti significativi durante il processo di desorbimento. Questo conferma che potrebbe risultare più efficiente da un punto di vista della potenza totale erogata utilizzare la configurazione Hex-C53 rispetto alla Hex-C38 sebbene l'incremento dello spessore cominci ad influenzare la cinetica. Tuttavia, a seguito dei risultati ottenuti dalla configurazione Hex-C68, si può affermare che non conviene spingersi oltre gli spessori di rivestimento ottenuti con la deposizione intermedia (Hex-C53), in quanto si otterrebbe solo un peggioramento delle performance.

T_{jump}	Hex	τ_{des} [s]	Q_{des} [kJ]	Q_{des} [J/g _{ad}]	W_{max} [W/g _{ad}]	ΔH_{des} [J/g _{wat}]
46 → 90	C38	34.8 ± 2.8	25.1 ± 2.3	655.4 ± 60.4	15.4 ± 1.6	3121 ± 287
	C53	49.4 ± 0.9	33.3 ± 1.5	628.7 ± 28.8	11.1 ± 0.5	2993 ± 137
	C68	58.3 ± 1.6	44.1 ± 4.7	648.7 ± 69.0	10.4 ± 0.9	3089 ± 328

Tabella 11. Tempo caratteristico, calore di desorbimento, potenza massima specifica ed entalpia di desorbimento per Hex-C38, Hex-C53 e Hex-C68.

8.3 Caratterizzazione dei rivestimenti in Zeolite/S-rPEEK

Essendo il PEEK un polimero ad alto costo e di difficile reperibilità, è stata valutata la possibilità di utilizzare un PEEK riciclato (rPEEK) tramite un confronto delle performance dei coating compositi adsorbenti realizzati con PEEK vergine e riciclato. A tale scopo è stata inizialmente effettuata una caratterizzazione chimico-fisica seguita da una caratterizzazione meccanica. Infine è stata valutata l'influenza del polimero riciclato sulle performance di adsorbimento del coating.

8.3.1 Caratterizzazione chimico-fisica e termica

Come già detto l'S-rPEEK è stato realizzato con la stessa procedura utilizzata per sintetizzare l'S-PEEK. Al fine di valutare l'effetto del processo di riciclo subito dal materiale sul grado di solfonazione ottenibile dopo 48 ore di agitazione in acido solforico è stata effettuata una titolazione con la stessa procedura riportata sopra. I valori di grado di solfonazione ottenuti nel caso del S-rPEEK (46,52%) sono leggermente più alti di quelli ottenuti per l'S-PEEK (45,43 %) e confrontabili con quelli riportati in letteratura per le stesse condizioni di solfonazione [52][53][68].

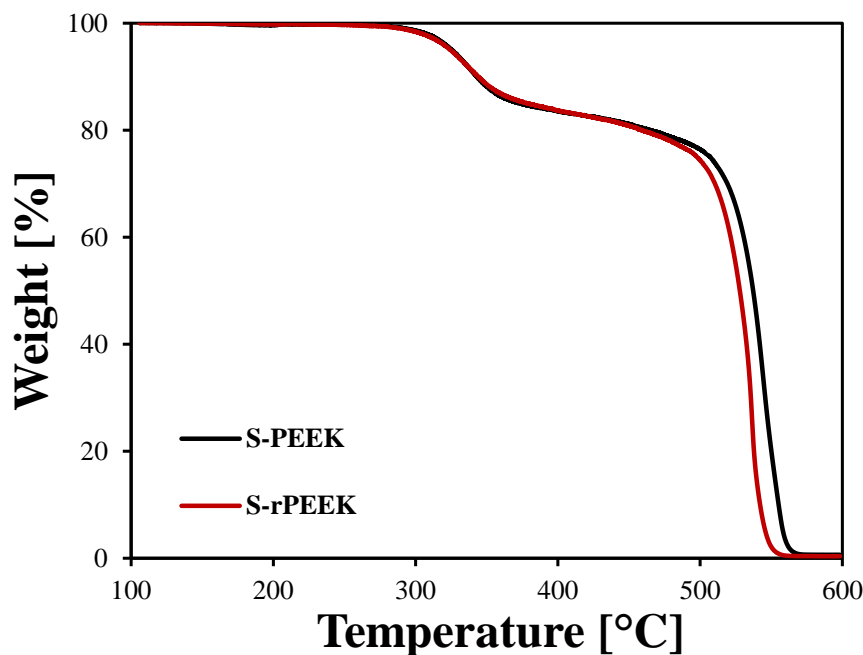


Figura 66. Andamento del peso al variare della temperatura per i polimeri S-PEEK ed S-rPEEK nel range 100-600 °C.

Le proprietà termiche e di degradazione dell'S-PEEK sono state analizzate mediante analisi termo-gravimetrica. In Figura 66 sono riportate le curve termo-gravimetriche di S-PEEK e S-rPEEK. Come riportato più sopra, l'andamento del peso all'aumentare della temperatura subisce due brusche diminuzioni: la prima, in un intervallo di temperatura tra 250 e 400 °C, attribuibile alla

decomposizione del gruppo solfonico $-SO_3H$ [17], la seconda, sopra i $500\text{ }^\circ C$, dovuta alla degradazione dei legami C-C lungo la catena principale del polimero [69][70].

Si nota che le due curve sono coincidenti fino a circa $500\text{ }^\circ C$ dove l'S-rPEEK inizia a degradarsi circa $20\text{ }^\circ C$ prima dell'S-PEEK. Questo indica che l'effetto del riciclo sul materiale non influenza significativamente la sua stabilità termica, soprattutto considerando che la temperatura coincidente con la degradazione del gruppo solfonico, che in S-rPEEK rimane inalterata, è stata considerata adeguata come soglia di temperatura per applicazioni di pompe di calore ad adsorbimento [71].

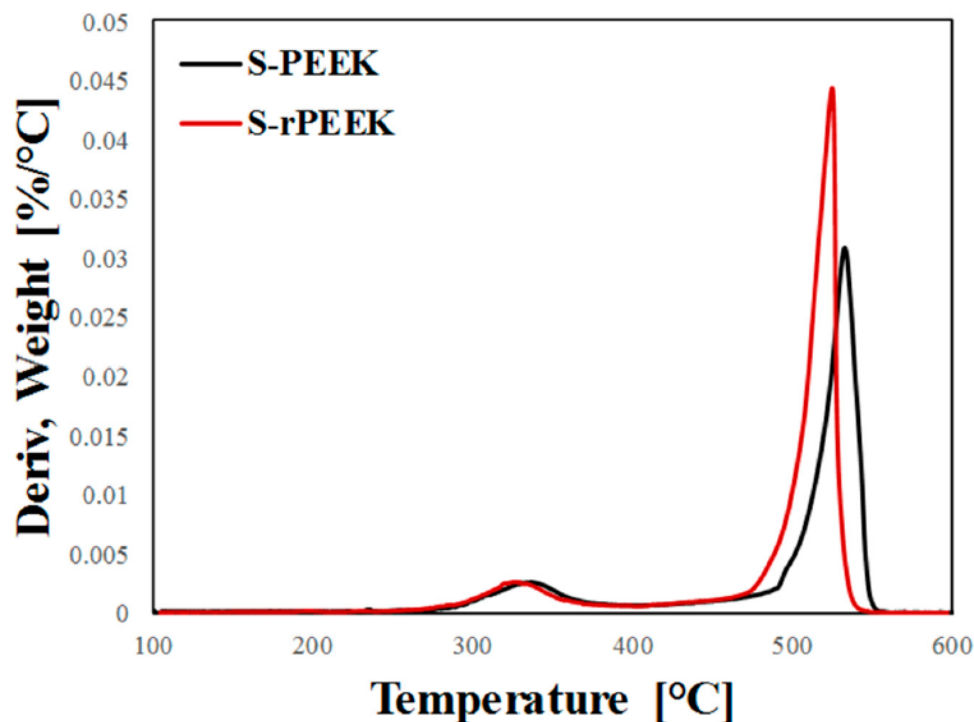


Figura 67. Grafico termo-gravimetrico della derivata del peso rispetto alla temperatura per S-PEEK ed S-rPEEK nell'intervallo $100-600\text{ }^\circ C$.

Per confermare la validità del grado di solfonazione ottenuto tramite titolazione, il DS è stato misurato anche utilizzando la derivata della curva termo-gravimetrica, in *Figura 67*, mediante l'Equazione 14. In questo caso il valore di DS ottenuto per l'S-rPEEK è di 48.95% . In *Tabella 12* è riportato un confronto tra i gradi di solfonazione ottenuti con le due tecniche per PEEK vergine e riciclato.

	DS tramite Titolazione [%]	DS tramite TG [%]
S-PEEK	39.34	46.82
S-rPEEK	45.43	48.95

Tabella 12. Valori del grado di solfonazione ottenuti dalla titolazione e dal metodo TGA per S-PEEK ed S-rPEEK.

I valori di DS ottenuti dall'analisi termo-gravimetrica mostrano un grado di solfonazione leggermente superiore nell'S-rPEEK (48,95 %) rispetto all'S-PEEK (46,8 2%). Analoghe considerazioni possono essere fatte valutando i dati relativi alla titolazione. Ciò potrebbe essere spiegato considerando che il PEEK riciclato, a causa del processo di riciclo subito, diventa più debole e più facilmente solubile in acido solforico rispetto al PEEK vergine. Una catena polimerica strutturalmente più debole, inoltre, consente una più facile interazione con i gruppi solfonici. Pertanto, il processo di solfonazione può avvenire più facilmente, portando a un leggero aumento della DS. La *Figura 67* mostra che il picco della derivata del peso per l'S-rPEEK ad alta temperatura, dovuto alla degradazione della catena polimerica, è spostato verso valori di temperatura inferiori. Inoltre, è più alto e più stretto di quello della matrice vergine (S-PEEK), mantenendo un'area sotto la curva relativamente simile. Ciò indica che il processo di degradazione delle catene polimeriche è leggermente favorito utilizzando la matrice riciclata rispetto a quella vergine. Tuttavia, considerando le condizioni operative in cui opera il rivestimento per applicazioni nelle pompe di calore (<200 °C), ciò non implica vincoli applicativi.

8.3.2 Proprietà meccaniche

I rivestimenti compositi sono stati prodotti mediante drop casting secondo la procedura riportata sopra. In particolare sono stati realizzati quattro tipologie di coating utilizzando un solo tempo di solfonazione, quello individuato dalla campagna precedente come miglior compromesso tra proprietà meccaniche ottenute e tempi di reazione contenuti. I dettagli dei campioni preparati sono riportati in Tabella 13.

Codice	S-rPEEK [%]	Zeolite [%]	Grafite [%]
<i>SrP48-Z80</i>	20 %	80 %	0 %
<i>SrP48-Z85</i>	15 %	85 %	0 %
<i>SrP48-Z90</i>	10 %	90 %	0 %
<i>SrP48-Z95</i>	5 %	95 %	0 %

Tabella 13. Composizione dei rivestimenti realizzati per la caratterizzazione del formulato Zeolite/S-rPEEK.

È di fondamentale importanza assicurarsi che l'effetto di degradazione dovuta al riciclo del PEEK non abbia causato riduzioni delle proprietà meccaniche e di adesione al substrato del S-rPEEK. Ci si potrebbe aspettare che, essendo le proprietà meccaniche del rPEEK inferiori a quelle del PEEK, l'effetto della solfonazione sul PEEK riciclato causi una riduzione delle proprietà meccaniche più marcata rispetto a quella riscontrata nel PEEK vergine.

8.3.2.1 Scratch test

In Figura 68 è riportato un confronto tra gli andamenti della larghezza del taglio all'aumentare del carico applicato di S-PEEK ed S-rPEEK al variare del contenuto di zeolite (tra 80 e 95%).

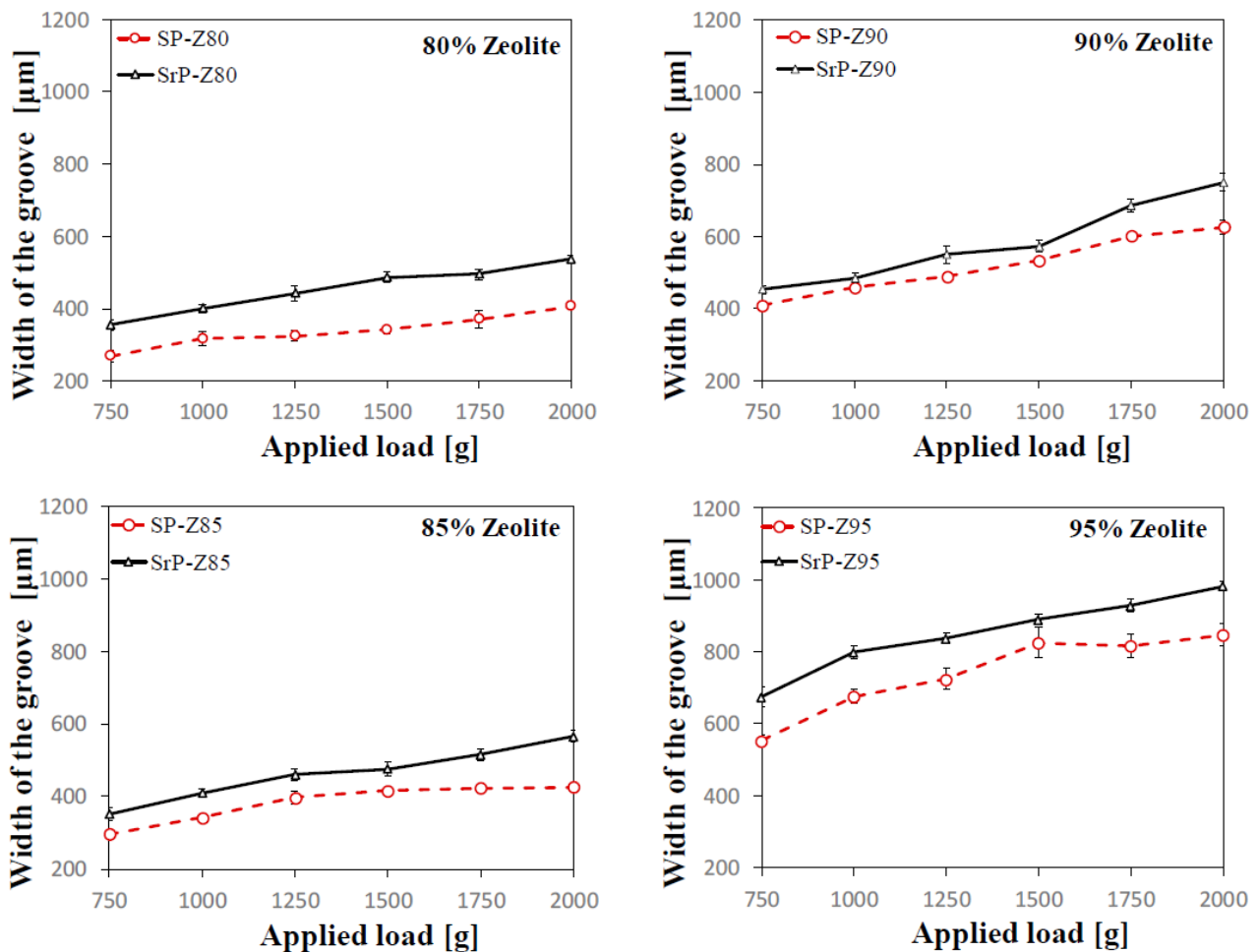


Figura 68. Confronto tra le larghezze dei solchi ottenute con lo scratch test al variare del contenuto di zeolite nei coating a base di S-PEEK (SP-Z) e S-rPEEK (SrP-Z).

