



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MESSINA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA

DOTTORATO DI RICERCA IN: INGEGNERIA E CHIMICA DEI MATERIALI E DELLE

CONSTRUZIONI

TESI DI DOTTORATO

**SVILUPPO DI UN INNOVATIVO MATERIALE ADSORBENTE
PER APPLICAZIONI NEL SETTORE DELLE MACCHINE AD
ADSORBIMENTO**

Dottorando:

Ing. Giuseppe Gullì

Coordinatore:

Prof. S. Galvagno

Tutor:

Prof. L. M. Bonaccorsi

Ing. A. Freni (C.N.R. – I.T.A.E.)

Anno Accademico 2016 / 2017

SOMMARIO

1	Introduzione	1
2	Sistemi di climatizzazione	6
2.1	Sistemi a compressione di vapore	7
2.1.1	Ciclo termodinamico	8
2.1.2	Problematiche principali.....	9
3	Sistemi ad adsorbimento solido	10
3.1	Materiali e fluidi refrigeranti	11
3.2	Principio di funzionamento	13
3.3	Ciclo termodinamico	14
3.4	Prestazioni termodinamiche	17
3.5	Stato dell'arte.....	18
3.6	Principali problematiche.....	20
3.6.1	Trasferimento di calore.....	21
3.6.2	Trasferimento di vapore	23
3.7	Strategie di gestione e possibili soluzioni.....	23
3.7.1	Sviluppo dei sistemi consolidati.....	26
4	Schiume composite	27
4.1	Materiali compositi.....	27
4.2	Zeoliti.....	28
4.3	Silossani.....	31
4.4	Sintesi delle schiume composite.....	33
4.5	Meccanismo di schiumaggio	35
5	Densità e morfologia	38
5.1	Morfologia delle schiume	39
5.1.1	Morfologia longitudinale	40

5.1.2	Morfologia trasversale.....	42
5.2	Distribuzione e dimensioni dei pori.....	43
6	Comportamento meccanico	46
6.1	Comportamento a compressione	47
6.1.1	Influenza della zeolite.....	50
6.1.2	Energia di assorbimento	54
6.2	Comportamento a compressione ciclica	56
6.2.1	Effetto Mullins	57
6.2.2	Prove cicliche	58
6.2.3	Analisi dei risultati	58
6.3	Prove di adesione.....	63
6.3.1	Preparazione campioni	64
6.3.2	Prova di trazione.....	65
6.3.3	Prove di compressione.....	67
6.3.4	Prove di pull-out.....	72
7	Adsorbimento	76
7.1	Descrizione apparato di misura	77
7.2	Tipologia di prova	78
7.3	Performance di adsorbimento	80
7.4	Influenza del contenuto di zeolite.....	82
7.5	Meccanismi di adsorbimento.....	83
8	Invecchiamento igro-termico	86
8.1	Descrizione impianto.....	87
8.1.1	Camere di adsorbimento.....	88
8.1.2	Scambiatore di calore a piastre.....	90
8.1.3	P&I circuito idraulico.....	91
8.1.4	Funzionamento	92
8.2	Invecchiamento delle schiume.....	93
8.3	Analisi risultati	95

8.3.1	Comportamento a compressione	95
8.3.2	Prove cicliche	100
8.3.3	Isobare di adsorbimento	103
9	Cinetica di adsorbimento	105
9.1	Cenni teorici	105
9.1.1	Equazioni della cinetica di ad/desorbimento.....	107
9.2	Descrizione dell'impianto.....	110
9.3	Procedura di test	114
9.4	Preparazione degli adsorbitori	115
9.5	Analisi risultati	117
9.5.1	Analisi caso base	119
9.5.2	Granuli.....	121
9.5.3	Schiume composite.....	123
9.5.4	Confronto tra le due configurazioni	126
10	Sviluppi futuri	131
10.1	Modifica del formulato	131
10.2	Conducibilità termica.....	132
10.2.1	Preparazione provini.....	133
10.2.2	Morfologia.....	133
10.2.3	Comportamento meccanico.....	133
10.3	Coating di PDMS	133
10.4	Incremento dell'adesione	135
10.5	Adsorbitore di prova	136
	Conclusioni	137
	Bigliografia	140

1 Introduzione

La globalizzazione e lo sviluppo geopolitico hanno portato un notevole incremento della richiesta energetica a livello mondiale. Il baricentro della domanda di energia si sta fortemente spostando verso le economie emergenti, in particolare Cina, India e Medio Oriente, responsabili dell'aumento di un terzo, rispetto al livello attuale, del consumo energetico mondiale nel 2035. Viceversa, l'Europa, a causa della minor crescita della popolazione e della crescita economica ridotta, presenta un minore incremento della richiesta energetica. La Figura 1 permette di osservare la richiesta di energia primaria nel mondo prevista nel 2035 dal "World Energy Outlook 2013"[1].



Figura 1: Domanda energetica in Mtoe prevista per il 2035.

Il sistema energetico mondiale continua ad essere dominato dai combustibili fossili, che nel 2030 copriranno circa l'83% della domanda energetica. Il petrolio continuerà ad essere il combustibile principale con una domanda che andrà da 84 mb/d (milioni di barili al giorno) a 166 mb/d. La Figura 2 riassume la ripartizione delle fonti energetiche nel 2030 prevista dall'"International Energy Agency (IEA) [2]".

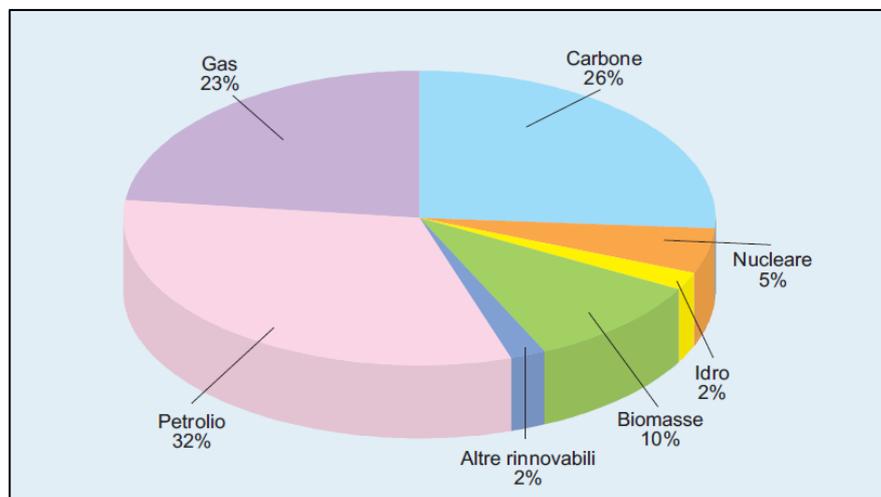


Figura 2: Distribuzione fonti energetiche prevista nel 2030.

In Italia, dal 2000 al 2014, i consumi nel settore civile hanno subito una crescita del 9,3%, mentre i consumi nel settore industriale e agricolo hanno subito delle riduzioni grazie all'introduzione di tecnologie rinnovabili come i sistemi eolici e fotovoltaici [3]. La Figura 3 mostra la distribuzione dei consumi finali di energia in Italia nel 2014.

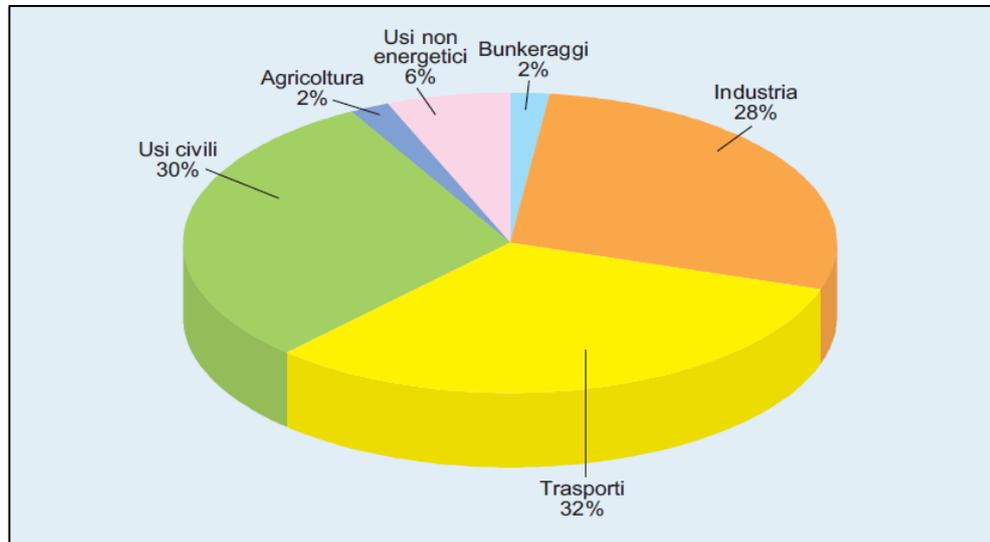


Figura 3: Consumi energetici finali per settore in Italia nel 2014.

Le continue richieste energetiche influiscono pesantemente sull'ecosistema della Terra ed hanno sottoposto l'uomo ad una sfida molto impegnativa. Tale sfida vede contrapporsi da un lato il continuo incremento della domanda energetica per soddisfare i crescenti bisogni della popolazione mondiale e dall'altro la disponibilità delle abbondanti, ma pur sempre limitate, risorse che il nostro pianeta è in grado di offrire. La criticità di tale sfida è confermata da recenti studi [4], che vedono la Terra vicina ad un punto di non ritorno che potrebbe portare il pianeta al collasso, provocando la distruzione degli ecosistemi vegetali e animali. Per esempio, l'uso del legno per la costruzione di edifici, per la combustione o per la produzione di carbone ha comportato l'estinzione di grandi ecosistemi forestali e l'alterazione di equilibri idrogeologici e biologici.

Alla luce di questi studi, numerosi meeting internazionali sono stati organizzati per definire diverse strategie per salvaguardare il pianeta. Nonostante il protocollo di Kyoto [5], entrato in vigore nel 2005, che andava contro gli interessi delle principali potenze mondiali, solo da qualche anno si è iniziato a pensare a delle strategie vere e realistiche per risolvere il problema ambientale. Tra gli accordi più recenti si ricorda la conferenza di Durban, in cui i paesi emergenti (Brasile, Sud Africa) e i principali paesi industrializzati (Stati Uniti e Cina), hanno deciso di convergere verso la necessità di sviluppare una politica per ridurre le emissioni inquinanti a partire dal 2020. Una delle soluzioni proposte è stata quella di intraprendere la politica dello sviluppo sostenibile che consiste nell'investire sulle energie rinnovabili in quanto assicurano una maggiore sostenibilità ambientale rispetto alla fonti classiche come petrolio e carbone.

Per sviluppo sostenibile si intende lo sviluppo che soddisfa le esigenze del presente senza compromettere la capacità delle generazioni future di soddisfare le proprie [6].

I tre pilastri dello sviluppo sostenibile sono:

- crescita economica: prevede la massimizzazione del benessere;
- equità sociale: per promuovere il benessere diffuso;
- protezione dell'ambiente: connesso alla conservazione delle risorse fisiche e biologiche del sistema.

All'interno del settore civile e non solo, i sistemi di condizionamento dell'aria influenzano notevolmente i consumi in quanto sono usati in diverse applicazioni come, per esempio, la conservazione dei prodotti alimentari e la termoregolazione degli ambienti (sia per il caldo che per il freddo). Il controllo della temperatura si può ottenere con diverse tecniche più o meno simili tra di loro. Fra queste le più indicate sono i sistemi a compressioni azionati da un motore elettrico o endotermico, i sistemi ad assorbimento ed, infine, i sistemi ad adsorbimento.

Attualmente, i sistemi di condizionamento più usati sono quelli a compressione di vapore che sono stati diffusi negli ultimi 60 anni saturando il mercato dei sistemi di condizionamento a causa dell'ottimo rapporto qualità-prezzo. Questi sistemi sono molto affidabili, semplici da costruire, economici e possono essere inseriti all'interno di sistemi di cogenerazione. Il principio di funzionamento si basa su un compressore meccanico, alimentato da energia elettrica, che comprime un fluido di lavoro a base, solitamente, di clorofluorocarburi (CFC) [7]. I sistemi a compressione di vapore, nonostante l'ampio utilizzo, presentano numerosi problemi come:

- l'aumento dei consumi di energia elettrica, che prova sovraccarichi e possibili collassi della rete stessa. Un esempio significativo è il picco di potenza di 1625 MW verificatosi a Milano nel luglio del 2007 causato dall'eccessivo uso di sistemi di raffreddamento [8];
- problemi relativi all'inquinamento atmosferico ed effetto serra, legati alle emissioni di CFC nell'ambiente [9].

Alla luce di questi problemi, è ipotizzabile che, in uno scenario futuro in cui la domanda energetica per la climatizzazione andrà sicuramente crescendo, si delineerà, sia in Italia che a livello internazionale, una politica di incentivo allo sfruttamento del calore di scarto disponibile a scopi cogenerativi e trigenerativi.

Un campo in via di sviluppo è quello delle pompe di calore e dei refrigeratori ad adsorbimento (Adsorptive Heat Transformers - AHT) alimentati da energia termica; tali sistemi energetici rappresentano un'importante alternativa ai tradizionali sistemi a compressione di vapore.

Il funzionamento di questi sistemi è basato sulla capacità di alcuni solidi porosi (es. zeoliti, gel di silice, carbone attivo) di adsorbire reversibilmente vapori non dannosi per l'ambiente (es. acqua ed etanolo). Queste macchine presentano alte potenzialità e vantaggi di seguito sintetizzati:

- impiegano energia termica (e non elettrica) a basso livello di temperatura ($T < 100^{\circ}\text{C}$) proveniente da calori di scarto [10]–[12], sistemi di cogenerazione e sistemi solari [13];
- utilizzo di fluidi ecologici, per esempio acqua, caratterizzati da indici ODP (Ozone Depletion Potential) e GWP (Global Warming Potential) nulli;
- assenza di parti in movimento con vantaggi in termini di silenziosità, affidabilità e durabilità.

I campi applicativi sono quelli del condizionamento degli edifici, ma anche quelli degli autoveicoli, utilizzando i calori di scarto proveniente dai motori endotermici. I primi sistemi AHT sono stati sviluppati negli anni 80 per applicazioni di tipo industriale con potenze superiori ai 100 kW, limitando tuttavia l'impiego di questi sistemi in ambito commerciale (sistemi a media-bassa potenza). La diffusione di tali macchine risulta essere limitata a causa delle performance (in termini di COP e di densità di potenza specifica) più basse rispetto ai sistemi a compressione di vapore e ad assorbimento liquido. La ricerca nel campo delle macchine ad adsorbimento sta cercando di rendere competitive queste macchine; numerosi sono i prototipi realizzati [14] e confrontati, in termini di potenza specifica, con i tradizionali sistemi presenti nel mercato. Incrementare la densità di potenza specifica (kW/m^3 o kW/kg) rendendola competitiva con i tradizionali sistemi a compressione di vapore, è una sfida che i ricercatori stanno portando avanti per introdurre sul mercato questi efficaci sistemi di condizionamento. Negli ultimi anni, la comunità scientifica si è dedicata all'ottimizzazione delle prestazioni dinamiche dei sistemi AHT. In particolare, la caratterizzazione dinamica dei materiali adsorbenti e dei componenti principali che costituiscono le macchine ad adsorbimento (adsorbitori, evaporatori e condensatori) rappresenta un punto focale per il miglioramento e lo sviluppo dei sistemi AHT. Lo sviluppo di innovativi e performanti materiali adsorbenti è il punto di partenza di questa tesi di dottorato. Uno dei materiali più utilizzati per le sue ottime proprietà adsorbenti è la zeolite (FAM Z01) [15]. All'interno dei sistemi ad adsorbimento la zeolite è usata sia sotto forma di granuli che di coating (rivestimenti composti a base di una matrice silanica). Le performance dei coating, soprattutto in termini di scambio termico, sono molto promettenti ma, tali sistemi, presentano problematiche di limitata resistenza meccanica e, soprattutto, spessori ridotti, che comportano un quantitativo molto basso di materiali adsorbente su unità di superficie. La soluzione proposta all'interno dell'attività di ricerca del dottorato prevede la caratterizzazione di un innovativo materiale adsorbente a base di schiume composite di zeolite.

Questa soluzione, inserita come alternativa ai tradizionali coating, potrebbe permettere di migliorare sia la resistenza meccanica, che il quantitativo di zeolite presente all'interno di un adsorbitore.

L'attività di dottorato, resa possibile grazie ad una collaborazione tra il Dipartimento di Ingegneria (Università degli Studi di Messina) e il Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR-ITAE), può essere riassunta mediante le seguenti linee guida articolate e sviluppate nel corso dei 3 anni:

- individuazione di un'alternativa ai classici coating di silano-zeolite. La scelta è ricaduta su sistemi a base di schiuma composita in modo tale da sfruttare l'interazione tra i gruppi ossidrilici ($-OH$) della zeolite e quelli dei siliconi;
- scelta del formulato ottimale: utile per ottenere un formulato chimicamente stabile in grado di fornire ottime proprietà meccaniche ed adsorbenti. In seguito, sono state effettuate analisi morfologiche per analizzare il layout dei nuovi materiali compositi;
- studio delle proprietà meccaniche: per studiare la resistenza a compressione e l'adesione tra la schiuma composita e l'alluminio;
- studio delle proprietà adsorbenti: eseguito mediante isobare di adsorbimento. Successivamente, è stato previsto anche un meccanismo di adsorbimento.
- studio delle proprietà meccaniche ed adsorbenti dopo diversi cicli di invecchiamento idrotermico: per verificare la stabilità dei materiali;
- realizzazione di un adsorbitore in micro-scale per analizzare il comportamento della cinetica di adsorbimento/desorbimento grazie all'uso di una stazione di prova appositamente progettata.

2 Sistemi di climatizzazione

Per impianti di condizionamento o climatizzazione si intendono quei sistemi adatti al controllo contemporaneo della temperatura e dell'umidità negli ambienti. La climatizzazione si ottiene trasportando il calore da un ambiente all'altro:

- sottraendo calore all'ambiente (climatizzazione estiva);
- fornendo calore all'ambiente (climatizzazione invernale).

L'ambiente esterno riceverà il calore proveniente dal locale da climatizzare in estate e cederà, invece, calore al locale da riscaldare in inverno. Le macchine per la climatizzazione, per trasportare il calore, devono applicare un lavoro, in quanto il trasferimento del calore non avviene in modo spontaneo. Nello specifico, per la produzione del freddo, necessario agli impianti di climatizzazione, si deve ricorrere a particolari macchine chiamate macchine frigorifere a ciclo inverso. Nei cicli inversi, il sistema M di Figura 4 mediante la spesa di lavoro esterno $/L/$ assorbe una determinata quantità di calore $/Q_2/$ da una sorgente posta ad una temperatura più bassa (T_2), cedendo ad un "serbatoio" a temperatura più alta (T_1) una quantità di calore $/Q_1/$ che non è altro che somma del calore $/Q_2/$, asportato alla temperatura T_2 , e dell'equivalente termico del lavoro $/L/$.

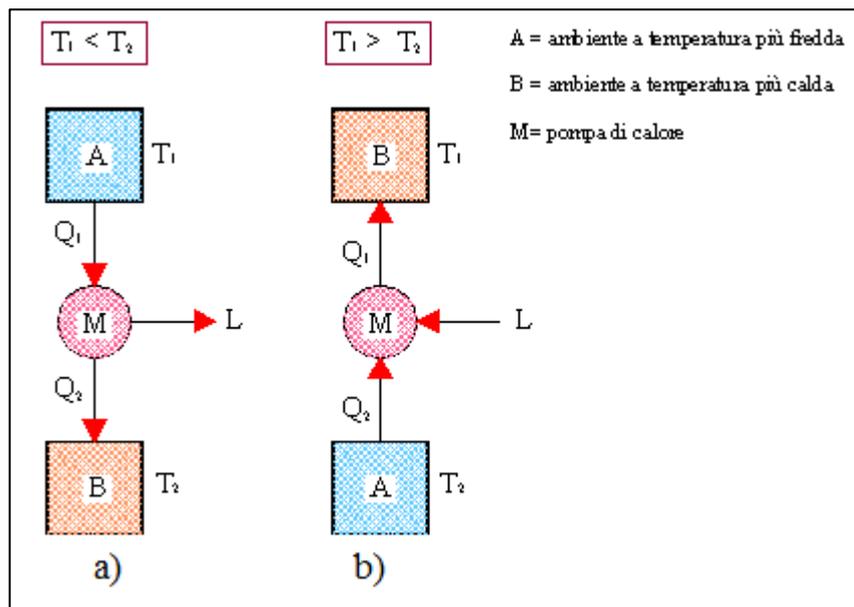


Figura 4: Layout semplificato di una pompa di calore (a) e di una macchina frigorifera (b).

Nelle macchine frigorifere, chiamate comunemente "chiller", si trasferisce calore continuamente da una sorgente a temperatura più bassa (l'ambiente da raffreddare) ad una a più alta temperatura (l'ambiente esterno). Invece, nelle pompe di calore, si rende disponibile ad un sistema isolato (l'ambiente da riscaldare) una quantità di calore, ad alta temperatura, sottratta all'ambiente esterno posto ad una temperatura più bassa. In generale, dal punto di vista tecnologico, è possibile progettare e realizzare sistemi che funzionano sia da pompe di calore che da chiller.

Le performance delle macchine operanti con un ciclo inverso vengono valutate tramite il “coefficiente di performance (COP)” definito dalla seguente equazione [16]:

$$COP = \frac{E_{ottenuta}}{E_{spesa}}; \quad (1)$$

Risulta evidente che il valore del COP cambia a secondo che la macchina lavori da pompa di calore o da chiller:

$$\left\{ \begin{array}{l} COP_{p.c.} = \frac{|Q_1|}{|L|} = \frac{|Q_2| + |L|}{|L|} = 1 + \frac{|Q_2|}{|L|} \\ COP_{ch.} = \frac{|Q_2|}{|L|} \\ |Q_1| = |Q_2| + |L| \end{array} \right. \rightarrow COP_{p.c.} = 1 + COP_{ch.}; \quad (2)$$

Osservando l'ultima equazione risulta evidente che il COP per le pompe di calore risulta essere sempre maggiore di quello del chiller. Tra i sistemi di climatizzazione più conosciuti e usati si ricorda:

- Sistemi a compressione di vapore;
- Sistemi a termocompressione;
- Sistemi ad assorbimento liquido;
- Sistemi ad adsorbimento solido;
- Sistemi ad effetto fotoelettrico.

2.1 SISTEMI A COMPRESSIONE DI VAPORE

Dei sistemi precedentemente elencati, i sistemi a compressione di vapore sono i più usati ad oggi. Tutti questi componenti sono collegati tra loro mediante una serie di tubazioni. La Figura 5 mostra un schema di un tipico sistema a compressione di vapore.

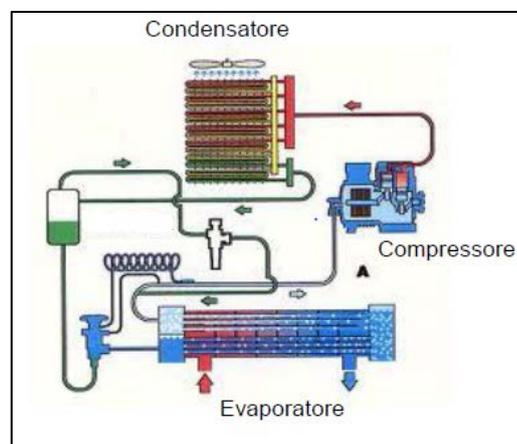


Figura 5: Layout di un sistema a compressione di vapore.

I componenti principali sono:

- Compressore elettrico: che aspira il fluido refrigerante evaporato e lo comprime innalzando la pressione e la temperatura;
- Condensatore: il cui vapore condensa cedendo il calore latente di condensazione all'ambiente circostante;
- Valvola di laminazione: in cui il fluido condensato si espande riducendo la pressione e la temperatura, portandosi al punto iniziale del ciclo;
- Evaporatore: in cui il fluido refrigerante evapora asportando il calore latente dall'ambiente da refrigerare.

2.1.1 CICLO TERMODINAMICO

Le macchine termiche a ciclo inverso utilizzano la compressione di un gas refrigerante, solitamente un clorofluorocarburo. Il corrispondente ciclo termodinamico, che viene compiuto nelle macchine frigorifere sul fluido refrigerante, si realizza collegando opportunamente i quattro elementi visti mediante un ciclo inverso (percorso in senso antiorario). Al contrario dei cicli diretti (dove l'obiettivo è produrre lavoro meccanico a partire dalla fornitura di calore ad alta temperatura) nei cicli inversi si preleva il calore dalla sorgente a temperatura inferiore cedendo calore al pozzo a temperatura superiore a spese del lavoro necessario per azionare il compressore. Infatti, l'area del ciclo inverso su un piano $p-v$ rappresenta un lavoro negativo, cioè fatto dall'esterno sull'unità di massa del fluido durante il ciclo, mentre sul piano di Gibbs ($T-S$) rappresenta una quantità di calore negativa, cioè trasmessa dal sistema (fluido) all'ambiente esterno. Il ciclo ideale di un sistema a compressione di vapore è rappresentato nel diagramma $p-h$ della Figura 6.

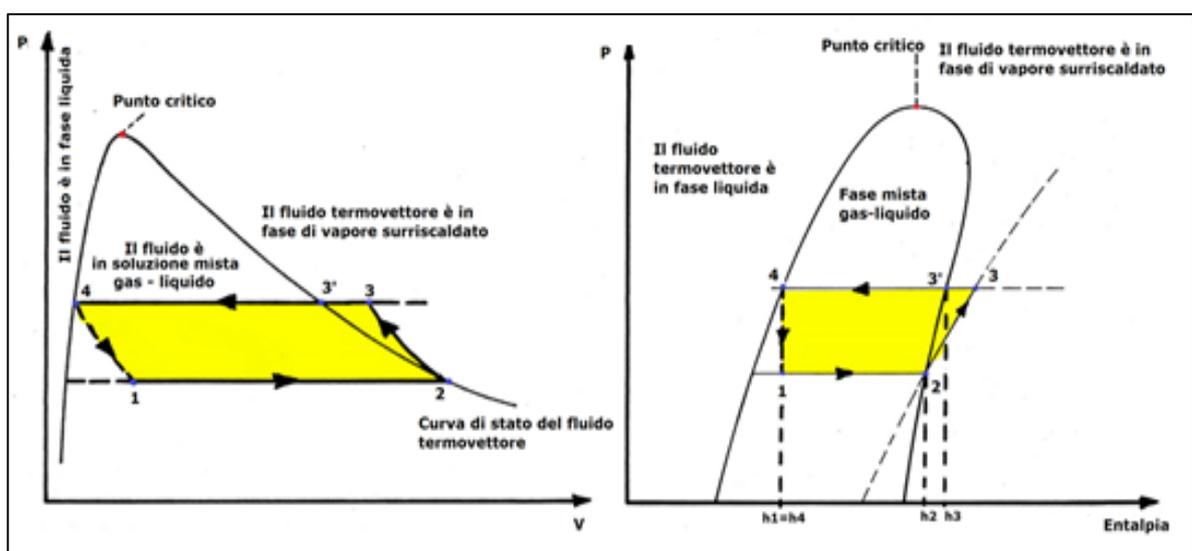


Figura 6: Ciclo termodinamico ideale per una macchina a compressione di vapore.

Il ciclo inverso ideale di refrigerazione, detto ciclo frigorifero, è suddiviso nelle seguenti 4 fasi:

- fase 1-2 (compressione isoentropica): il vapore saturo, a bassa pressione, entra nel compressore (punto 1) e subisce una compressione adiabatica reversibile che lo porta nella regione del vapore surriscaldato a valori di pressione e temperatura più alti (punto 2);
- fase 2-3 (condensazione a pressione costante): il vapore surriscaldato entra in uno scambiatore di calore, detto condensatore, che opera inizialmente un processo di desurriscaldamento (2-2') ed in seguito il vero e proprio processo di condensazione (2'-3). Il vapore, cedendo la quantità di calore, subisce una trasformazione di stato ed esce sotto forma di liquido saturo (punto 3);
- fase 3-4 (espansione isoentalpica): il fluido di lavoro allo stato liquido entra in una valvola di laminazione che, costituendo una resistenza localizzata, ne diminuisce bruscamente la pressione e la temperatura (punto 4);
- fase 4-1 (evaporazione a pressione costante): il fluido, a titolo basso, entra in un secondo scambiatore di calore, detto evaporatore, ove, prelevando la quantità di calore, passa allo stato di vapore saturo (punto 1 sulla campana) chiudendo così il ciclo termodinamico.

2.1.2 PROBLEMATICHE PRINCIPALI

Nonostante le elevate potenzialità e la relativa semplicità costruttiva, i sistemi a compressione presentano degli svantaggi non trascurabili. Il primo riguarda l'uso del compressore elettrico che richiede grandi quantità di energia, proporzionali al suo volume, per compiere la fase di compressione. L'energia è fornita sotto forma di energia meccanica o elettrica, causando un notevole consumo energetico. Secondo aspetto critico è la presenza di parti in movimento che causano problemi di durabilità, di vibrazione, di rumore, richiedendo spesso lavori di manutenzione. Un ulteriore problema si rileva nell'uso di refrigeranti molto pericolosi per l'ambiente che contribuiscono pericolosamente ad aumentare l'effetto serra e il buco nell'ozono. Infatti, i fluidi refrigeranti più utilizzati sono i CFC (clorofluorocarburi) e i HCFC (idroclorofluorocarburi), prodotti dalla sintesi di derivati del metano ed etano in cui gli atomi di idrogeno sono sostituiti totalmente o parzialmente da cloro e fluoro. Se non smaltiti in maniera adeguata, le molecole di CFC disperse nella stratosfera, vengono dissociate dalla radiazione solare, liberando atomi di cloro e fluoro che sono in grado di distruggere l'ozono. La necessità di limitare i consumi elettrici e di ridurre il quantitativo di refrigeranti tossici ha spinto la ricerca a ottimizzare nuovi sistemi di condizionamento dell'aria, come i sistemi ad adsorbimento solido (Adsorptive Heat Transformers, AHT), in grado di essere alimentati da energia termica, di usare fluidi refrigeranti atossici e di non avere parti meccaniche in movimento [17].

3 Sistemi ad adsorbimento solido

Il principio di funzionamento delle macchine ad adsorbimento solido si basa sulle capacità di alcuni materiali, definiti “materiali adsorbenti”, di poter adsorbire (Figura 7) in modo reversibile alcune molecole di vapore (fluido refrigerante o di lavoro). Il legame che si instaura tra le molecole di vapore e il materiale adsorbente è di natura chimica. Il principale vantaggio di questi innovativi sistemi di condizionamento è che non sono alimentati da energia elettrica ma da energia termica a bassa temperatura, ottenibile senza grosse difficoltà; infatti, fonti energetiche come l’energia solare o il calore di scarto dei motori endotermici potrebbero essere alcune delle soluzioni tecnologiche utili per il funzionamento di questi sistemi.

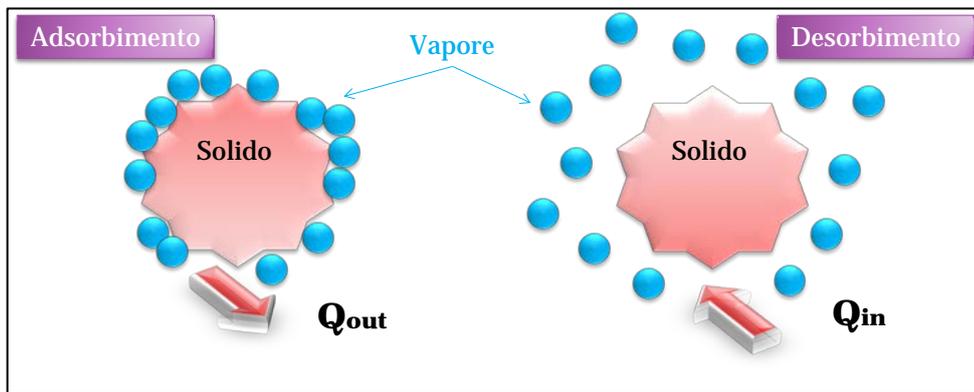


Figura 7: Schema delle fasi di ads/desorbimento.

Di base queste macchine sono molto simili ai sistemi a compressione di vapore (alimentati da energia elettrica); una delle principali differenze è che al posto del compressore elettrico si impiega uno termico, all’interno del quale sono contenuti i materiali adsorbenti. La possibilità di rigenerare termicamente l’adsorbitore in modo che possa adsorbire ciclicamente, per svariate volte senza nessuna alterazione, è di sicuro un’ottima soluzione tecnologica per abbassare i consumi di energia elettrica. Nonostante il ciclo termodinamico di base dei sistemi ad adsorbimento sia caratterizzato da valori di COP inferiori a quelli delle macchine a compressione di vapore, tali sistemi possono diventare competitivi se confrontati in termini di energia primaria, giustificando il possibile impiego delle macchine ad adsorbimento nel settore della climatizzazione.

Tabella 1: COP di diverse tipologie di chiller.

Tipo di sistema di raffreddamento e coppie di lavoro		COP _{ch}
Adsorbimento solido	Carbone – Metanolo	0,12 – 1,06
	Zeolite – Acqua	0,28 – 1,4
	Gel di silice – Acqua	0,25 – 0,65
Adsorbimento liquido	Metanolo – Acqua	0,7 – 1,1
	Bromuro di litio – Acqua	
Compressione di vapore	-	3 – 4

I sistemi ad adsorbimento solido confrontati con le macchine ad assorbimento liquido, anch'esse di tipo thermally driven, presentano prestazioni leggermente inferiori, ma hanno il vantaggio di poter operare con temperature di rigenerazione tipicamente più basse, di non risentire dell'orientazione o di vibrazioni esterne e di non richiedere né la periodica sostituzione della coppia di lavoro, né una particolare manutenzione considerata l'assenza di parti in movimento [18]. La Tabella 1 riporta i valori di COP, in modalità chiller, per i tre sistemi analizzati [19].

I primi prototipi, realizzati all'inizi degli anni 20, contenevano unità basate su gel di silice e biossido di zolfo e venivano impiegati sia a bordo di vagoni ferroviari che per refrigeratori industriali [20]. Dopo un calo dell'interesse, dovuto principalmente al sopravvento nel mercato dei sistemi a compressione di vapore, questa tecnologia è stata rispolverata a seguito delle crisi petrolifere e dei rapporti sull'effetto serra e sul buco nell'ozono. I summit di Montreal e di Kyoto hanno dato nuovi impulsi alla ricerca delle macchine ad adsorbimento, portando per esempio alla realizzazione di cicli termodinamici avanzati, all'introduzione di nuove coppie di lavoro e al miglioramento del design dei principali componenti. Nonostante i progressi, le performance dei sistemi AHT non sono ancora competitive con i sistemi a compressione di vapore sia in termini di COP sia di densità di potenza specifica (volumetrica e massica); specialmente quest'ultimo parametro rappresenta una forte limitazione di questi sistemi in ambito commerciale e, in particolare, nel settore dei trasporti, dove il contenimento dei pesi e dei volumi rappresenta un requisito fondamentale.

3.1 MATERIALI E FLUIDI REFRIGERANTI

Uno degli aspetti più importanti nella progettazione delle macchine ad adsorbimento è la scelta della coppia adsorbente/adsorbato. Essa va fatta in base alle caratteristiche termodinamiche dei materiali presi in considerazione e in funzione della temperatura che si vuole raggiungere e, quindi, dal tipo di applicazione (refrigerazione, condizionamento dell'aria, riscaldamento dell'ambiente). La Tabella 2 mostra i fluidi refrigeranti principalmente usati.

Tabella 2: Principali fluidi refrigeranti.

Fluido refrigerante	Vantaggi	Svantaggi
Ammoniaca o Metanolo	Consentono di arrivare a temperature al di sotto dei 0°C	Fluidi tossici, infiammabili e potenzialmente corrosivi
Acqua	Atossico	Non consente di arrivare al di sotto dei 0°C

Al fluido refrigerante (adsorbato) sono richieste le seguenti proprietà:

- elevato calore latente di condensazione/vaporizzazione: allo scopo di avere una grande fornitura/sottrazione di calore per ciclo;
- buona stabilità termica;
- deve essere atossico, non infiammabile e chimicamente non aggressivo;

I materiali adsorbenti non sono altro che sostanze porose in grado di adsorbire una certa quantità di fluido refrigerante in fase vapore. Le principali caratteristiche richieste sono:

- alta variazione di uptake (w) in un range di temperature più piccolo possibile;
- reversibilità del processo di adsorbimento per svariati cicli (in teoria infiniti);
- elevata conducibilità termica;
- bassa resistenza al trasporto di massa sia intraparticellare sia interparticellare;
- basso costo.

Le classi di solidi adsorbenti tradizionali più interessanti sono:

- le zeoliti: sono una classe di minerali inorganici con una struttura cristallina regolare e microporosa. Sono caratterizzati da una enorme quantità di volumi vuoti interni (elevata porosità) [21]. Dal punto di vista chimico, le zeoliti appartengono alla classe degli allumino-silicati microporosi, idrati. Hanno una struttura cristallina complessa, caratterizzata da un'elevata superficie specifica interna ($300-600 m^2/g$). La zeolite nel campo delle macchine ad adsorbimento è utilizzata in due configurazioni:
 - granuli: inseriti all'interno delle alette degli scambiatori di calore grazie all'uso di specifiche reti metalliche;
 - coating: composito ibrido dove la zeolite è inserita all'interno di un riempitivo inerte;
- il gel di silice: a differenza delle zeoliti, è un materiale amorfo ed è costituito da un'aggregazione di particelle di silice primarie le cui dimensioni ed impacchettamento determinano le caratteristiche del prodotto finale [21] come:
 - la sua superficie specifica;
 - la distribuzione e il volume dei pori.

La dimensione dei pori varia da un minimo di $2 nm$ - $20 nm$. Le proprietà di questo materiale si possono modificare intervenendo sulla natura chimica e sulla concentrazione dei precursori [21]. Il gel di silice è indicato per applicazioni che richiedono una temperatura di rigenerazione compresa tra i $50 °C$ e i $90 °C$. La bassa temperatura di desorbimento e il basso costo sono i motivi principali che giustificano l'impiego del gel di silice nei sistemi

commerciali AHT [22]. Sopra i $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ l'utilizzo di questo materiale adsorbente è sconsigliato in quanto si potrebbe avere la degradazione del materiale stesso [23];

- i carboni attivi: sono ottenuti dalla pirolisi e dalla carburazione di materiali carboniosi quali legno, carbone. Il risultato del processo è un materiale contenente principalmente carbonio amorfo e avente una struttura altamente porosa ed elevata area specifica ($500\text{--}3000\text{ m}^2/\text{g}$), che garantisce ottime proprietà adsorbenti [21]. In particolare, dal punto di vista dell'adsorbimento, la zona più importante è quella microporosa, che si viene a creare tra i piani di grafite orientati in maniera casuale.

Ogni materiale adsorbente è in grado di adsorbire determinate molecole di adsorbato, per questo si parla di coppia di lavoro adsorbente-adsorbato. La coppia di lavoro è scelta in base al tipo di applicazione [24].

Tabella 3: Campi di applicazioni delle principali coppie di lavoro.

$T < -20^{\circ}\text{C}$	$T \approx 0^{\circ}\text{C}$	$5^{\circ}\text{C} < T < 15^{\circ}\text{C}$	$T \approx 60^{\circ}\text{C}$
Zeolite – NH_3	Carbone attivi – CH_3OH	Zeolite – H_2O Carboni attivi - NH_3 Carbone attivi – CH_3OH Gel di silice - H_2O	Zeolite – H_2O Carboni attivi - NH_3 Gel di silice - H_2O
Surgelazione	Refrigerazione	Raffreddamento ambienti	Riscaldamento ambiente

3.2 PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO

In generale, una macchina ad adsorbimento, in grado di lavorare sia come pompa di calore sia come chiller, è composta di 4 elementi principali:

- il compressore termico (adsorbitore o letto adsorbente): all'interno del quale avvengono i processi di adsorbimento e desorbimento del fluido refrigerante;
- il condensatore: dove il vapore liberato nella fase di desorbimento condensa cedendo calore all'ambiente esterno;
- l'evaporatore: dove avviene l'evaporazione (processo endotermico) del fluido refrigerante favorita dalla fase di adsorbimento;
- la valvola di laminazione: che serve a ridurre la pressione da quella di condensazione a quella di evaporazione.

Tutti gli elementi lavorano in condizioni sub-atmosferiche. L'adsorbitore, mediante valvole da vuoto, è collegato sia con il condensatore (per la fase di desorbimento) che con l'evaporatore (per la fase di adsorbimento), mentre il collegamento tra condensatore ed evaporatore avviene tramite una valvola di laminazione. All'interno dei 3 elementi sono presenti degli scambiatori di calore, possibilmente diversi tra loro.

Sullo scambiatore di calore dell'adsorbitore sono presenti i materiali adsorbenti, utili per adsorbire/desorbire il fluido refrigerante.

La combinazione tra uno scambiatore di calore e i materiali adsorbenti realizza il cosiddetto "letto adsorbente". La Figura 8 mostra lo schema base di una macchina ad adsorbimento in modalità di funzionamento da "chiller". Le frecce indicano il percorso del fluido refrigerante durante il ciclo.

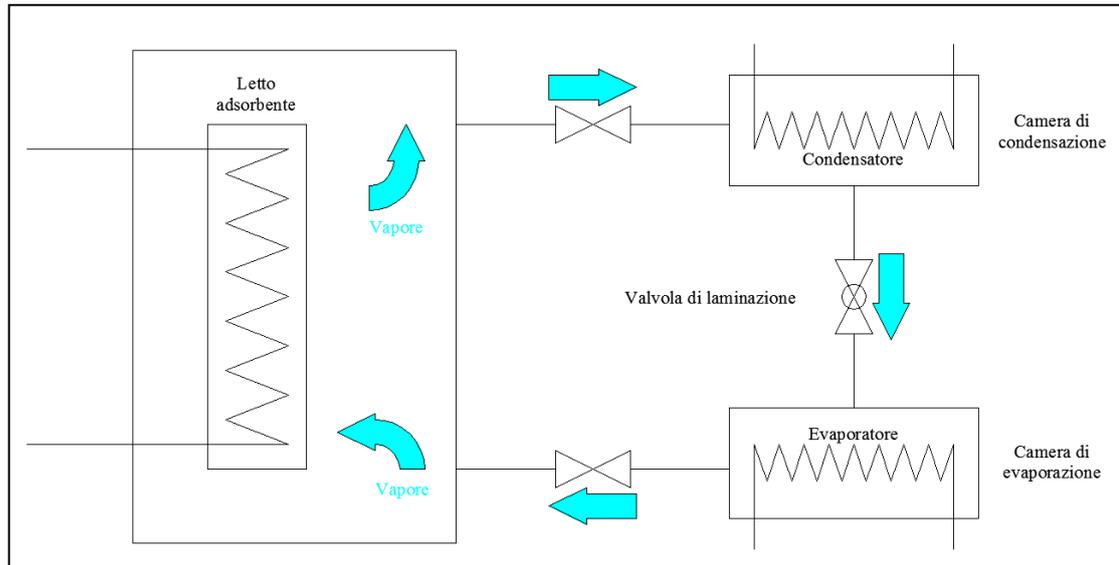


Figura 8: Funzionamento tipico di un chiller ad adsorbimento.

3.3 CICLO TERMODINAMICO

In generale, all'interno degli scambiatori di calore della macchina fluiscono 3 sorgenti di temperatura:

- alta temperatura (HT): fluisce all'interno del letto adsorbente nelle fasi di riscaldamento e di desorbimento;
- media temperatura (MT): fluisce sia all'interno dell'adsorbitore, nelle fasi di raffreddamento e di adsorbimento, sia nel condensatore;
- bassa temperatura (LT): fluisce all'interno dell'evaporatore.

Al fine di comprendere chiaramente il ciclo termodinamico si introduce il significato delle variabili di temperatura in gioco negli scambi termici:

- T_d : alla quale avviene lo scambio del calore di riscaldamento tra la sorgente termica e il letto adsorbente; è la più alta temperatura cui si porta il letto adsorbente;
- T_a : alla quale avviene lo scambio del calore di raffreddamento isosterico e di adsorbimento tra il letto adsorbente e l'ambiente esterno;
- T_c : alla quale è scambiato il calore latente di condensazione tra il condensatore e l'esterno;
- T_e : alla quale viene scambiato il calore latente di evaporazione tra l'evaporatore e l'utenza; è la più bassa temperatura a cui si porta il letto adsorbente.

Nella pratica T_a e T_c coincidono, perché se la macchina dovesse essere utilizzata come pompa di calore sia l'adsorbitore, sia il condensatore dovrebbero fornire calore all'utenza e per far ciò è conveniente che questo avvenga a una sola temperatura. La macchina ad adsorbimento può essere usata come macchina frigorifera, rendendo disponibile l'effetto utile alla temperatura T_e , o come pompa di calore, rendendolo alla temperatura T_a .

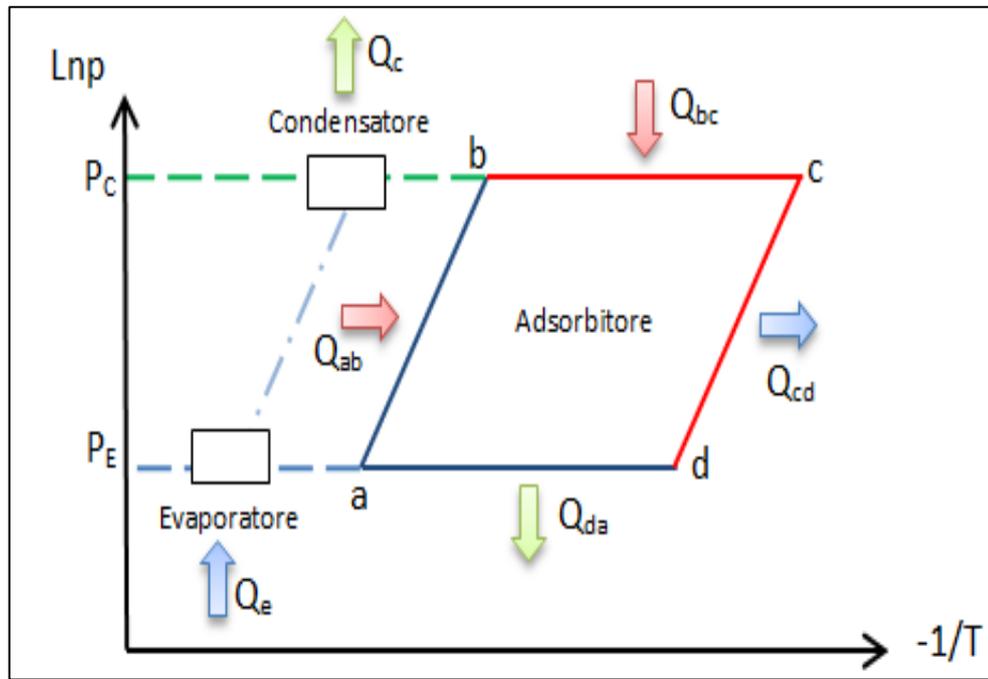


Figura 9: Ciclo termodinamico ideale di una macchina AHT.

Il ciclo termodinamico di Figura 9, rappresentato nel diagramma di Clapeyron ($\ln P; -1/T$), può essere diviso in 4 fasi:

- fase AB (riscaldamento isosterico): a valvole da vuoto chiuse il letto adsorbente subisce un riscaldamento, si registrano un aumento di pressione e temperatura. La pressione aumenta dal valore P_e (pressione dell'evaporatore) fino a P_c (pressione del condensatore). In realtà la pressione cui si porta il letto adsorbente è leggermente più alta della pressione del condensatore per favorire il trasferimento di massa tra l'adsorbitore e il condensatore, che per pressioni uguali non avverrebbe;
- fase BC (desorbimento isobarico): si apre la valvola che collega l'adsorbitore al condensatore, durante questo periodo il letto adsorbente riceve ancora calore che induce il desorbimento del vapore. Nel condensatore si osserva un passaggio di fase da vapore a liquido. Come già accennato il calore ricevuto, serve per favorire il processo di desorbimento e incrementare leggermente la pressione dell'adsorbitore rispetto a quella del condensatore per favorire il passaggio di massa (vapore) tra i due elementi;

- fase CD (raffreddamento isosterico): a valvole da vuote chiuse si raffredda il letto adsorbente tramite l'invio di un fluido refrigerante nello scambiatore di calore. Il letto si raffredda dalla temperatura T_c alla temperatura T_d , a questa temperatura corrisponde una tensione di vapore leggermente inferiore a quella presente nell'evaporatore (condizione necessaria affinché il liquido presente nell'evaporatore evapori e sia adsorbito dal letto adsorbente). La temperatura dell'evaporatore è anch'essa controllata tramite lo scambio termico con un fluido refrigerante. Durante questa fase, quindi, sia la temperatura sia la pressione del letto adsorbente decrescono fino ai valori dell'evaporatore;
- fase DA (adsorbimento isobarico): aprendo la valvola di collegamento tra l'evaporatore e l'adsorbitore, si nota un'evaporazione del liquido e il conseguente adsorbimento sul letto adsorbente. Essendo l'evaporazione una transizione di fase endotermica, il refrigerante, per evaporare, assorbe calore da un fluido termovettore tramite un altro scambiatore posto all'interno dell'evaporatore; il fluido termovettore si porterà, quindi, in uscita a una temperatura più bassa di quella in ingresso. Tale differenza di temperatura produrrà un effetto utile (potenza frigorifera) esprimibile tramite l'equazione seguente:

$$P = \dot{m} \cdot c_p \cdot \Delta T_{ev} \quad \text{con} \quad \Delta T_{ev} = T_{ev-IN} - T_{ev-OUT} \quad (3)$$

dove \dot{m} , c_p , ΔT_{ev} sono rispettivamente portata volumetrica, calore specifico e differenza di temperatura tra ingresso e uscita del fluido termovettore che cede calore al fluido refrigerante. Di conseguenza, l'effetto utile è proporzionale alla quantità di fluido refrigerante adsorbito, perché maggiore è il fluido adsorbito maggiore sarà la differenza di temperatura (ΔT_{ev}) prodotta durante la fase di evaporazione.

In sintesi, le fasi di desorbimento isobarico e di evaporazione sono endotermiche perché richiedono calore proveniente dall'esterno. Nel primo caso il calore è fornito dalla sorgente ad alta temperatura mentre, nel secondo il calore è estratto dall'ambiente da raffreddare producendo, l'effetto utile frigorifero (funzionamento da chiller).

Viceversa, le fasi di adsorbimento isobarico e condensazione sono entrambe esotermiche e implicano un rilascio di calore, tipicamente verso l'ambiente esterno o verso l'ambiente da climatizzare riscaldandolo (funzionamento da pompa di calore).

In realtà, il ciclo termodinamico, in condizioni effettive di funzionamento, è diverso da quello ideale perché è richiesta una certa differenza di pressione tra letto ed elementi ausiliari (evaporatore e condensatore) al fine di garantire l'opportuno flusso di fluido refrigerante.

Di conseguenza, nel funzionamento reale è necessaria una certa differenza di temperatura per innescare lo scambio termico tra fluido termovettore e letto adsorbente [25].

La differenza implica un ciclo più stretto, rappresentato in linea continua nella Figura 10, ovvero un ciclo che racchiude meno isostere e, di conseguenza, meno performante.

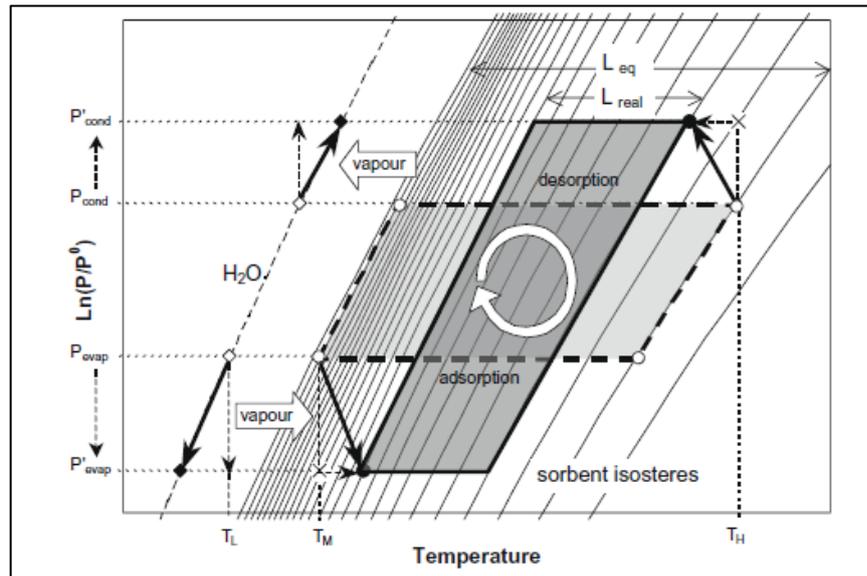


Figura 10: Differenza tra ciclo ideale e reale di una macchina AHT.

3.4 PRESTAZIONI TERMODINAMICHE

Il coefficiente di performance delle macchine ad adsorbimento è sempre il rapporto tra la quantità di calore generato dall'effetto utile e quello fornito dalla sorgente per produrre tal effetto. Nel dettaglio, il COP frigorifero può essere espresso mediante la seguente equazione:

$$COP_{frig} = \frac{\Delta H_{(T_{ev})} \cdot \Delta w}{\Delta w \cdot \Delta H_{ads} + C_p \cdot \Delta T} \quad (4)$$

dove:

- C_p : è la capacità termica equivalente che tiene conto di tutte le masse presenti nel letto adsorbente (adsorbente, adsorbato, scambiatore di calore, ecc.);
- ΔT : è la differenza di temperatura: $\Delta T = \Delta T_C - T_{A}$.

I parametri che influenzano maggiormente il COP sono le temperature di funzionamento, la configurazione del letto adsorbente, la coppia adsorbente/adsorbato e l'eventuale recupero di massa o energia. In particolare, la configurazione del letto è uno dei punti critici di queste macchine, poiché da essa dipende l'entità dei calori sensibili coinvolti nel processo. In particolare, una maggiore presenza di masse inerti implica un maggiore valore di C_p e, di conseguenza, un minor valore del COP. La coppia adsorbente/adsorbato deve, invece, avere la maggiore capacità di ad/desorbimento (di vapore refrigerante) possibile ΔW per variazioni di temperatura ΔT contenute e una bassa temperatura di rigenerazione.

Il recupero di massa e/o energia consentono di sfruttare in modo migliore le potenzialità dei sistemi AHT sebbene implichi un livello di complessità maggiore nella fase di design.

Altro coefficiente che è spesso impiegato per caratterizzare i sistemi di condizionamento dell'aria è la densità di potenza specifica massica (SCP). Nel caso di funzionamento da chiller è definita come il rapporto tra la potenza frigorifera (P_f) e la massa di materiale adsorbente (m_z):

$$SCP = \frac{P_f}{m_z} = \frac{Q_e}{t_c \cdot m_z} = \frac{\Delta H_{(T_{ev})} \cdot \Delta m_a}{t_c \cdot m_z} = \frac{\Delta H_{(T_{ev})} \cdot \Delta w}{t_c} \quad \left[\frac{W}{kg} \right] \quad (5)$$

Dall'equazione precedente è possibile notare che un modo per incrementare la potenza specifica SCP è ridurre la durata del ciclo termodinamico di base (t_c), ad esempio migliorando il coefficiente globale di scambio termico U che caratterizza il trasferimento termico in seno al letto adsorbente e abbassare la resistenza al trasferimento di massa (cioè di vapore refrigerante) all'interno dello stesso letto. Altro parametro, molto utile per il confronto con gli altri chiller commerciali, è la densità di potenza specifica volumetrica:

$$VCP = \frac{P_f}{V_{chiller}} \quad \left[\frac{W}{m^3} \right] \quad (6)$$

3.5 STATO DELL'ARTE

Il livello termico raggiunto da collettori solari può essere sufficiente ad alimentare una macchina ad adsorbimento. Si può quindi realizzare un impianto di solar cooling in cui il fluido termovettore dell'impianto solare, solitamente acqua, rigenera il materiale adsorbente di una macchina ad adsorbimento. All'impianto sarà poi allacciata una caldaia ausiliaria o una pompa di calore, per integrare la fonte solare, quando non è sufficiente [26], [27]. La Figura 11 rappresenta un tipico schema di sistema solar cooling integrato a una macchina ad adsorbimento.

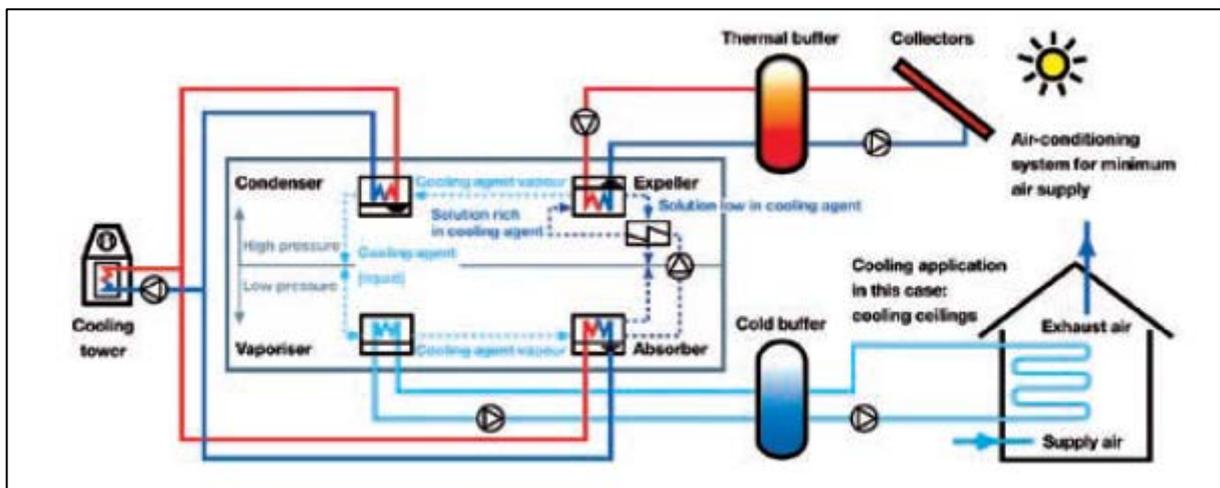


Figura 11: Schema di un sistema solar cooling.

In un collettore solare termico il rendimento è penalizzato dalla presenza di scarso irraggiamento solare e dalle temperature di esercizio elevate.

Inoltre, data l'aleatorietà della fonte solare, occorre prevedere una caldaia integrativa necessaria a coprire le punte di richiesta termica nelle giornate molto fredde/calde e con assenza di sole, rispettivamente in inverno/estate [28].

Gli impianti a biomassa che in generale impiegano caldaie a legna, e a pellets, possono essere abbinati a macchine ad adsorbimento, sia in configurazioni impiantistiche a fiamma diretta, sia mediante alimentazione indiretta con un fluido termovettore. La configurazione più frequente è quella con caldaia a biomassa e macchina ad adsorbimento ad alimentazione indiretta ad acqua [29]. Gli impianti di teleriscaldamento rappresentano un altro campo di applicazione delle macchine frigorifere ad adsorbimento. In questo caso, il calore per la rigenerazione è trasportato attraverso la rete di teleriscaldamento. Il costo delle macchine frigorifere tende ad aumentare ma si risparmia sul costo della rete; inoltre si riducono le perdite termiche [30].

Infine i sistemi ad adsorbimento possono essere alimentati da cascami termici. La sorgente termica può essere costituita da acqua, olio diatermico, vapore o fumi caldi resi disponibili da processi industriali. Tale soluzione permette di sfruttare i cascami di calore, che sarebbero altrimenti persi, portando significativi risparmi energetici in ambito industriale, contribuendo direttamente al contenimento delle emissioni di CO₂ e garantendo normalmente tempi brevi di recupero dell'investimento. L'energia termica disponibile come cascame termico da un processo industriale viene recuperata con appositi scambiatori e trasferita all'adsorbitore per mezzo di idonei fluidi termovettori, normalmente acqua calda o pressurizzata oppure vapore [31].

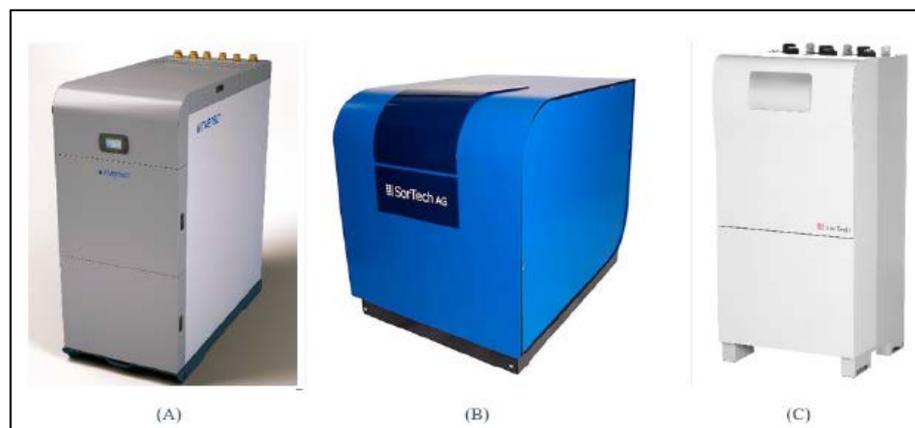


Figura 12: Chiller ad adsorbimento commerciali.

L'attuale stato dell'arte delle macchine ad adsorbimento è riportato nel lavoro di Critoph et al [32]. Tra i primi chiller ad adsorbimento commercializzati troviamo quelli delle aziende Nishiyodo Kuchouki e della Mayekawa Mycom prodotti in Giappone dal 1986. Si trattava di macchine piuttosto ingombranti con potenze frigorifere superiori ai 100 kW.

Recentemente, altri prodotti commerciali di chiller e pompe di calore ad adsorbimento con potenze inferiori sono passati dalla fase di collaudo alla produzione in piccola serie come:

- la macchina realizzata dall'azienda cinese Shuangliang in collaborazione con l'Università di Shanghai;
- le macchine realizzate dalle aziende tedesche SorTech e InvenSor (Figura 12) che hanno commercializzato macchine con potenza inferiore ai 10 kW (basate sulle coppie acqua/gel di silice e acqua/zeolite).