Si nota che il valore della larghezza del solco aumenta all'aumentare del carico applicato. Questa tendenza è abbastanza simile per entrambi i lotti di rivestimenti (sia a matrice vergine che riciclata). Inoltre, sia per l'S-PEEK che per l'S-rPEEK, l'ampiezza del solco aumenta all'aumentare del contenuto di zeolite, indicando una riduzione della resistenza al taglio per i campioni costituiti da un elevato contenuto di zeolite SAPO-34. Valutando ulteriormente i risultati riportati nella Figura 68, è possibile evidenziare che la larghezza dei solchi nei rivestimenti a base di S-rPEEK è sempre leggermente maggiore rispetto a quella dei rivestimenti con matrice vergine (SPEEK). Questo effetto, osservabile in tutte le formulazioni, indica una riduzione della resistenza al taglio dovuta alla riduzione delle proprietà meccaniche dovute al riciclo del PEEK. In particolare, le proprietà meccaniche dei rivestimenti in S-rPEEK sono inferiori di circa il 12 - 34% rispetto a quelle dell'S-PEEK (a seconda

del contenuto di filler nella formulazione del rivestimento composito). Questa discrepanza diventa meno rilevante per i rivestimenti compositi con un elevato contenuto di zeolite (85 % e 90 % in peso). Sebbene si osservi una progressiva diminuzione delle prestazioni per un elevato contenuto di riempitivo, il materiale conserva ancora un buon compromesso tra buona resistenza meccanica e capacità di adsorbimento. In particolare, in SrP-Z90, a causa dell'uso di PEEK riciclato, è stato osservato un peggioramento della resistenza al taglio solo dell'11,8 %. Questa tendenza può essere legata alla presenza di due effetti concorrenti, entrambi conseguenza del riciclo del PEEK: il peggioramento delle proprietà meccaniche e l'aumento della miscibilità che migliora l'interazione tra riempitivo e matrice. Infatti, per i rivestimenti a basso contenuto di zeolite è presente una grande quantità di matrice degradata, che porta a una maggiore riduzione delle prestazioni. Aumentando il contenuto di zeolite si riduce la quantità di matrice e il peggioramento delle proprietà meccaniche potrebbe essere mitigato dal miglioramento della miscibilità (attribuibile al grado di solfonazione leggermente più elevato dell'S-rPEEK rispetto a quello vergine).

Per completezza la Figura 69 mostra la larghezza del solco nei coating composite in S-rPEEK al variare del contenuto di zeolite (da 80 % a 95 %).

Innanzitutto si nota che il valore della larghezza del solco aumenta all'aumentare del carico applicato con lo stesso andamento per ogni contenuto di zeolite analizzato. Inoltre ai più bassi contenuti di zeolite (80 e 85 %) la larghezza del taglio rimane praticamente la stessa, incrementando il contenuto di zeolite (90 e 95 %) la larghezza aumenta indicando una riduzione della resistenza al taglio.

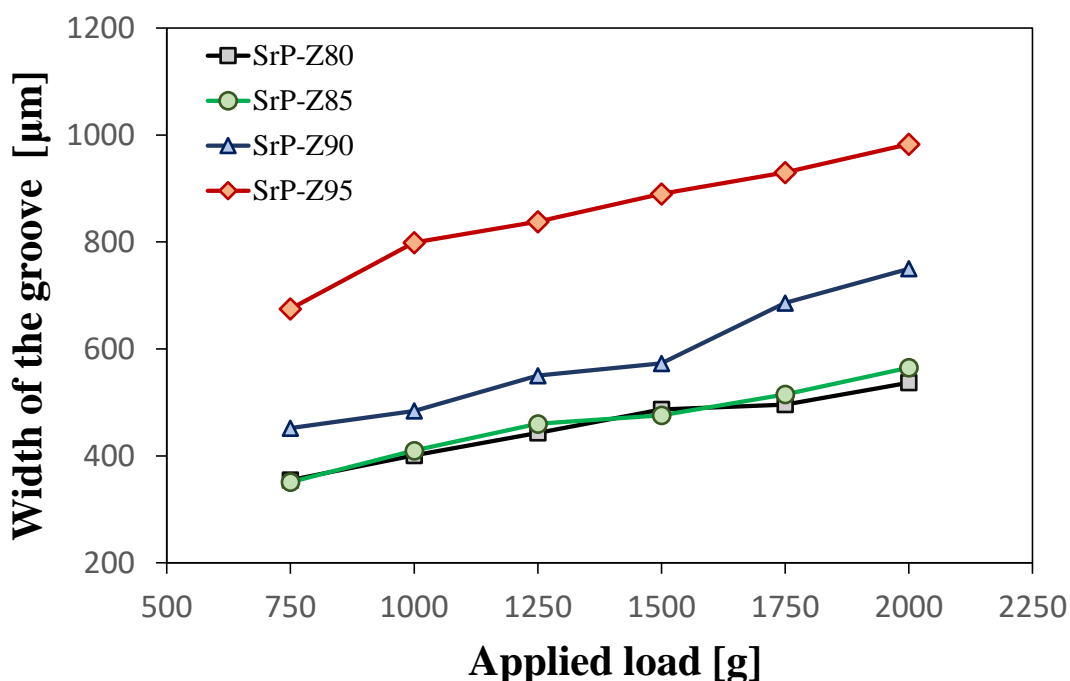


Figura 69. Larghezza del solco ottenuto con lo scratch test al variare del contenuto di zeolite nei coating a base di S-rPEEK.

La *Figura 70* mostra l'indice di peggioramento (WI) delle proprietà di resistenza al taglio all'aumentare del contenuto di zeolite rispetto alle proprietà del rivestimento contenente la minore quantità di zeolite (80 %). Pertanto, il WI può essere definito come:

$$WI = 100 \cdot \frac{GW_i - GW}{GW_{80}} \quad \text{Equazione 17}$$

dove GW_i e GW_{80} sono la larghezza del solco rispettivamente alla percentuale i -esima e all'80 % di zeolite. In particolare, la *Figura 70* confronta l'indice di peggioramento (determinato come valore medio calcolato sulla base della larghezza dei solchi ottenuti dai sei diversi carichi per ciascun contenuto di zeolite) fornito da S-PEEK e S-rPEEK all'aumentare del contenuto di filler.

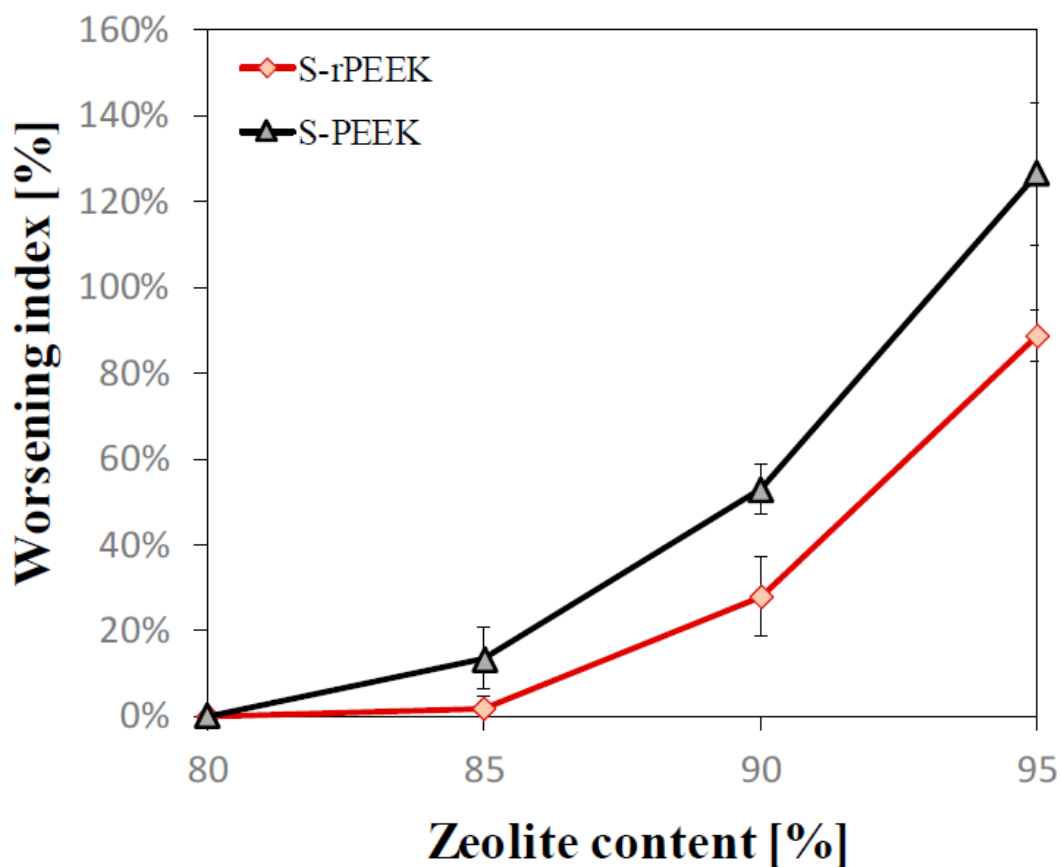


Figura 70. Peggioramento della resistenza al taglio al variare del contenuto di zeolite.

Si può notare che nei rivestimenti a base di S-PEEK, all'aumentare del contenuto di zeolite, si osserva un peggioramento più pronunciato delle proprietà meccaniche rispetto all'S-rPEEK, a indicare un aumento più significativo delle dimensioni dei solchi rispetto al rivestimento in S-rPEEK. Il peggioramento delle prestazioni all'aumentare del contenuto di zeolite può essere attribuito principalmente alla quantità limitata di matrice, che funge da legante tra le particelle di zeolite. Ciò implica una riduzione della forza coesiva nei costituenti del rivestimento composito. Allo stesso

tempo, l'aumento della miscibilità dell'S-rPEEK consente una migliore interazione tra le particelle di zeolite, a parità di contenuto di matrice, il che implica una migliore stabilità meccanica del rivestimento composito per un elevato contenuto di zeolite.

8.3.2.2 Pull-off test

La *Figura 71* mostra un confronto tra gli andamenti della resistenza adesiva al pull-off dei rivestimenti composti in S-PEEK e S-rPEEK al variare del contenuto di zeolite.

La diminuzione lineare delle proprietà adesive con l'aumento del contenuto di zeolite conferma che le interazioni tra filler e matrice all'interno del rivestimento composito giocano un ruolo fondamentale nelle sue proprietà meccaniche e adesive. La curva relativa al rivestimento costituito da una matrice vergine (S-PEEK) ha una pendenza maggiore rispetto a quella del rivestimento riciclato (S-rPEEK). Questo risultato è compatibile con quanto rilevato allo scratch test, per i quali è stata riscontrata una maggiore sensibilità del rivestimento con matrice vergine alla variazione delle proprietà meccaniche al variare del contenuto di filler.

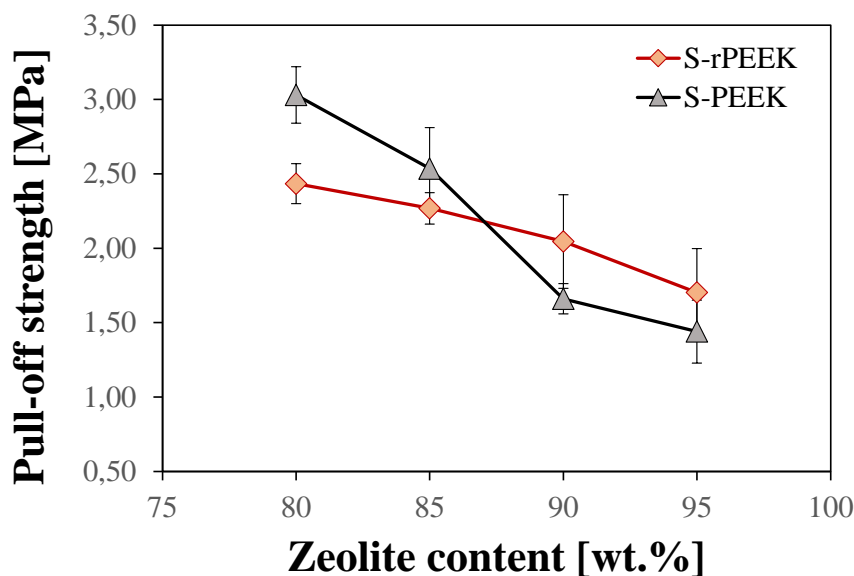


Figura 71. Confronto della resistenza al pull-off tra i coating a base di S-PEEK ed S-rPEEK al variare del contenuto di zeolite.

Si può osservare che inizialmente, nei rivestimenti in S-rPEEK, le proprietà adesive sono basse. Il campione SrP-Z80 ha mostrato una resistenza al pull-off inferiore del 19,7 % rispetto al campione SP-Z80. Tuttavia, con l'aumento del contenuto di zeolite, la diminuzione delle proprietà adesive è meno rilevante, portando a superare le proprietà adesive dei rivestimenti in S-PEEK vergine con più alto contenuto di zeolite (90 wt.% e 95 wt.%). In particolare, un punto di inversione si verifica a 85 -

90 wt.%. Al massimo contenuto di filler, il campione SrP-Z95 ha una resistenza al pull-off superiore di circa il 18,2 % rispetto a campione SP-Z95. Come discusso in precedenza, questa tendenza può essere dovuta a due meccanismi concorrenti: (i) le proprietà meccaniche del PEEK riciclato sono inferiori a quelle del PEEK vergine, il che causa una riduzione delle proprietà adesive nei rivestimenti compositi costituiti da un basso contenuto di zeolite (in cui è presente una quantità maggiore di matrice); (ii) la buona miscibilità dell'S-rPEEK garantisce una migliore interazione tra i costituenti del rivestimento. Questo effetto è tanto più rilevante quanto maggiore è il contenuto di filler (e quanto minore è il contenuto di matrice). Di conseguenza, i rivestimenti con matrice riciclata hanno prestazioni inferiori con un basso contenuto di zeolite. Tuttavia, l'aggiunta di filler non comporta una riduzione significativa delle prestazioni meccaniche e adesive, che sono accettabili anche per contenuti di zeolite fino al 95 % in peso.

Tuttavia, tutti i rivestimenti presentano valori di resistenza al distacco superiori a quelli trovati in letteratura [90][91], a conferma di una buona interazione tra filler, matrice e substrato. Nei capitoli precedenti è stato stabilito che il campione SP-Z90 può essere considerato come formulazione ottimale, compromesso tra un elevato contenuto di zeolite e adeguate prestazioni meccaniche. È importante notare che la resistenza al pull-off ottenuta per SrP-Z95 ($1,70 \pm 0,3$ MPa) è leggermente superiore a quella di SP-Z90 ($1,66 \pm 0,1$ MPa). Questo miglioramento consente, per questo tipo di matrice, di realizzare rivestimenti compositi con un maggior contenuto di zeolite, senza pregiudicarne la stabilità meccanica, con un conseguente vantaggio energetico per il suo utilizzo nelle pompe di calore ad adsorbimento.

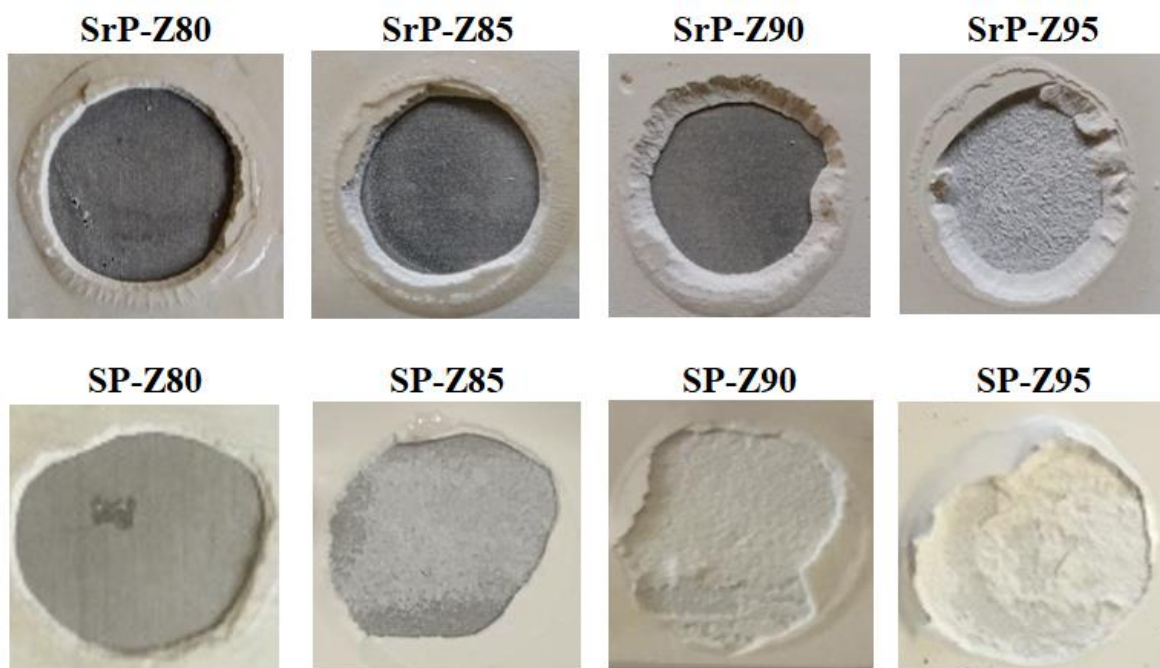


Figura 72. Fratture ottenute tramite il test di Pull-off sui coating a base di S-PEEK e S-rPEEK.