Le principali caratteristiche dei prodotti commerciali realizzati dalle aziende tedesche sono riportate nella Tabella 4.

Tabella 4: Caratteristiche tecniche di alcuni chiller commerciali.

Figura	Azienda	Refrigerante	Adsorbente	$P_f - COP$	(L x W x H) [m]
4A	InvenSor	Acqua	Gel di silice	10 kW – 0,6	1,1 x 1,3 x 0,75
4B	SorTech	Acqua	Gel di silice	16 kW – 0,6	0,8 x 0,6 x 1,7
4C	SorTech	Acqua	Gel di silice	13 kW – 0,6	0,6 x 0,5 x 1,6

Nei prossimi anni, il crescente interesse verso questo tipo di tecnologia, fa ipotizzare un'intensificazione della produzione di macchine ad adsorbimento con l'ingresso di un numero sempre maggiore di produttori e modelli sul mercato mondiale.

3.6 PRINCIPALI PROBLEMATICHE

Analizzando le prestazioni delle macchine ad adsorbimento si possono evidenziare le seguenti problematiche:

- elevato rapporto tra la massa di metallo dello scambiatore e la massa del materiale adsorbente. Questo porta ad una conseguente perdita di parte del calore utile per riscaldare la massa metallica inerte, riducendo il COP. Studi di letteratura hanno dimostrato che le performance delle macchine ad adsorbimento a tubi alettati ottimizzati (basso rapporto tra capacità termiche inerti ed attive) possono essere anche 2 volte superiori rispetto ai sistemi di adsorbitori non ottimizzati [33].
- notevole ingombro;
- basso trasferimento di calore.

Le problematiche concernenti l'ingombro e quella connessa al limitato trasferimento di calore sono criticità strettamente interconnesse e la loro soluzione ha come conseguenza una riduzione del tempo di ciclo.

Grazie a test sperimentali è stato studiato come la potenza specifica (SCP) è inversamente proporzionale al tempo per realizzare un ciclo termodinamico. Di conseguenza, un incremento del coefficiente di scambio termico globale (U) e un abbassamento della resistenza al trasferimento di massa diventano punti fondamentali per ridurre il tempo di ciclo e, quindi, incrementare la potenza specifica della macchina.

3.6.1 TRASFERIMENTO DI CALORE

Lo scarso trasferimento di calore è dovuto a un basso coefficiente di scambio termico globale (U) dei letti adsorbenti. Gli scambi termici, all'interno del letto adsorbente, avvengono tramite un fluido termovettore, il quale non partecipa al ciclo, ma scorre all'interno dello scambiatore che costituisce il letto adsorbente stesso. Il coefficiente di scambio termico (U) può essere influenzato:

- dalla natura del fluido termovettore;
- dal tipo di contatto metallo scambiatore/solido adsorbente;
- dalle caratteristiche fluidodinamiche del fluido termovettore;
- dallo spessore delle pareti metalliche dello scambiatore.
- dal tipo di materiale adsorbente.

Gli adsorbitori si presentano sotto forma di sistemi consolidati e non consolidati [34] (Figura 13).

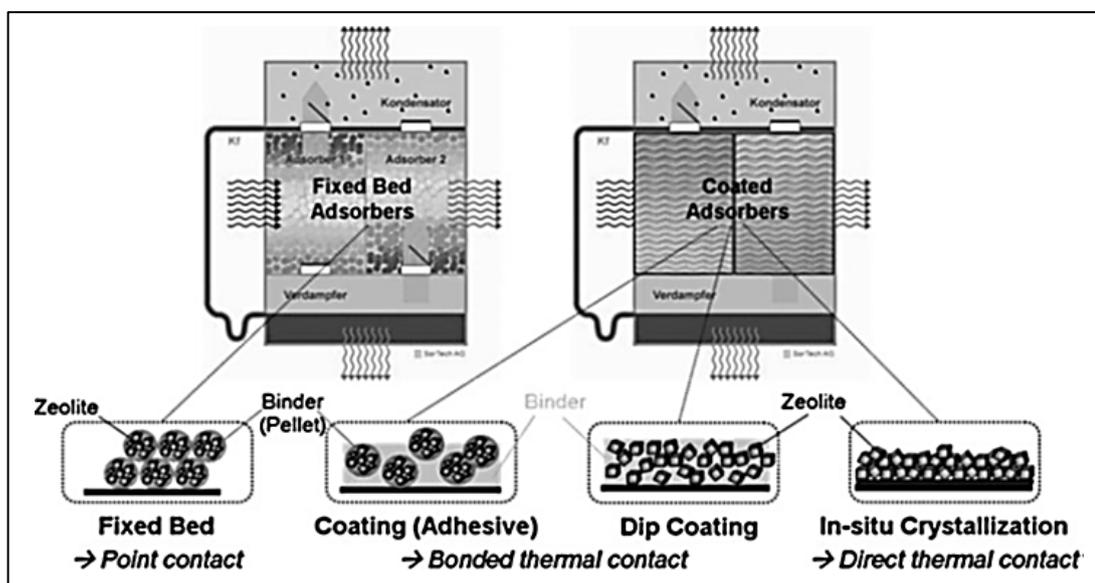


Figura 13: Possibili configurazioni di adsorbitori.

Le principali caratteristiche sono:

- sistemi non consolidati: consistono nell'uso di materiale adsorbente sotto forma di granuli. Questi sistemi hanno una bassa resistenza al trasferimento di massa, ma anche basso coefficiente di scambio termico dovuto al contatto puntuale tra granuli e superficie metallica.

- sistemi consolidati: in cui i materiali adsorbenti sono fissati alla superficie metallica dello scambiatore di calore tramite, solitamente, un processo di natura chimica. I più utilizzati sistemi consolidati sono i coating di zeolite. In questa configurazione, si migliora la conducibilità termica ma aumenta la resistenza al trasferimento di massa. Inoltre, allo stato attuale, gli spessori che si riescono a raggiungere sono molto sottili, limitando il contenuto di materiale adsorbente.

Nei sistemi consolidati, lo scambio termico può essere diviso in diversi contributi:

- convezione tra il fluido termovettore e la parete dello scambiatore di calore caratterizzata da un coefficiente convettivo h_1 ;
- conduzione attraverso la parete dello scambiatore di spessore s_m e avente conducibilità termica pari a K_m ;
- convezione tra la parete dello scambiatore e il solido adsorbente, caratterizzata da un coefficiente convettivo h_2 ;
- conduzione attraverso il solido adsorbente di spessore s_a e avente conducibilità termica equivalente pari a K_{eq} (si parla di conducibilità termica equivalente poiché tiene conto sia del solido adsorbente, sia del contenuto di adsorbato presente).

L'equazione che permette di calcolare il coefficiente di scambio termico U è data dalla seguente relazione:

$$U = \frac{1}{\frac{1}{h_1} + \frac{s_m}{K_m} + \frac{1}{h_2} + \frac{s_a}{K_{eq}}} \quad (7)$$

I 4 contributi sono schematizzati nella Figura 14.

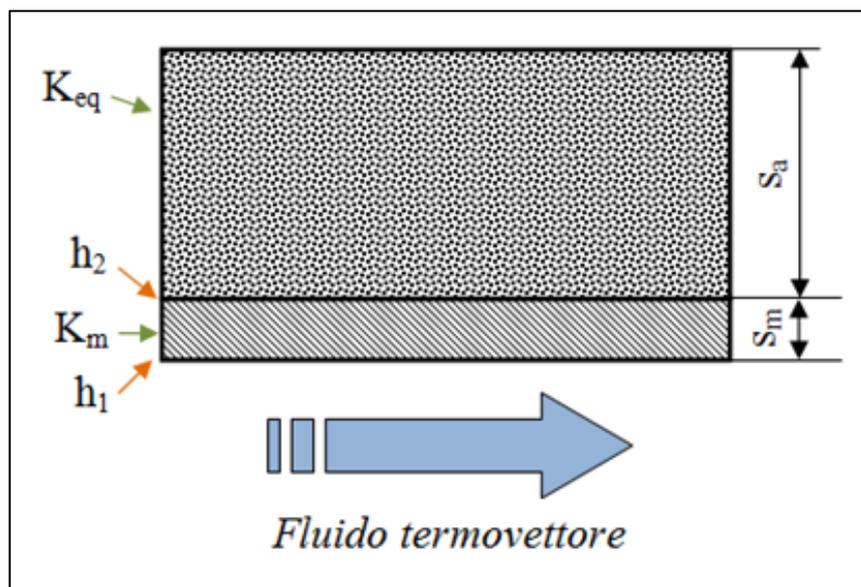


Figura 14: Contributi del coefficiente globale di scambio termico.

Invece, l'utilizzo di letti non consolidati (come adsorbenti in granuli) non permette di realizzare una precisa analisi matematica del coefficiente di scambio termico. In generale, si può dire che i fattori che influenzano di più tale parametro sono:

- la conducibilità termica equivalente del solido adsorbente (K_{eq});
- il coefficiente convettivo tra parete e scambiatore (h_2).

3.6.2 TRASFERIMENTO DI VAPORE

Il funzionamento delle macchine ad adsorbimento si basa su cicli termodinamici nei quali il vapore di fluido refrigerante è adsorbito-desorbito dal solido poroso. Durante le fasi di ads/desorbimento, le molecole di vapore devono potersi muovere all'interno del solido per raggiungere i siti attivi di adsorbimento. Ridurre la resistenza al trasferimento di massa, porterebbe a un incremento del flusso di vapore, riducendo la durata del ciclo termodinamico.

3.7 STRATEGIE DI GESTIONE E POSSIBILI SOLUZIONI

Numerose nel corso degli anni sono state le strategie per migliorare le performance dei sistemi ad adsorbimento. Il COP è stato incrementato grazie a:

- cicli termodinamici avanzati per il recupero di massa [35],[36]: utilizzo di sistemi a due adsorbitori, dove tramite una valvola di interconnessione, posta tra i due letti, si riesce ad abbassare la pressione del letto che desorbe, migliorando la fase di desorbimento. Analogamente la pressione del letto che adsorbe è maggiore, incrementando le proprietà di adsorbimento;
- cicli termodinamici avanzati per il recupero di calore [35], [37]: utilizzano sistemi a due adsorbitori, dove il calore dal letto che adsorbe viene recuperato ed utilizzato per il desorbimento del letto che desorbe;
- l'impiego delle tecnologia "theramal wave" [38]: la creazione di un fronte d'onda nel passaggio del fluido all'interno di ogni adsorbitore sviluppa un profilo netto di temperature che porta significativi miglioramenti di COP e SCP;
- l'uso di letti adsorbenti multipli [39]–[41]: poiché le macchine ad adsorbimento a singolo letto hanno una produzione di potenza frigorifera (effetto utile) discontinuo;
- l'ottimizzazione della gestione dei cicli [42]: riallocando la durata delle fasi di desorbimento e adsorbimento si ha un aumento di potenza specifica;
- la scelta ottimale della coppia adsorbente [43]: la scelta di un'ottimale coppia di lavoro è un requisito fondamentale e dipende dalle condizioni di lavoro.

L'incremento di potenza specifica dipende:

- dal design degli adsorbitori [44]: realizzando configurazioni di materiali adsorbenti in modo tale da aumentare lo scambio termico e ridurre la resistenza al flusso di vapore;
- dallo sviluppo degli elementi ausiliari: come il design degli evaporatori e dei condensatori.

In base alle problematiche principali viste in precedenza, è evidente che la fase di design degli adsorbitori e degli scambiatori di calore, costituenti l'evaporatore e il condensatore, sia molto importante. Le geometrie e le configurazioni, se ottimizzate, possono contribuire all'incremento oltre che del COP, anche della potenza specifica SCP. Dal punto di vista delle configurazioni degli adsorbitori, le soluzioni più promettenti proposte sono di seguito sintetizzate:

- realizzazione di letti adsorbenti non consolidati, con grani dispersi di adsorbente tra alette e tubi di scambiatori di calore a elevata densità di area di scambio [m^2/m^3];
- realizzazione di letti adsorbenti consolidati, in materiali compositi, a elevata conducibilità termica;
- studio dei fenomeni di evaporazione e condensazione per migliorare lo scambio termico tra l'adsorbitore e l'evaporatore/condensatore.

Ognuna di queste soluzioni presenta dei punti di forza ma al tempo stesso delle criticità rispetto alle altre. In generale, è evidente una contrapposizione tra l'esigenza di massimizzare lo scambio termico e di ottimizzare la diffusione di vapore del fluido refrigerante; infatti:

- I letti non consolidati (Figura 15) presentano un modesto trasferimento termico scambiatore/adsorbente a causa del contatto puntuale tra grani e alette/tubi e della scarsa conducibilità dei grani stessi. Tuttavia sono di più semplice ed economica realizzazione rispetto alle altre tipologie [21].



Figura 15: Deposizione dei granuli di zeolite su uno scambiatore di calore alettato.

- I letti consolidati (Figura 16), pur assicurando maggiori performance di scambio termico, soffrono basse permeabilità a causa della densità di impacchettamento (bassa porosità) e della presenza di sostanze leganti (cosiddetti binder, necessari per la stabilità del legame adsorbente/metallo) che inducono considerevoli resistenze al trasferimento del vapore. Per superare tale problematica sono state proposte nuove tecniche che prevedono la sintesi diretta dell'adsorbente simultanea al consolidamento con il substrato metallico il quale può, eventualmente, fornire i reagenti necessari per la sintesi stessa [34].

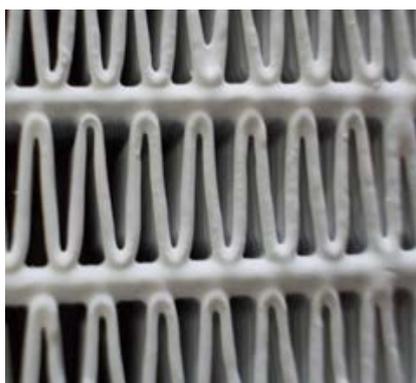


Figura 16: Coating di zeolite depositato su uno scambiatore di calore alettato.

La Tabella 5 riassume i principali vantaggi e svantaggi delle tipologie di letti adsorbenti.

Tabella 5: Vantaggi e svantaggi delle possibili configurazioni di adsorbitori.

Letti non consolidati		Letti consolidati	
Vantaggi	Svantaggi	Vantaggi	Svantaggi
Facilità di realizzazione	Limitato trasferimento termico	Buon trasferimento di calore	Bassi contenuti di zeolite
COP e potenza volumetrica elevati	Scelta di una granulometria specifica per massimizzare le performance	Possibilità di riempire facilmente geometrie di scambiatori di calore complesse	Fragilità meccanica del rivestimento e presenza del riempitivo

Valutando i vantaggi e svantaggi, la considerazione più semplice è che non esista una configurazione migliore dell'altra in quanto ognuna presenta pregi e difetti tanto che è stato realizzato un prototipo di macchina ad adsorbimento ibrido, contenente sia coating che granuli [45]. L'obiettivo del dottorato rientra nell'attività di migliorare le performance dei sistemi consolidati. Una soluzione alternativa è quella di aumentare lo spessore dei sistemi consolidati per generare una struttura porosa in grado di avere un maggiore quantitativo di zeolite su unità di superficie dello scambiatore di calore. In particolare, l'attività di dottorato prevede lo sviluppo di una schiuma composita a base di zeolite con macropori interconnessi per facilitare la diffusione molecolare.

3.7.1 SVILUPPO DEI SISTEMI CONSOLIDATI

I principali sistemi consolidati usano principalmente la zeolite come materiale adsorbente. I metodi di produzione sono quello della cristallizzazione in situ [46], [47] e il processo di dip coating [48],[49]. La cristallizzazione in situ garantisce alta stabilità ed un elevato contatto tra i cristalli di zeolite e la superficie metallica [50]. I principali svantaggi di questo metodo sono il processo produttivo che avviene a pressione e temperatura molto elevate (20 bar e 200 °C) in autoclave [51], lo spessore ridotto [52] (compreso tra 10 μm e 50 μm) e un comportamento fragile del coating [53]. Invece, la tecnica del dip coating non richiede condizioni speciali di lavorazione ed, inoltre, è possibile ottenere spessori differenti [54], [55]. Questa soluzione permette di avere un miglior trasferimento di calore rispetto alle soluzioni analizzate. I problemi principali sono la ridotta resistenza meccanica, la presenza di riempitivi che possono occludere i pori con conseguente aumento della resistenza al trasferimento di vapore e un ridotto quantitativo di materiale adsorbente all'interno dell'adsorbitore [56].

Lo scopo dell'attività di ricerca del dottorato è di sviluppare una nuova classe di sistemi adsorbenti consolidati a base di schiume composite di zeolite. L'obiettivo posto all'inizio è di incrementare le prestazioni dei coating migliorando sia le proprietà adsorbenti sia quelle meccaniche. Il seguente elenco permette di valutare la struttura organizzativa dei capitoli successivi:

- sintesi delle schiume di zeolite e analisi morfologica;
- comportamento meccanico;
- proprietà di adsorbimento;
- invecchiamento igro-termico;
- studi sulla cinetica di adsorbimento.

4 Schiume composite

Il materiale analizzato nell'attività di ricerca di dottorato, come già accennato, è una schiuma composita formata da una matrice siliconica con un riempitivo di zeolite. Nel corso dei tre anni è stata svolta una completa analisi per valutare nel complesso le proprietà più interessanti di questo materiale per applicazioni nel campo delle macchine ad adsorbimento. La schiuma rappresenta una valida alternativa sia ai letti non consolidati di zeolite sia ai coating applicati sullo scambiatore di calore.

4.1 MATERIALI COMPOSITI

Per capire meglio come la zeolite influenza il comportamento meccanico, termico, adsorbente della schiuma, è necessario conoscere le interazioni tra la matrice siliconica e il rinforzo zeolitico; a tale scopo è opportuno ricordare che il materiale realizzato è un materiale composito. In scienza dei materiali, un materiale composito è un materiale costituito da più materiali differenti [57]. Ogni materiale corrisponde a una differente fase, per cui un materiale composito può essere caratterizzato da una struttura non perfettamente omogenea; nel caso in esame durante la preparazione si cerca di ottenere una buona dispersione della zeolite per provare a realizzare una schiuma più omogenea possibile. I materiali che compongono un materiale composito sono separati da un'interfaccia netta di spessore nullo e ciascuno di essi è dotato di proprietà fisico-chimiche differenti a livello macroscopico e strutturale [57]. Nella figura (Figura 17) è riportata una rappresentazione schematica di un materiale composito a struttura fibrosa.

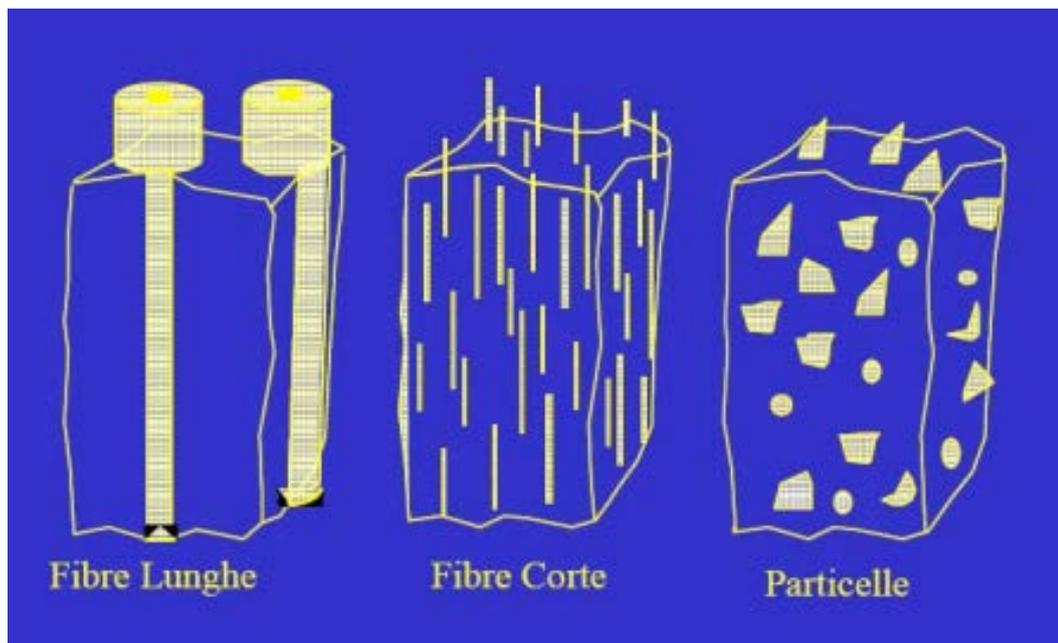


Figura 17: Tipologie di rinforzo.

I singoli materiali che formano i compositi sono chiamati costituenti e, a seconda della loro funzione, prendono il nome di matrice e rinforzo [57].

La matrice è costituita da una fase continua omogenea, che ha il compito di:

- racchiudere il rinforzo, garantendo la coesione del materiale composito;
- garantire che le particelle o le fibre di rinforzo presentino la giusta dispersione all'interno del composito e non si abbia segregazione.

Secondo il tipo di rinforzo, i materiali compositi si suddividono in:

- compositi particellari (che è appunto il caso in esame della zeolite);
- compositi rinforzati con fibre;
- compositi strutturati (ad esempio pannelli a sandwich, materiali compositi laminati e pannelli compositi in alluminio).

Nei compositi particellari il rinforzo è costituito da “particelle”, le quali, a differenza delle fibre, possono assumersi equiassiche, ovvero il rapporto tra diametro e lunghezza di ogni particella è circa unitario (mentre le fibre sono più sviluppate in lunghezza). Le proprietà chimico-fisiche dei materiali compositi particellari dipendono dalla geometria del sistema particellare, in altre parole:

- dimensioni e forma delle particelle;
- concentrazione, distribuzione e orientamento delle particelle all'interno della fase matrice.

Il rinforzo è rappresentato da una fase dispersa, che viene appunto dispersa in varie modalità all'interno della matrice e ha il compito di assicurare rigidità e resistenza meccanica [57], anche se in questo caso il materiale composito in esame non è studiato per sopportare un carico esterno ma è un materiale in grado di garantire ottime proprietà adsorbenti e durature. La matrice, infatti, ha il compito di fissare la zeolite (materiale adsorbente) alla superficie metallica dello scambiatore di calore.

4.2 ZEOLITI

Le zeoliti (dal greco zein, "bollire" e lithos, "pietra") sono una classe di minerali inorganici con una struttura cristallina regolare e microporosa caratterizzati da un'enorme quantità di volumi vuoti interni ai cristalli (elevata porosità) [21]. Le zeoliti formano una classe di minerali micro-nano porosi e possono essere considerati materiali dalle proprietà speciali. Si definisce “porosità” il rapporto tra la somma dei volumi delle piccole cavità, fessure e spazi intergranulari, presenti all'interno di un materiale, e il volume totale del materiale preso in considerazione. La porosità di un materiale può essere classificata in tre tipologie (Figura 18):

- micropori: aventi dimensioni inferiori ai 20 Å. Esempio di materiali microporosi sono le zeoliti;

- mesopori: aventi dimensioni compresa tra 20 \AA e 500 \AA . Tipici materiali mesoporosi sono i materiali non cristallini come carboni attivi e gel di silice;
- macropori: aventi dimensioni superiori comprese tra 500 \AA fino a 1000 \AA . Al loro interno sono presenti microcapillarità, capillarità e macrocapillarità.

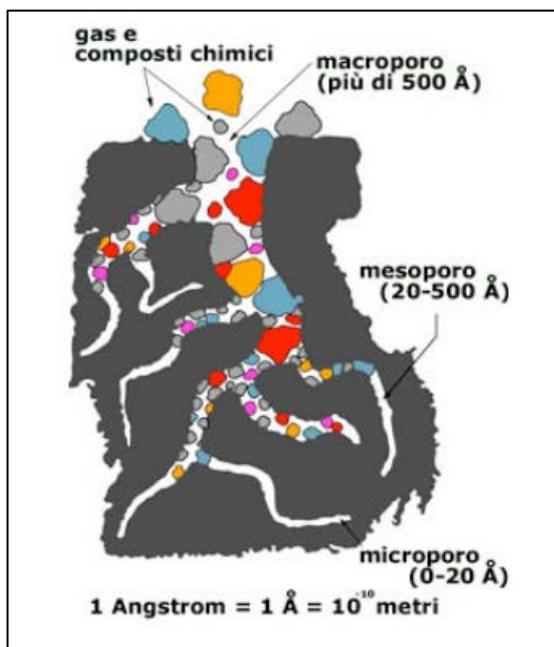


Figura 18: Classificazione delle porosità.

La formula generale delle zeoliti è descritta nella seguente equazione:



Dove i cationi M di valenza n neutralizzano le cariche negative sul reticolo di alluminosilicato. La struttura delle zeoliti può essere descritta come un reticolo tridimensionale di tetraedri i cui centri sono occupati da atomi di silicio o di alluminio e i vertici da atomi di ossigeno, che fanno da ponte fra tetraedri adiacenti. Tale struttura è caratteristica di tutti i “*tectosilicati*”.

Il più semplice, da un punto di vista chimico, fra i *tectosilicati* è la silice (SiO_2) nella quale i tetraedri sono tutti centrati sul silicio. Le zeoliti sono dei composti alluminosilicati e hanno strutture cristalline costituite da tetraedri TO_4 ($T =$ specie tetraedrica, Si, Al , ecc.) i cui atomi d’ossigeno sono scambiati con tetraedri adiacenti (Figura 19).

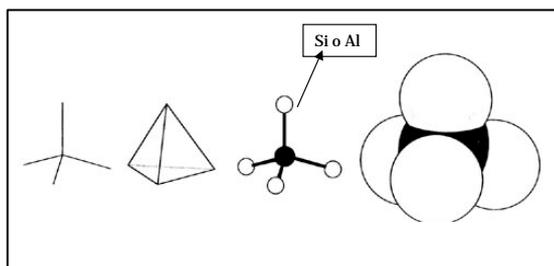


Figura 19: Unità tetraedriche base.

L'unione di più strutture tetraedriche porta alla formazione di una struttura tridimensionale (Figura 20).

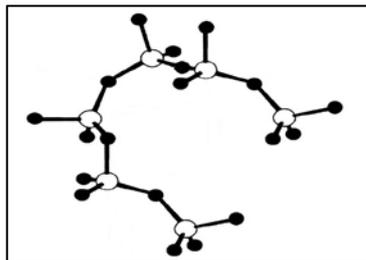


Figura 20: Struttura tridimensionale tetraedrica.

Le zeoliti microporose presentano la più grande classe nota di solidi porosi cristallini. Questi materiali sono costituiti da una carica negativa a base di alluminosilicati che è bilanciata da vari cationi. Finora più di 180 tipi di zeoliti sono note [21], [53]. I campi di applicazioni sono molteplici e vanno dalla catalisi di idrocarburi, alla separazione dei gas, all'uso come materiale adsorbente.

Dal punto di vista chimico, le zeoliti appartengono agli alluminio silicati, microporosi, idrati, dalla struttura cristallina complessa, caratterizzati da un'elevata superficie specifica interna ($300-600 \text{ m}^2/\text{g}$). Le proprietà delle zeoliti derivano direttamente dalle caratteristiche particolari della loro struttura cristallina, e la chimica dello stato solido conosce pochi altri esempi in cui la struttura e le proprietà macroscopiche possono essere osservate così direttamente.

Le zeoliti, per definizione, si distinguono per avere strutture più aperte, in grado di poter adsorbire e desorbire reversibilmente molecole d'acqua o molecole più grandi, e che contengono grandi cationi non legati al reticolo principale che possono essere facilmente scambiati. Le caratteristiche di adsorbimento di acqua delle zeoliti alluminosilicati possono essere variate cambiando la composizione e, in particolare, il rapporto Si/Al [58]. Più basso è questo rapporto più idrofila è la struttura della zeolite (ad esempio la zeolite di tipo A). Per queste zeoliti, l'affinità per l'acqua può essere molto elevata, in modo da raggiungere valori alti di adsorbimento in un basso range di pressione relativa. Queste zeoliti sono idrofile per la forte interazione del dipolo della molecola d'acqua con i campi elettrostatici dei gruppi anionici. Questa forte interazione è un vantaggio per i processi di gassificazione, mentre non è conveniente nei sistemi ad adsorbimento perché presentano un'alta temperatura di rigenerazione.

Gli alluminio-fosfati rappresentano la prima classe di strutture di ossidi sintetizzati senza la silice [59] e sono simili alle zeoliti alluminio-silicate e ad altri materiali porosi. Presentano una dimensione dei pori uniforme (compresa tra $0,3 \text{ nm}$ e $0,8 \text{ nm}$) e hanno una moderata intracristallinità (compresa tra $0,05 \text{ cm}^3/\text{g}$ e $0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$). Molti elementi di questa famiglia presentano un'eccellente stabilità termica nel range di temperatura compreso tra i 400°C e i 600°C [60].

A causa della complessa sintesi, questa famiglia di materiali è più costosa rispetto alle zeoliti naturali e al gel di silice. L'affinità con l'acqua è minore rispetto alle zeoliti allumino-silicate, mentre è maggiore rispetto ai silicati mesoporosi [61]. Come gli allumino-fosfati, non contengono cationi extra, mostrando proprietà moderatamente idrofile causate dalla differenza di elettronegatività tra l'alluminio e il fosforo. L'analisi delle isoterme di adsorbimento, aventi una forma ad S, evidenzia un sottile bilanciamento tra le proprietà idrofile e idrofobe [62]. La tipologia di isoterme e la bassa temperatura di desorbimento (compresa tra 60 °C e 90 °C) rende questi materiali molto utili nel settore delle macchine ad adsorbimento solido. Nel settore delle macchine ad adsorbimento, i prodotti commerciali più usati sono:

- FAM-Z01: avente una dimensione dei pori media di 0,73 nm e una temperatura di desorbimento compresa tra 60 °C – 70 °C;
- FAM-Z02: presenta una struttura 3D (SAPO-34), una dimensione dei pori di 0,38 nm. Si lega all'acqua in maniera più forte, presenta una temperatura di rigenerazione minima di 90 °C. La FAM-Z02 è uno dei materiali adsorbenti più indicati nel campo delle macchine ad adsorbimento ed è quella che è stata usata per la realizzazione delle schiume composite.

4.3 SILOSSANI

La matrice siliconica all'interno della quale è stata inserita la zeolite è formata da due silossani prodotti dalla Gelest, INC: il PMHS-082 (appartenente alla classe degli “Hydride Functional Polymers”) e il PDMS-45 (appartenente alla classe dei “Silanol Functional Polymers”).

Il PMHS-082 è un polimero in cui sono presenti gruppi idruro (-H) all'interno della catena polimerica. La Figura 21 mostra l'unità base di questi materiali con il gruppo funzionale presente all'interno delle parentesi tonde. In base al numero di volte che è ripetuta l'unità base, varia il peso molecolare del prodotto.

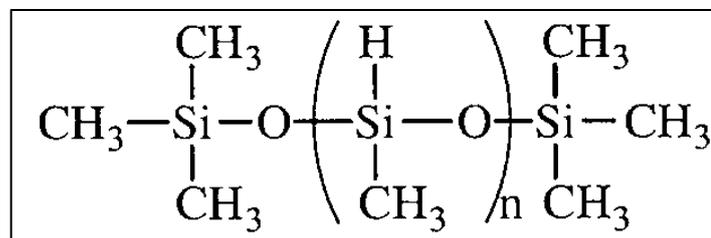


Figura 21: Gruppo funzionale del PMHS-082.

Questi materiali reagiscono con materiali funzionalizzati a base di silanoli (aventi gruppi ossidrilici) in presenza di catalizzatori come il “bis(2-ethylhexanoate)tin” mediante una reazione chimica chiamata “Dehydrogenative Coupling” (Figura 22).

La reazione con i gruppi superficiali ossidrilici è ampiamente usata per conferire proprietà repellenti all'acqua, ai vetri, al cuoio, alla carta e a superfici in tessuto. Una recente applicazione è la produzione di cartongesso resistente all'acqua. La soluzione è diluita (contenuto compreso tra 0,5 % e 2 %) grazie all'uso di idrocarburi o emulsioni. Il processo di cura della soluzione è completato a una temperatura compresa tra i 110 °C e i 150 °C.

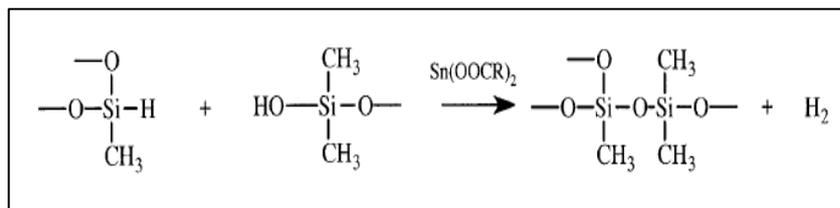


Figura 22: Reazione di "Dehydrogenative Coupling".

Il PDMS-45 appartiene alla classe commerciale dei silanoli. La Figura 23 mostra una tipica catena lineare di silanoli, in cui all'interno delle parentesi tonde è presente il gruppo funzionale. Commercialmente sono diversi i silanoli presenti sul mercato; l'unica differenza è il peso molecolare che dipende da quante volte è ripetuta l'unità funzionale.

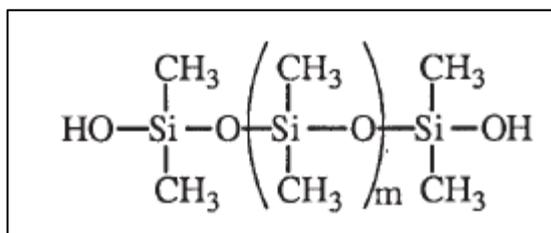


Figura 23: Gruppo funzionale del PDMS-45.

I gruppi silanoli presenti all'interno delle catene dei polidimetilsilossani favoriscono le reazioni di condensazione in determinate condizioni di ambiente leggermente acido o basico. I silanoli a basso peso molecolare sono prodotti grazie al controllo della cinetica durante l'idrolisi dei clorosilani, mentre quelli ad alto peso molecolare possono essere preparati grazie a cicli di equilibrio di silanoli a basso peso molecolare sottoposti ad acqua pressurizzata.

In generale, la reazione tra il PMHS e il PDMS produce schiume a base di silicone. In questo caso, la presenza di ossigeno e di umidità influenza anche la densità di reticolazione e la struttura della schiuma. La Tabella 6 mostra le principali caratteristiche dei silossani usati per la realizzazione delle schiume.

Tabella 6: Caratteristiche silossani.

Codice	N. CAS	Viscosità [cS]	Peso molecolare	Densità [g/cm ³]
PDMS-S45	70131-67-8	50.000	110.000	0,98
PHMS-082	68037-59-2	110-150	5.500-6.500	0,97

4.4 SINTESI DELLE SCHIUME COMPOSITE

Le schiume possono essere prodotte con diverse proprietà, variando, per esempio, densità o dimensioni dei pori. La scelta dei reagenti, la quantità di filler, la presenza di solventi influenza la viscosità della miscela e, di conseguenza, la struttura finale della schiuma (celle aperte o chiuse) e le sue proprietà (densità, volume dei pori, etc.). Parametro molto importante è la scelta del catalizzatore che influenza la fase di schiumaggio e la reticolazione della matrice. Inoltre, la quantità del filler può incidere molto sulle proprietà del composito finale. Tutti questi parametri devono essere tenuti in considerazione per la realizzazione di una qualsiasi sintesi di schiume composite.

La zeolite *FAM-ZO2*, sintetizzata secondo il procedimento riportato nel lavoro di Bonaccorsi et al [47], è stata acquistata dalla azienda “*Mitsubishi Chemical*”. La zeolite è ottenuta sotto forma di polvere cristallina ed è composta di particelle con la tipica forma cubica con dimensioni medie comprese tra $5 \mu\text{m}$ e $10 \mu\text{m}$. Le schiume composite sono state realizzate seguendo, come detto in precedenza, un metodo di schiumaggio diretto chiamato “*Dehydrogenative Coupling*”. I due reagenti principali, prodotti dalla Gelest Inc., Morrisville, USA, sono: il PDMS e il PMHS.

Per favorire la reazione chimica è stato usato un catalizzatore a base di stagno (*2-etilesanoato CAS: 301-10-0*). Gli step principali del processo di schiumaggio sono riportati nella Figura 24.

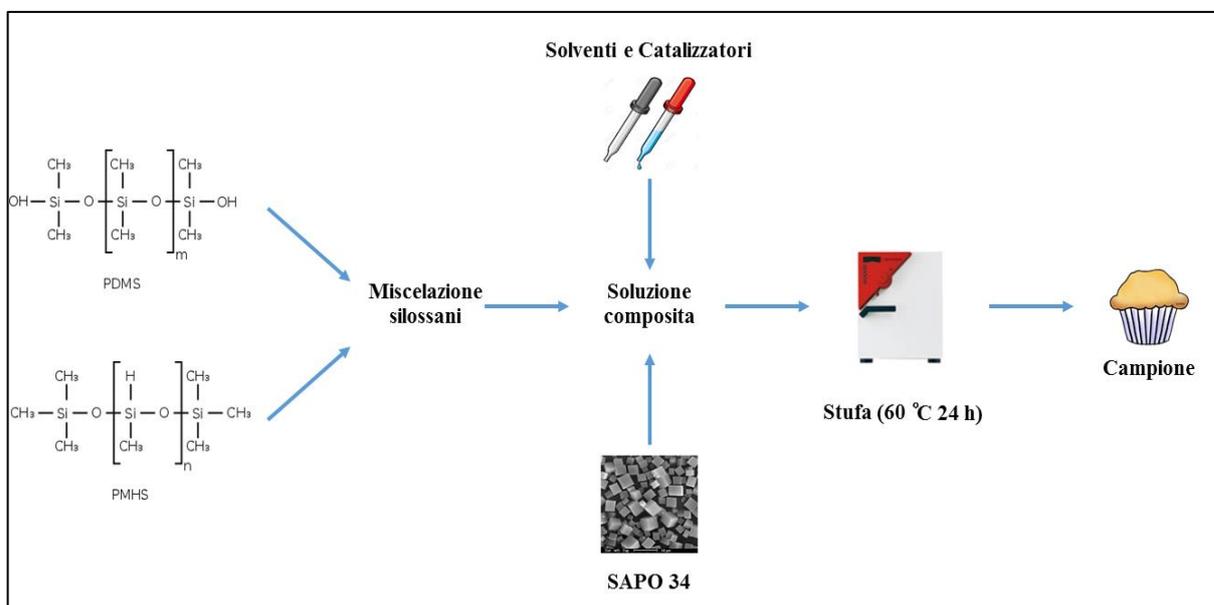


Figura 24: Sintesi delle schiume composite.

Il punto di partenza della sintesi è la scelta della quantità in grammi di schiuma che si vuole realizzare. Il rapporto tra massa di PDMS e di PMHS è pari a 2. Per 3 g di silossani complessivi, la sintesi prevede di miscelare i due reagenti PDMS (2 g) e PMHS (1 g) all'interno di un becher e, poi aggiungere in ordine due solventi (0,5 g di acqua e 0,7 g di etanolo), il filler di zeolite e, infine, il catalizzatore (0,5 g).

Una volta aggiunto il catalizzatore e agitato energicamente per 15 s, il composto è stato inserito in uno stampo (modulo) cilindrico di alluminio e lasciato in stufa per 24 h a 60 °C al fine di completare la fase di reticolazione.

La Figura 25 mostra gli step del processo di reticolazione; già dopo 15 minuti di cura si comincia a intravedere una buona parte della schiuma. Terminato il trattamento di cura, dopo 24 ore, è possibile osservare la schiuma siliconica composta.

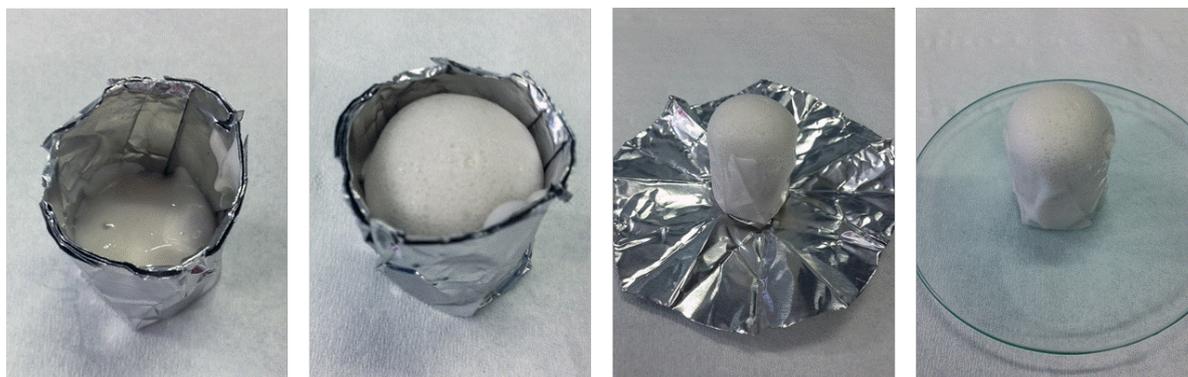


Figura 25: Fasi di schiumaggio per il provino ZF_50%.

Sono state preparate diverse schiume variando la percentuale di zeolite rispetto alla massa dei silossani in modo da valutare come il filler influenza le proprietà del composito. La Tabella 7 riporta la lista e le percentuali dei reagenti usati durante la sintesi delle schiume.

Tabella 7: Percentuale dei reagenti usate nelle schiume.

Reagenti		ZF_0%	ZF_20%	ZF_40%	ZF_50%	ZF_60%	ZF_66%	ZF_70%
Nome	Tipo/Funzione							
PDMS	Silanolo	42,6%	35,7%	29,4%	26,0%	21,7%	18,7%	17,2%
PMHS	Idrossilano	21,3%	17,9%	14,7%	13,0%	10,9%	9,3%	8,6%
Etanolo	Solvente	14,9%	12,5%	10,3%	9,1%	7,6%	6,5%	6,0%
Acqua	Solvente	10,6%	8,9%	7,4%	6,5%	5,4%	4,7%	4,3%
SNB1100	Catalizzatore	10,6%	8,9%	7,4%	6,5%	5,4%	4,7%	4,3%
Zeolite	Filler	0,0%	16,1%	30,9%	39,0%	48,9%	56,1%	59,5%

Inoltre, è stato imposto un limite superiore alla quantità di zeolite da inserire; infatti, inserendo una quantità di zeolite superiore al 70%, la matrice siliconica non riesce più a legarsi in maniera compatta a causa dell'ingombro del riempitivo.

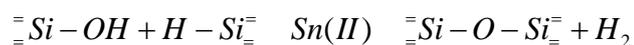
Osservando la Figura 26, si può notare come la schiuma ad alti contenuti di zeolite presenti una porosità diversa rispetto a quella a basso contenuto. In particolare, dall'analisi morfologica si vedrà come alti contenuti mostrino una porosità chiusa, mentre bassi contenuti presentino una porosità aperta.



Figura 26: Schiume composite al 70% (a) e 20% (b) di zeolite.

4.5 MECCANISMO DI SCHIUMAGGIO

Le schiume composite con matrice siliconica a base di zeolite sono ottenute grazie ad una combinazione di “*crosslink*” e reazioni di schiumaggio tra i silossani che costituiscono la matrice. L'espansione della schiuma, durante la fase di reticolazione, è dovuta a una combinazione di “*chemical blowing*” (formazione e soffiaggio di gas) derivanti dall'evaporazione dei solventi (acqua ed etanolo) causata dalle reazioni esotermiche che si sviluppano all'interno della soluzione (*physical blowing*). In accordo con la teoria del “*dehydrogenative coupling*”, l'evaporazione del solvente si basa su meccanismi di “*dehydrocondensation*” che si attivano a temperatura ambiente. La reazione è di tipo esotermico. Quando, il catalizzatore è aggiunto alla soluzione, le reazioni di policondensazione e poliaddizione si avviano tra i gruppi silanoli del *PDMS* e i gruppi *Si-H* del *PMHS*, secondo la seguente reazione:



I nuovi legami formati nella precedente reazione creano una catena polimerica a base di gomma siliconica [63]. I gas volatili prodotti nelle reazioni si comportano come agenti volatili (*blowing agents*) [64]. Nella preparativa sono stati inseriti due solventi volatili per ritardare la fase di evaporazione durante la fase di schiumaggio in modo tale da garantire la presenza del solvente all'interno della soluzione. In tempi brevi si ottiene l'evaporazione del solvente più volatile (etanolo) mentre l'acqua, solvente meno volatile, partecipa alla fase di formazione della schiuma nel medio e lungo termine, permettendo di prevenire i rischi di collasso della schiuma durante la fase di soffiaggio. La presenza della zeolite come filler, gioca un ruolo importante nel processo di strutturazione della schiuma. Un possibile meccanismo di interazione tra la zeolite e i due silani che costituiscono la matrice della schiuma è esposto nella Figura 27.

I gruppi $-OH$ della zeolite reagiscono con quelli del *PDMS*, tramite reazione di condensazione, legandosi tra di loro tramite dei legami a ponte.

Analogamente, i gruppi ossidrilici della zeolite possono reagire con i gruppi $-H$ del *PMHS* formando legami a ponte con la formazione di bolle di idrogeno.

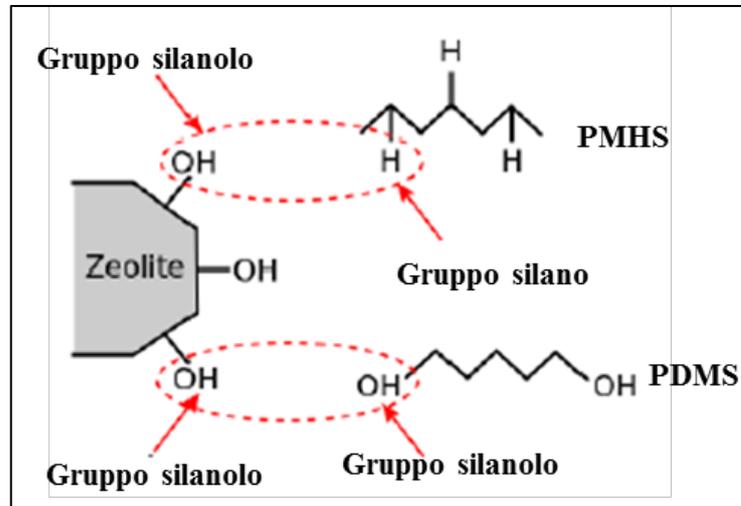


Figura 27: Schema di reazione tra la zeolite e i silossani.

La Figura 28 mostra i due meccanismi che permettono la formazione di bolle:

- *chemical bubbling*: dovuto all'evacuazione dell'idrogeno;
- *physical bubbling*: dovuto all'evaporazione dell'acqua durante la fase di cura ($T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Il meccanismo di "*chemical bubbling*" è prevalente in quanto il *PMHS* ha un numero maggiore di *Si-H* a differenza del *PDMS* che ha solo due gruppi reattivi *Si-OH*.

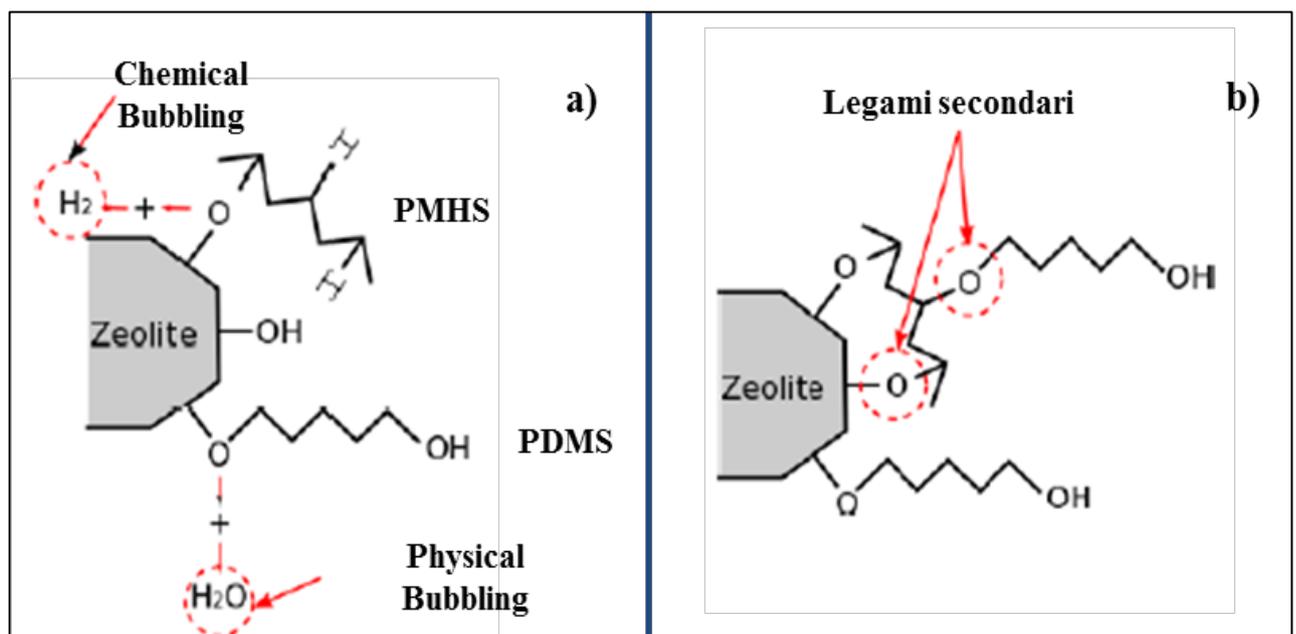


Figura 28: Meccanismi di formazione delle bolle (a) e formazione di legami secondari (b).

Successivamente, nuovi silanoli o gruppi idruri possono reagire con i gruppi ossidrilici della zeolite o con gruppi reattivi che non hanno reagito con *PHMS* e *PDMS*, per generare ponti ossigeno secondari, come mostrato nella Figura 29.

Alla fine del processo di cura, come mostrato nella Figura 29, la zeolite forma un network tridimensionale grazie all'interazione con la matrice siliconica.

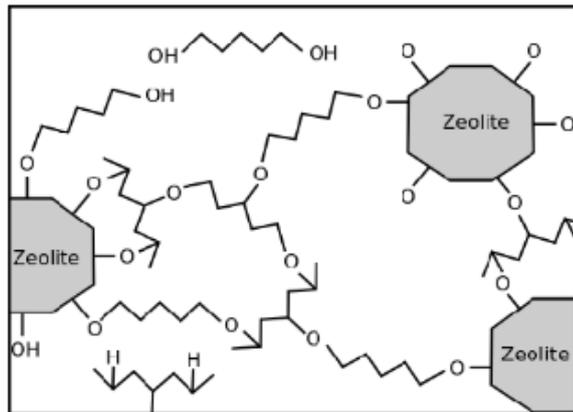


Figura 29: Network di zeolite.

Il processo di formazione delle schiume composite, quindi, avviene grazie ad un'interazione di tipo chimico tra i costituenti, che generano un'interconnessione tridimensionale tra la matrice a base di silicone e la zeolite (Figura 30), realizzando una struttura espansa composta stabile dal punto di vista strutturale. Lo spessore della matrice, come sarà esposto in seguito, è influenzato dal contenuto di zeolite.

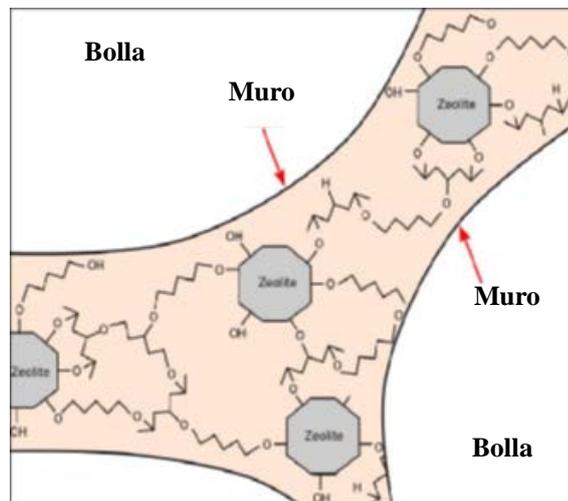


Figura 30: Schema della parete cellulare della schiuma composta a base di zeolite.

5 Densità e morfologia

La densità delle schiume composite è un parametro molto importante in quanto le performance delle macchine ad adsorbimento sono valutate in base al peso del materiale adsorbente. A tale scopo, un parametro indicativo è la densità di potenza specifica (SCP) definita come:

$$SCP = \frac{P_{frig}}{m_{ads}} \left[\frac{kW}{kg} \right] \quad (9)$$

Questo parametro indica i kilogrammi di materiale adsorbente necessari per produrre 1 kW frigorifero. Ovviamente, più alto è questo parametro migliori sono le performance dei sistemi AHT. Il calcolo della densità delle schiume (Figura 31) è stato eseguito realizzando schiume di forma regolare, ricavando, in seguito massa e volume. Le misure di massa e volume sono state fatte su più campioni per verificare l'accuratezza dell'analisi e alla fine è stata calcolata una media algebrica in modo tale da trovare la "densità delle schiume media".

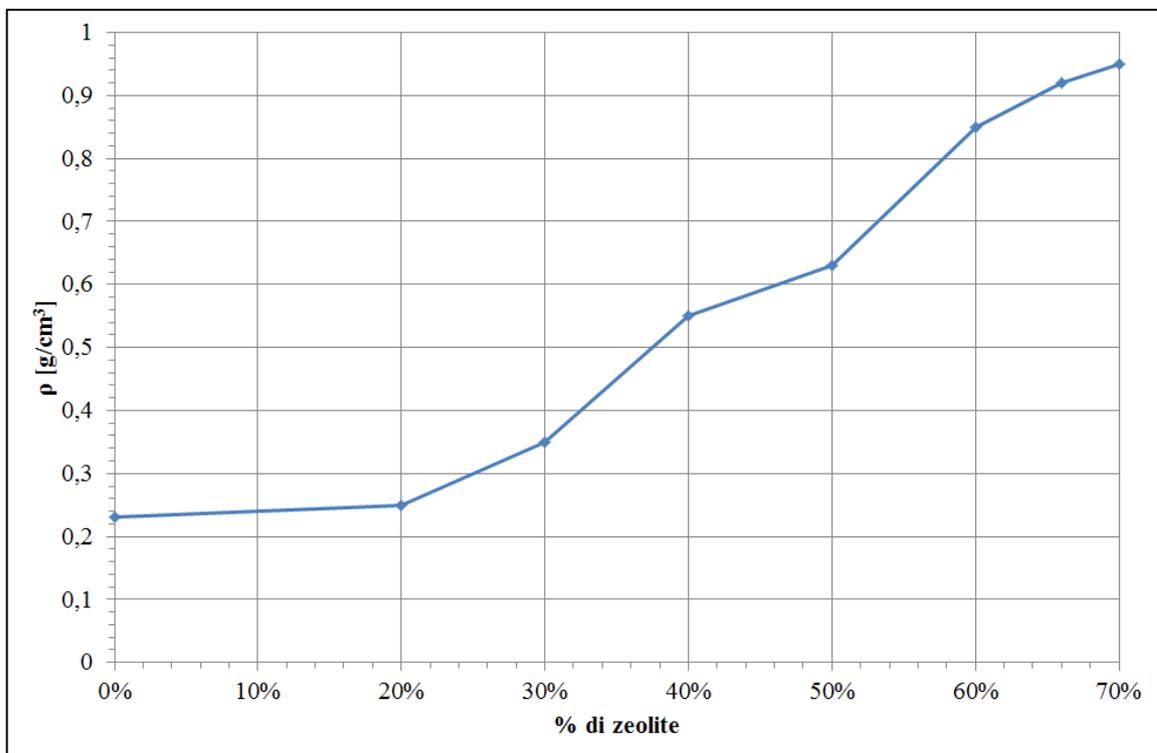


Figura 31: Densità delle schiume.

Come era ampiamente previsto la densità è proporzionale alla percentuale di zeolite che viene inserita all'interno della matrice siliconica. Inoltre, la presenza della zeolite modifica la morfologia della schiuma composta, come sarà esposto nei paragrafi successivi. Dalla Figura 31 si osserva che le schiume a basso contenuto di zeolite mostrano una morfologia cellulare mista aperta con pori ben visibili anche senza l'uso di un microscopio ottico o elettronico. Invece, la schiuma ad alto contenuto di zeolite ha una struttura cellulare compatta e la dimensione dei pori è più piccola rispetto alla schiuma a basso contenuto di zeolite.

Le dimensioni dei pori minori per i provini al 70% di zeolite spiegano l'aumento di densità; infatti, aumentando la quantità di filler di zeolite si riduce la quantità di vuoti presenti nella matrice siliconica. Aumentare ulteriormente la quantità di zeolite è impossibile perché la matrice siliconica oltre un valore limite non è in grado di inglobare ulteriore filler. Questo ovviamente dipende anche dal tipo di filler e dalla sua densità. Infatti, riempitivi a maggiore densità, come la polvere di vetro, sono in grado di raggiungere percentuali di riempimento superiori.

5.1 MORFOLOGIA DELLE SCHIUME

La fig Figura 32 mostra un tipico campione di schiuma composita a matrice siliconica con una percentuale di zeolite, rispetto ai due silossani, del 50%. La schiuma è caratterizzata da una struttura aperta di forma sferoidale. Le aperture, ampiamente visibili, permettono il collegamento tra le celle. Le pareti cellulari sono piene e non presentano difetti. Le bolle sono omogenee e sono distribuite in maniera uniforme su tutta la struttura. La schiuma composita non presenta zone meccanicamente instabili e la dimensione delle bolle è fortemente influenzata dalla presenza della zeolite.



Figura 32: Sezione trasversale di una schiuma al 50% di zeolite.

Infatti, di base, durante il processo di schiumaggio, che avviene per espansione diretta, la nucleazione delle bolle potrebbe avvenire nella soluzione dei due silossani durante il processo di condensazione quando ancora si ha una soluzione altamente liquida. Questo implica che durante la fase di schiumaggio le bolle potrebbero crescere e coalescere (fenomeno di coalescenza) tra di loro generando bolle di dimensioni più grandi [65]. Questo effetto avviene principalmente a bassi contenuti di zeolite in quanto la zeolite tende a limitare i fenomeni di coalescenza. Di conseguenza, aumentando la quantità di zeolite, si creano pori di dimensioni minori ma sempre distribuiti in maniera uniforme su tutto l'espanso.

Per verificare l'effettiva omogeneità e la stabilità strutturale della schiuma composita sono state analizzate due sezioni (Figura 33):

- piano longitudinale (Piano A): ortogonale alla direzione di schiumaggio, per analizzare l'omogeneità e la geometria delle bolle;
- piano trasversale (Piano B): parallelo alla direzione di schiumaggio, per analizzare la coalescenza e la distribuzione spaziale delle bolle.

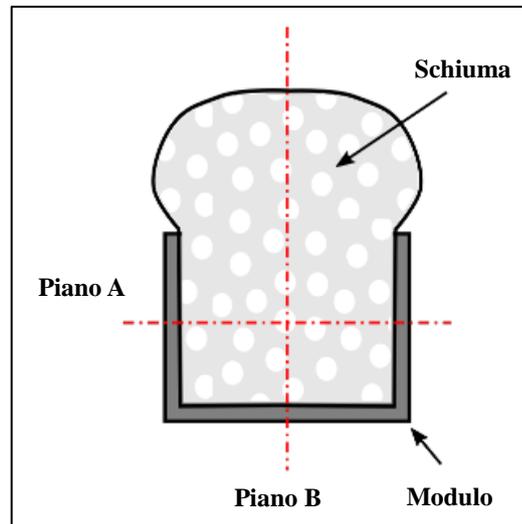


Figura 33: Sezioni usate per lo studio della morfologia delle schiume.

5.1.1 MORFOLOGIA LONGITUDINALE

Le immagini ottiche dei campioni a diversi contenuti di zeolite sono mostrate nella Figura 34. Tutte le tipologie di campioni non presentano difetti macroscopici. Solo il campione al 70% di zeolite mostra piccole micro-cricche, dovute all'elevata quantità di zeolite, a causa della limitata adesione tra filler e matrice siliconica.

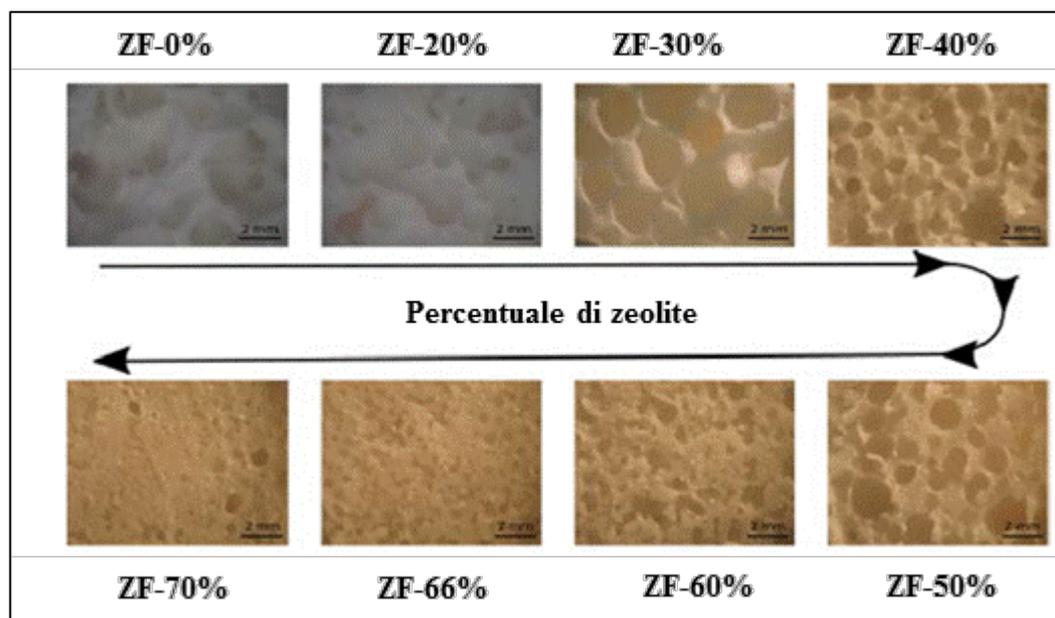


Figura 34: Immagini allo stereo-microscopio a diversi contenuti di zeolite.