Ulteriori informazioni possono essere ottenute analizzando il tipo di frattura che si è verificata durante il test di pull-off. La *Figura 72* mostra un confronto tra i meccanismi di frattura dello S-PEEK e dell'S-rPEEK all'aumentare del contenuto di zeolite.

Al contrario dei rivestimenti in S-PEEK, che mostrano un'evoluzione graduale del tipo di frattura da totalmente adesiva a totalmente coesiva, nei rivestimenti in S-rPEEK il meccanismo di frattura cambia da adesivo ad adesivo/coesivo solo ad un contenuto di zeolite molto elevato (dal 90 al 95 % in peso di zeolite). Quando il meccanismo di frattura principale è di tipo adesivo (la frattura si propaga all'interfaccia rivestimento/substrato metallico), come avviene a bassi contenuti di zeolite, significa che l'energia necessaria per innescare una frattura coesiva nel bulk è maggiore di quella richiesta all'interfaccia rivestimento/substrato [92]. Quando il meccanismo di frattura è coesivo (la frattura si propaga nel bulk del rivestimento composito), come avviene ad alti contenuti di zeolite, l'energia richiesta per l'innescare della frattura all'interfaccia filler/matrice è inferiore a quella richiesta all'interfaccia rivestimento/substrato, il che significa che l'energia richiesta per innescare la frattura è maggiore di quella richiesta all'interfaccia rivestimento/substrato, indicando che il riempitivo non è adeguatamente incorporato dalla matrice.

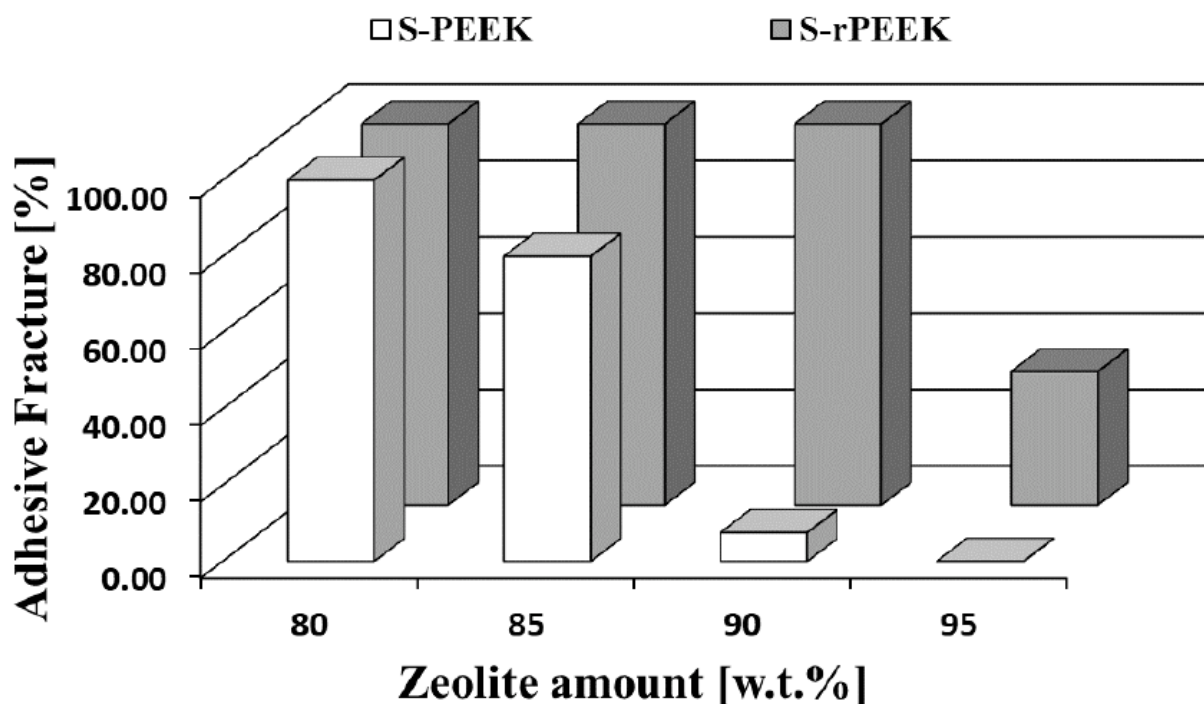


Figura 73. Meccanismo di frattura adesiva (%) dopo il test di pull-off nei rivestimenti in S-PEEK e S-rPEEK a diversi contenuti di filler.

In particolare, per il rivestimento SrP-Z95, la frattura è di tipo misto coesivo/adesivo. Si propaga all'interfaccia rivestimento/metallo coinvolgendo localmente uno strato di massa del rivestimento composito. Questa modalità di frattura è in contrasto con quella verificatasi in SP-Z95, dove la frattura è dominata da una modalità coesiva. Infatti, la maggiore forza coesiva dei rivestimenti in S-rPEEK rispetto a quelli in S-PEEK fa sì che, ad alti contenuti di zeolite, non si verifichi una frattura coesiva prematura, ma una frattura mista, indicando, indirettamente, una maggiore interazione tra riempitivo e matrice nelle prime formulazioni. La *Figura 73* riassume questi risultati in un grafico a istogramma in cui vengono confrontati i meccanismi di frattura adesiva (espressi in %) osservati dopo il test di pull-off nei rivestimenti in S-PEEK e S-rPEEK a diversi contenuti di filler.

8.3.3 *Microstruttura del materiale composito*

Al fine di acquisire informazioni rilevanti sulla morfologia e sull'omogeneità della microstruttura del rivestimento e sull'interazione della matrice con le particelle di zeolite, sono state eseguite analisi della frattura superficiale, ottenute in azoto liquido (per evitare la deformazione plastica della matrice).

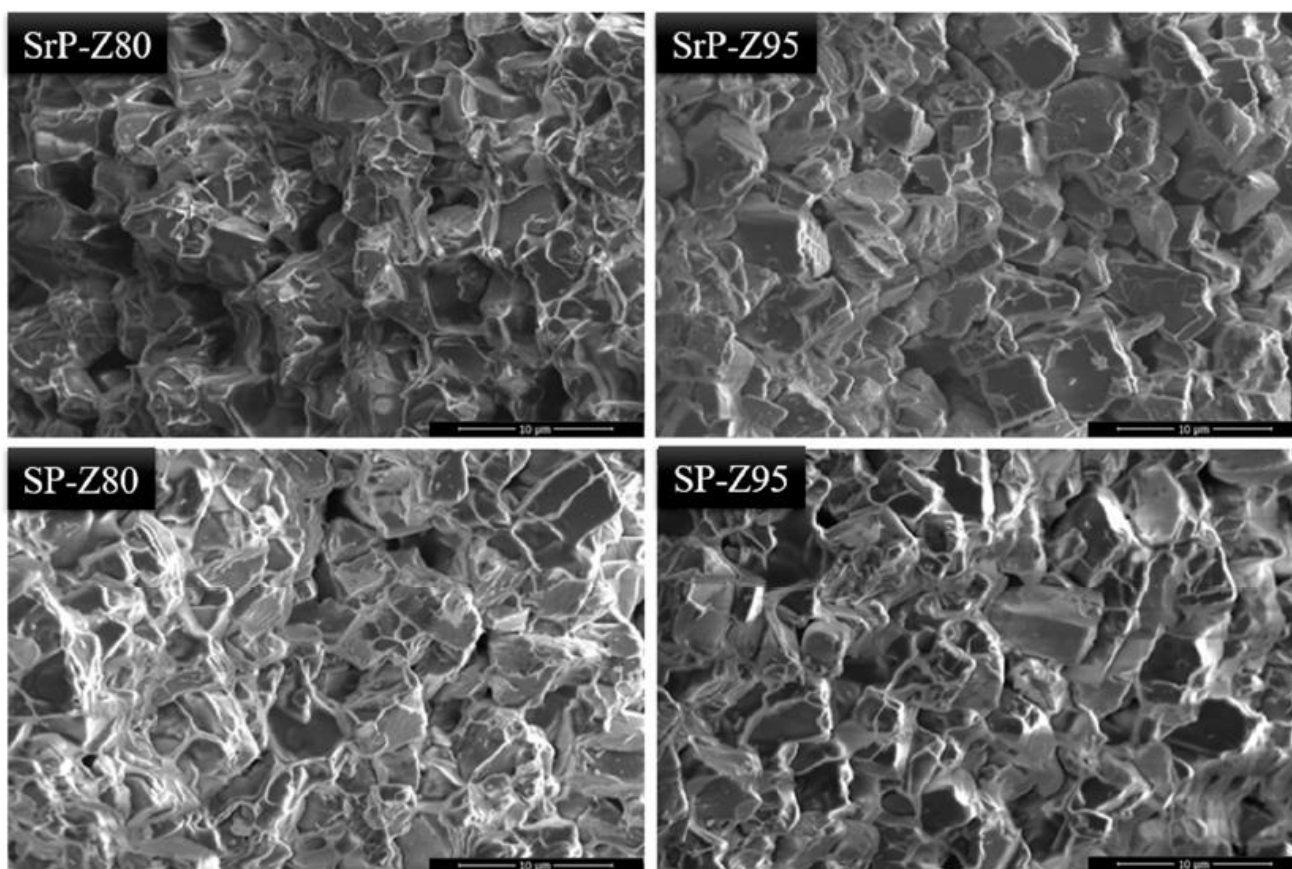


Figura 74. Micrografie SEM delle superfici di frattura del rivestimento in S-PEEK e S-rPEEK a diversi contenuti di zeolite (80 e 95%).

La *Figura 74* mostra un confronto tra le micrografie SEM, ottenute con un ingrandimento di 10.000X, di campioni contenenti l'80 e il 95 % di zeolite sia per l'S-rPEEK che per l'S-PEEK.

Osservando la morfologia della frattura, si può confermare che entrambe le matrici interagiscono bene con i grani di zeolite e presentano una miscelazione omogenea senza la formazione di macrodifetti o di coaguli di riempitivo. Ogni grano di zeolite è ben incorporato nelle matrici S-rPEEK e S-PEEK, cosa che si può osservare in modo più sensibile nei rivestimenti contenenti l'80 % di zeolite (SP-Z80 e SrP-Z80). Non ci sono differenze morfologiche significative tra i due rivestimenti. Queste considerazioni permangono anche ad alto contenuto di zeolite (campioni SrP-Z95 e SP-Z95) per i quali i grani di zeolite sono ben interconnessi tra loro e la matrice polimerica ingloba i grani solidi dell'adsorbente in modo regolare, senza alcuna evidenza di discontinuità o distacco locale.

8.3.4 Proprietà di adsorbimento e desorbimento tramite DVS

Al fine di valutare le effettive capacità di permeabilità al vapore del PEEK riciclato e quindi le performances di ad/desorbimento in *Figura 75* sono riportate le isobare di adsorbimento (indicatori pieni) e desorbimento (indicatori vuoti) dei coating realizzati in S-PEEK ed S-rPEEK caricato con il 90 % di zeolite. Le curve sono state ottenute nel range di temperature 30 - 120 °C ad una pressione del vapore acqueo di 11 mbar.

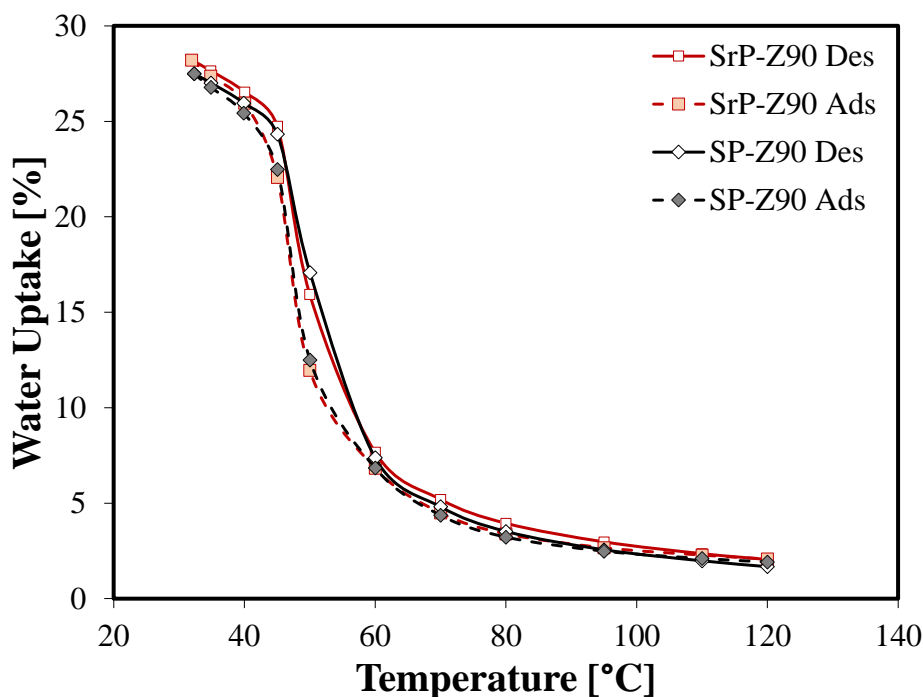


Figura 75. Isobare di adsorbimento (indicatori pieni) e desorbimento (indicatori vuoti) a 11 mbar per SP-Z90 e SrP-Z90.

Dal confronto non si riscontra nessuna sostanziale differenza a conferma del fatto che l'S-rPEEK mantiene le sue proprietà di permeabilità al vapore anche in seguito al riciclo. Nel range 30 - 50 °C i valori di water uptake dell'S-rPEEK sono addirittura superiori a quelli del S-PEEK confermando un leggero miglioramento della capacità della matrice di non ostacolare il passaggio del vapore acqueo verso le particelle di zeolite. Inoltre l'isteresi dell'isobara rimane invariata assicurando così che il composito a base di S-rPEEK abbia le stesse prestazioni energetiche di quello a base di S-PEEK. Questi risultati consentono di affermare che i rivestimenti adsorbenti compositi realizzati con un riempimento di zeolite incorporato in una matrice polimerica S-PEEK riciclato possono essere considerati un materiale promettente rispetto alla sua controparte vergine. Ciò pone potenzialmente buone prospettive per migliorare la sostenibilità di questo materiale, per ottimizzare le prestazioni dei letti adsorbenti e i costi di manutenzione nei sistemi AHP.

8.4 Caratterizzazione dei rivestimenti in Zeolite/S-PEEK/GE

Al fine di aumentare l'efficienza dello scambio termico del coating composito con il substrato metallico dello scambiatore è stata valutata l'idea di aggiungere un filler conduttivo (grafite esfoliata) alla miscela composita. L'applicabilità di questo coating modificato è stata studiata operando un confronto con i coating realizzati precedentemente a base di sola zeolite. A tale scopo è stata effettuata una caratterizzazione meccanica ed è stata valutata l'influenza del filler conduttivo sulle performance di adsorbimento del coating. Infine è stato realizzato uno scambiatore di calore rivestito con il formulato Zeolite/S-PEEK/GE per analizzarne le caratteristiche cinetiche di adsorbimento e desorbimento. In *Tabella 14* sono riportate le composizioni dei rivestimenti a base di S-PEEK/Zeolite/Grafite analizzati in questa sezione.

<i>Codice</i>	<i>S-PEEK [%]</i>	<i>Zeolite [%]</i>	<i>Grafite [%]</i>
SP48-Z80G5	15 %	80 %	5 %
SP48-Z85G5	10 %	85 %	5 %
SP48-Z90G5	5 %	90 %	5 %

Tabella 14. Composizione dei rivestimenti realizzati per la caratterizzazione del formulato Zeolite/Grafite/S-PEEK.

8.4.1 Proprietà meccaniche

In Figura 76 è riportato un confronto tra gli andamenti della larghezza del taglio ottenuto tramite scratch test all'aumentare del carico applicato sui coating al variare del contenuto di zeolite (tra 80 e 90 %). In particolare il confronto è stato eseguito a parità di contenuto di zeolite, ad esempio le proprietà meccaniche del coating SP-Z85 viene confrontato con le proprietà del coating SP-Z85-G5. Quindi non viene valutata la sostituzione di un 5 % di zeolite con un 5 % di grafite ma la sostituzione di un 5 % di S-PEEK con un 5 % di grafite.