È possibile notare, come spiegato in precedenza, che il fenomeno di coalescenza si riduca all'aumentare del contenuto di zeolite, influenzando la morfologia della schiuma stessa.

La presenza della zeolite influisce sulla morfologia variando il diametro e la distribuzione dei pori. Per schiume con contenuto di zeolite intermedio (ZF_40%) è presente un ampio range di bolle, infatti, è possibile notare sia bolle di piccole dimensioni di forma circolare (Figura 35-A), che bolle di grandi dimensioni (Figura 35-B) aventi una forma non definita a causa del fenomeno di coalescenza.

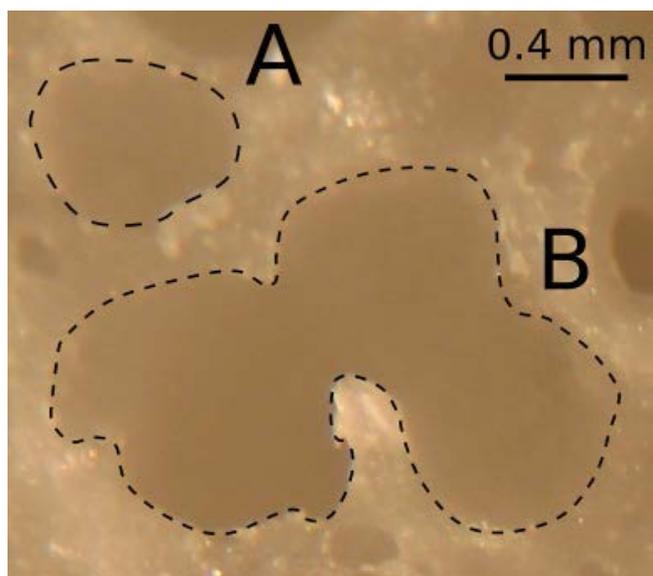


Figura 35: Dettagli sulla coalescenza delle bolle in un provino al 40% di zeolite.

La bolla B, probabilmente, è la conseguenza di una coalescenza incompleta di tre bolle di tipo A. La mobilità delle bolle è fortemente limitata dalla viscosità della soluzione e anche dalla cinetica di reticolazione a causa dell'aggiunta della zeolite. Di conseguenza, la gelificazione è raggiunta rapidamente, riducendo il tempo disponibile per ottenere la completa coalescenza delle bolle, visto la notevole presenza di gruppi $-OH$. La presenza della zeolite aumenta la viscosità della soluzione, limitando il flusso di bolle durante la formazione della schiuma. A bassi contenuti di zeolite la viscosità è ridotta e, di conseguenza, il fattore dominante è la formazione di idrogeno che favorisce la coalescenza delle bolle. Viceversa, ad alto contenuto di zeolite l'aumento di viscosità è predominante per la formazione della schiuma, riducendo notevolmente il fenomeno di coalescenza. La limitata coalescenza ad alti contenuti di zeolite riduce il rapporto di schiumaggio (inteso come rapporto tra il volume iniziale e quello finale). Per campioni al 70% di zeolite si ha, per esempio, un rapporto di schiumaggio pari al 30%, infatti, la struttura, anche se presenta micro e macro-porosità, è molto compatta con bolle che non sono apparentemente interconnesse tra di loro. Alti contenuti di zeolite modificano, come sarà successivamente spiegato, anche il comportamento meccanico a compressione delle schiume.

5.1.2 MORFOLOGIA TRASVERSALE

Nella Figura 36 si riporta una sezione di un campione di schiuma al 40% di zeolite (*ZF_40%*).

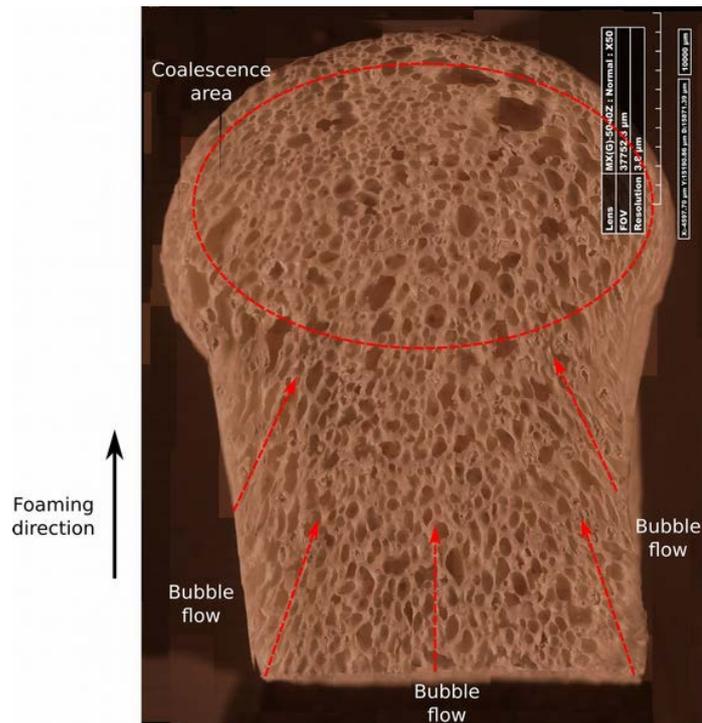


Figura 36: Foto allo stereo-microscopio per una schiuma al 40% di zeolite lungo la direzione di schiumaggio.

Analizzando la sezione è possibile notare la presenza di alcune eterogeneità nelle bolle (bolle sferoidali). Durante la fase di schiumaggio, le bolle di idrogeno prodotte dai costituenti fluiscono verso l'alto. Le bolle coalescono principalmente sulla parte superiore della schiuma, dove è effettivamente possibile vedere bolle di dimensioni comprese tra i 2 mm e i 3 mm. Tuttavia, la schiuma, nonostante questi difetti, è strutturalmente omogenea e non presenta grumi (depositi) di zeolite. Inoltre, la parete cellulare è abbastanza spessa da garantire una buona efficienza meccanica. La Figura 37 mostra, invece, la sezione trasversale di un campione al 66% di zeolite (*ZF_66%*). In questo caso, non esiste una direzione del flusso di bolle ed è più evidente una zona eterogenea.

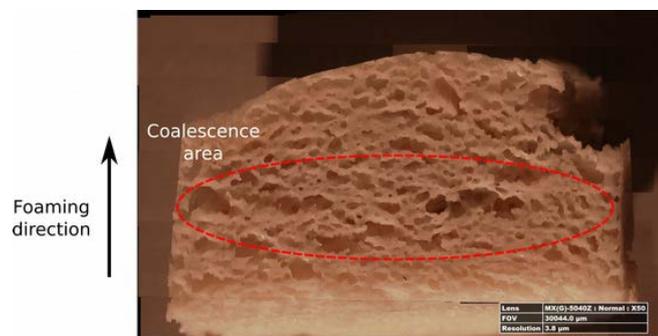


Figura 37: Foto allo stereo-microscopio per una schiuma al 60% di zeolite lungo la direzione di schiumaggio.

La presenza della zeolite aumenta la viscosità, come detto in precedenza, e riduce significativamente il flusso di bolle durante lo schiumaggio.

La matrice siliconica si riduce a causa delle elevate interazioni tra i silossani e la zeolite. La percentuale di zeolite compresa tra il 66% e il 70% rappresenta una condizione limite sopra la quale si rischia di pregiudicare la stabilità meccanica e l'integrità del materiale composito.

5.2 DISTRIBUZIONE E DIMENSIONI DEI PORI

Per investigare come la quantità di filler (zeolite) modifichi le proprietà morfologiche della schiuma, è stata sviluppata un'analisi statistica sulla distribuzione dei pori grazie all'utilizzo di immagini digitali. Per l'analisi dei pori sono state selezionate 4 immagini leggermente sovrapposte minimizzando la quantità di errore dovuta alla risoluzione fotografica. L'elaborazione delle immagini è stata eseguita in modo semi-automatico. Il diametro riguardante ogni bolla è stato tracciato manualmente utilizzando il software di analisi grafica "*ImageJ 1.48 (Rashband - US National Institutes of Health)*". I dati relativi alla dimensione delle bolle sono stati raggruppati in classi secondo la regola di Struges [66]. La Tabella 8 riassume i dati relativi ai pori per tutti i campioni realizzati.

Tabella 8: Parametri caratteristici delle bolle.

Campione	Diametro [mm]	Deviazione standard	Coefficiente di varianza	Area dei vuoti [%]	Circolarità
ZF_0%	1,18	0,97	0,82	76,01	0,48
ZF_20%	1,03	0,86	0,84	65,33	0,56
ZF_30%	0,76	0,66	0,86	64,51	0,49
ZF_40%	0,63	0,55	0,88	52,12	0,47
ZF_50%	0,42	0,39	0,92	45,16	0,56
ZF_60%	0,25	0,19	0,76	32,53	0,59
ZF_66%	0,24	0,19	0,79	31,78	0,58
ZF_70%	0,2	0,16	0,77	28,65	0,57

Una bassa deviazione standard indica che i punti analizzati tendono a essere vicini al valore medio calcolato, mentre un'alta deviazione standard è indice del fatto che non esiste una distribuzione omogenea dei pori. Per perfezionare l'analisi statistica e valutare la diffusione dei dati è stato inserito anche il coefficiente di varianza, definito come il rapporto tra la deviazione standard e il valore assoluto della media aritmetica. Un elevato valore del coefficiente di varianza potrebbe essere associato a un'alta dispersione dovuta alla fase di coalescenza, mentre valori bassi possono riguardare una distribuzione più stabile (processo di coalescenza completo o bloccato).

Un ulteriore parametro indicativo per valutare come la presenza della zeolite influenzi la morfologia della schiuma composita è la circolarità (f_{circ}), definita dalla seguente relazione:

$$f_{circ} = \frac{4\pi \cdot A}{P^2} \quad (10)$$

Dove A e P sono rispettivamente area e circonferenza delle bolle. Questo parametro è un fattore di forma e vale 1 se la bolla ha una perfetta forma sferica, mentre 0 se la bolla ha una forma allungata. Analizzando la tabella precedente, è possibile notare come all'aumentare del contenuto di zeolite ci sia una riduzione della dimensione dei pori. Oltre il 50% è possibile osservare una transizione delle proprietà morfologiche della schiuma. I valori più bassi di varianza sono osservati:

- ad alti di zeolite: dove il fenomeno della coalescenza è limitato e si ha una dispersione più omogenea delle bolle;
- bassi contenuti di zeolite: dove il fenomeno di coalescenza è attivo e riesce a completare la formazione di macro-bolle.

Valori intermedi di zeolite presentano fenomeni di coalescenza parziale che portano a una distribuzione dei pori eterogenea (bolle di diverse dimensioni). Analoghe considerazioni possono essere fatte sulla circolarità delle bolle. La Figura 38 conferma che all'aumentare del contenuto di zeolite ci sia un evidente cambio di morfologia della schiuma composita, con riduzioni evidenti delle dimensioni delle bolle.

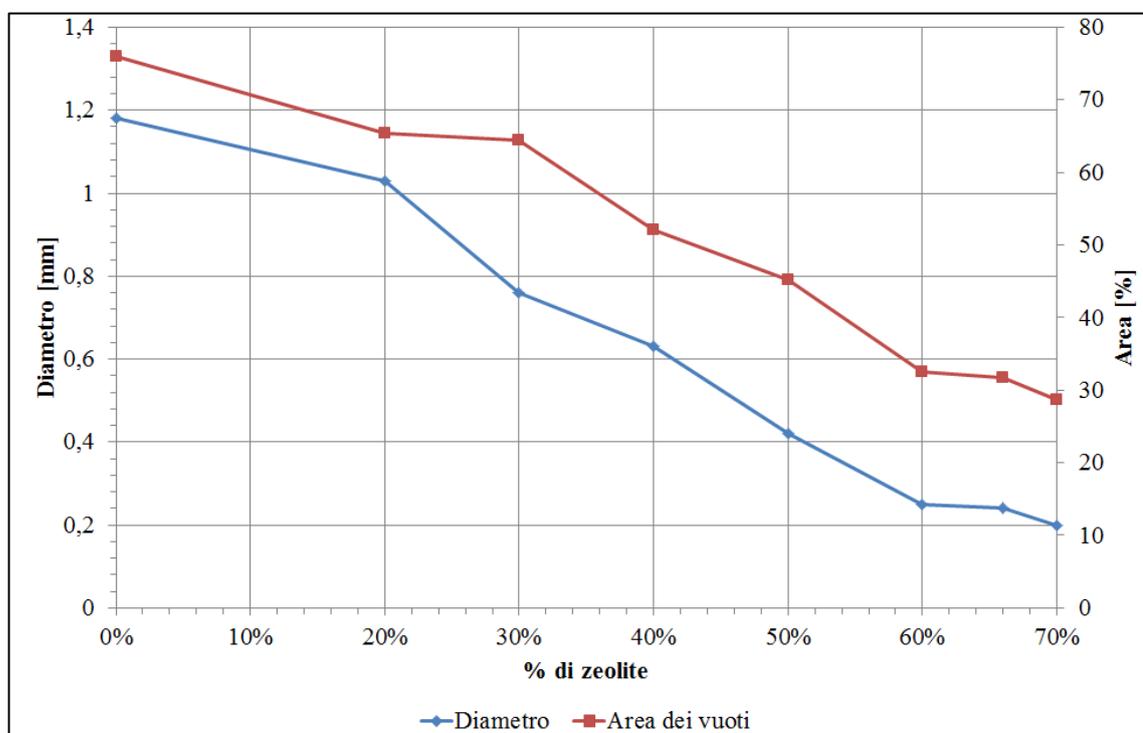


Figura 38: Diametro dei pori e % di vuoti al variare del contenuto di zeolite.

Il fattore di forma (f_{circ}) risulta essere maggiore sia a bassi che ad alti contenuti di zeolite, mentre per contenuti intermedi le schiume hanno una forma diversa rispetto a quella sferica (Figura 39).

Questo andamento è sempre legato alla coalescenza delle bolle che è massima a bassi contenuti di zeolite, minima ad alti contenuti di zeolite e variabile a contenuti intermedi, producendo la formazione di bolle di forme maggiormente irregolari.

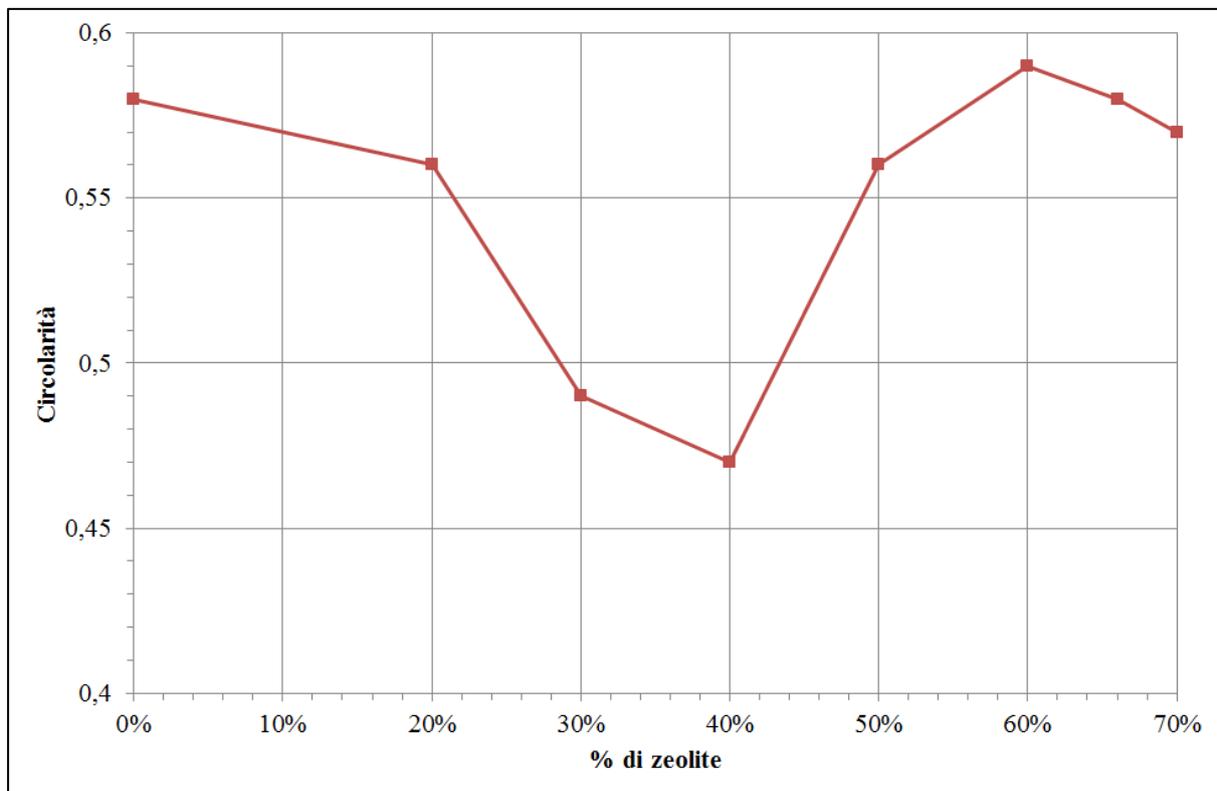


Figura 39: Circolarità al variare del contenuto di zeolite.

6 Comportamento meccanico

L'utilizzo di schiume composite a base di zeolite negli adsorbitori permette di migliorare il trasferimento di calore, riducendo il tempo di ciclo con conseguente incremento della potenza frigorifera. I principali problemi di questa soluzione sono: la limitata resistenza meccanica, la presenza del riempitivo silconico, l'incremento della resistenza al transito di vapore e il quantitativo effettivo di materiale adsorbente che si inserisce all'interno del pacco alettato [67].

Un sistema a base di schiume potrebbe mostrare limitata stabilità meccanica se non viene usato un corretto riempitivo. La stabilità meccanica potrebbe essere seriamente compromessa da una serie di sollecitazioni che si potrebbero presentare durante la fase di funzionamento:

- vibrazioni e urti (specialmente nel campo dei trasporti);
- impatti;
- variazioni di pressione durante i cicli;
- dilatazione termiche durante le fasi di adsorbimento e desorbimento.

I materiali devono essere resistenti alle sollecitazioni meccaniche e termiche durante le fasi di funzionamento e, inoltre, devono sempre restare adesi al substrato di alluminio. Nei coating, il sistema composito viene "ancorato" al substrato metallico mediante legami chimici. Problemi di adesione potrebbero portare ad uno scollamento del sistema e, quindi, ad una perdita di materiale adsorbente. Dall'analisi in letteratura si può vedere che, anche se alcuni materiali mostravano inizialmente promettenti caratteristiche di adsorbimento, la loro stabilità meccanica nel tempo si riduceva a causa di differenti meccanismi di degrado durante le condizioni di funzionamento [67], [68]. Le pompe di calore ad adsorbimento hanno suscitato notevole interesse nel settore dei trasporti [69]–[72]. In applicazioni come l'installazione di un sistema di adsorbimento nel vano motore di un autoveicolo, la stabilità meccanica della schiuma composita è un requisito fondamentale a causa delle elevate sollecitazioni meccaniche, dovute per esempio a vibrazioni, alle quali potrebbe andare incontro l'adsorbitore [73]. Un adsorbitore installato in un veicolo va incontro a vibrazioni e urti improvvisi che potrebbero eventualmente portare allo scollamento del sistema consolidato dallo scambiatore di calore, compromettendo il funzionamento del sistema di adsorbimento.

Di conseguenza, la realizzazione di una schiuma composita con buone proprietà di adsorbimento non è l'unico requisito importante. Schiume fragili si potrebbero danneggiare durante il funzionamento, riducendo la quantità di zeolite attiva.

La presenza di stati tensionali richiede, quindi, la progettazione di un materiale adsorbente con una buona energia elastica e un efficace smorzamento, in modo da ridurre al minimo i rischi di rottura o di distacco del supporto, garantendo una buona efficienza dei sistemi AHT per il settore automobilistico.

Per questi motivi, prove meccaniche statiche (prove di compressione), dinamiche (test ciclici) e di adesione sono test fondamentali per convalidare il nuovo materiale adsorbente [74].

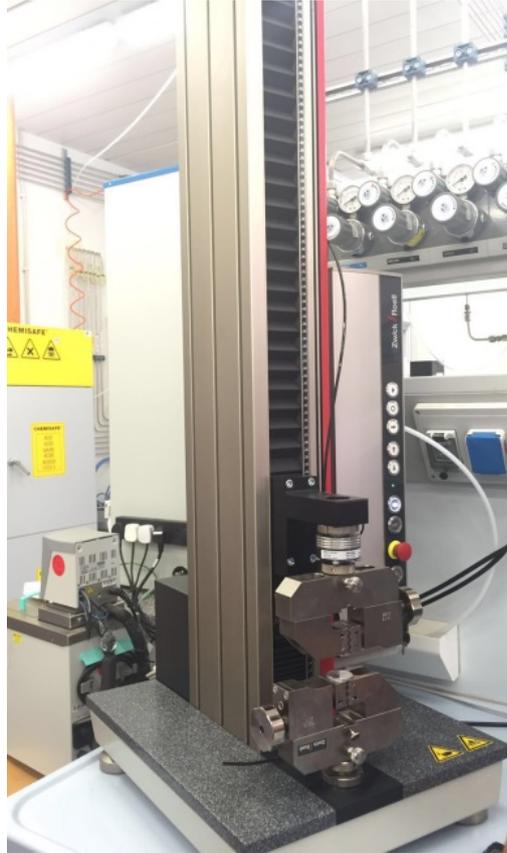


Figura 40: Macchina di prova Zwick-Roell.

La macchina di prova usata (Figura 40) è una macchina servo-idraulica prodotta dalla *Zwick-Roell* equipaggiata con una cella di carico di 2 kN , controllata mediante l'uso del software “*testXpert II*”.

6.1 COMPORTAMENTO A COMPRESSIONE

La realizzazione di una schiuma con ottime proprietà meccaniche, per i motivi visti in precedenza, è un requisito da non sottovalutare nella fase di progettazione. Prima di definire il formulato finale, chiamato *CNT*, diversi test con altri formulati sono stati effettuati. Le differenze tra i vari formulati erano solo relative ai reagenti usati per la formazione della matrice siliconica. Il formulato adottato inizialmente (*FC*) è stato scartato perché il PDMS usato aveva una catena polimerica principale (gruppo funzionale) più piccola rispetto a quella del PDMS usato del formulato finale; a causa di tale differenza, i provini risultavano fragili e facilmente degradabili.

La Figura 41 mostra un confronto tra le prestazioni meccaniche di due provini, entrambi al 60% di zeolite, realizzati con due diverse tipologie di formulati (*FC* e *CNT*).

Dal grafico risulta evidente che il comportamento a compressione dei due provini risulta essere totalmente diverso.

Il formulato *FC* riesce ad arrivare a una deformazione massima del 50%. Già dopo il 40% di deformazione, il campione subisce un progressivo sgretolamento e una riduzione dello stato tensionale. Invece, il provino realizzato con il formulato *CNT* presenta un comportamento duttile, riuscendo ad arrivare fino a una deformazione del 90%.

Una volta scelto il formulato definitivo, sono stati eseguiti test a compressione per vedere come il contenuto di zeolite influenzi le proprietà meccaniche a compressione della schiuma.

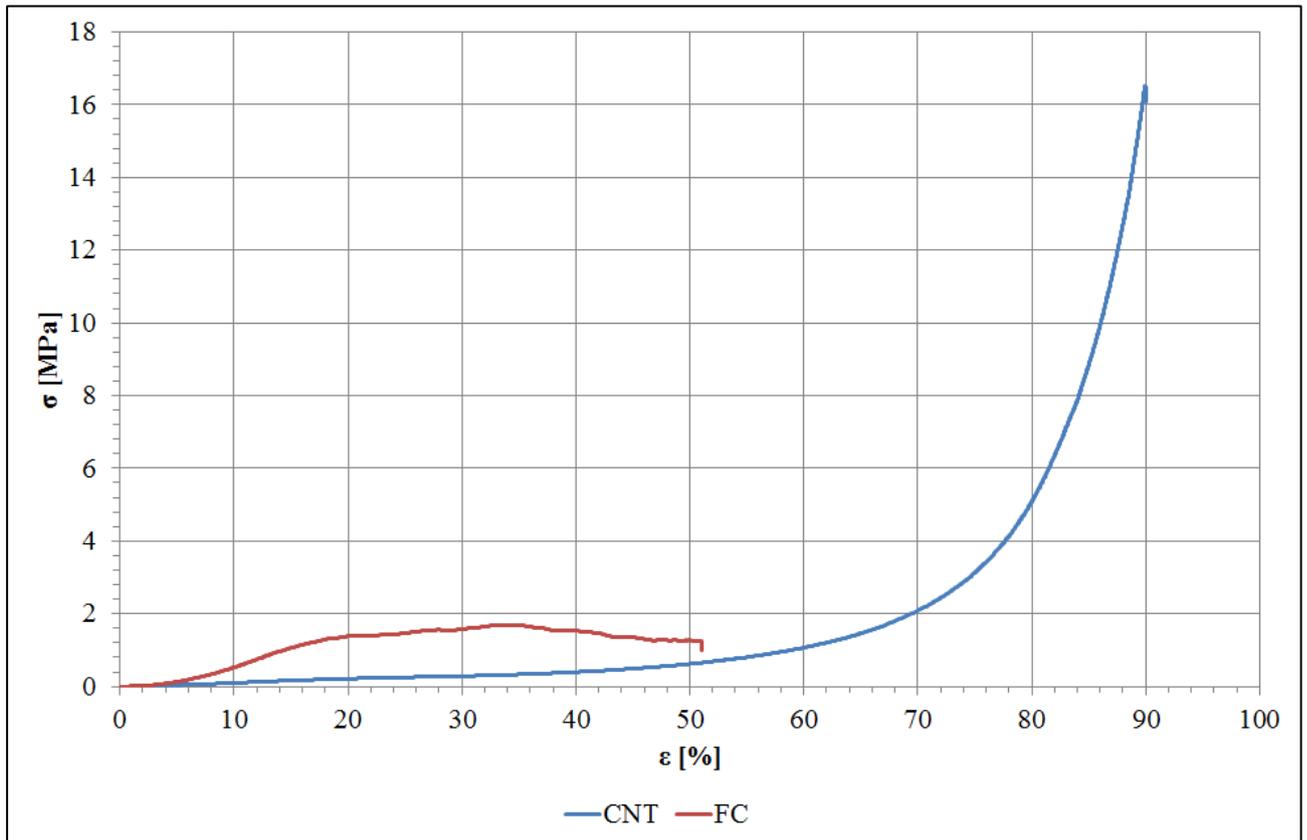


Figura 41: Curva σ - ϵ al 60% di zeolite dei due formulati sviluppati.

I test a compressione sono stati realizzati su provini a sezione rettangolare di dimensioni pari a $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$. I parametri di prova impostati sulla macchina sono riportati nella Tabella 9.

Tabella 9: Parametri della prova a compressione.

Precarico [N]	0,1	Limite di forza superiore [kN]	2
Velocità di precarico [mm/min]	5	Massima deformazione	90%
Durate del precarico [s]	60	Velocità di prova [mm/min]	10

I test, per evitare la rottura della cella di carico, sono stati impostati fino ad una deformazione massima del 95%. Il comportamento a compressione del provino *CNT* segue il comportamento classico di una schiuma composita.

La Figura 42 riporta l'andamento della tensione e del modulo elastico al variare della deformazione per un provino con contenuto di zeolite pari al 66% (ZF_66%). Il comportamento a compressione della schiuma è di tipo non-lineare.

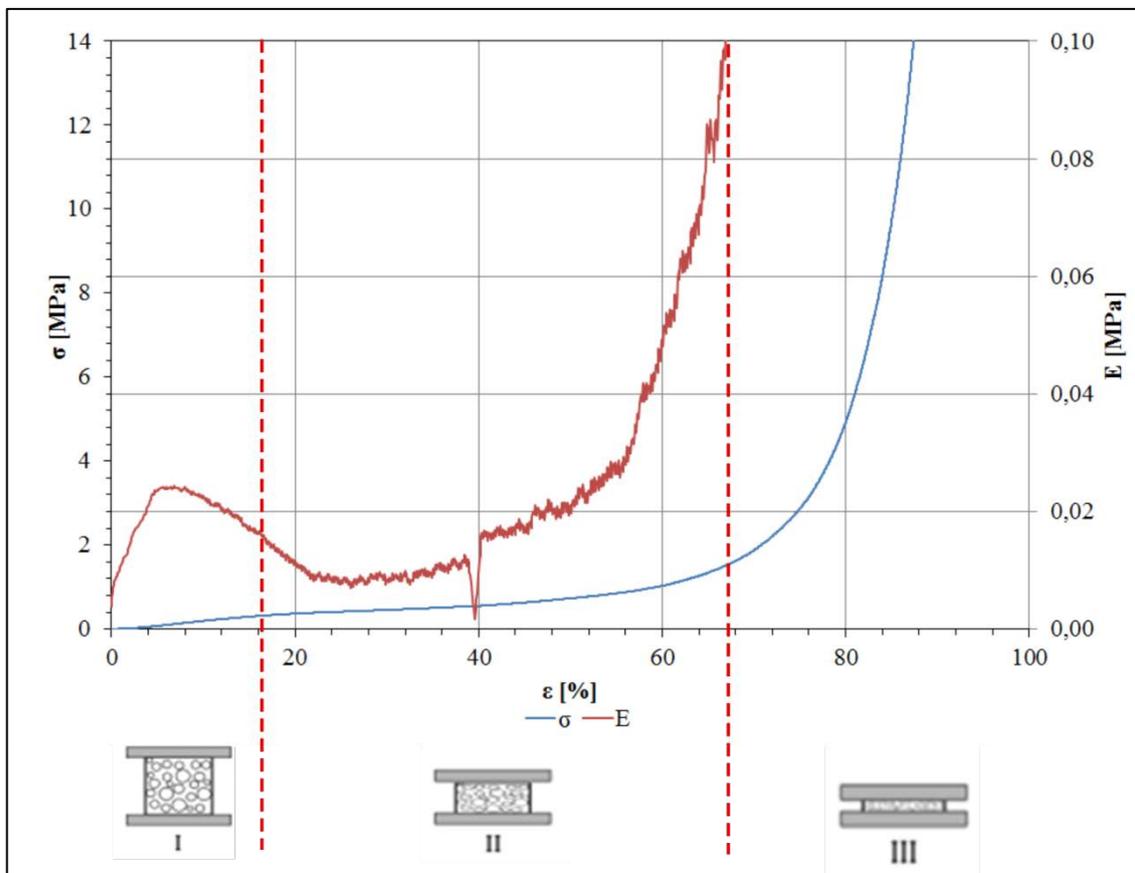


Figura 42: Curve σ - ε e E - ε per una schiuma composita al 66% di zeolite.

La curva sforzo-deformazione può essere suddivisa e analizzata in tre tratti:

- tratto I: A basso livello di sforzo, la relazione tra sforzo e deformazione ha un andamento lineare, cioè segue la legge di Hooke. La pendenza di questa retta identifica il modulo di Young della schiuma (in fase elastica). La struttura espansa è deformata ma è ancora strutturalmente stabile. Le sollecitazioni trasferite tra le bolle non sono sufficientemente elevate da indurre modifiche strutturali alla schiuma. Analizzando invece la seconda curva, relativa al modulo elastico, si nota come nella regione elastica il modulo di Young è sempre crescente, raggiungendo un valore massimo. L'entità di questo massimo dipende dalla struttura di schiuma che si sta considerando, cioè:
 - per schiume con struttura a celle aperte, le bolle d'aria non costituiscono un ostacolo alla deformazione e non influenzano la rigidità della schiuma [75];
 - per schiume con struttura a celle chiuse, le bolle d'aria costituiscono un ostacolo alla deformazione, perché a causa del carico imposto generano delle pressioni interne che irrigidiscono la schiuma [75].

- tratto II: in questa zona (chiamata “zona di collasso”) si nota come i vari livelli di bolle della schiuma cedono per effetto del carico applicato. Questa zona è caratterizzata da un plateau a tensione costante. L’andamento del modulo è caratterizzato da una progressiva diminuzione fino a raggiungere un valore minimo (tendente a zero). L’andamento di questa regione è strettamente dipendente dal tipo di comportamento della schiuma, cioè:
 - comportamento elastomerico della schiuma: la schiuma in questione possiede un plateau caratterizzato solamente da una deformazione elastica. Quindi, queste schiume non sono caratterizzate da una deformazione plastica [65];
 - comportamento elasto–plastico della schiuma: la schiuma in questione possiede un plateau caratterizzato da una deformazione plastica [76].
- tratto III: quando le celle sono quasi completamente crollate, le pareti cellulari iniziano a interagire andando verso valori teoricamente infiniti di tensione. Quest’ultima parte della curva è chiamata “densificazione”, e si osserva il crollo definitivo della schiuma. L’energia meccanica è dissipata attraverso la deformazione e la rottura delle celle. Inoltre, in questa regione si osservano i valori più elevati di deformazione e grandi quantitativi di energia specifica assorbita.

6.1.1 INFLUENZA DELLA ZEOLITE

Anche in questo caso, come nell’analisi morfologica, il parametro da tenere in considerazione è stato il quantitativo di zeolite. Infatti, all’aumentare del filler di zeolite, evidenti sono state le variazioni del comportamento meccanico delle schiume composite. La Figura 43 mostra le curve sforzo-deformazione per campioni a diverso contenuto di zeolite.

La quantità di zeolite influenza le performance meccaniche della schiuma composita, irrigidendo la struttura. Analizzando l’andamento delle curve fino a una deformazione del 50%, si nota come la pendenza iniziale incrementi all’aumentare del contenuto di zeolite. In particolare si passa da un modulo elastico di $4 \cdot 10^{-4} \text{ MPa}$ (ZF_0%) e $4 \cdot 10^{-3} \text{ MPa}$ (ZF_50%) a un valore massimo di $0,03 \text{ MPa}$ (ZF_70%). Il contenuto di zeolite pari al 50% può essere inteso come un valore di soglia sopra il quale si ha un cambiamento del comportamento meccanico della schiuma. La presenza della zeolite aumenta la rigidità della schiuma, riducendo la deformazione massima del materiale. Analizzando i tratti di densificazione si nota come provini a basso contenuto di zeolite (da 0% a 40%) riescano a raggiungere deformazioni superiori al 90%, mentre il provino a più alto contenuto di zeolite (ZF_70%) ha una deformazione massima leggermente superiore all’80%. Questo comportamento è dovuto alla presenza del filler di zeolite che irrigidisce la struttura composita, agendo come rinforzo.

Di conseguenza, la tensione necessaria per portare il collasso della cella aumenta all'aumentare del contenuto del rinforzo.

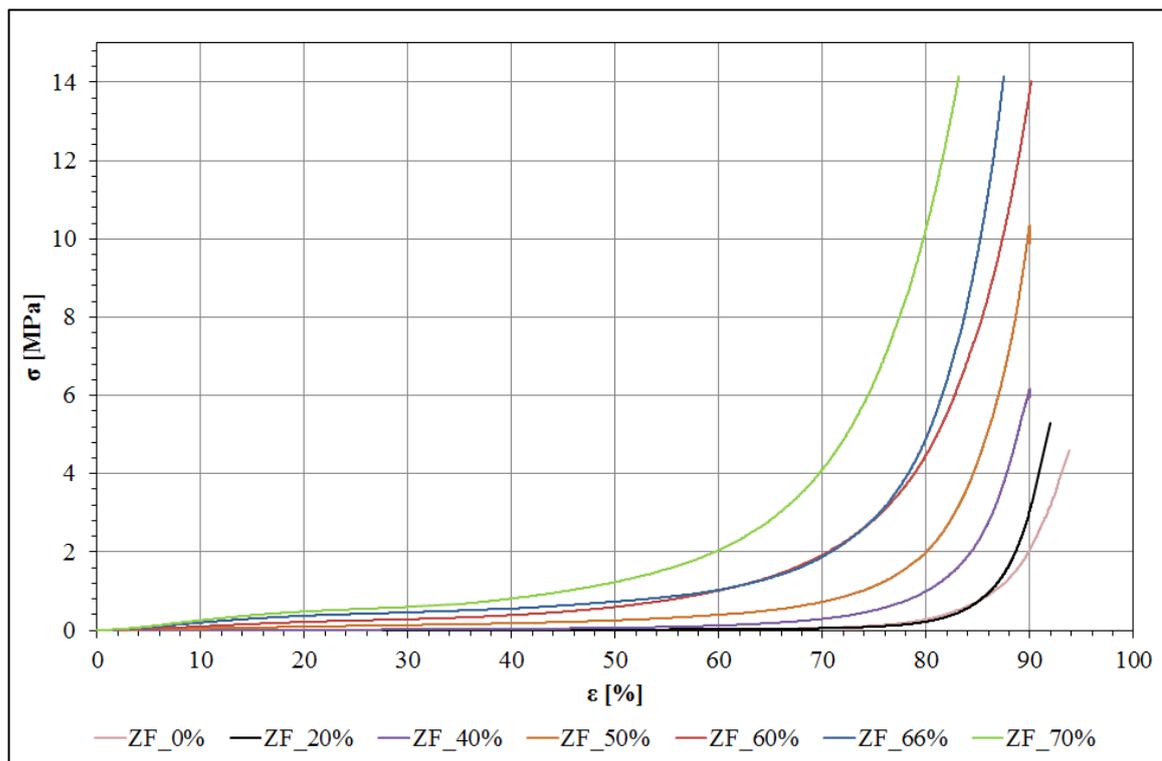


Figura 43: Curve σ - ϵ per le schiume composite a diversi contenuti di zeolite.

Il comportamento a compressione è influenzato anche dalla morfologia della schiuma e, in particolare, dal rapporto di schiumaggio. Infatti, per alti rapporti di schiumaggio (provini a basso contenuto di zeolite) le pareti delle celle sono sottili e, di conseguenza, il collasso della struttura si ha per bassi valori di tensione. Viceversa, per bassi rapporti di schiumaggio (provini ad alto contenuto di zeolite) le pareti sono più spesse, per cui aumenta la tensione necessaria per il collasso della struttura. Il diverso comportamento al variare del contenuto di zeolite può essere osservato anche nella Figura 44, dove l'asse delle tensioni si trova in scala logaritmica.

Osservando la Figura 44, si nota che tutti i provini si trovano nella zona elastica fino al 5% di deformazione. Lo stato tensionale che si sviluppa fino al 5% di deformazione è proporzionale al contenuto di zeolite tanto che, al termine della zona elastica, la differenza di tensione tra il provino allo 0% di zeolite e quello al 70% è di circa due ordini di grandezza.

Nella zona di plateau le curve hanno un andamento parallelo con incrementi di tensione proporzionali al quantitativo di zeolite. Esaminando nel dettaglio le curve sforzo-deformazione, è possibile notare che la zona di plateau si restringe all'aumentare della percentuale di zeolite.

Questo significa che la fase di densificazione, per alti valori di filler, inizia a valori di deformazione più bassi. Questo comportamento potrebbe essere associato alla morfologia a celle chiuse tipica dei provini ad alto contenuto di zeolite.

Viceversa, schiume a basso contenuto di zeolite presentano un comportamento tipico delle strutture a celle aperte con densità bassa. La zona di plateau è visibile e si estende nel range di deformazione compreso tra il 10% e 85%, raggiungendo livelli di tensione compresi tra 0,005 MPa e 0,01 MPa.

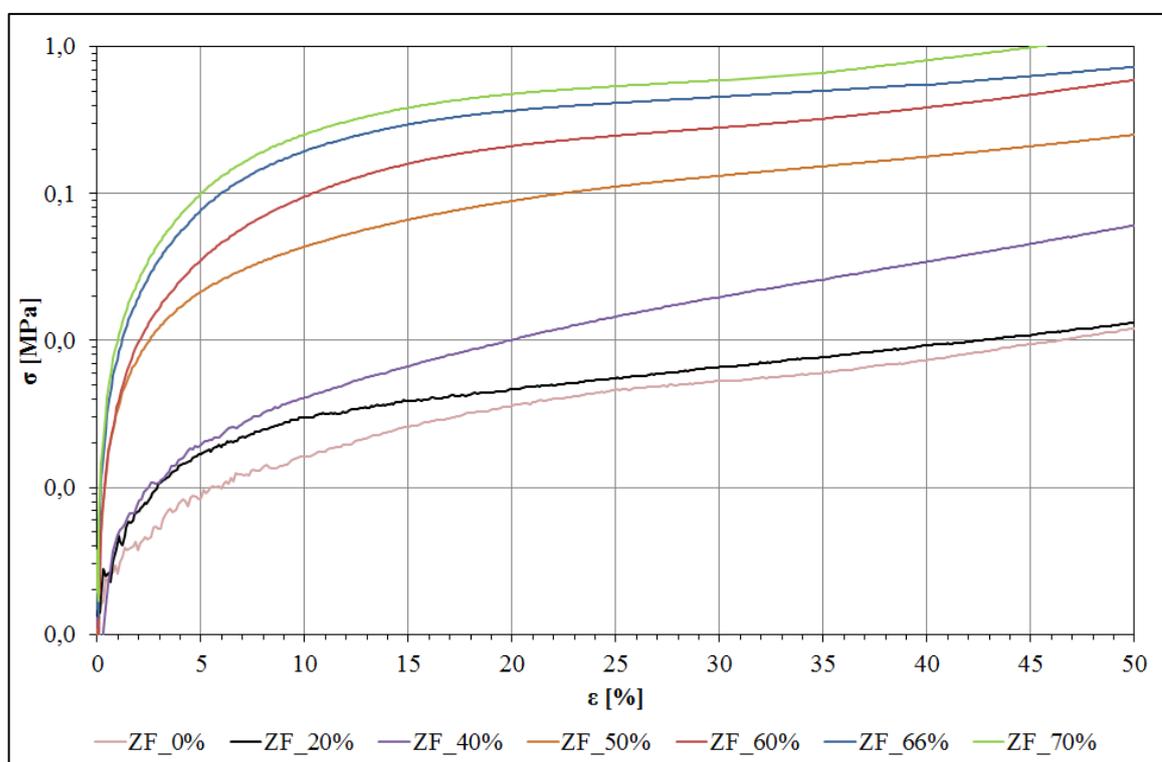


Figura 44: Dettaglio curve σ - ϵ in scala logaritmica fino al 50% di deformazione.

La densificazione si ha quando avviene il contatto tra le pareti delle schiume durante il collasso delle bolle. I parametri più importanti dei test a compressione sono riportati nella Tabella 10.

Tabella 10: Principali risultati delle prove a compressione.

Parametri	ZF_0%	ZF_20%	ZF_40%	ZF_50%	ZF_60%	ZF_66%	ZF_70%
E [MPa]	0,0004	0,0005	0,0006	0,0044	0,0155	0,0225	0,0294
$\sigma_{\text{collasso}(\epsilon=30\%)} \text{ [MPa]}$	0,005	0,006	0,016	0,115	0,345	0,409	0,501
$\epsilon_{\text{densificazione}} \text{ [%]}$	86,59	85,18	83,02	80,40	77,40	76,08	74,51

Con l'aggiunta del filler di zeolite si registra un progressivo aumento del modulo elastico, con una differenza tra il campione allo 0% di zeolite (ZF_0%) e quello al 70% (ZF_70%) di due ordini di grandezza. Analogamente la deformazione a densificazione diminuisce di circa il 14% rispetto alla schiuma di silicone senza zeolite (ZF_0%). Le schiume composite con elevata quantità di zeolite presentano una struttura prevalentemente espansa a celle chiuse, caratterizzata da un diametro delle celle piccolo e una parete cellulare più spessa.

Ne consegue che sia il modulo elastico che la deformazione a densificazione sono direttamente proporzionali alla struttura della parete cellulare della schiuma composita [77]. Tutte queste considerazioni possono essere comprese osservando la Figura 45 e la Figura 46, dove si riporta l'andamento del modulo elastico e della deformazione a densificazione al variare del contenuto di zeolite.

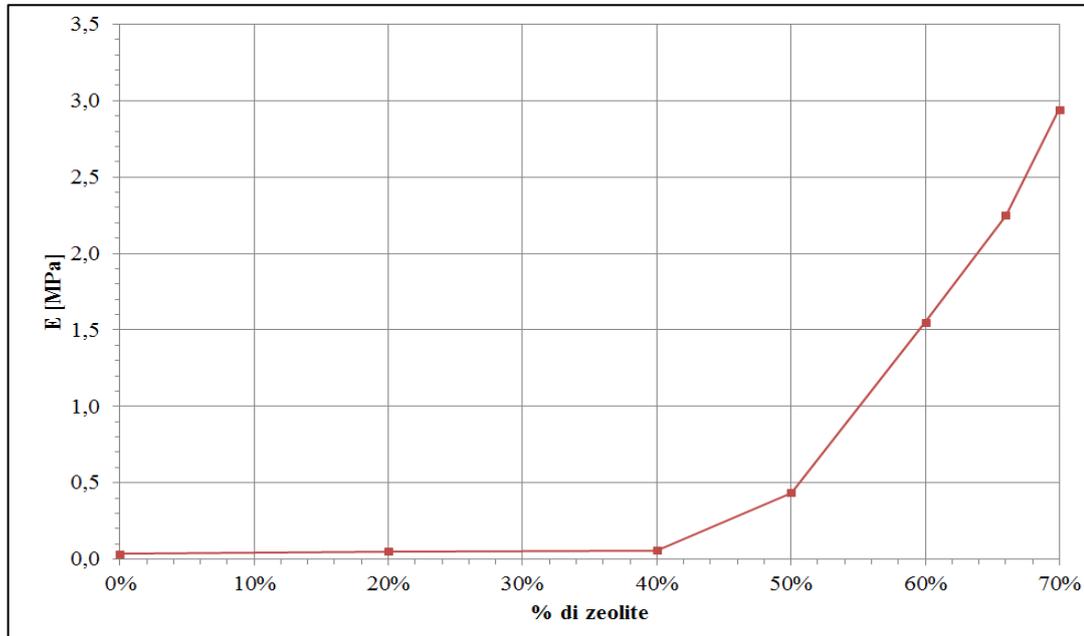


Figura 45: Modulo elastico al variare del contenuto di zeolite.

Il modulo elastico subisce un'evidente variazione sopra il 40% di zeolite. L'analisi visiva e tattile permette di osservare come per valori di zeolite inferiori al 40% la schiuma composita ha un comportamento molto simile a quella senza filler di zeolite (ZF_0%).

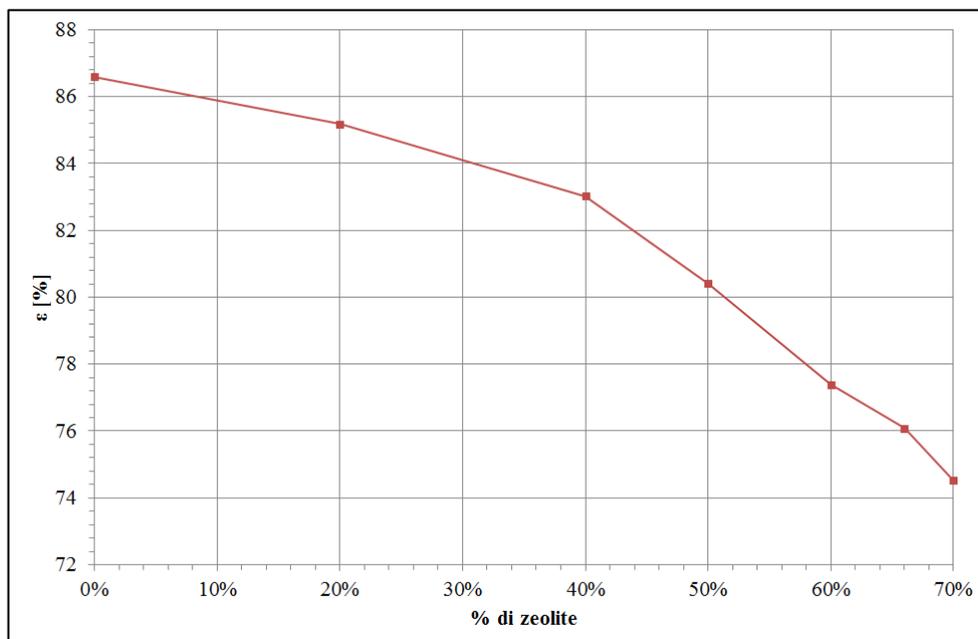


Figura 46: Densificazione al variare del contenuto di zeolite.

La densificazione è stata calcolata tracciando una retta con gli ultimi 100 punti di ciascuna prova e calcolando l'intersezione di tale retta con l'asse delle ascisse. Osservando la Figura 46 è evidente che alti contenuti di zeolite irrigidiscono la struttura composta limitando fortemente la deformazione nella fase finale.

Tramite la Figura 47 è possibile osservare l'andamento dello stato tensionale corrispondente alla deformazione del 30% e del 50%.

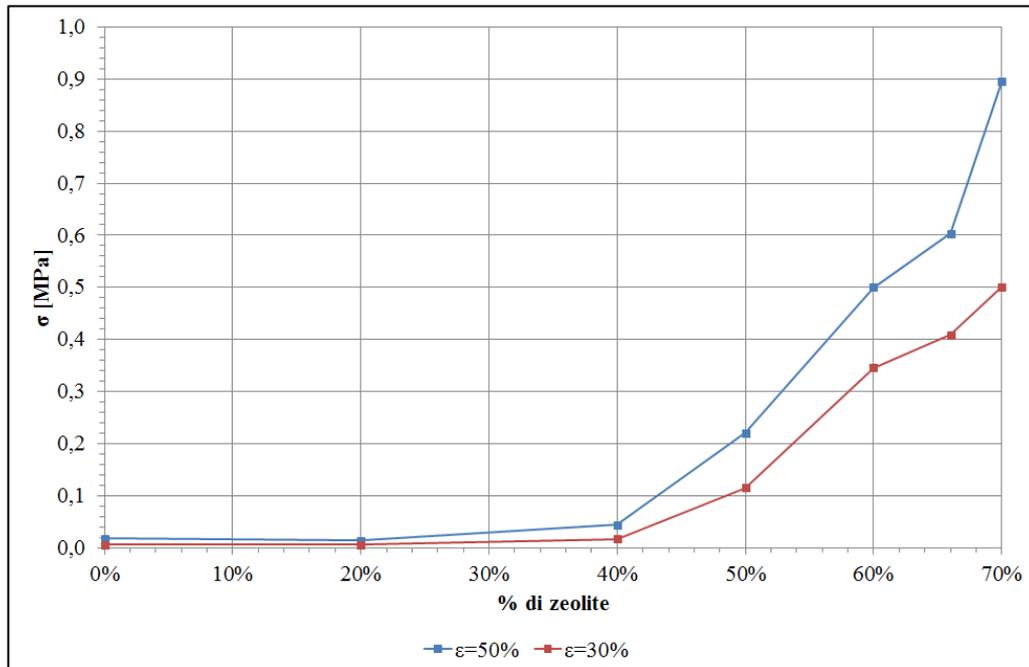


Figura 47: Stato tensionale al 30% e 50% di deformazione.

Lo stato tensionale è simile a bassi contenuti di zeolite mentre, come ampiamente previsto, è diverso per alti contenuti di zeolite a causa dell'aumento complessivo della rigidità.

6.1.2 ENERGIA DI ASSORBIMENTO

L'energia assorbita durante la fase di deformazione è un ulteriore parametro che si può calcolare durante l'elaborazione delle curve sforzo-deformazione di compressione. La densità di energia di assorbimento, intesa come energia su unità di area, è definita come l'area sottesa alla curva sforzo deformazione [78]. Questo parametro può essere calcolato grazie alla seguente equazione:

$$W = \int_0^{\varepsilon} \sigma d\varepsilon \quad (11)$$

Dove:

- W : è l'energia di assorbimento;
- σ : è la tensione;
- ε : è la deformazione.

La Figura 48 mostra l'andamento dell'energia di assorbimento all'aumentare della deformazione. In generale, è possibile notare che l'energia di assorbimento aumenta, come atteso, per valori di all'aumentare della deformazione. Tuttavia, tale valore varia notevolmente al variare del contenuto di zeolite, specialmente quando inizia il processo di densificazione; infatti, la differenza di energia al 70% di deformazione tra i campioni ZF_0% e ZF_70% è di $9 J/cm^3$. La differenza, in termini energetici, è dovuta alle pareti più spesse dei provini ad alto contenuto di zeolite.

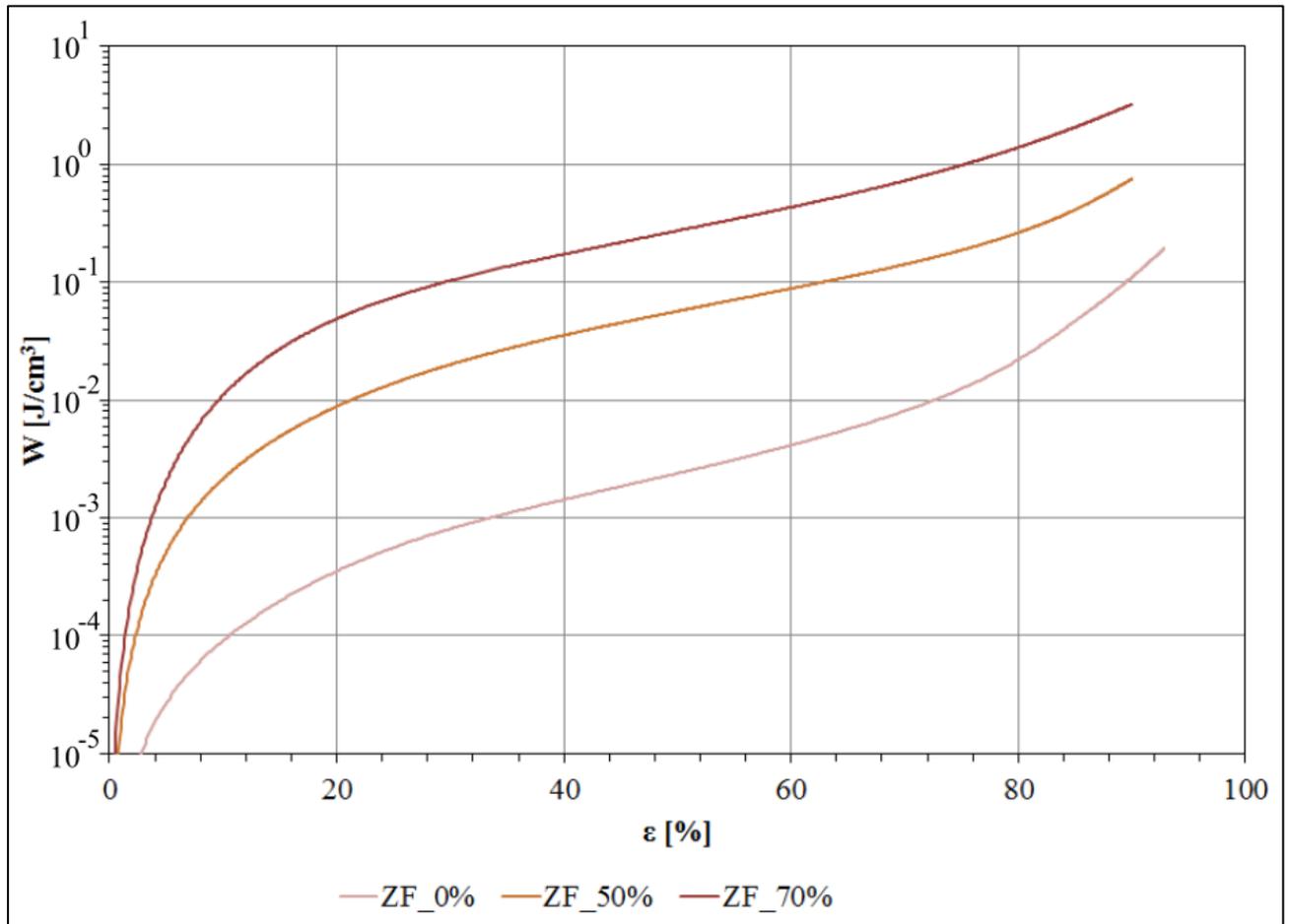


Figura 48: Energia assorbita durante la compressione per diversi contenuti di zeolite.

In una curva sforzo-deformazione, l'area sottesa alla curva rappresenta l'energia accumulata durante la fase di deformazione. La Figura 48 mostra le curve sforzo-deformazione di tre provini con contenuto variabile di zeolite (0% - 50% - 70%). Evidenziando graficamente le aree sottese alle curve fino all'inizio della zona di collasso, si nota come il provino al 70% di zeolite presenti un'energia maggiore rispetto agli altri due. Nel caso di campo elastico, tutta l'energia (trascorrendo l'isteresi del materiale) viene rilasciata non appena la sollecitazione diventa nulla. Superato il campo elastico, non tutta l'energia accumulata viene rilasciata ed una parte rimane immagazzinata sotto forma di deformazione permanente.

Dal punto di vista delle schiume si può dire che, per valori di zeolite bassi la maggior parte dell'energia accumulata durante lo sforzo è poi dissipata mentre, per alti contenuti di zeolite, parte dell'energia non è dissipata a causa della maggiore rigidità delle pareti cellulari.

Questo si traduce in possibili zone di rottura della schiuma (formazioni di micro-cricche).

La Figura 49 mostra le curve sforzo-deformazione di tre schiume di riferimento con diverso contenuto di zeolite. L'area colorata di ogni curva corrisponde alla stessa quantità di energia assorbita ($0,2 J/cm^3$). I valori di energia assorbita corrispondono a determinati punti della curva sforzo-deformazione.

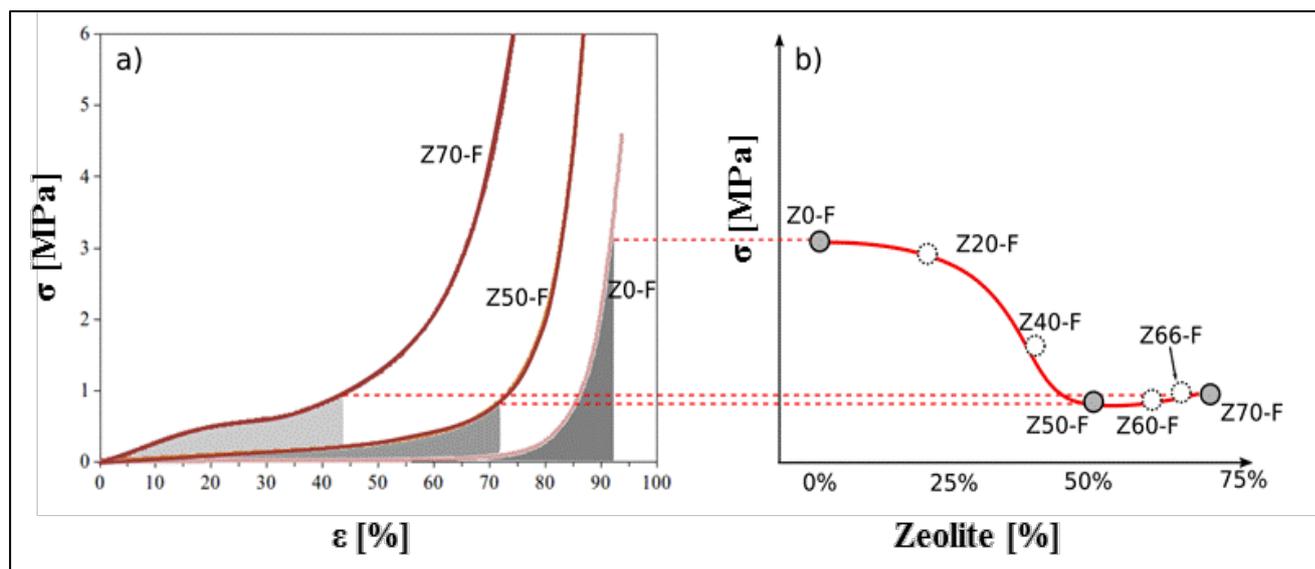


Figura 49: Diagramma energetico per schiume composite a diverso contenuto di zeolite.

La schiuma a basso contenuto di zeolite (0%) è in grado di assorbire la stessa quantità di energia per valori di deformazione prossimi alla zona di densificazione ($\epsilon > 90\%$). Invece, la schiuma con un alto contenuto di zeolite assorbe la stessa quantità di energia a deformazioni più basse ($\epsilon \sim 45\%$). Questa ulteriore analisi conferma come il contenuto di zeolite influenzi notevolmente il comportamento a compressione della schiuma composita.

6.2 COMPORTAMENTO A COMPRESSONE CICLICA

Le prove di compressione ciclica consistono nel sottoporre ogni provino ad un carico ciclico di compressione. Nello specifico le schiume composite sono state sottoposte a due stati tensionali, oscillanti tra zero e un massimo, corrispondente rispettivamente ad una deformazione del 25% e del 50%. Le prove di compressione ciclica hanno lo scopo di valutare la stabilità meccanica, simulando le continue variazioni di pressione, dovute all'alternarsi delle fasi di adsorbimento e desorbimento, alle quali i materiali adsorbenti sono sottoposti durante il funzionamento. Queste continue variazioni di pressione, a lungo andare, potrebbero compromettere la resistenza del materiale.

6.2.1 EFFETTO MULLINS

Il comportamento a tensioni/deformazioni cicliche delle schiume polimeriche e degli elastomeri è stato analizzato con particolare attenzione per la loro capacità di assorbire le vibrazioni. Quando questo tipo di materiali sono prima sottoposti ad un carico e in seguito scaricati, nella successiva fase di carica è necessaria una tensione minore per ottenere la deformazione ottenuta in precedenza. Invece, dopo un determinato numero di cicli, lo sforzo per ottenere una determinata deformazione è praticamente sempre lo stesso. Questo fenomeno, un indice di quanta energia il materiale può assorbire, è comunemente chiamato “effetto Mullins” [79]. L’effetto Mullins è un particolare fenomeno relazionato alla risposta meccanica nei materiali elastomerici nei quali la curva sforzo-deformazione dipende dal massimo carico applicato [79],[80]. La riduzione dello stato tensionale (chiamata “rammollimento” o “stress softening”), si manifesta sin dal primo ciclo di carica e scarica [81]. Dopo un breve numero di cicli, la risposta del materiale diventa abbastanza costante all’aumentare del numero di cicli. Studi di letteratura [82] riportano che questo fenomeno non è permanente e che una parte può essere recuperato nella fase di scarica. In particolare, è stato evidenziato che una tensione istantanea residua determini una deformazione residua del 12%.