Si nota subito come l'aggiunta del 5 % di grafite causi un aumento della larghezza del solco e quindi una riduzione delle proprietà di resistenza allo scratch a tutte le percentuali di zeolite analizzate. In particolare si vede come questo aumento della larghezza del solco sia crescente all'aumentare del percentuale di zeolite, infatti si va da un aumento del 44 % per il coating SP-Z80G5 ad un aumento del 67 % per il coating SP-Z90G5.

Questo peggioramento è normale considerando il fatto che si sta aumentando la percentuale di filler totale del 5 %. Ad esempio, il peggioramento del 67 % si ha nel passare dal 90 al 95 % di filler totale. Tuttavia c'è da dire che, nei coating senza grafite, passando dal 90 al 95 % di zeolite (quindi di filler

totale) si ha una riduzione solo del 43 %. Questo significa che la presenza del filler conduttivo provoca effettivamente un peggioramento dell'interazione filler matrice, provocando una maggiore riduzione delle proprietà meccaniche passando dal 90 al 95 % di filler. Questo significa che la zeolite presenta una migliore interazione con la matrice S-PEEK rispetto alla grafite esfoliata.

Mantenendoci allo stesso contenuto di zeolite scelto in precedenza (90 %) come compromesso tra buona resistenza meccanica e capacità di adsorbimento, nonostante la riduzione del 67 % delle proprietà si ottengono valori di resistenza al taglio che sono comunque competitivi.

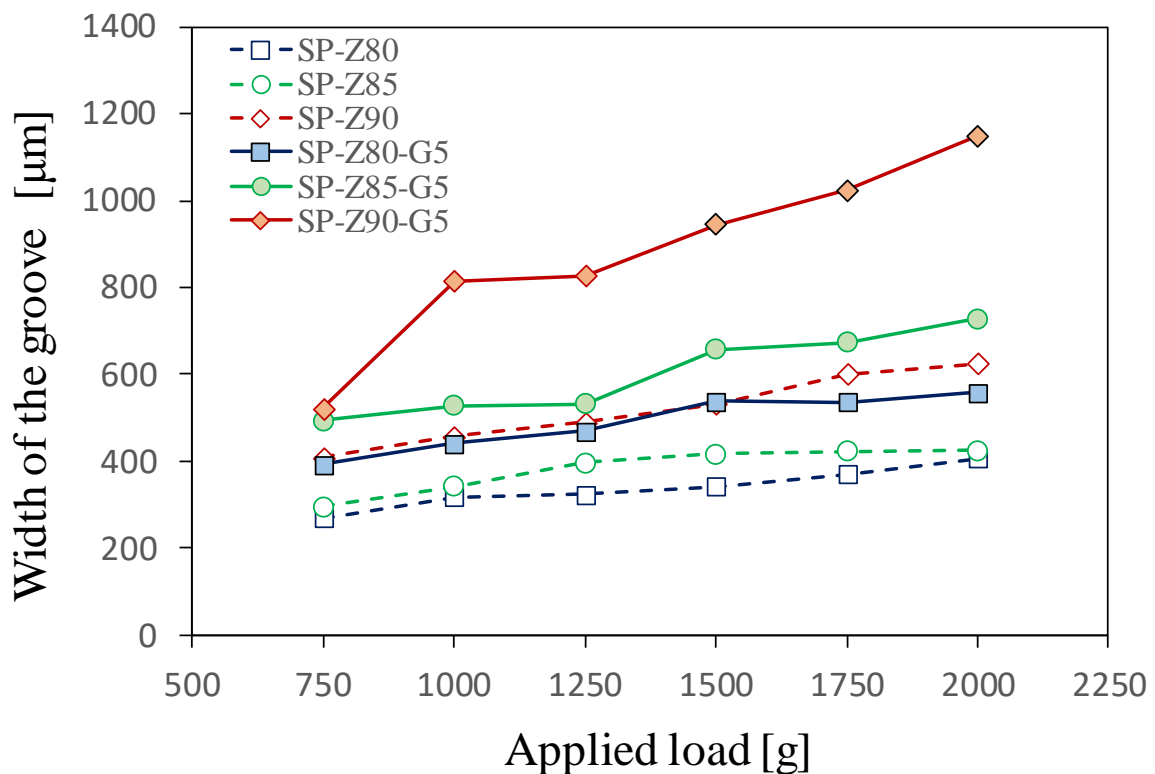


Figura 76. Confronto delle larghezze del solco tra i coating aventi stesso quantitative di zeolite.

Per completezza la Figura 77 mostra la larghezza del solco nei coating al variare del contenuto di zeolite effettuando i confronti tra i coating aventi lo stesso contenuto di filler totale.

Si vede in questo caso come la sostituzione del 5% di zeolite con un 5% di filler provochi una riduzione delle proprietà di resistenza all'intaglio che va dal 16 al 27 % a conferma del fatto che la presenza della grafite causa un peggioramento dell'interazione filler-matrice.

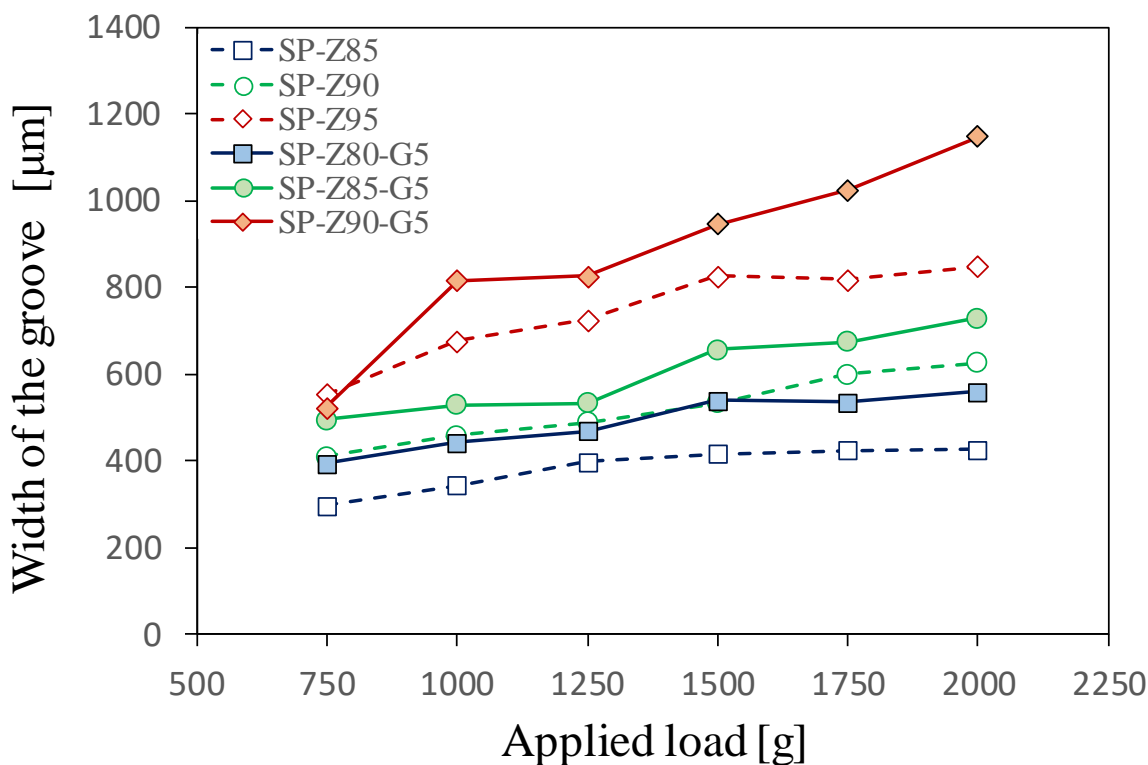


Figura 77. Confronto delle larghezze del solco tra i coating aventi stesso quantitativo di filler.

In Figura 78 è mostrato un confronto tra i coating aventi lo stesso contenuto di zeolite degli andamenti della resistenza al pull-off al variare del contenuto di zeolite.

Anche in questo caso l'aggiunta del 5 % di grafite, a parità di contenuto di zeolite, provoca una riduzione delle proprietà meccaniche che va dal 25 % per SP-Z80G5 al 41 % per SP-Z90G5. Nonostante il peggioramento del 41 % il coating contenente il 90 % di zeolite e il 5 % di grafite si mantiene al di sopra dei valori di pull-off presenti in letteratura per i coating convenzionali usati in questo settore [84][90][91].

Per fare un discorso analogo al precedente, in questo caso la riduzione delle proprietà di adesione passando dal 90 al 95 % di zeolite nei coating non contenenti la grafite è del 15 % mentre l'aggiunta del 5 % di grafite al coating contenente il 90 % di zeolite causa una riduzione del 41 % a confermare ulteriormente la non ottimale interazione della grafite con la matrice di S-PEEK.

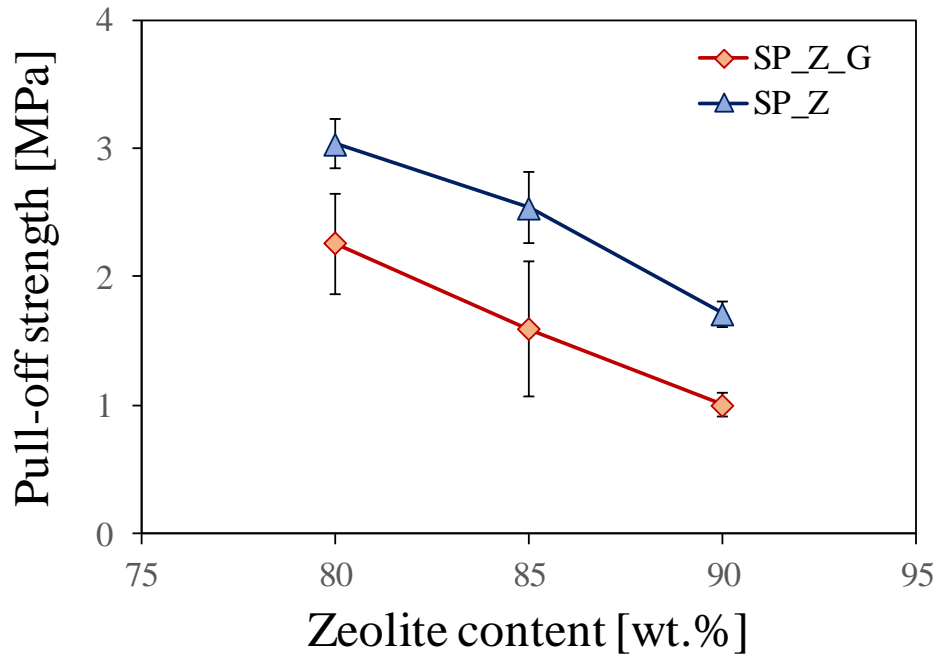


Figura 78. Andamento della resistenza al pull-off al variare del contenuto di zeolite (confronto effettuato tra i coating aventi stesso contenuto di zeolite).

Altre informazioni possono essere ottenute analizzando la tipologia di frattura con cui si è verificato il pull-off. In Figura 79 è riportato un confronto tra i meccanismi di frattura al variare del contenuto di zeolite.

Come i coating Zeolite/S-PEEK anche quelli contenente il 5 % di grafite presentano un'evoluzione del tipo di frattura graduale da totalmente adesiva a totalmente coesiva.

Nel caso dei coating caricati con sola zeolite il meccanismo di frattura cambia repentinamente da adesiva a adesiva/coesiva, passando da SP-Z85 a SP-Z90 di zeolite, mentre nei coating contenenti anche la grafite la frattura coesiva è anticipata passando da SP-Z80G5 a SP-Z85G5 (anche se in realtà parlando a parità di contenuto di filler totale la variazione di frattura avviene esattamente allo stesso contenuto di filler).

Volendo fare un confronto a parità di filler totale, cioè confrontando SP-Z85 con SP-Z80-G5, possiamo notare come la morfologia della frattura tenda un po' di più all'essere coesiva, confermando il peggioramento dell'interazione filler-matrice causato dalla grafite ed evidenziato dai risultati dalle prove meccaniche di scratch test e pull-off test. Infatti, come già ripetuto più volte, quando il meccanismo di frattura è coesivo (la frattura si propaga nel bulk) l'energia richiesta all'interfaccia filler/matrice è inferiore di quella richiesta all'interfaccia coating/substrato, indicando una non ottimale impregnazione del filler.

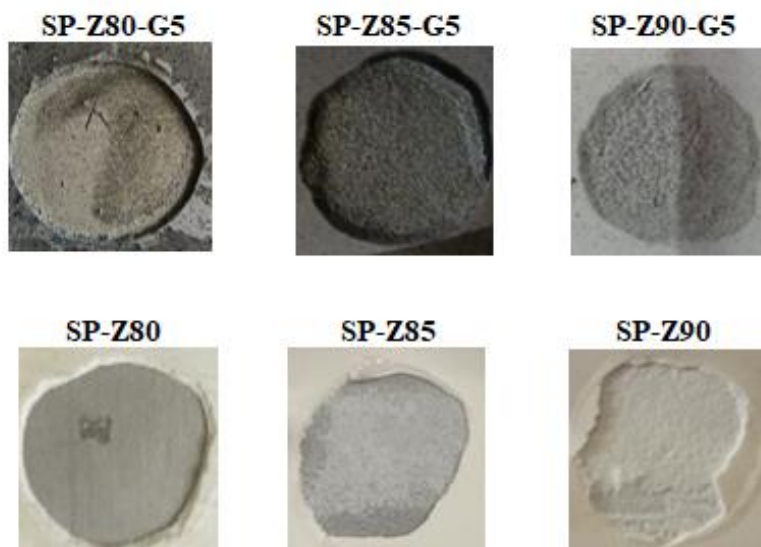


Figura 79. Confronto tra le superfici di frattura dei coating con e senza grafite in seguito al Pull-off test.

8.4.2 Proprietà di adsorbimento e desorbimento tramite DVS

Al fine di verificare che la presenza del 5 % di grafite non provochi una riduzione delle capacità di permeabilità al vapore dell'S-PEEK e quindi delle performances di adsorbimento e desorbimento, in *Figura 80* sono riportate le isobare di adsorbimento (indicatori pieni) e desorbimento (indicatori vuoti) dei coating SP-Z90 ed SP-Z90-G5. Le curve sono state ottenute nel range di temperature 30 - 120 °C ad una pressione del vapore acqueo di 11 mbar.

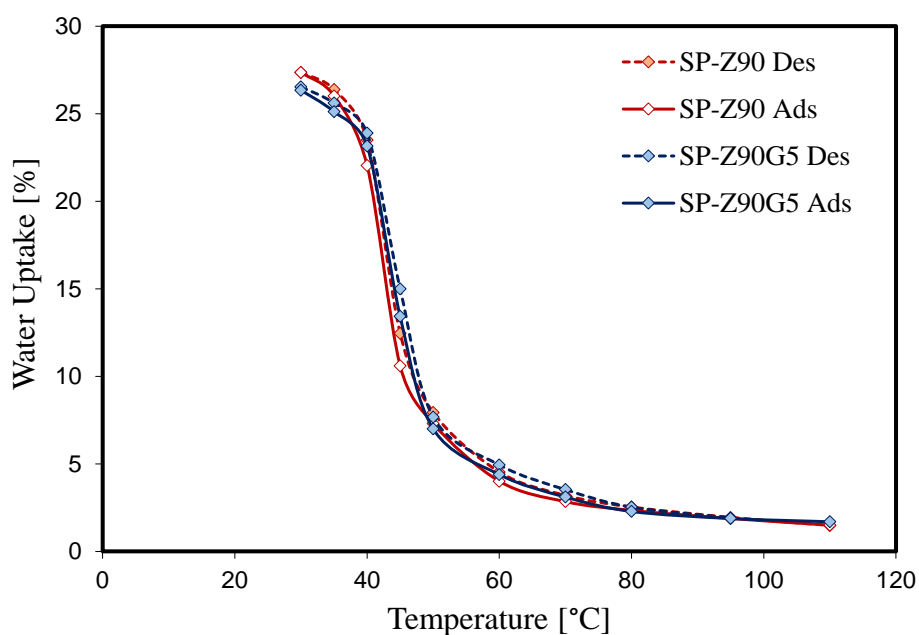


Figura 80. Isobare di adsorbimento (indicatori pieni) e desorbimento (indicatori vuoti) dell'acqua a 11 mbar per SP-Z90 e SP-Z90-G5.