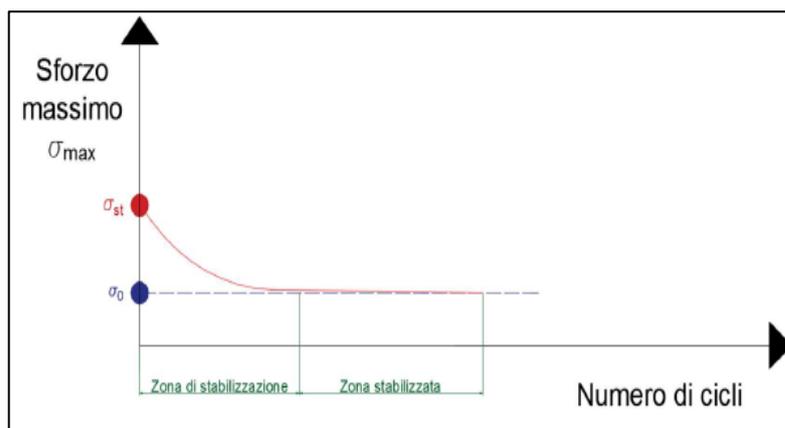


Figura 50: Curva σ -N (spiegazione dell’effetto Mullins).

La Figura 50 mostra l’andamento tipico dei materiali polimerici nei quali è possibile osservare l’effetto Mullins. Il primo tratto discendente della curva identifica la “zona di stabilizzazione”, cioè una zona in cui lo sforzo decresce all’aumentare del numero di cicli. Raggiunto un certo valore di sforzo σ_0 la tensione di compressione si mantiene costante indipendentemente dal numero di cicli, entrando, di conseguenza, in una zona identificata come “zona stabilizzata” [83]. La transizione tra la prima zona e la seconda avviene per basso numero di cicli, sperimentalmente si osserva tale transizione approssimativamente dopo 10 cicli. La tensione σ_{st} identifica l’intercetta della curva sull’asse delle ordinate, essa rappresenta un valore di tensione massima statica, poiché calcolata ad un numero di cicli nullo. La sensibile differenza tra le due zone potrebbe essere relazionata al comportamento meccanico gommoso del materiale.

Infatti, si genera nella fase iniziale una componente di deformazione plastica dovuta all'affaticamento del materiale a causa delle sollecitazioni ripetute che riduce la tensione massima sopportabile. L'effetto Mullins si manifesta nei materiali gommosi con un filler di riempimento. L'entità dell'effetto Mullins è legata alle interazioni tra la matrice polimerica e il filler di riempimento (in questo caso di zeolite).

6.2.2 PROVE CICLICHE

I provini di schiuma composita sono stati sottoposti a due stati tensionali di carica e scarica:

- il primo sottoponendo il provino a una sollecitazione compresa tra zero e il valore di tensione che corrisponde a una deformazione del 25%;
- il secondo sottoponendo il provino a una sollecitazione compresa tra zero e il valore di tensione che corrisponde a una deformazione del 50%.

Ogni stato tensionale è stato ripetuto 30 volte. I parametri per la fase di prova sono identici a quelli usati nelle prove di compressione (Tabella 9). Le prove di compressione ciclica permettono di valutare la stabilità meccanica della schiuma composita, nel momento in cui essa è sottoposta a una sollecitazione pulsante variabile tra zero e un massimo.

6.2.3 ANALISI DEI RISULTATI

I provini di schiume realizzati sono stati sottoposti a test dinamici caratterizzati da 30 cicli, in modo da determinare la stabilità meccanica e valutare l'isteresi del materiale [83],[84]. La Figura 51 mostra la curva sforzo-deformazione per il provino ZF_60% con una deformazione del 25% a diversi cicli.

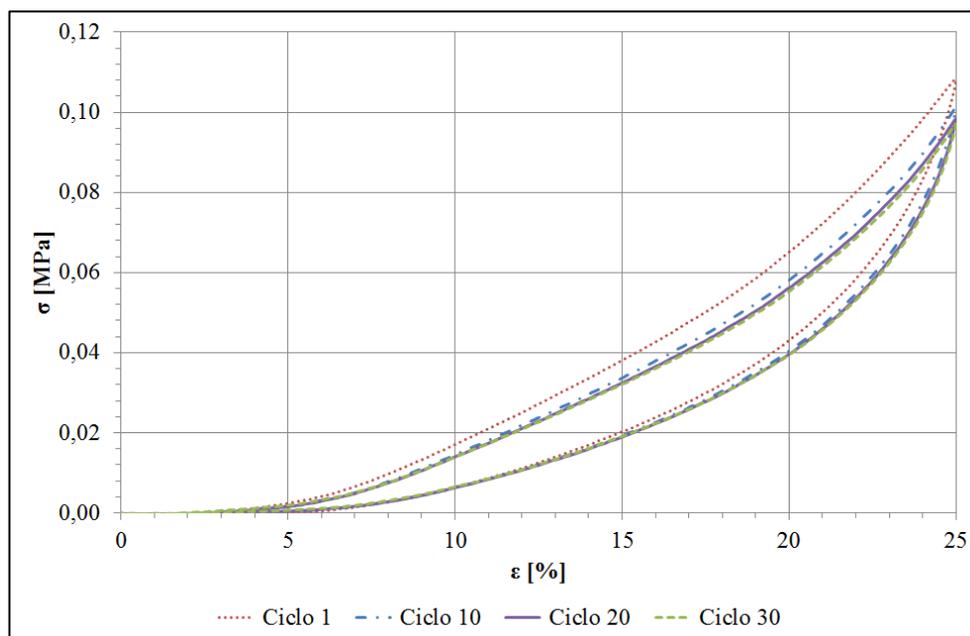


Figura 51: Curva σ - ϵ per il provino ZF_60% a diversi numeri di cicli ($\epsilon=25\%$).

Tutte e 4 le curve presentano il fenomeno dell'isteresi in quanto la fase di carica è diversa da quella di scarica. Inoltre, dalla Figura 51 è possibile notare come sia evidente la differenza tra la curva tracciata per il ciclo 1 rispetto agli altri tre cicli. Tra il ciclo 1 e il ciclo 10 è possibile osservare una riduzione dello stato tensionale mentre al di sopra del decimo ciclo lo stato tensionale non subisce notevoli variazioni, indicando invece una buona stabilità meccanica della schiuma.

Risultati significativi si possono ottenere se si aumenta la deformazione passando dal 25% al 50% (Figura 52). L'energia assorbita dalla schiuma decresce notevolmente dopo il ciclo 1 ma già al termine del decimo si entra nella zona stabilizzata, dove le curve di carica e scarica sono quasi sovrapposte.

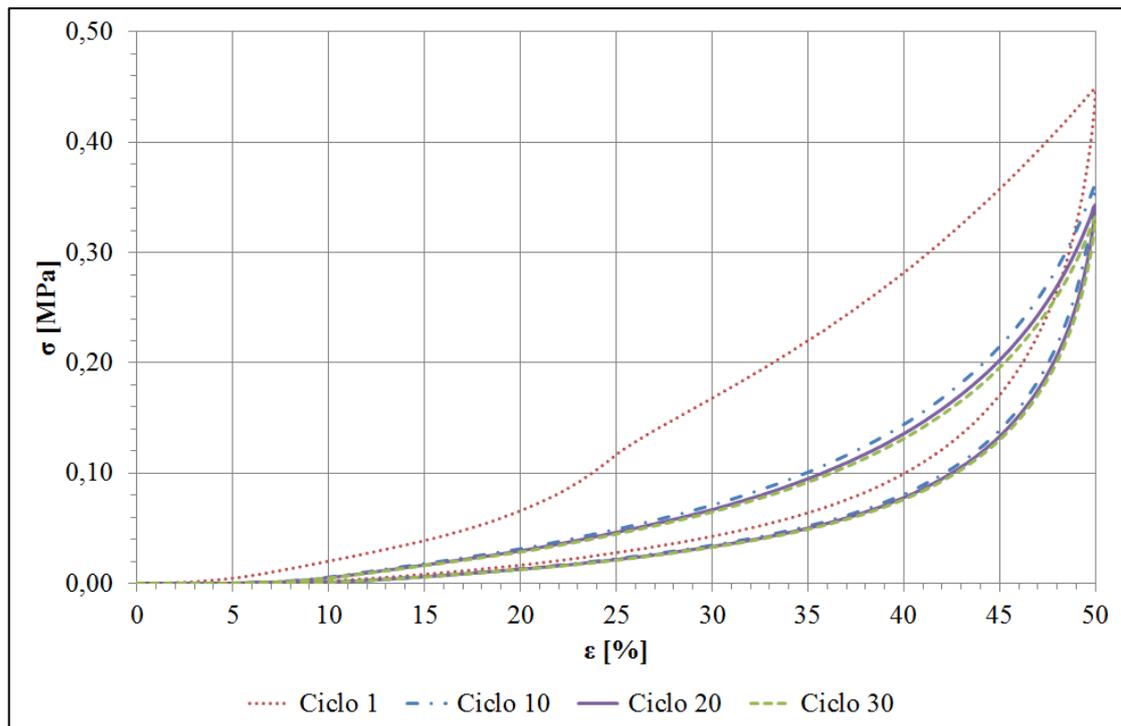


Figura 52: Curva σ - ε per il provino ZF_60% a diversi numeri di cicli ($\varepsilon=50\%$).

L'apprezzabile differenza tra il primo e i cicli successivi potrebbe essere correlata al comportamento gommoso del materiale, comportamento tipico dei materiali che presentano l'effetto Mullins con una fase iniziale di stabilizzazione ed una successiva fase stabilizzata [85].

Tuttavia, nella Figura 52 si osserva un apprezzabile cambiamento della sollecitazione di compressione tra il primo e il decimo ciclo. Questo comportamento, oltre all'effetto Mullins, potrebbe essere causato da una leggera degradazione del materiale [86]. La dimensione irregolare delle celle può influenzare il comportamento meccanico e la stabilità della schiuma [83]. Siccome l'effetto di degradazione non è significativo per questi materiali compositi, si considera che dopo il decimo ciclo il materiale presenti una risposta meccanica stabile, garantendo comunque prestazioni accettabili anche ad elevato numero di cicli.

I test a compressione mostrano, quindi, una residua deformazione plastica all'interno delle schiume. Tuttavia, la deformazione residua è molto bassa (circa il 2% per deformazioni del 25% e circa il 6% per deformazioni al 50%). Il recupero non completo del volume potrebbe essere correlato al raddrizzamento delle pareti cellulari [87] ma analogamente potrebbe essere dovuto alla natura porosa del materiale che permette, durante la fase di scarica, il rientro dell'aria con conseguenti recuperi di spessore [86]. Tuttavia, la bassa deformazione residua al termine di ogni ciclo, anche ad alti stati tensionali, conferma che la riduzione della tensione osservata non è significativamente associata a irreversibili fenomeni di danneggiamento, che avrebbero potuto causare rotture delle pareti cellulari.

La Figura 53 mostra l'evoluzione del carico massimo all'aumentare del numero di cicli, al fine di evidenziare come il contenuto di zeolite influenzi la stabilità della schiuma durante le prove compressione ciclica.

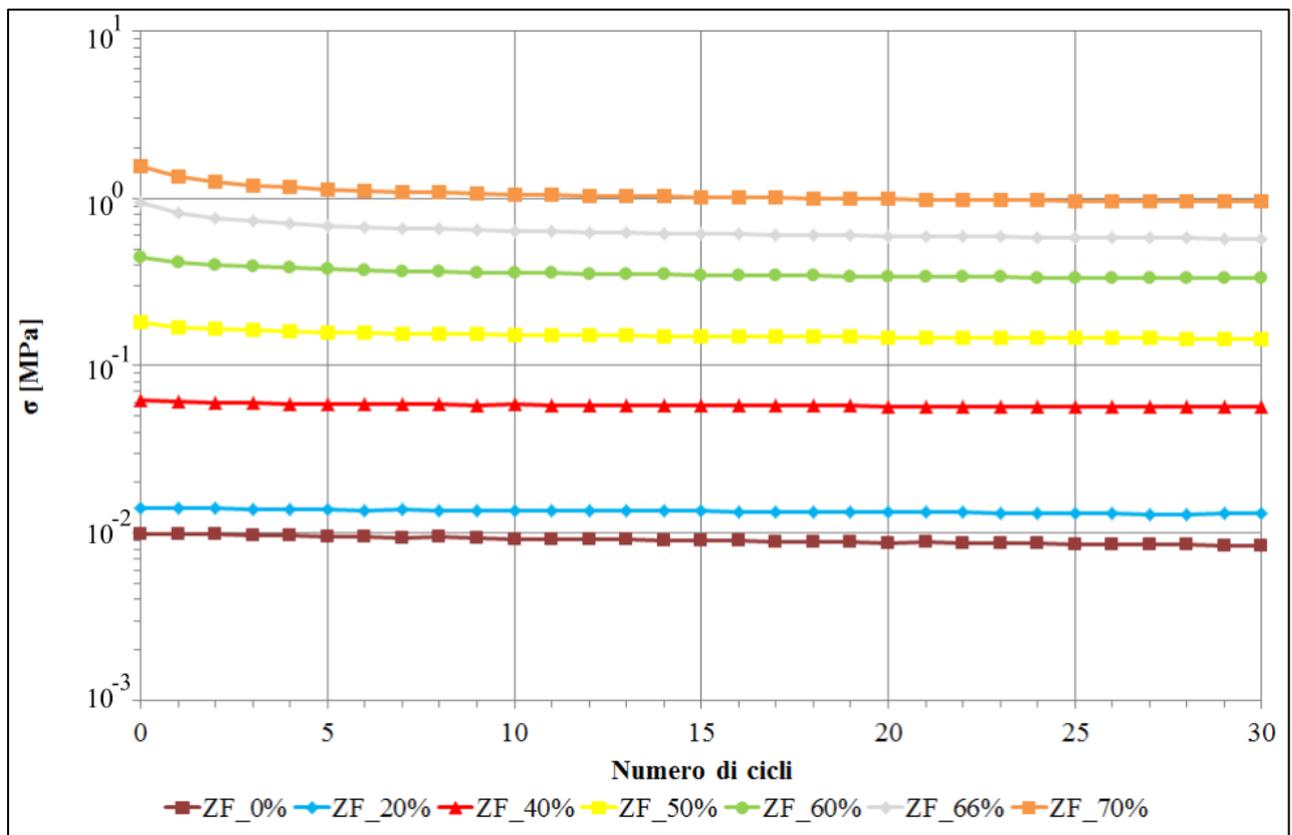


Figura 53: Tensione massima all'aumentare del numero di cicli a diversi contenuti di zeolite ($\varepsilon=50\%$).

Inoltre, per ogni curva è stata calcolata l'area d'isteresi intesa come energia dissipata tra il ciclo di carica e di scarica. L'area di ogni ciclo rappresenta l'area di isteresi ovvero l'energia dissipata per ogni ciclo. Di conseguenza, l'energia dissipata (E_d) è stata calcolata mediante la seguente equazione:

$$E_d = \int_0^{\varepsilon_{max}} \sigma d\varepsilon - \int_{\varepsilon_{max}}^0 \sigma d\varepsilon \quad (12)$$

L'andamento dell'area di isteresi al variare del numero dei cicli è riportato nella Figura 54.

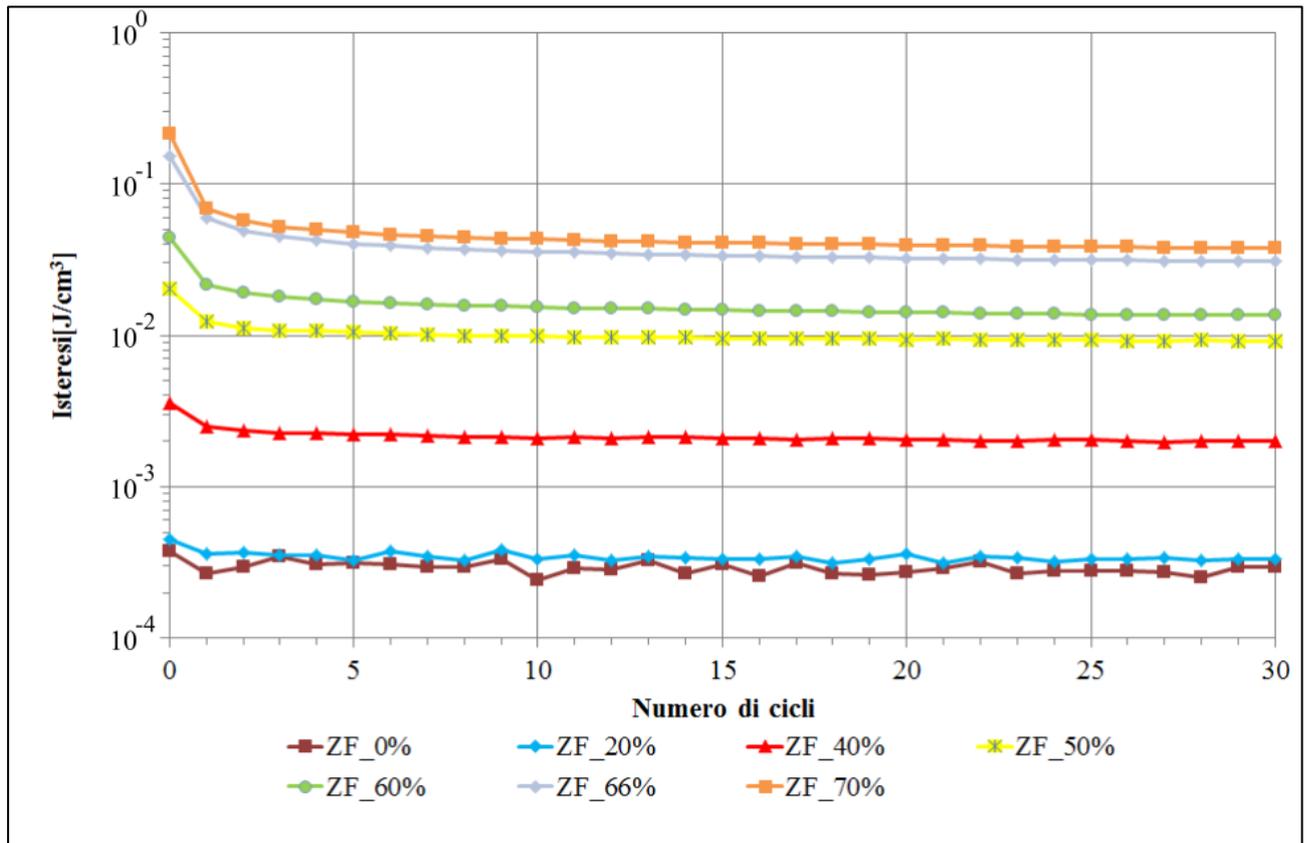


Figura 54: Area di isteresi all'aumentare del numero di cicli a diversi contenuti di zeolite ($\epsilon=50\%$).

In entrambi i grafici l'asse y è espresso in scala logaritmica per permettere un confronto delle proprietà meccaniche dei provini sia ad alto che a basso contenuto di zeolite.

La riduzione della tensione massima e dell'area di isteresi, che avvengono prevalentemente nei primi cicli, è più marcata ad alti contenuti di zeolite. In particolare, il campione ZF_70% è quello che subisce la diminuzione più evidente delle proprietà meccaniche, per poi entrare, come per gli altri campioni, nella zona di stabilizzazione. Questo comportamento a carichi ciclici di compressione potrebbe essere attribuito a un aumento di rigidità e resistenza nei campioni ad alti contenuti di zeolite. I meccanismi che provocano l'iniziale riduzione delle proprietà meccaniche potrebbero essere dovuti sia ad instabilità elastica delle pareti cellulari, che alla formazione di difetti interni. Questo comportamento potrebbe essere causato dal processo di schiumaggio. Studi di letteratura [87],[88], infatti, hanno dimostrato che la fase di schiumaggio potrebbe generare occasionalmente la cristallizzazione delle nervature cellulari della schiuma, portando ad un indebolimento della connettività cellulare. L'indebolimento strutturale potrebbe favorire la formazione di microlesioni durante la sollecitazione ciclica, con una conseguente riduzione significativa della resistenza dopo la fase di carico iniziale [89].

Tuttavia, il danneggiamento meccanico di queste regioni non porta a una degradazione netta delle prestazioni meccaniche delle schiume composite perché durante la fase di prova non si osservano porzioni di schiuma che si separano. Questo significa che, nonostante l'iniziale danneggiamento, la struttura cellulare non subisce complessivamente grossi danni, riuscendo a preservare l'integrità e la stabilità meccanica della schiuma.

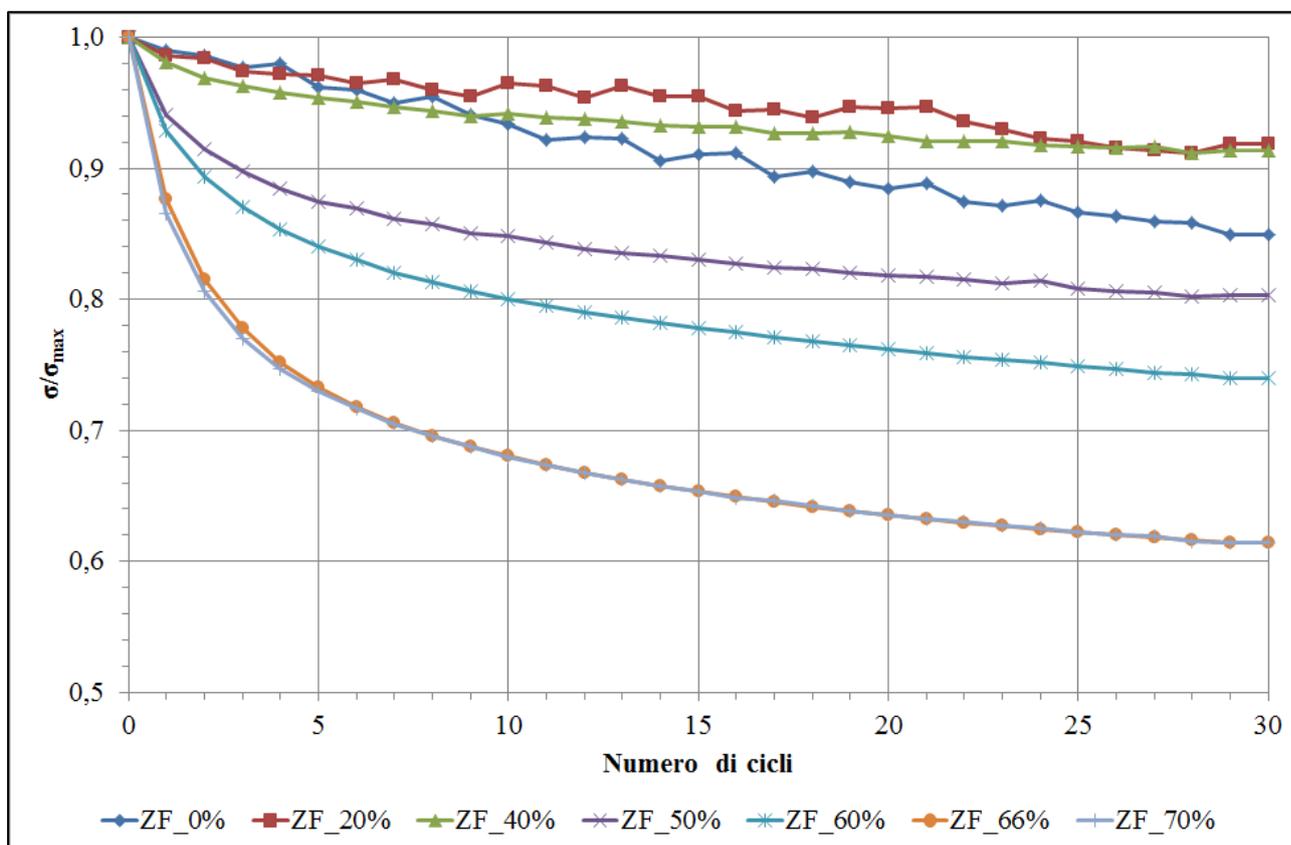


Figura 55: Tensione massima normalizzata all'aumentare del numero di cicli a diversi contenuti di zeolite ($\epsilon=50\%$).

La differenza tra schiume a basso e ad alto contenuto di zeolite può essere evidenziata normalizzando il valore della tensione massima di ogni ciclo rispetto a quella del ciclo iniziale Figura 55. A bassi contenuti di zeolite, la tensione normalizzata non subisce notevoli diminuzioni rispetto al valore iniziale. Superata una soglia limite di zeolite, circa il 50%, il comportamento cambia e, in particolare, si ha una zona di stabilizzazione più ampia rispetto alle schiume a basso contenuto di zeolite. Questa soglia limite è la stessa che è stata individuata durante le prove di compressione, segnale che sopra il 50% di zeolite si ha una transizione evidente delle proprietà meccaniche delle schiume composite. Questa valutazione conferma che le schiume ad alto contenuto di zeolite subiscono un effetto Mullins più marcato ed hanno una zona di stabilizzazione più grande [90].

Un importante ruolo delle performance cicliche può essere attribuito all'incremento di rigidità e resistenza all'aumentare del contenuto di zeolite, che aumenta l'instabilità delle celle, favorendo la formazione di difetti strutturali.

Tuttavia, nonostante questa differenza, le schiume ad alto contenuto di zeolite non presentano grossi difetti strutturali, mostrando una riduzione massima della tensione, rispetto a quella iniziale, del 30%. In definitiva, questa riduzione non elevata dello stato tensionale è un risultato ottimale perché è stato dimostrato che le schiume sono resistenti e stabili anche a un numero elevato di cicli.

La spiegazione dell'effetto Mullins rimane ancora una delle maggiori sfide dell'ingegneria dei materiali; infatti, tutt'oggi ancora non esiste un modello universale valido per spiegare il fenomeno, poiché da esso dipendono numerosi modelli di interpretazione del comportamento meccanico dei materiali gommosi in funzione della loro "storia meccanica". Di conseguenza, essendo il comportamento meccanico dipendente dalla storia del materiale, le proprietà (in questo caso la σ_{max}) saranno dipendenti da ciò che il materiale ha subito e subirà per i cicli successivi. Quindi, i risultati sperimentali possono essere considerati promettenti e stimolanti.

6.3 PROVE DI ADESIONE

Dopo aver verificato la stabilità meccanica sia in condizioni statiche e dinamiche delle schiume, è opportuno valutare come questi innovativi materiali interagiscono con il substrato metallico. Infatti, un'assenza di adesione comprometterebbe notevolmente l'utilizzo di questi materiali nel settore delle macchine ad adsorbimento, perché eventuali scollamenti durante la fase di funzionamento potrebbero ridurre notevolmente il materiale attivo che partecipa al processo di ad/desorbimento.

I coating di zeolite a matrice silanica, descritti nel paragrafo 3.7, si possono definire come i predecessori delle schiume di zeolite. Per valutare l'interazione tra substrato e matrice silanica è stato elaborato un protocollo di prova [91]. La Figura 56 riporta i principali test che si devono eseguire per valutare l'interazione tra substrato di alluminio e coating di silano-zeolite [92].

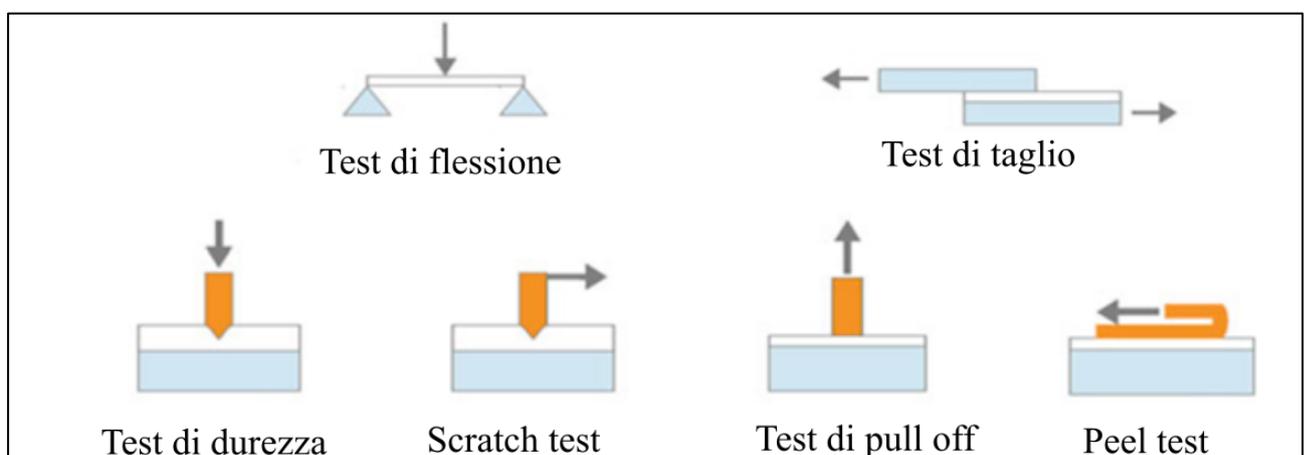


Figura 56: Principali test di adesione.

All'interno dell'attività di dottorato è stata effettuata un'analisi preliminare per valutare l'interazione tra le schiume composite e l'alluminio, tipico materiale usato per la realizzazione degli scambiatori di calore nelle macchine ad adsorbimento.

6.3.1 PREPARAZIONE CAMPIONI

In particolare, le schiume sono state fatte schiumare all'interno di profili di alluminio (Figura 57) a sezione quadrata (lato di 2 cm) e circolare (diametro di 2 cm) aventi un'altezza di 1,5 cm.

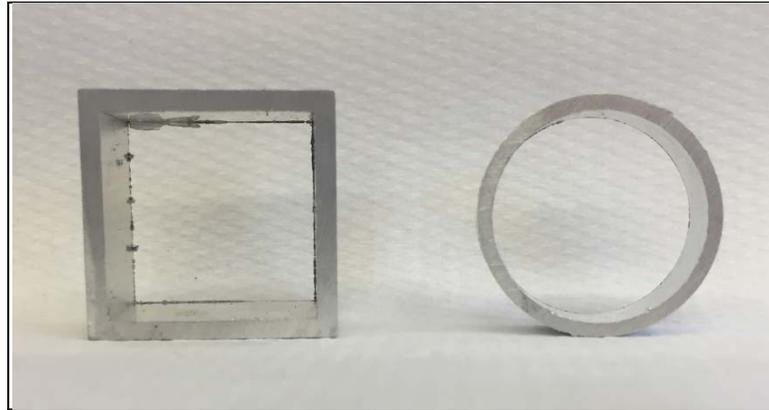


Figura 57: Profili di alluminio.

I provini prima della fase di schiumaggio sono stati lappati esternamente, sabbiati internamente, sottoposti a un decapaggio con $NaOH$ (0,1 M) e, infine, sciacquati con acqua ed etanolo, per eliminare le impurezze. Il trattamento di sabbiatura interno è stato eseguito al fine di migliorare la finitura superficiale in modo da favorire l'ancoraggio della schiuma composta al substrato di alluminio.

Per valutare come il contenuto di zeolite influenzi le proprietà di adesione, sono stati realizzati provini a diversa percentuale di zeolite (0%, 20%, 40%, 50%, 60%, 66%, 70%). Il prodotto finale è rappresentato nella Figura 58.