Dal confronto si riscontra una leggera riduzione della capacità massima di adsorbimento nel range di temperature 30 - 40 °C. Questo è dovuto al fatto che un 5 % della matrice permeabile al vapore viene sostituito da un 5 % di grafite che ostacola la diffusione del vapore acqueo non permettendo di raggiungere la totalità dei granuli di zeolite che devono partecipare al processo. Tuttavia questa riduzione è del solo 3 % garantendo comunque ottime performances di adsorbimento e desorbimento. Inoltre l'isteresi dell'isobara rimane invariata assicurando così che il composito realizzato con il 5 % di grafite abbia le stesse prestazioni di quello a base di sola zeolite.

8.4.3 Valutazione della cinetica di adsorbimento e desorbimento tramite T-LTJ

Dopo aver verificato l'influenza della grafite espansa sulle proprietà meccaniche, termiche e di adsorbimento e desorbimento del rivestimento, il passo più importante è verificare l'effettivo miglioramento dello scambio termico fornito dalla presenza del filler conduttivo. Questo viene fatto analizzando la cinetica di adsorbimento e desorbimento di uno scambiatore di calore rivestito con il formulato S-PEEK/Zeolite/GE (Hex-C38G2) utilizzando l'apparato T-LTJ. Il confronto è stato fatto con lo scambiatore avente la stessa geometria (passo tra le alette di 6 mm) e rivestito con il formulato S-PEEK/Zeolite con 38g di zeolite secca presenti nel coating (Hex-C38).

8.4.3.1 Dinamica di adsorbimento dell'acqua

Per il processo di adsorbimento, sono stati studiati i soliti tre cali di temperatura (60, 66, e 72 → 30 °C) corrispondenti a tre diverse temperature di evaporazione (5, 10 e 15 °C).

In *Figura 81* è mostrato un confronto tra le curve del ΔT_{ad} in queste tre condizioni tra gli scambiatori Hex-C38G2 e Hex-C38.

Dalla *Figura 81a*, che mostra le curve dello scambiatore Hex-C38G2, possiamo vedere come, sia gli andamenti di ogni curva in funzione del tempo, sia gli andamenti delle curve al variare del calo di temperatura, siano analoghi a quelli visti finora per gli scambiatori realizzati con il formulato Zeolite/S-PEEK.

- Al variare del tempo, dopo un'oscillazione intorno a un valore approssimativamente costante, il ΔT_{ad} diminuisce esponenzialmente con un tempo caratteristico dipendente dalla condizione analizzata.
- All'aumentare della caduta di temperatura il picco ΔT_{ad} aumenta e il decadimento esponenziale della curva ΔT_{ad} diventa più veloce, indicando un miglioramento della cinetica di adsorbimento.

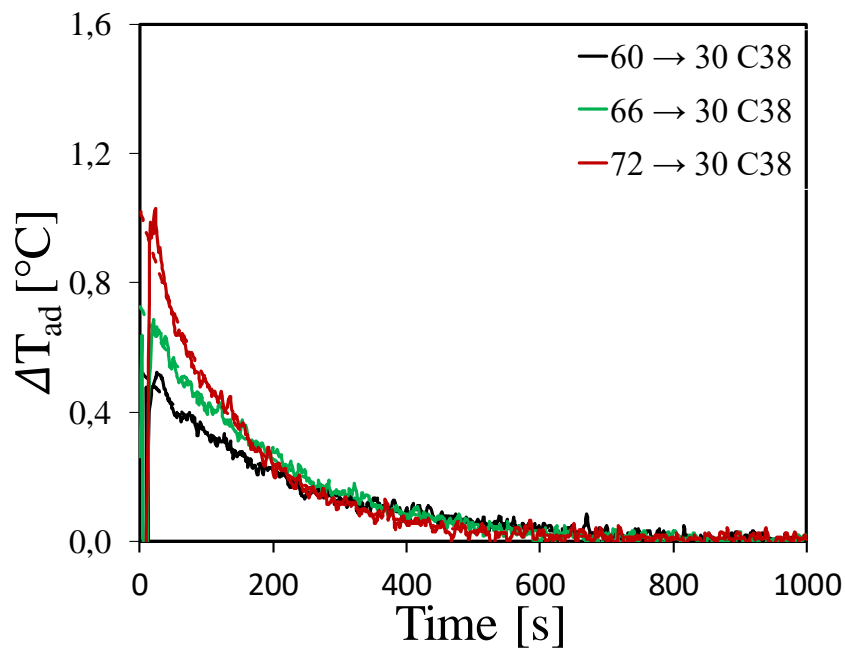
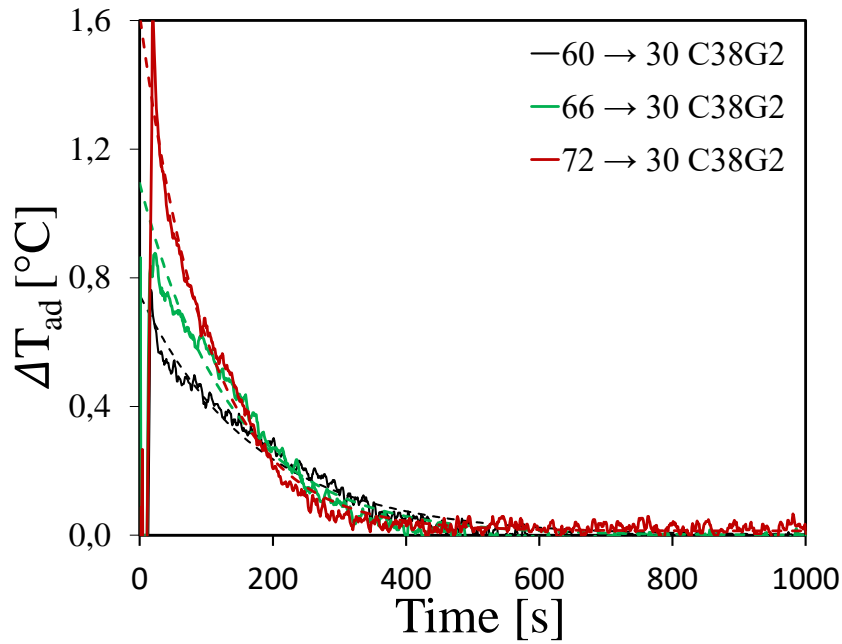


Figura 81. Evoluzione di ΔT_{ad} al variare del tempo per ogni salto di temperatura per lo scambiatore Hex-C38G2 (a) ed Hex-C38 (b).

Guardando la Figura 81 si nota subito come lo scambiatore Hex-C38G2 abbia una cinetica di adsorbimento più reattiva rispetto a quella dello scambiatore Hex-C38, soprattutto per i cicli innescati da alte variazioni di temperatura.

Al fine di fare un confronto quantitativo tra le due configurazioni, in Tabella 15 sono riportati i valori numerici dei tempi caratteristici, il calore di adsorbimento (specifico e non) e l'entalpia di adsorbimento. I valori dell'entalpia di adsorbimento (ΔH_{ad}) ottenuti dalle curve T-LTJ del nuovo

scambiatore, che sono paragonabili a quelli riportati in letteratura [65], confermano la validità dei risultati.

Il calore di adsorbimento ottenuto dall'integrale del flusso di calore è riportato nella *Tabella 15*. Si nota che in entrambe le configurazioni il calore di adsorbimento aumenta all'aumentare della caduta di temperatura. L'adsorbitor con il 5 % di grafite presenta valori leggermente più alti di Q_{ads} confermando un miglioramento del trasferimento del calore dovuto al filler conduttivo. Questo miglioramento è trascurabile a basse variazioni di temperatura, in cui Hex-C38G2 presenta un aumento del calore scambiato di solo l'1,7 %, ma diventa più apprezzabile all'aumentare della caduta di temperatura, dove il miglioramento è del 10 %.

I tempi caratteristici, riportati in *Tabella 15*, forniscono un'idea più chiara del miglioramento apportato dal filler conduttivo. Come già visto, in entrambe le configurazioni, i tempi caratteristici diminuiscono all'aumentare della caduta di temperatura, raggiungendo un valore medio per il salto $72 \rightarrow 30$ °C di 105,4 s e 135,4 s rispettivamente per Hex-C38G2 e Hex-C38. I valori di τ_{ad} per l'adsorbitor contenente la grafite espansa sono sempre più bassi di quello contenente sola zeolite di circa il 21 - 31 %.

La configurazione Hex-C38G2 rispetto a Hex-C38, specialmente per le cadute $66 \rightarrow 30$ °C e $72 \rightarrow 30$ °C, raggiunge valori più alti di calore di adsorbimento in un minor tempo. Questo può essere attribuito al migliore trasferimento di calore nell'interfase metallo-adsorbente e nel bulk del rivestimento dovuto alla presenza delle particelle voluminose di grafite esfoliata. Effettivamente, in Hex-C38G2, il ciclo può essere considerato completo un centinaio di secondi più velocemente.

T_{drop}	Hex	τ_{ad} [s]	Q_{ad} [kJ]	Q_{ad} [J/g _{ads}]	ΔH_{ad} [J/g _{wat}]
$60 \rightarrow 30$	C38G2	174.7 ± 15.7	23.3 ± 2.3	612.5 ± 59.6	3062 ± 298
	C38	221.4 ± 15.9	22.9 ± 2.4	597.1 ± 46.8	2986 ± 315
$66 \rightarrow 30$	C38G2	135.3 ± 4.7	26.4 ± 0.8	695.5 ± 20.2	3312 ± 96
	C38	196.3 ± 8.2	24.4 ± 2.0	637.7 ± 51.9	3036 ± 247
$72 \rightarrow 30$	C38G2	105.4 ± 4.4	28.6 ± 1.0	753.8 ± 26.1	3426 ± 118
	C38	135.4 ± 0.6	25.8 ± 1.8	673.4 ± 46.8	3061 ± 213

Tabella 15. Tempo caratteristico, calore di adsorbimento (specifico e non) ed entalpia di adsorbimento per Hex-C38G2 e Hex-C38.

Un'ulteriore conferma dell'aumento del trasferimento di calore ottenuto con l'utilizzo della grafite è data dai valori ottenuti di potenza massima specifica generata all'inizio del processo di adsorbimento. Questa è riportata in *Figura 82*, in un istogramma in cui sono riportati i valori di W_{max} , al variare

della caduta di temperatura, per entrambi le configurazioni analizzate.

I valori W_{\max} ottenuti per lo scambiatore Hex-C38G2, in tutte le condizioni analizzate, sono più alti di quelli ottenuti per lo scambiatore Hex-C38, di una percentuale che va dal 24 al 29 %. Come già visto, in entrambi i rivestimenti, la potenza specifica massima aumenta all'aumentare della caduta di temperatura. Per la caduta di temperatura $72 \rightarrow 30$ °C il divario tra i due valori di potenza massima specifica ottenuta è il più grande, infatti i valori medi dalla potenza sono pari a 7,1 W/g e 5.4 W/g, rispettivamente per il rivestimento contenente la grafite e quello contenente sola zeolite.

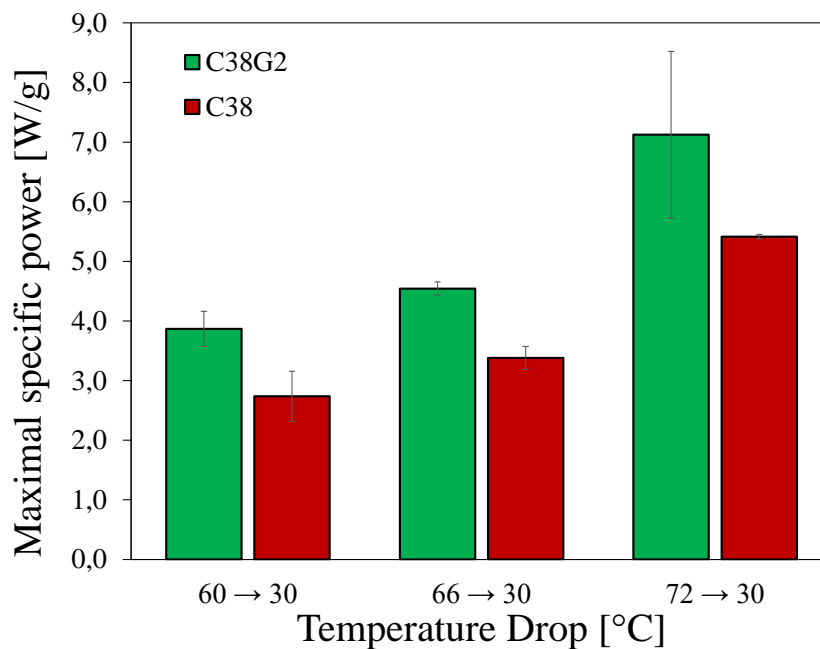


Figura 82. Potenza specifica massima al variare del calo di temperature per Hex-C38G2 e Hex-C38.

8.4.3.2 Dinamica di desorbimento dell'acqua

Anche in questo caso per il processo di desorbimento è stato studiato solo un salto di temperatura ($46 \rightarrow 90$ °C) corrispondente a una temperatura del condensatore di 30 °C.

L'andamento del ΔT_{des} è lo stesso che è stato riscontrato nei precedenti rivestimenti caratterizzato da un picco ΔT_{des} più alto e più stretto di quello di adsorbimento e di conseguenza, da una potenza specifica massima più alta e da un tempo caratteristico più basso. Infatti, per la condizioni al contorno $T_e=10$ °C, $T_c=30$ °C e $T_r=90$ °C, la potenza massima in desorbimento è superiore a quella di adsorbimento di quasi 4 volte, mentre il tempo caratteristico in desorbimento è il 75 % inferiore rispetto al processo di adsorbimento.

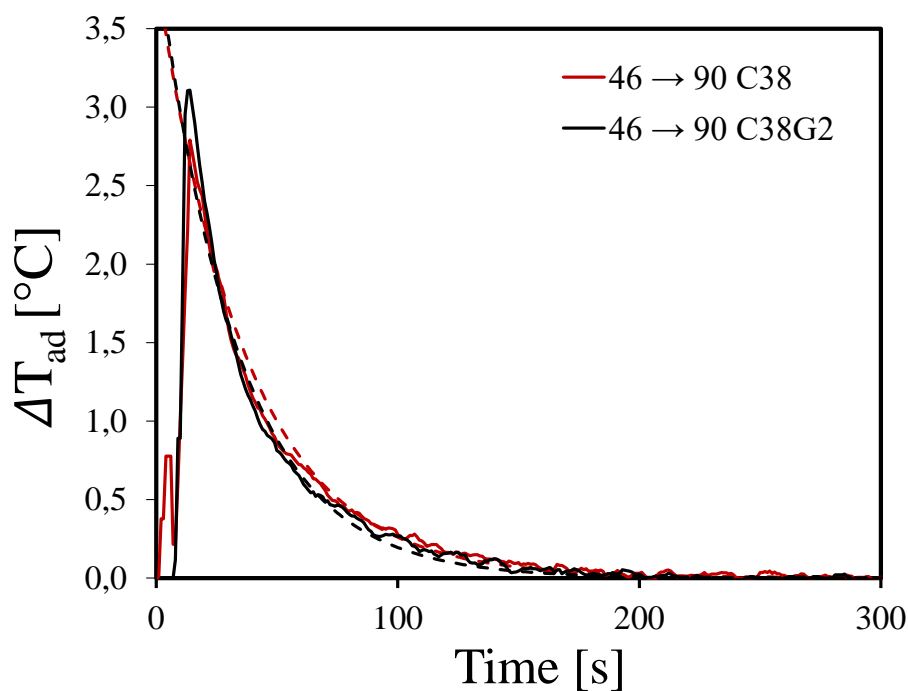


Figura 83. Confronto tra gli andamenti del ΔT_{des} al variare del tempo per Hex-C38G2 e Hex-C38 con condizioni al contorno $T_e=10\text{ }^\circ\text{C}$, $T_c=30\text{ }^\circ\text{C}$ e $T_r=90\text{ }^\circ\text{C}$.

La Figura 61 mostra un confronto tra gli andamenti di ΔT_{des} per il processo di desorbimento delle due configurazioni ottenuti dal salto di temperatura $46 \rightarrow 90\text{ }^\circ\text{C}$.

Guardando il confronto si nota che nei primi istanti del test di desorbimento, curva del ΔT_{des} di Hex-C38G2 (nero in Figura 83) presenta un picco leggermente più alto rispetto alla curva di Hex-C38, mentre nella discesa esponenziale sono praticamente sovrapposte fino ad arrivare a zero intorno a 200 secondi.

In Tabella 16 sono riportati i tempi caratteristici, il calore di adsorbimento (specifico e non), la potenza specifica massima e l'entalpia di desorbimento ottenuti dalle due configurazioni. A conferma di quanto osservato analizzando il grafico in Figura 83 possiamo notare come i tempi caratteristici siano praticamente gli stessi, questo spiega quindi la sovrapposizione del tratto esponenziale delle due curve.

Il valore di potenza massima specifica della configurazione Hex-C38G2 (17.4 W/g) leggermente più alto rispetto alla configurazione Hex-C38 (15.4 W/g), a parità di tempi caratteristici (rispettivamente 34.1 e 34.8 secondi), provoca un leggero miglioramento del 5 % del calore di desorbimento da parte del rivestimento contenente il filler conduttivo rispetto a quello contenente sola zeolite.

Anche in questo caso per validare i risultati del test si osserva che il ΔH_{des} ottenuto per la configurazione Hex-C38G2 riportato in Tabella 16 presenta valori congruenti a quelli riportati in letteratura [16].

T_{jump}	Hex	τ_{des} [s]	Q_{des} [kJ]	Q_{des} [J/g _{ad}]	W_{max} [W/g _{ad}]	ΔH_{des} [J/g _{wat}]
46 → 90	C38G2	34.1 ± 0.9	26.4 ± 1.8	694.9 ± 47.6	17.4 ± 1.6	3309 ± 226
	C38	34.8 ± 2.8	25.1 ± 2.3	655.4 ± 60.4	15.4 ± 1.6	3121 ± 287

Tabella 16. Tempi caratteristici, calori di desorbimento, potenze massime specifiche ed entalpia di desorbimento per Hex-C38G2 e Hex-C38.

Questi risultati mostrano come complessivamente la presenza del filler conduttivo porti effetti benefici in termini di scambio termico e miglioramento delle prestazioni della cinetica sia di adsorbimento che di desorbimento. Tuttavia i miglioramenti della cinetica di desorbimento sono trascurabili probabilmente a causa del fatto che le prestazioni in fase di desorbimento, già per il rivestimento contenente sola zeolite, erano già notevolmente più efficaci rispetto alla fase di adsorbimento. Quindi è risultato più semplice osservare l'aumento delle prestazioni nella fase di adsorbimento, che presentava un più largo margine di miglioramento, piuttosto che nella fase di desorbimento. Ad ogni modo l'utilizzo di questo tipo di filler conduttivo per il miglioramento del trasferimento termico e quindi delle prestazioni del rivestimento è da considerarsi piuttosto efficace anche con piccole percentuali di grafite.

9 Conclusioni

Durante il primo periodo di dottorato sono stati investigati i diversi tempi di solfonazione dell'S-PEEK e i diversi rivestimenti compositi adsorbenti ottenuti utilizzando la zeolite SAPO-34 come riempitivo e l'S-PEEK come matrice. In particolare, è stata valutata l'influenza dei tempi di reazione sul grado di solfonazione e l'effetto di quest'ultimo sulle prestazioni del rivestimento al variare del contenuto di zeolite.

Il grado di solfonazione del polimero S-PEEK sintetizzato varia nel range 40 – 50 %, a seconda del tempo di solfonazione applicato, come valutato per mezzo di diverse caratterizzazioni chimico-fisiche. Per ogni grado di solfonazione sono stati prodotti campioni con diverso contenuto di riempitivo (nell'intervallo 80 - 95 wt. %).

La matrice polimerica ha mostrato una buona stabilità termica fino a 300 °C, compatibile con le tecnologie ad adsorbimento. La resistenza al taglio dei rivestimenti compositi diminuisce all'aumentare del contenuto di riempitivo. La resistenza al pull-off varia in un range di 1,35 - 3,03 MPa, comunque molto più alta della resistenza di alcuni rivestimenti adsorbenti convenzionali riportati in letteratura. Inoltre, i rivestimenti più promettenti (lotto SP48) sono stati testati utilizzando misure di adsorbimento isotermico a 30 °C e isobarico a 11 mbar. I risultati hanno mostrato che la matrice non ostacola la diffusione del vapore acqueo e sono state osservate eccellenti proprietà di adsorbimento. Il lotto SP48-Z90 ha mostrato un adsorbimento massimo di acqua del 31,6 %. Questi risultati indicano che il rivestimento adsorbente composito a base di S-PEEK è una tecnologia promettente per sostituire i letti non consolidati con scambiatori rivestiti ad alte prestazioni per applicazioni nei sistemi AHP.

Dopo questa prima ottimizzazione dei materiali sono stati investigate le varie metodologie di caratterizzazione cinetica dei materiali adsorbenti e delle unità adsorbenti. In particolare è stato scelto il metodo T-LTJ per analizzare le prestazioni di adsorbimento e desorbimento del rivestimento a base di Zeolite/S-PEEK. Dopo aver realizzato l'apparato di misura e aver stabilito le condizioni di misura e la giusta procedura si è proceduto con la realizzazione dei test di cinetica sugli adsorbitori consolidato e non consolidato per avere un confronto. Il primo realizzato con un rivestimento S-PEEK/Zeolite caricato al 90 % di zeolite, il secondo riempito con zeolite in granuli. Sono stati ottenuti risultati positivi che confermano una buona efficienza del coating composito.

I risultati hanno evidenziato che lo scambiatore rivestito presenta una capacità specifica di riscaldamento/raffreddamento molto elevata con una cinetica di adsorbimento/desorbimento molto rapida (tempi caratteristici inferiori di circa il 39 % rispetto all'adsorbitore riempito con grani di zeolite). Come riferimento, il valore di W_{\max} ottenuto per la caduta di temperatura $66 \rightarrow 30$ °C è stato di $4,4 \pm 0,1$ kW/kg, superiore sia ai valori ottenuti dallo scambiatore non rivestito testato utilizzando

lo stesso apparato ($2,4 \pm 0,1$ kW/kg) sia ai valori riportati in letteratura per uno scambiatore non consolidato testato sempre tramite metodo T-LTJ (3,5 kW/kg). Inoltre, considerando la potenza specifica media, per tenere conto anche delle diverse masse di adsorbente negli adsorbitori, è stata evidenziata la possibilità di ottenere migliori prestazioni cinetiche con la configurazione rivestita. Questi risultati indicano che la matrice polimerica non ostacola la diffusione del vapore acqueo, consentendo un processo di adsorbimento/desorbimento cineticamente adeguato e un effettivo miglioramento del trasferimento di calore nell'interfase metallo-adsorbente.

Parallelamente è stata valutata l'influenza del quantitativo di zeolite nel rivestimento (sempre con un formulato al 90% di filler) sulla cinetica di adsorbimento e desorbimento tramite metodo T-LTJ. I risultati hanno mostrato come l'aumento del quantitativo di zeolite porti ad un aumento del calore scambiato (tra il 6 e il 19% con l'aggiunta di 15 g di zeolite) solo fino ad un certo valore limite (compreso tra 53 e 68 g di zeolite) oltre il quale i miglioramenti dovuti al miglior trasferimento del calore fornito dal rivestimento, rispetto alla configurazione non consolidata, vengono vanificati dallo spessore troppo alto per poter garantire un adeguata diffusione di massa. Infatti, nonostante la matrice abbia un'elevata permeabilità, l'eccessivo spessore unito al maggior quantitativo di materiale adsorbente che deve partecipare al processo rallenta le fasi di adsorbimento e desorbimento.

Successivamente è stata studiata la possibilità di utilizzare il PEEK riciclato al posto del PEEK vergine. Sono state ripetute le stesse caratterizzazioni effettuate nella campagna sperimentale precedente. Sia la titolazione che l'analisi termo-gravimetrica hanno mostrato un leggero aumento del grado di solfonazione nell'S-rPEEK.

La resistenza al taglio dei rivestimenti in S-rPEEK è risultata inferiore di circa il 10 – 25 % rispetto a quella del rivestimento in S-PEEK. Il peggioramento meno pronunciato si verifica per SrP-Z90, dove la differenza con la resistenza al taglio di SP-Z90 è solo del 10,4 %. Nei rivestimenti S-rPEEK contenenti l'80 % di zeolite, la resistenza al pull-off mostra valori inferiori del 19,7% rispetto a quelli dell'S-PEEK. Tuttavia, nel primo caso, la riduzione all'aumentare del contenuto di zeolite è meno marcata e porta a valori di adesione più elevati con un contenuto di zeolite più alto (ad esempio 23,2 % in più per SrP-Z90). Questi risultati possono essere spiegati considerando due effetti concorrenti simultanei dovuti al riciclo del PEEK: il peggioramento delle proprietà meccaniche della matrice riciclata e l'aumento della miscibilità che migliora l'interazione tra riempitivo e matrice.

L'analisi morfologica non mostra differenze sostanziali tra il polimero riciclato e quello vergine, dimostrando che sia ad alto che a basso contenuto di zeolite il riempitivo è ben inglobato nella matrice polimerica.

In aggiunta, il rivestimento SrP-Z90 ha mostrato un leggero aumento delle capacità di adsorbimento, attribuibile al lieve incremento del grado di solfonazione dovuto al riciclo del polimero.

Il miglioramento delle proprietà adesive del rivestimento ad alto contenuto di zeolite potrebbe anche permettere di aumentare il contenuto di zeolite, consentendo un ulteriore aumento delle capacità di adsorbimento del rivestimento composito senza pregiudicarne la stabilità meccanica. Questi risultati dimostrano che l'uso di PEEK riciclato è una buona soluzione per ridurre i costi di produzione ed estendere la sostenibilità di questi rivestimenti compositi, pur mantenendo proprietà meccaniche e termiche e capacità di adsorbimento compatibili con le applicazioni in sistemi AHP.

Infine è stata valutata la possibilità di aggiungere un filler conduttivo al coating composito in modo da aumentarne la conducibilità e quindi le performances nelle macchine ad adsorbimento. Dopo un adeguata ricerca bibliografica è stato scelto come filler conduttivo la grafite esfoliata. L'aggiunta della grafite alla mistura non ha provocato difficoltà nella deposizione dei coating, tuttavia le caratterizzazioni meccaniche di adesione, vale a dire scratch test e pull-off test, hanno evidenziato un peggioramento dell'interazione filler-matrice dovuto alla presenza del filler conduttivo. Ad ogni modo le proprietà rimangono del tutto accettabili per il campo di applicazione a cui è destinato il rivestimento adsorbente.

Sono state inoltre valutate le capacità di adsorbimento e desorbimento tramite l'analisi delle isobare di adsorbimento, le quali hanno confermato che l'aggiunta del 5 % di grafite causa una riduzione trascurabile delle capacità di adsorbimento massima.

Infine è stato realizzato uno scambiatore di calore rivestito con un formulato contenente il 5% di grafite espansa al fine di valutarne le prestazioni della cinetica di adsorbimento e desorbimento tramite l'apparato T-LTJ. I test hanno fornito ottimi risultati: in fase di adsorbimento lo scambiatore contenente la grafite ha mostrato un miglioramento del calore scambiato (fino al 10 % in più) e della potenza massima specifica (tra il 24 e il 29% in più) ed una riduzione dei tempi caratteristici (fino al 31 % in meno). In desorbimento le performance sono rimaste pressoché inalterate, probabilmente a causa della cinetica già notevolmente superiore rispetto alla fase di adsorbimento anche per i rivestimenti contenenti sola zeolite. Quindi si può affermare che l'aggiunta della grafite esfoliata al formulato fornisce un effetto benefico sulle proprietà di scambio termico del rivestimento e può essere un ottimo modo per incrementarne le prestazioni con l'aggiunta di piccolissime quantità di filler conduttivo.

10 Sviluppi futuri

Attività future saranno volte innanzitutto al completamento dei punti rimasti in sospeso nel presente lavoro:

- uno studio più approfondito del miglioramento della conducibilità termica dei rivestimenti contenente il filler conduttivo tramite appositi apparati di misura;
- la valutazione dell'influenza del riciclo sulla cinetica di adsorbimento e desorbimento di uno scambiatore realizzato con S-rPEEK e testato tramite l'apparato T-LTJ.

Lo step successivo vedrà uno studio approfondito della durabilità dei rivestimenti realizzati sottoposti ad un invecchiamento accelerato per validare la tecnologia su numeri di cicli molto più lunghi. Infatti, durante il percorso di dottorato si è caratterizzato il materiale fino a circa 100 cicli evidenziando una buona stabilità, tuttavia l'obiettivo è verificare la stabilità a migliaia di cicli. Questo risulta essere un punto chiave nella realizzazione di rivestimenti adsorbenti in quanto i materiali generalmente utilizzati nei sistemi AHP sono soggetti ad innumerevoli cicli di adsorbimento e desorbimento durante la loro vita ed è fondamentale che continuino a svolgere la loro funzione il più a lungo possibile senza perdere in prestazioni.

Infine potrà essere valutata la scalabilità di questa tecnologia per applicazioni industriali tramite un apparato realizzato ad hoc che simula il funzionamento di una macchina ad adsorbimento. Un apparato di questo tipo è stato realizzato da Sapienza et al. [14] con il quale è possibile simulare un'ampia gamma di condizioni operative simili a quelle utilizzate nei reali sistemi di condizionamento.

Terminato quindi lo studio sui coating a base di S-PEEK (sia vergine che riciclato) e zeolite si potrà valutare la possibilità di sfruttare le ottime proprietà mostrate (proprietà meccaniche, stabilità termica e di permeabilità) in altri campi e in altre forme. Un esempio può essere quello di processare il formulato S-PEEK/Zeolite come se fosse un inchiostro, in modo che possa essere stampato per ottenere strutture bidimensionali.



Figura 84. Esempio dell'utilizzo del formulato sotto forma di inchiostro.

Questa tecnologia potrebbe vedere un utilizzo in altri campi (elettronico, fotovoltaico) sotto forma di dissipatore termico: infatti il coating disposto su una superficie che riscalda è soggetto al fenomeno di desorbimento che avviene con sottrazione di calore dalla superficie su cui viene applicato. In *Figura 84* è mostrato un esempio di utilizzo del formulato S-PEEK/Zeolite/Grafite sotto forma di inchiostro.

Allo stesso modo potrebbe essere realizzato un apparato di stampa 3D in grado di utilizzare il formulato S-PEEK/Zeolite per realizzare strutture tridimensionali, come ad esempio degli scambiatori di calore a celle aperte. Questo può essere realizzato tramite la tecnica di stampa 3D della tipologia DIW (Direct Ink Writing) in grado di realizzare strutture tridimensionali depositando il materiale fluido, con una certa viscosità, tramite un ugello. Questa tecnica è molto utilizzata nel settore energetico per la produzione di dispositivi energetici di geometrie particolari [104][105]. Uno schema del processo di stampa tramite DIW è riportato in *Figura 85*.

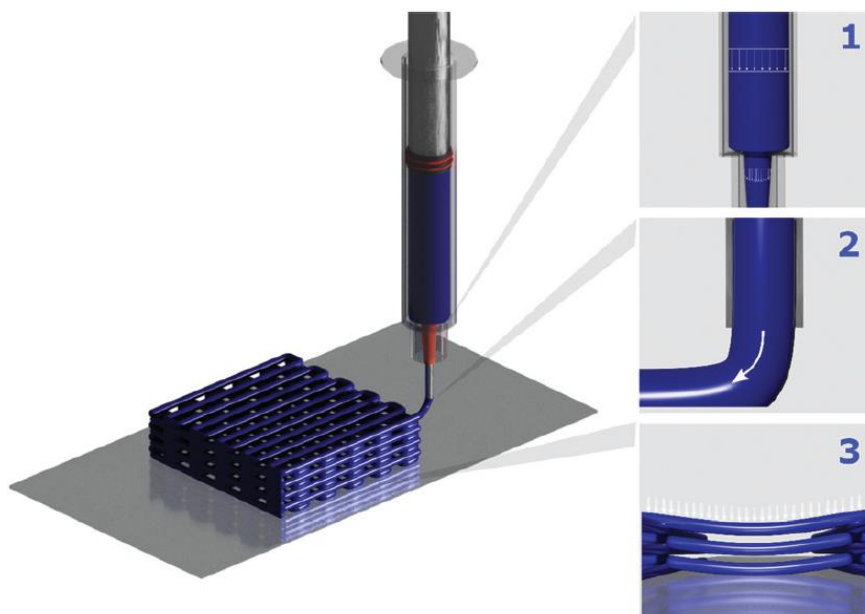


Figura 85. Processo di stampa 3D tramite DIW (Direct Ink Writing) [104].

Un'alternativa è quella di sfruttare la processabilità di questo materiale per un suo utilizzo in sistemi aperti in cui generalmente si impiegano delle strutture a nido d'ape per ottenere un'elevata superficie di scambio di massa e calore tra il materiale adsorbente e il flusso d'aria. Delle strutture complesse, utili per questo scopo, possono essere realizzate sfruttando la stampa 3D della tipologia FDM (fused deposition modeling), realizzando uno stampo in PVA (Polivinil alcol), polimero solubile in acqua, in grado di poter essere rimosso tramite una semplice immersione in acqua dopo la solidificazione della miscela S-PEEK/zeolite presente all'interno. Un'immagine della struttura ottenuta e dello stampo sono riportate rispettivamente in *Figura 86a* e *b*. In questo modo è possibile ottenere delle

strutture reticolari di più facile realizzazione rispetto ai nidi d'ape utilizzati nel settore. Inoltre grazie alle proprietà di permeabilità dell'S-PEEK è possibile superare anche il problema dovuto ai leganti utilizzati che limitano in parte le capacità di adsorbimento e desorbimento dei materiali utilizzati.

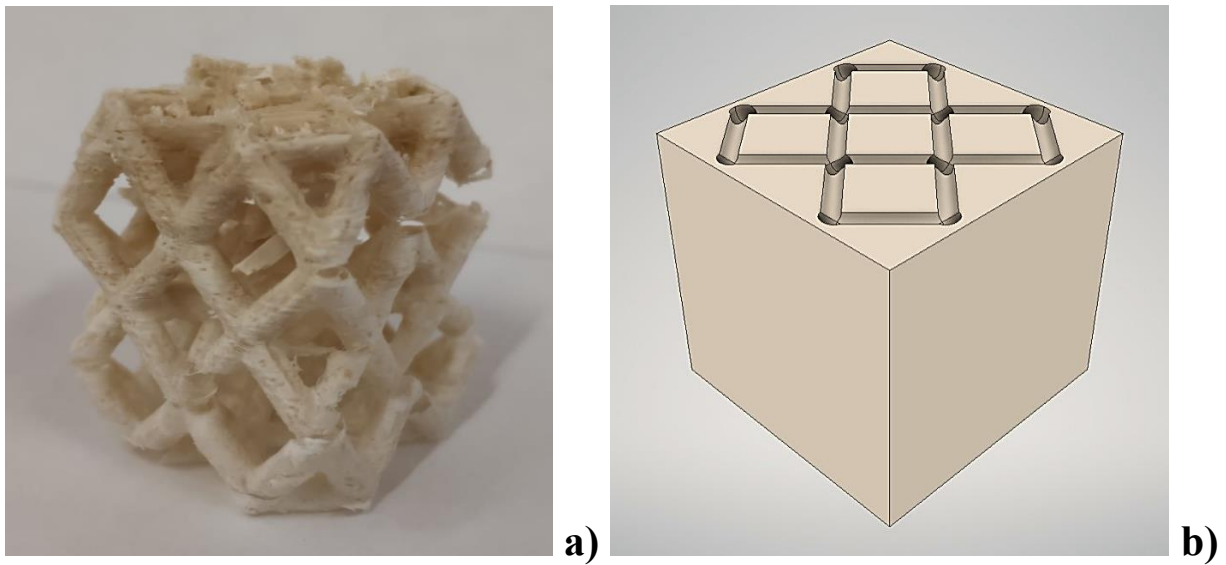


Figura 86. Struttura reticolare realizzate in S-PEEK/Zeolite (a) tramite stampo idrosolubile ottenuto mediante stampa 3D (b).

11 Bibliografia

- [1] “GLOBAL CLIMATE CHANGE, Vital Signs of the Planet.” <https://climate.nasa.gov/vital-signs>.
- [2] P. Eickemeier *et al.*, *Climate Change 2014 Mitigation of Climate Change Working Group III Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. 2014.
- [3] “Climate Watch, World Resources Institute.” <https://www.climatewatchdata.org/ghg-emissions>.
- [4] R. M.-G. Chiara Delmastro, “IEA (International Energy Agency). Space cooling: Subsector.” <https://www.iea.org/reports/space-cooling>.
- [5] M. J. Moran, M. A. Corticelli, and G. S. Barozzi, *Elementi di fisica tecnica per l'ingegneria*. 2011.
- [6] S. W. Hong, O. K. Kwon, and J. D. Chung, “Application of an embossed plate heat exchanger to adsorption chiller,” *Int. J. Refrig.*, vol. 65, pp. 142–153, 2016, doi: 10.1016/j.ijrefrig.2016.02.012.
- [7] X. Chen, Y. Su, D. Reay, and S. Riffat, “Recent research developments in polymer heat exchangers - A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 60, pp. 1367–1386, 2016, doi: 10.1016/j.rser.2016.03.024.
- [8] A. Freni, F. Russo, S. Vasta, M. Tokarev, Y. I. Aristov, and G. Restuccia, “An advanced solid sorption chiller using SWS-1L,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 27, no. 13, pp. 2200–2204, 2007, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2005.07.023.
- [9] U. Wittstadt, G. Földner, O. Andersen, R. Herrmann, and F. Schmidt, “A new adsorbent composite material based on metal fiber technology and its application in adsorption heat exchangers,” *Energies*, vol. 8, no. 8, pp. 8431–8446, 2015, doi: 10.3390/en8088431.
- [10] I. I. El-sharkawy, A. Pal, and T. Miyazaki, *A study on consolidated composite adsorbents for cooling application Mechanical Power Engineering Department , Faculty of Engineering Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences , Kyushu University International Institute for Carbon-Neutral Energy Research (WPI-I2CNER) , Kyushu*. Elsevier Ltd, 2016.
- [11] L. Wang, D. Zhu, and Y. Tan, “Heat Transfer Enhancement of the Adsorber of an Adsorption Heat Pump,” vol. 286, pp. 279–286, 1999.
- [12] K. Fayazmanesh, C. Mccague, and M. Bahrami, “Consolidated adsorbent containing graphite flakes for heat-driven water sorption cooling systems,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 123, pp. 753–760, 2017, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2017.05.114.
- [13] Y. I. Aristov, A. Sapienza, D. S. Ovoshchnikov, A. Freni, and G. Restuccia, “Reallocation of adsorption and desorption times for optimisation of cooling cycles Optimisation des cycles de refroidissement par modification ´ es d ´ adsorption et de de ´ sorption des dure,” *Int. J. Refrig.*, vol. 35, no. 3, pp. 525–531, 2010, doi: 10.1016/j.ijrefrig.2010.07.019.
- [14] A. Sapienza, S. Santamaria, A. Frazzica, and A. Freni, “Influence of the management strategy and operating conditions on the performance of an adsorption chiller,” *Energy*, vol. 36, no. 9, pp. 5532–5538, 2011, doi: 10.1016/j.energy.2011.07.020.
- [15] Y. A. Çengel, G. Dall’Ò, and L. Sarto, *Y. A. Çengel, G. Dall’Ò, and L. Sarto, Termodinamica e trasmissione del calore. McGraw- Hill, 2013*. 2013.

- [16] H. Demir, M. Mobedi, and S. Ülkü, “A review on adsorption heat pump: Problems and solutions,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 12, no. 9, pp. 2381–2403, 2008, doi: 10.1016/j.rser.2007.06.005.
- [17] C. Wang, L. Project, and L. Cited, “Predictive Model and Experimental Results for a Two-Adsorber Solid Adsorption Heat Pump,” no. 2, pp. 310–316, 1988.
- [18] B. B. Saha, “Performance evaluation of a low-temperature waste heat driven multi-bed adsorption chiller,” vol. 29, pp. 1249–1263, 2003, doi: 10.1016/S0301-9322(03)00103-4.
- [19] R. Z. Wang, “Performance improvement of adsorption cooling by heat and mass recovery operation Étioration de la performance d ’ un syste Á me de Ame Á adsorption a Á l ’ aide de re Á cupe Á ration de masse refroidissement a et de chaleur,” vol. 24, pp. 602–611, 2001.
- [20] G. Cacciola, A. Hajji, G. Maggio, and G. Restuccia, “Dynamic simulation of a recuperative adsorption heat pump,” vol. 18, no. 11, pp. 1125–1137, 1993.
- [21] A. Akahira, K. C. A. Alam, Y. Hamamoto, A. Akisawa, and T. Kashiwagi, “Experimental investigation of mass recovery adsorption refrigeration cycle ’ rimentale sur la re ’ cupe ’ ration de masse dans un cycle Etude expe ` adsorption frigorifique a,” vol. 28, pp. 565–572, 2005, doi: 10.1016/j.ijrefrig.2004.10.001.
- [22] L. W. Wang, R. Z. Wang, and R. G. Oliveira, “A review on adsorption working pairs for refrigeration,” vol. 13, pp. 518–534, 2009, doi: 10.1016/j.rser.2007.12.002.
- [23] B. Cerkvėnik, A. Poredosĭ, and F. Ziegler, “Influence of adsorption cycle limitations on the system performance Á adsorption sur la performance Influence des limites du cycle a Á me du syste,” vol. 24, 2001.
- [24] P. M., A. C., B. M., L. B. A, P. F, and V. F, “Materiali adsorbenti innovativi per l’efficientamento energetico di processi nell’industria agroalimentare,” *ENEA (Agenzia Naz. per le nuove Tecnol. l’energia e lo Svilupp. Econ. sostenibile)*.
- [25] Y. I. Aristov, “Challenging offers of material science for adsorption heat transformation: A review,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 50, no. 2, pp. 1610–1618, 2013, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2011.09.003.
- [26] Y. Zhang, D. Palamara, V. Palomba, L. Calabrese, and A. Frazzica, “Performance analysis of a lab-scale adsorption desalination system using silica gel / LiCl composite,” *Desalination*, vol. 548, no. September 2022, p. 116278, 2023, doi: 10.1016/j.desal.2022.116278.
- [27] L. Aghemo, L. Lavagna, E. Chiavazzo, and M. Pavese, “Comparison of key performance indicators of sorbent materials for thermal energy storage with an economic focus,” *Energy Storage Mater.*, vol. 55, no. November 2022, pp. 130–153, 2023, doi: 10.1016/j.ensm.2022.11.042.
- [28] S. K. Henninger *et al.*, “New materials for adsorption heat transformation and storage,” *Renew. Energy*, vol. 110, pp. 59–68, 2017, doi: 10.1016/j.renene.2016.08.041.
- [29] S. Wang, “A novel type of coupling cycle for adsorption heat pumps,” vol. 22, pp. 1083–1088, 2002.
- [30] M. H. Chahbani, “Modeling of adsorption heat pumps with heat regeneration,” vol. 24, pp. 431–447, 2004, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2003.08.012.
- [31] Y. I. Aristov, “Dynamics of adsorptive heat conversion systems : Review of basics and recent advances,” vol. 205, pp. 1–14, 2020, doi: 10.1016/j.energy.2020.117998.

- [32] L. Schnabel, M. Tatlier, F. Schmidt, and A. Erdem-Şenatalar, “Adsorption kinetics of zeolite coatings directly crystallized on metal supports for heat pump applications (adsorption kinetics of zeolite coatings),” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 30, no. 11–12, pp. 1409–1416, 2010, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2010.02.030.
- [33] L. Bonaccorsi, L. Calabrese, A. Freni, E. Proverbio, and G. Restuccia, “Zeolites direct synthesis on heat exchangers for adsorption heat pumps,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 50, no. 2, pp. 1590–1595, 2013, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2011.10.028.
- [34] W. S. J. Bauer, R. Herrmann, W. Mittelbach, “Zeolite/aluminum composite adsorbents for application in adsorption refrigeration,” *Int. J. Energy Res.*, vol. 33, pp. 1233–1249, 2009, doi: doi:10.1002/er.1611.
- [35] L. Bonaccorsi, L. Calabrese, and E. Proverbio, “Low temperature single-step synthesis of zeolite y coatings on aluminium substrates,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 144, no. 1–3, pp. 40–45, 2011, doi: 10.1016/j.micromeso.2011.04.014.
- [36] L. Calabrese, L. Bonaccorsi, D. Di Pietro, and E. Proverbio, “Effect of process parameters on behaviour of zeolite coatings obtained by hydrothermal direct synthesis on aluminium support,” *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 8 PART B, pp. 12837–12845, 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.04.138.
- [37] A. Freni, L. Bonaccorsi, L. Calabrese, A. Capri, A. Frazzica, and A. Sapienza, “SAPO-34 coated adsorbent heat exchanger for adsorption chillers,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 82, pp. 1–7, 2015, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2015.02.052.
- [38] X. Zheng, R. Z. Wang, T. S. Ge, and L. M. Hu, “Performance study of SAPO-34 and FAPO-34 desiccants for desiccant coated heat exchanger systems,” *Energy*, vol. 93, pp. 88–94, 2015, doi: 10.1016/j.energy.2015.09.024.
- [39] S. M. T. R. Dunne, “Adsorption cooling using adsorbent coated surfaces,” in *Elsevier Science (Ed.), Proc. Int. Conf. Fundam. Adsorpt*, 1998, pp. 1101–1106.
- [40] H. K. K. Okamoto, M. Teduka, T. Nakano, S. Kubokawa, “The Development of Aqsoa Water Vapor Adsorbent and Aqsoa Coated Heat Exchanger,” *IMPRES Conf., Res. Publ. Serv.*, pp. 27–32, 2010, [Online]. Available: http://www.rpsonline.com.sg/proceedings/9789810876142/html/978-981-08-7614-2_IMPRES043.xml.
- [41] U. Wittstadt *et al.*, “A novel adsorption module with fiber heat exchangers: Performance analysis based on driving temperature differences,” *Renew. Energy*, vol. 110, pp. 154–161, 2017, doi: 10.1016/j.renene.2016.08.061.
- [42] L. Calabrese, L. Bonaccorsi, A. Freni, and E. Proverbio, “Silicone composite foams for adsorption heat pump applications,” *Sustain. Mater. Technol.*, vol. 12, no. March, pp. 27–34, 2017, doi: 10.1016/j.susmat.2017.04.002.
- [43] L. Calabrese, L. Bonaccorsi, P. Bruzzaniti, A. Freni, and E. Proverbio, “Morphological and functional aspects of zeolite filled siloxane composite foams,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 135, no. 2, pp. 1–10, 2018, doi: 10.1002/app.45683.
- [44] L. Calabrese, L. Bonaccorsi, P. Bruzzaniti, G. Gulli, A. Freni, and E. Proverbio, “Zeolite filled siloxane composite foams: Compression property,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 135, no. 15, pp. 1–11, 2018, doi: 10.1002/app.46145.
- [45] S. J. Metz, W. J. C. Van De Ven, J. Potreck, M. H. V. Mulder, and M. Wessling, “Transport of

water vapor and inert gas mixtures through highly selective and highly permeable polymer membranes,” *J. Memb. Sci.*, vol. 251, no. 1–2, pp. 29–41, Apr. 2005, doi: 10.1016/j.memsci.2004.08.036.

- [46] J. Balster, O. Krupenko, I. Pünt, D. F. Stamatialis, and M. Wessling, “Preparation and characterisation of monovalent ion selective cation exchange membranes based on sulphonated poly(ether ether ketone),” *J. Memb. Sci.*, vol. 263, no. 1–2, pp. 137–145, 2005, doi: 10.1016/j.memsci.2005.04.019.
- [47] J. E. M. and T. J. F. Paras N. Prasad, “POLY(ARYLENE ETHER KETONE) CHEMISTRY: RECENT ADVANCES IN SYNTHESIS AND APPLICATIONS,” in *Polymers and Other Advanced Materials Emerging Technologies and Business Opportunities*, L. Springer Science+Business Media, Ed. 1995, pp. 69–82.
- [48] D. S. K. and M. D. Guiver, “Development of Sulfonated Poly(ether-ether ketone)s for PEMFC and DMFC,” in *Polymer Membranes for Fuel Cells*, 2008, pp. 51–86.
- [49] M. T. Bishop, F. E. Karasz, P. S. Russo, and K. H. Langley, “Solubility and Properties of a Poly(aryl ether ketone) in Strong Acids,” *Macromolecules*, vol. 18, no. 1, pp. 86–93, 1985, doi: 10.1021/ma00143a014.
- [50] G. P. Robertson, S. D. Mikhailenko, K. Wang, P. Xing, M. D. Guiver, and S. Kaliaguine, “Casting solvent interactions with sulfonated poly(ether ether ketone) during proton exchange membrane fabrication,” *J. Memb. Sci.*, vol. 219, no. 1–2, pp. 113–121, 2003, doi: 10.1016/S0376-7388(03)00193-5.
- [51] S. Kaliaguine, S. D. Mikhailenko, K. P. Wang, P. Xing, G. Robertson, and M. Guiver, “Properties of SPEEK based PEMs for fuel cell application,” *Catal. Today*, vol. 82, no. 1–4, pp. 213–222, 2003, doi: 10.1016/S0920-5861(03)00235-9.
- [52] P. Xing, G. P. Robertson, M. D. Guiver, S. D. Mikhailenko, K. Wang, and S. Kaliaguine, “Synthesis and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone) for proton exchange membranes,” *J. Memb. Sci.*, vol. 229, no. 1–2, pp. 95–106, 2004, doi: 10.1016/j.memsci.2003.09.019.
- [53] R. Y. M. Huang, P. Shao, C. M. Burns, and X. Feng, “Sulfonation of poly(ether ether ketone)(PEEK): Kinetic study and characterization,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 82, no. 11, pp. 2651–2660, 2001, doi: 10.1002/app.2118.
- [54] L. F. Cabeza, A. Solé, and C. Barreneche, “Review on sorption materials and technologies for heat pumps and thermal energy storage,” *Renew. Energy*, vol. 110, pp. 3–39, 2017, doi: 10.1016/j.renene.2016.09.059.
- [55] T. J. Barton *et al.*, “Tailored Porous Materials,” pp. 2633–2656, 1999.
- [56] B. Debelak and K. Lafdi, “Use of exfoliated graphite filler to enhance polymer physical properties,” vol. 45, pp. 1727–1734, 2007, doi: 10.1016/j.carbon.2007.05.010.
- [57] D. D. L. Chung, “A review of exfoliated graphite,” *J. Mater. Sci.*, 2015, doi: 10.1007/s10853-015-9284-6.
- [58] Y. I. Aristov, M. M. Tokarev, A. Freni, I. S. Glaznev, and G. Restuccia, “Kinetics of water adsorption on silica Fuji Davison RD,” vol. 1387, pp. 65–71, 2006, doi: 10.1016/j.micromeso.2006.06.008.
- [59] Y. I. Aristov, I. S. Glaznev, A. Freni, and G. Restuccia, “Kinetics of water sorption on SWS-1L (calcium chloride confined to mesoporous silica gel): Influence of grain size and

temperature,” vol. 61, pp. 1453–1458, 2006, doi: 10.1016/j.ces.2005.08.033.

- [60] A. A. H. P. Aht *et al.*, “Adsorptive Heat Transformation and Storage : Thermodynamic and Kinetic Aspects,” pp. 1–18, 2018, doi: 10.1007/978-3-319-51287-7.
- [61] I. S. Glaznev and Y. I. Aristov, “The effect of cycle boundary conditions and adsorbent grain size on the water sorption dynamics in adsorption chillers,” *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 53, pp. 1893–1898, 2010, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2009.12.069.
- [62] I. S. Girnuk and Y. I. Aristov, “Dynamics of water vapour adsorption by a monolayer of loose AQSOA™ -FAM-Z02 grains : Indication of inseparably coupled heat and mass transfer,” *Energy*, vol. 114, pp. 767–773, 2016, doi: 10.1016/j.energy.2016.08.056.
- [63] A. Sapienza, S. Santamaria, A. Frazzica, A. Freni, and Y. I. Aristov, “Dynamic study of adsorbers by a new gravimetric version of the Large Temperature Jump method,” vol. i, pp. 1244–1251, 2014, doi: 10.1016/j.apenergy.2013.09.005.
- [64] S. Santamaria, A. Sapienza, A. Frazzica, A. Freni, I. S. Girnuk, and Y. I. Aristov, “Water adsorption dynamics on representative pieces of real adsorbers for adsorptive chillers,” vol. 134, pp. 11–19, 2014, doi: 10.1016/j.apenergy.2014.07.053.
- [65] M. M. Tokarev and Y. I. Aristov, “A new version of the Large Temperature Jump method : The thermal response (T e LTJ),” *Energy*, vol. 140, pp. 481–487, 2017, doi: 10.1016/j.energy.2017.08.093.
- [66] L. Unnikrishnan, S. K. Nayak, S. Mohanty, and G. Sarkhel, “Polyethersulfone membranes: The effect of sulfonation on the properties,” *Polym. - Plast. Technol. Eng.*, vol. 49, no. 14, pp. 1419–1427, 2010, doi: 10.1080/03602559.2010.496399.
- [67] N. Shibuya and R. S. Porter, “Kinetics of PEEK Sulfonation in Concentrated Sulfuric Acid,” *Macromolecules*, vol. 25, no. 24, pp. 6495–6499, 1992, doi: 10.1021/ma00050a017.
- [68] L. Unnikrishnan, S. Mohanty, and S. K. Nayak, “Proton exchange membranes from sulfonated poly(ether ether ketone) reinforced with silica nanoparticles,” *High Perform. Polym.*, vol. 25, no. 7, pp. 854–867, 2013, doi: 10.1177/0954008313487392.
- [69] F. Trotta, E. Drioli, C. Moraglio, and E. Baima Poma, “Sulfonation of polyetheretherketone by chlorosulfuric acid,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 70, no. 3, pp. 477–482, 1998, doi: 10.1002/(SICI)1097-4628(19981017)70:3<477::AID-APP8>3.0.CO;2-K.
- [70] P. Knauth, H. Hou, E. Bloch, E. Sgreccia, and M. L. Di Vona, “Thermogravimetric analysis of SPEEK membranes: Thermal stability, degree of sulfonation and cross-linking reaction,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 92, no. 2, pp. 361–365, 2011, doi: 10.1016/j.jaap.2011.07.012.
- [71] L. Calabrese *et al.*, “Development and characterization of silane-zeolite adsorbent coatings for adsorption heat pump applications,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 116, pp. 364–371, 2017, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2017.01.112.
- [72] J. Auimviriyavat, S. Changkhamchom, and A. Sirivat, “Development of Poly(Ether Ether Ketone) (Peek) with Inorganic Filler for Direct Methanol Fuel Cells (DMFCs),” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, no. 22, pp. 12527–12533, Nov. 2011, doi: 10.1021/ie2006005.
- [73] L. Lin, N. Ecke, M. Huang, X. Q. Pei, and A. K. Schlarb, “Impact of nanosilica on the friction and wear of a PEEK/CF composite coating manufactured by fused deposition modeling (FDM),” *Compos. Part B Eng.*, vol. 177, p. 107428, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.compositesb.2019.107428.

- [74] T. Chuesutham *et al.*, “Improvement of sulfonated poly(ether ether ketone)/Y zeolite -SO₃H via organo-functionalization method for direct methanol fuel cell,” *Renew. Energy*, vol. 138, pp. 243–249, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.renene.2019.01.107.
- [75] M. Lv, Y. Wang, Q. Wang, T. Wang, and Y. Liang, “Effects of individual and sequential irradiation with atomic oxygen and protons on the surface structure and tribological performance of polyetheretherketone in a simulated space environment,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 101, pp. 83065–83073, Sep. 2015, doi: 10.1039/c5ra15441c.
- [76] A. R. Kim, M. Vinothkannan, M. H. Song, J.-Y. Lee, H.-K. Lee, and D. J. Yoo, “Amine functionalized carbon nanotube (ACNT) filled in sulfonated poly(ether ether ketone) membrane: Effects of ACNT in improving polymer electrolyte fuel cell performance under reduced relative humidity,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 188, p. 107890, May 2020, doi: 10.1016/j.compositesb.2020.107890.
- [77] R. T. S. Muthu Lakshmi, V. Choudhary, and I. K. Varma, “Sulphonated poly(ether ether ketone): Synthesis and characterisation,” *J. Mater. Sci.*, vol. 40, no. 3, pp. 629–636, Feb. 2005, doi: 10.1007/s10853-005-6300-2.
- [78] S. Swier, Y. S. Chun, J. Gasa, M. T. Shaw, and R. A. Weiss, “Sulfonated poly(ether ketone ketone) ionomers as proton exchange membranes,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 45, no. 8, pp. 1081–1091, 2005, doi: 10.1002/pen.20361.
- [79] A. Rahnavard, S. Rowshanzamir, M. J. Parnian, and G. R. Amir Khanlou, “The effect of sulfonated poly (ether ether ketone) as the electrode ionomer for self-humidifying nanocomposite proton exchange membrane fuel cells,” *Energy*, vol. 82, pp. 746–757, 2015, doi: 10.1016/j.energy.2015.01.086.
- [80] S. MacKsasitorn, S. Changkhamchom, A. Sirivat, and K. Siemanond, “Sulfonated poly(ether ether ketone) and sulfonated poly(1,4-phenylene ether ether sulfone) membranes for vanadium redox flow batteries,” *High Perform. Polym.*, vol. 24, no. 7, pp. 603–608, 2012, doi: 10.1177/0954008312446762.
- [81] S. Sonpingkam and D. Pattavarakorn, “Mechanical Properties of Sulfonated Poly (Ether Ether Ketone) Nanocomposite Membranes,” *Int. J. Chem. Eng. Appl.*, vol. 5, no. 2, pp. 181–185, 2014, doi: 10.7763/ijcea.2014.v5.374.
- [82] E. Drioli, A. Regina, M. Casciola, A. Oliveti, F. Trotta, and T. Massari, “Sulfonated PEEK-WC membranes for possible fuel cell applications,” *J. Memb. Sci.*, vol. 228, no. 2, pp. 139–148, 2004, doi: 10.1016/j.memsci.2003.07.023.
- [83] M. L. Di Vona *et al.*, “Composite polymer electrolytes of sulfonated poly-ether-ether-ketone (SPEEK) with organically functionalized TiO₂,” *J. Memb. Sci.*, vol. 369, no. 1–2, pp. 536–544, 2011, doi: 10.1016/j.memsci.2010.12.044.
- [84] A. Freni, A. Frazzica, B. Dawoud, S. Chmielewski, L. Calabrese, and L. Bonaccorsi, “Adsorbent coatings for heat pumping applications: Verification of hydrothermal and mechanical stabilities,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 50, no. 2, pp. 1658–1663, 2013, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2011.07.010.
- [85] P. Boatto, C. Boccaletti, G. Cerri, and C. Malvicino, “Internal combustion engine waste heat potential for an automotive absorption system of air conditioning Part 1: Tests on the exhaust system of a spark-ignition engine,” *Proc. Inst. Mech. Eng. Part D J. Automob. Eng.*, vol. 214, no. 8, pp. 979–982, 2000, doi: 10.1177/095440700021400816.
- [86] M. A. Lambert and B. J. Jones, “Automotive adsorption air conditioner powered by exhaust

heat. Part 1: Conceptual and embodiment design,” *Proc. Inst. Mech. Eng. Part D J. Automob. Eng.*, vol. 220, no. 7, pp. 959–972, 2006, doi: 10.1243/09544070JAUTO221.

- [87] A. Reyna-Valencia, S. Kaliaguine, and M. Bousmina, “Tensile mechanical properties of sulfonated poly(Ether Ether Ketone) (SPEEK) and BPO4/SPEEK membranes,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 98, no. 6, pp. 2380–2393, 2005, doi: 10.1002/app.22417.
- [88] A. Iulianelli and A. Basile, “Sulfonated PEEK-based polymers in PEMFC and DMFC applications: A review,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 20, pp. 15241–15255, 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.07.063.
- [89] S. M. J. Zaidi, S. D. Mikhailenko, G. P. Robertson, M. D. Guiver, and S. Kaliaguine, “Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications,” *J. Memb. Sci.*, vol. 173, no. 1, pp. 17–34, 2000, doi: 10.1016/S0376-7388(00)00345-8.
- [90] L. Calabrese, L. Bonaccorsi, A. Capri, and E. Proverbio, “Adhesion aspects of hydrophobic silane zeolite coatings for corrosion protection of aluminium substrate,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 77, no. 9, pp. 1341–1350, 2014, doi: 10.1016/j.porgcoat.2014.04.025.
- [91] L. Calabrese, L. Bonaccorsi, A. Capri, and E. Proverbio, “Effect of silane matrix composition on performances of zeolite composite coatings,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 101, pp. 100–110, 2016, doi: 10.1016/j.porgcoat.2016.08.001.
- [92] Z. Tahir, A. Ilyas, X. Li, M. R. Bilad, I. F. J. Vankelecom, and A. L. Khan, “Tuning the gas separation performance of fluorinated and sulfonated PEEK membranes by incorporation of zeolite 4A,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 135, no. 10, pp. 1–8, 2018, doi: 10.1002/app.45952.
- [93] L. Calabrese, P. Bruzzaniti, D. Palamara, A. Freni, and E. Proverbio, “New SAPO-34-SPEEK composite coatings for adsorption heat pumps: Adsorption performance and thermodynamic analysis,” *Energy*, vol. 203, p. 117814, 2020, doi: 10.1016/j.energy.2020.117814.
- [94] A. Frazzica, A. Sapienza, and A. Freni, “Novel experimental methodology for the characterization of thermodynamic performance of advanced working pairs for adsorptive heat transformers,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 72, no. 2, pp. 229–236, 2014, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2014.07.005.
- [95] A. Freni, G. Maggio, A. Sapienza, A. Frazzica, G. Restuccia, and S. Vasta, “Comparative analysis of promising adsorbent/adsorbate pairs for adsorptive heat pumping, air conditioning and refrigeration,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 104, pp. 85–95, Jul. 2016, doi: 10.1016/J.APPLTHERMALENG.2016.05.036.
- [96] L. Calabrese, L. Bonaccorsi, A. Freni, and E. Proverbio, “Synthesis of SAPO-34 zeolite filled macrocellular foams for adsorption heat pump applications: A preliminary study,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 124, pp. 1312–1318, 2017, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2017.06.121.
- [97] T. W. Kim, M. Sahimi, and T. T. Tsotsis, “Preparation and Characterization of Hybrid Hydrotalcite-Sulfonated Polyetheretherketone (SPEEK) Cation-Exchange Membranes,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, no. 21, pp. 9504–9513, Nov. 2009, doi: 10.1021/ie801839u.
- [98] L. Bonaccorsi, L. Calabrese, S. De Antonellis, A. Freni, C. Joppolo, and M. Motta, “Composite silicone-SAPO-34 foams: Experimental characterization for open cycle applications,” *E3S Web Conf.*, vol. 111, no. 201 9, pp. 4–7, 2019, doi: 10.1051/e3sconf/201911106053.
- [99] M. Fasano *et al.*, “Atomistic modelling of water transport and adsorption mechanisms in silicoaluminophosphate for thermal energy storage,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 160, no. May, p.

114075, 2019, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2019.114075.

- [100] L. Jia, X. Xu, H. Zhang, and J. Xu, “Sulfonation of polyetheretherketone and its effects on permeation behavior to nitrogen and water vapor,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 60, no. 8, pp. 1231–1237, 1996, doi: 10.1002/(SICI)1097-4628(19960523)60:8<1231::AID-APP16>3.0.CO;2-4.
- [101] A. Sapienza *et al.*, “An innovative adsorptive chiller prototype based on 3 hybrid coated / granular adsorbers,” *Appl. Energy*, vol. 179, pp. 929–938, 2016, doi: 10.1016/j.apenergy.2016.07.056.
- [102] A. Sapienza *et al.*, “‘Water - Silica Siogel’ working pair for adsorption chillers: Adsorption equilibrium and dynamics,” *Renew. Energy*, vol. 110, pp. 40–46, Sep. 2017, doi: 10.1016/J.RENENE.2016.09.065.
- [103] A. Frazzica, *Dynamics of Adsorptive Systems for Heat Transformation Optimization of Adsorber , Adsorbent and Cycle . .*
- [104] S. Tagliaferri, A. Panagiotopoulos, and C. Mattevi, “Direct ink writing of energy materials,” 2020, doi: 10.1039/d0ma00753f.
- [105] V. Egorov, U. Gulzar, Y. Zhang, S. Breen, and C. O. Dwyer, “Evolution of 3D Printing Methods and Materials for Electrochemical Energy Storage,” vol. 2000556, pp. 1–27, 2020, doi: 10.1002/adma.202000556.