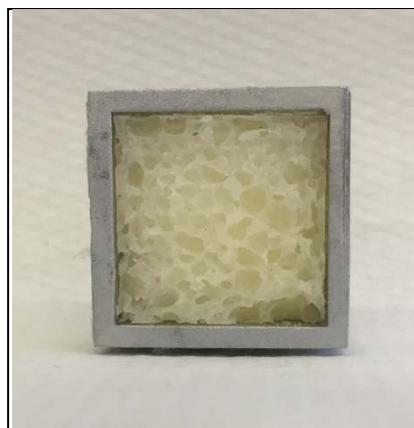


Figura 58: Schiuma composta di zeolite all'interno di un profilo di alluminio.

Dopo lo schiumaggio, due lati opposti dei provini quadrati sono stati tagliati mediante un utensile rotativo da taglio. Una volta terminata la fase di preparazione dei provini, sono state condotte 3 tipologie di test (Figura 59):

- prove di trazione: eseguite sui provini quadrati;
- prove di compressione: eseguite sui provini quadrati;
- prove di pull-out: eseguite sui provini circolari.

Anche questa tipologia di prove sono state effettate sulla macchina di prova della Zwick-Roell usata per i test di compressione statici e dinamici.

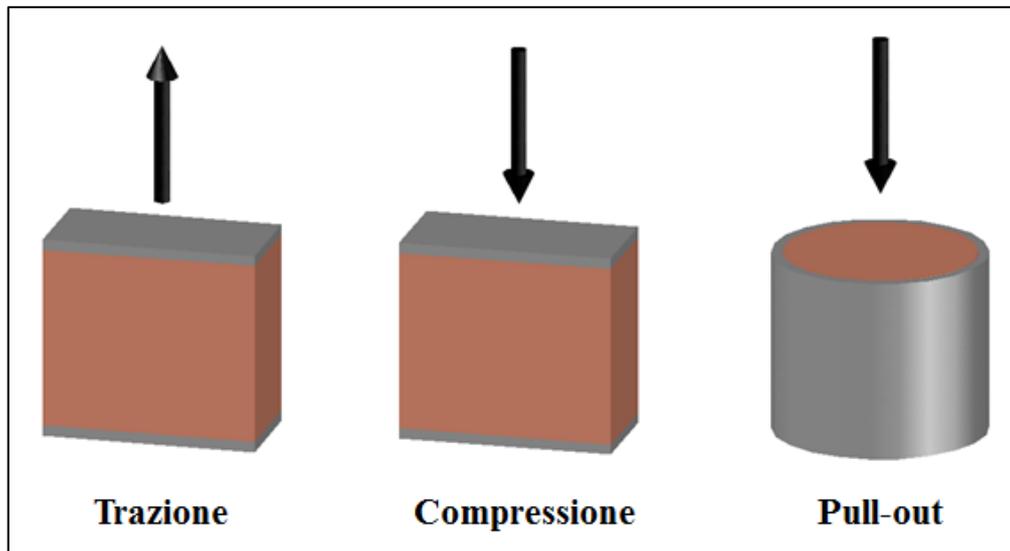


Figura 59: Test di adesione sulle schiume composite.

6.3.2 PROVA DI TRAZIONE

La prova di trazione (Figura 60) consiste nell'ammorsare le due sezioni di alluminio agli afferraggi della macchina di prova.



Figura 60: Prova di trazione

Una volta collocato il provino, si avvia la prova, imponendo uno spostamento verso l'alto dell'afferraggio superiore. La macchina di prova registra il valore del carico applicato al variare dello spostamento. Noto il carico e la sezione del provino, è possibile calcolare il valore della tensione:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (13)$$

Dal grafico di Figura 61, si può notare come lo sforzo cresca fino al raggiungimento di un valore massimo oltre il quale si ha progressivamente lo scollamento della schiuma dal supporto metallico in alluminio con la conseguente riduzione dello sforzo. Il crollo dello sforzo diventa sempre maggiore quanto maggiore è il contenuto di zeolite nella schiuma composita. Infatti, sperimentalmente si è osservato che si ha un distacco immediato, subito dopo il punto di carico massimo, per i provini al 66% e 70% di zeolite.

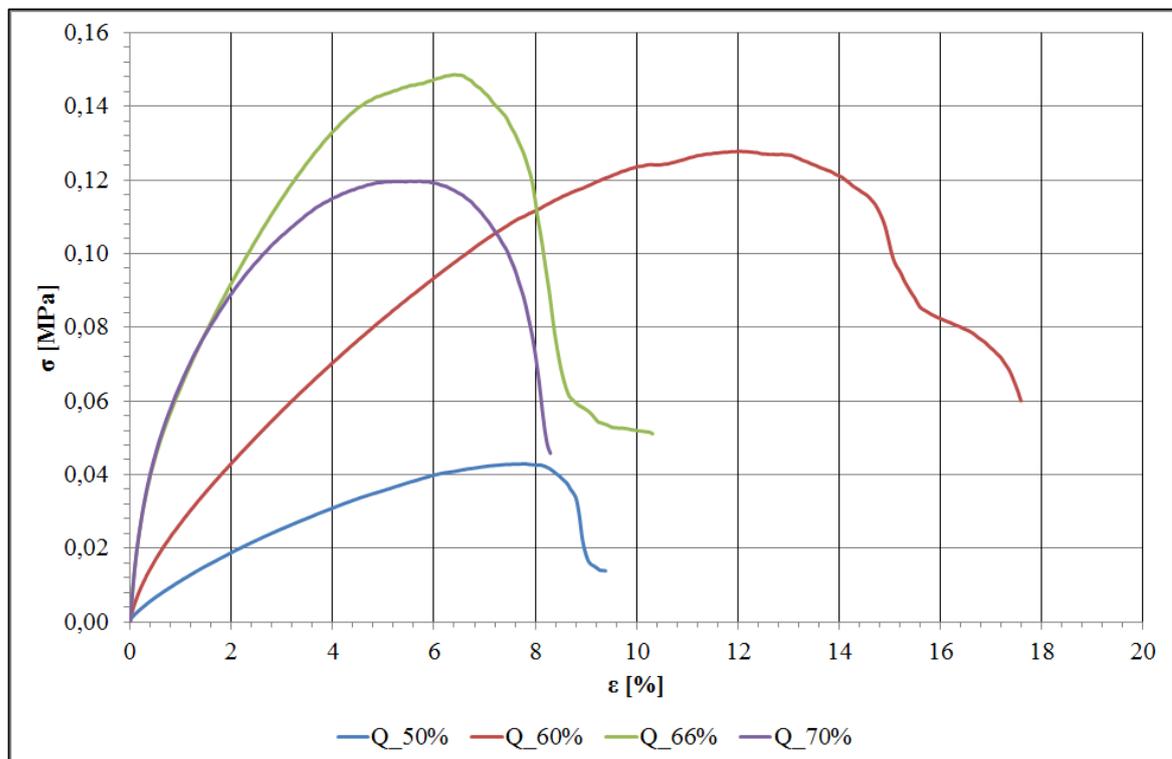


Figura 61: Curve σ - ϵ di trazione a diversi contenuti di zeolite.

Per ogni prova sono stati ricavati i valori massimi di tensione. Dal grafico di Figura 62 è possibile confermare quanto detto in precedenza, ossia che il campione con percentuale di zeolite pari al 66% è quello che presenta l'adesione migliore.

Si può notare che i provini con percentuale di zeolite inferiore al 50% presentano una bassa adesione, che cresce proporzionalmente all'aumentare del contenuto di zeolite.

Solo per il provino al 70% si ha un comportamento diverso, ove lo sforzo massimo è inferiore rispetto a quello registrato per il provino al 66%.

Di conseguenza, la concentrazione di zeolite del 66% può essere considerata un valore di soglia oltre il quale le proprietà adesive a trazione decrescono.

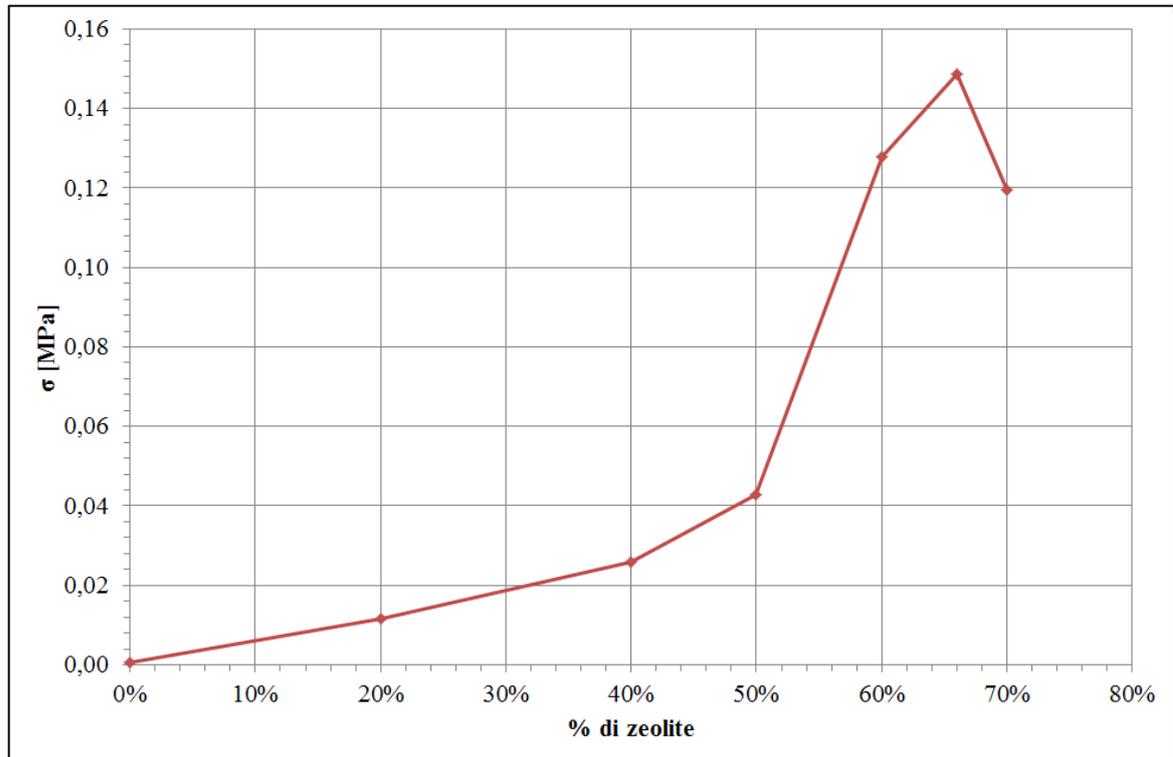


Figura 62: σ_{\max} a diversi contenuti di zeolite.

6.3.3 PROVE DI COMPRESSIONE

Lo scopo di queste prove è quello di valutare come la presenza dell'alluminio influenzi il comportamento a compressione delle schiume composite. I parametri di prova sono identici a quelli usati per le prove di compressione statiche e dinamiche. La Figura 63 mostra un provino prima della prova di compressione.



Figura 63: Prova di compressione.

La Figura 64 mostra l'andamento delle curve sforzo-deformazione per i provini di schiuma all'interno dei profili di alluminio a sezione quadrata ad alto contenuto di zeolite. L'andamento delle curve è molto simile alle curve σ - ε ottenute durante le prove statiche dei cubetti di schiuma composita. Lo sforzo inizialmente cresce quasi linearmente con la deformazione per poi avere un notevole aumento nel tratto di deformazione finale.

In questa configurazione, l'interfaccia alluminio schiuma composita rappresenta una zona critica che determina il comportamento a compressione finale.

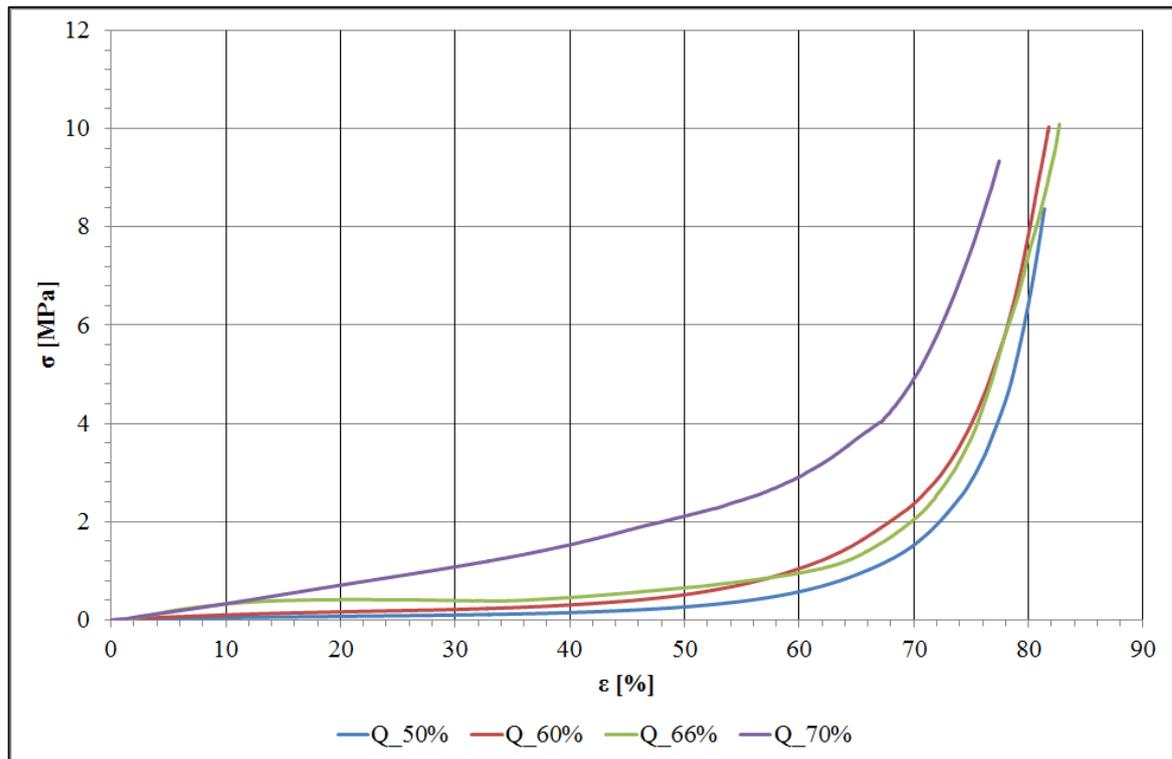


Figura 64: Curve σ - ε di compressione a diversi contenuti di zeolite.

Come nel caso della compressione senza l'alluminio, è possibile notare che, all'aumentare del contenuto di zeolite si ha un aumento della rigidità complessiva del sistema alluminio-schiuma.

Questo significa che, l'anima interna a base di schiuma influenza notevolmente il comportamento a compressione del sistema. Un'evidente differenza di comportamento si ha per contenuti di zeolite pari al 70%. Lo stato tensionale è molto elevato anche per piccole deformazioni, a differenza degli altri contenuti, dove a basse deformazioni lo stato tensionale non è poi così notevole.

L'elevata energia assorbita dalle schiume composite durante la fase di prova implica la formazione di microcavità, che coalescono durante la fase di deformazione per portare, infine, al collasso della struttura. Schiume composite ad alti contenuti di zeolite, essendo più rigide, portano alla formazione di microcavità più grandi, provocando il deterioramento irreversibile della schiuma. La presenza dell'alluminio, a parità di contenuto di zeolite, irrigidisce ulteriormente la schiuma.

La Figura 65 mostra le curve sforzo-deformazione di un provino al 60% di zeolite con e senza alluminio.

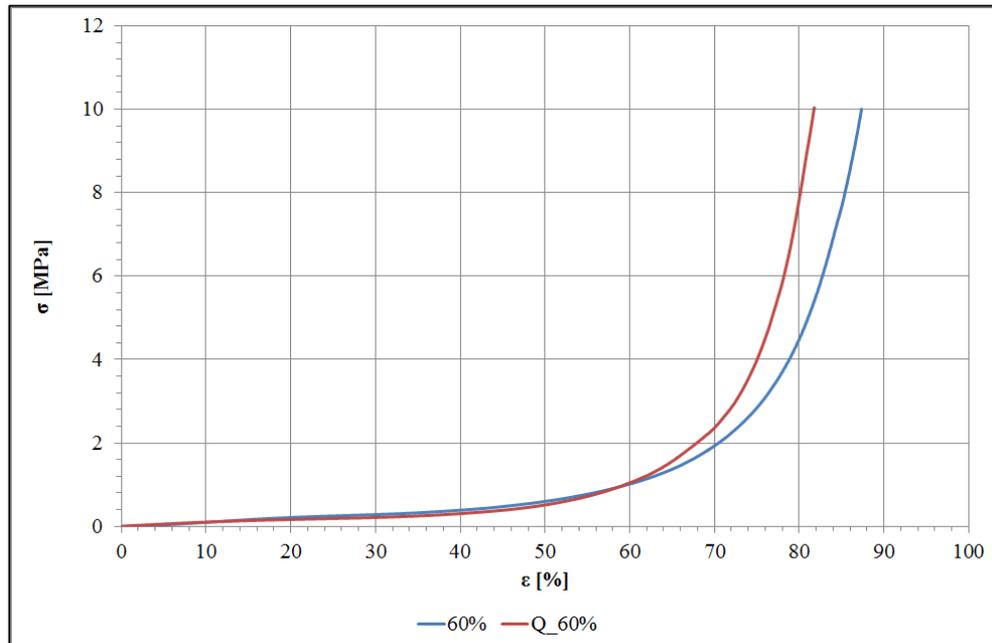


Figura 65: Confronto σ - ϵ di trazione a diversi contenuti di zeolite.

Analizzando il grafico, risulta evidente che per deformazioni superiori al 60% l'alluminio entra in gioco aumentando la rigidità del sistema. Stesse considerazioni possono essere fatte per gli altri provini, specialmente per alti contenuti di zeolite. Il grafico di Figura 66 mostra il valore di tensione corrispondente ad una deformazione del 50% nelle prove di compressione eseguite su campioni di schiuma di zeolite con alluminio (curva blu) e senza alluminio (curva rossa).

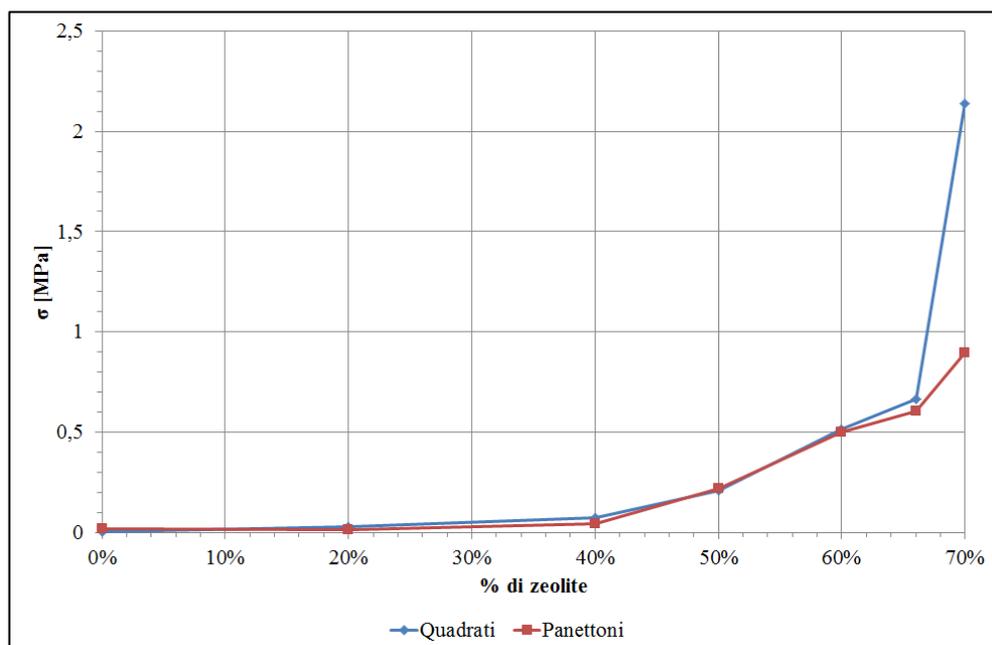


Figura 66: σ al 50% di deformazione a diversi contenuti di zeolite.

Da tale grafico è possibile notare che per basse percentuali di zeolite, in altre parole al 20% e 40%, gli sforzi massimi sono molto bassi e la presenza dell'alluminio non ha una grossa influenza sul comportamento a compressione. A basse quantità di zeolite il comportamento dei due tipi di provini non varia, anzi è praticamente costante; invece, ad alti quantitativi di zeolite il comportamento varia, in particolare si ha un netto distacco; infatti, è possibile notare un carico massimo molto più elevato per il provino di alluminio al 70%, rispetto al provino senza l'alluminio.

Anche per questi test è stata calcolata l'energia assorbita dal sistema durante la fase di compressione. La Figura 67 mostra il valore dell'energia al variare del contenuto di zeolite per i provini con e senza alluminio.

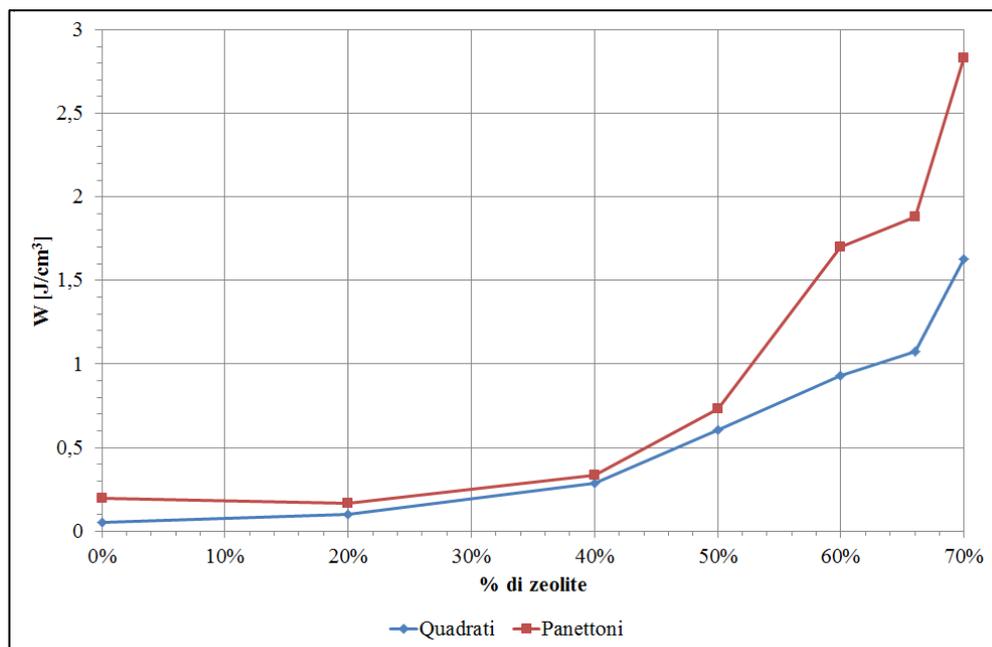


Figura 67: Energia assorbita al variare del contenuto di zeolite.

Questo grafico conferma che la presenza dell'alluminio (curva blu) aumenta la rigidità del sistema, riducendo il quantitativo di energia che il provino è in grado di assorbire; in particolare, tale effetto risulta maggiormente evidente ad alti contenuti di zeolite dove si ha una maggiore rigidità. La Figura 68 mostra i sistemi alluminio-schiuma di zeolite a diversi contenuti di zeolite dopo il test di compressione.

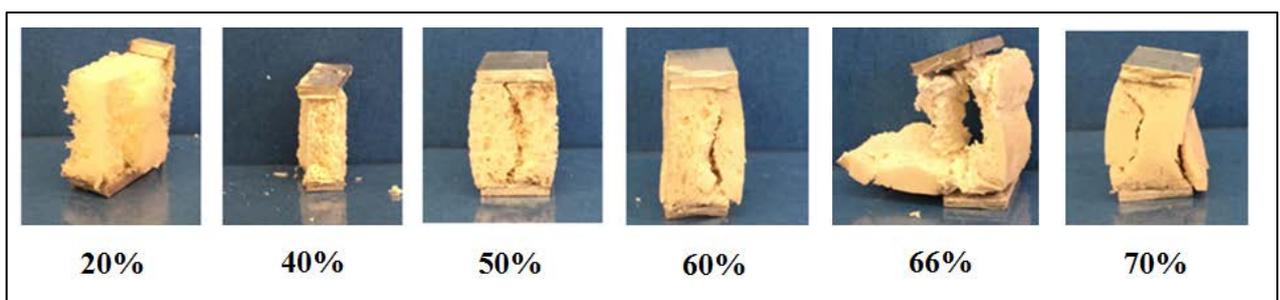


Figura 68: Report fotografico dopo i test di compressione.

La variazione di elasticità e di rigidità all'aumentare della percentuale di zeolite influisce sulla tipologia di rottura. Inoltre, schiume ad alti contenuti di zeolite sono schematizzate come strutture a celle chiuse, dove l'area all'interno porta a stati tensionali maggiori.

A basse quantità di zeolite, la schiuma ha un comportamento elastico; infatti, i provini con 20% e 40% di zeolite non presentano evidenti zone di frattura.

Invece, all'aumentare del quantitativo di zeolite, la schiuma presenta una maggiore rigidità che favorisce la formazione di grandi piani di frattura longitudinali al carico, provocati dalla separazione delle pareti cellulari. In particolare, per i provini al 66% e 70% di zeolite sono riscontrate delle ampie fratture longitudinali al provino, che hanno facilitato durante la compressione il completo collasso strutturale.

Questa differenza può essere spiegata osservando la schematizzazione della prova di compressione effettuata nella Figura 69. La freccia verde rappresenta il carico di compressione applicato, mentre le frecce rosse rappresentano lo stato tensionale causato dal carico applicato.

La Figura 69-a rappresenta l'istante iniziale della prova, mentre la Figura 69-b rappresenta lo schiacciamento del provino relativo dopo una certa deformazione.

In generale, la schiuma di zeolite, vincolata all'alluminio, durante l'applicazione del carico si deforma lateralmente provocando delle sollecitazioni di trazione ortogonali al carico applicato. Questi sforzi aumentano all'aumentare della rigidità del sistema e, di conseguenza, all'accrescere del contenuto di zeolite.

A bassi contenuti di zeolite, l'elasticità della schiuma limita lo stato tensionale di trazione, impedendo la rottura della parete cellulare. Discorso diverso va fatto per schiume ad alto contenuto di zeolite, che a causa della loro rigidità, generano uno stato tensionale maggiore, portando alla formazione di macrofessure, dovute allo strappo della parete cellulare.

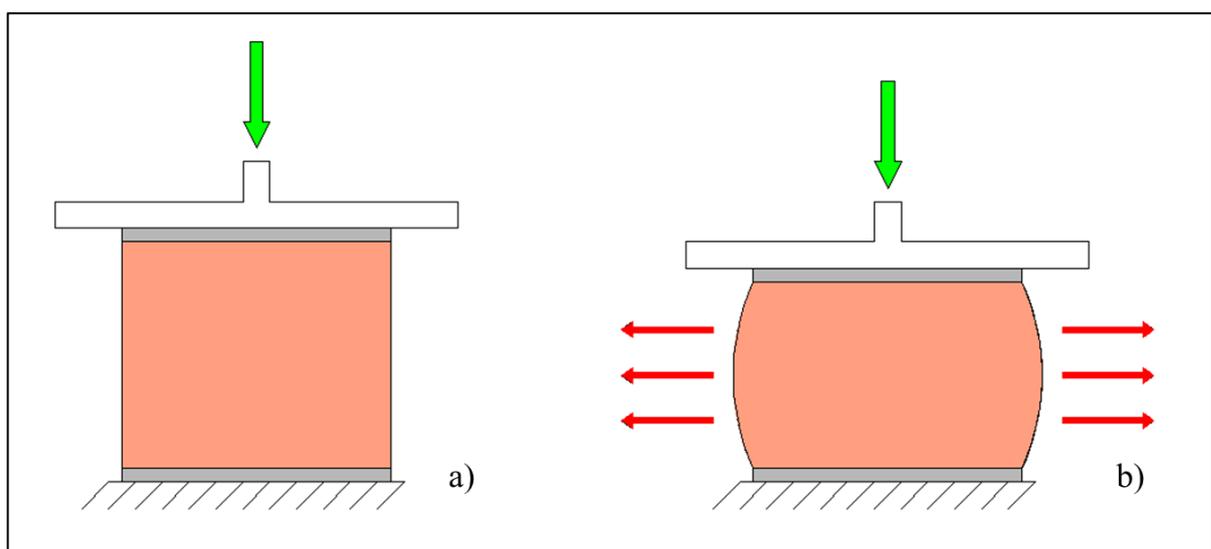


Figura 69: Andamento delle sollecitazioni durante i test di compressione.

6.3.4 PROVE DI PULL-OUT

La prova di pull out è una tipica prova di adesione che è effettuata per valutare l'adesione delle barre di acciaio con la pasta cementizia nel calcestruzzo armato. All'interno dell'attività di dottorato questa prova è stata riadattata per valutare l'adesione della schiuma sul substrato di alluminio quando si applica uno sforzo tangenziale.

Sono stati usati provini circolari e non rettangolari per avere una migliore distribuzione degli sforzi tangenziali. Anche in questo caso, l'adesione è stata valutata al variare del contenuto di zeolite.

La prova di pull out si effettua tramite un punzone, di diametro leggermente inferiore a quello del provino in alluminio, che ha il compito di separare la schiuma di zeolite dall'alluminio. Il provino, durante la prova, è vincolato sulla sua superficie laterale esterna grazie alle morse in dotazione della macchina di prova. La Figura 70 mostra il punzone nell'istante in cui sta per entrare in contatto con la schiuma di zeolite.

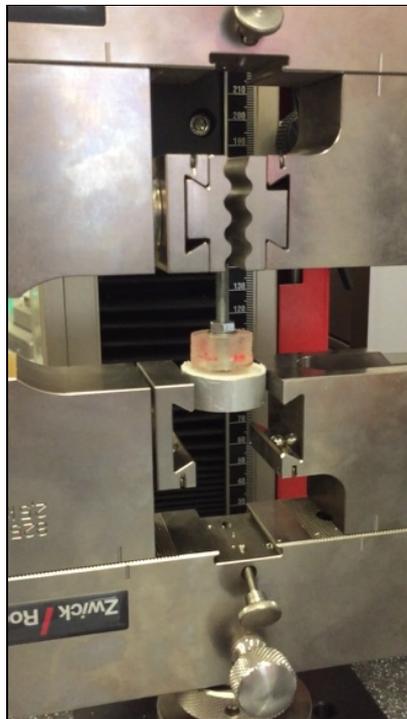


Figura 70: Prova di pull out.

Durante la fase di test, la superficie di contatto schiuma di zeolite – alluminio è soggetta a sforzi di taglio, calcolati grazie alla seguente relazione:

$$\tau = \frac{P}{A_l} \quad A_l = 2\pi rh \quad (14)$$

Dove:

- A_l : è la superficie laterale del cilindro di alluminio di raggio r e altezza h ;
- P : è il carico applicato.

La Figura 71 mostra l'andamento degli sforzi tangenziali durante l'avanzamento del punzone.

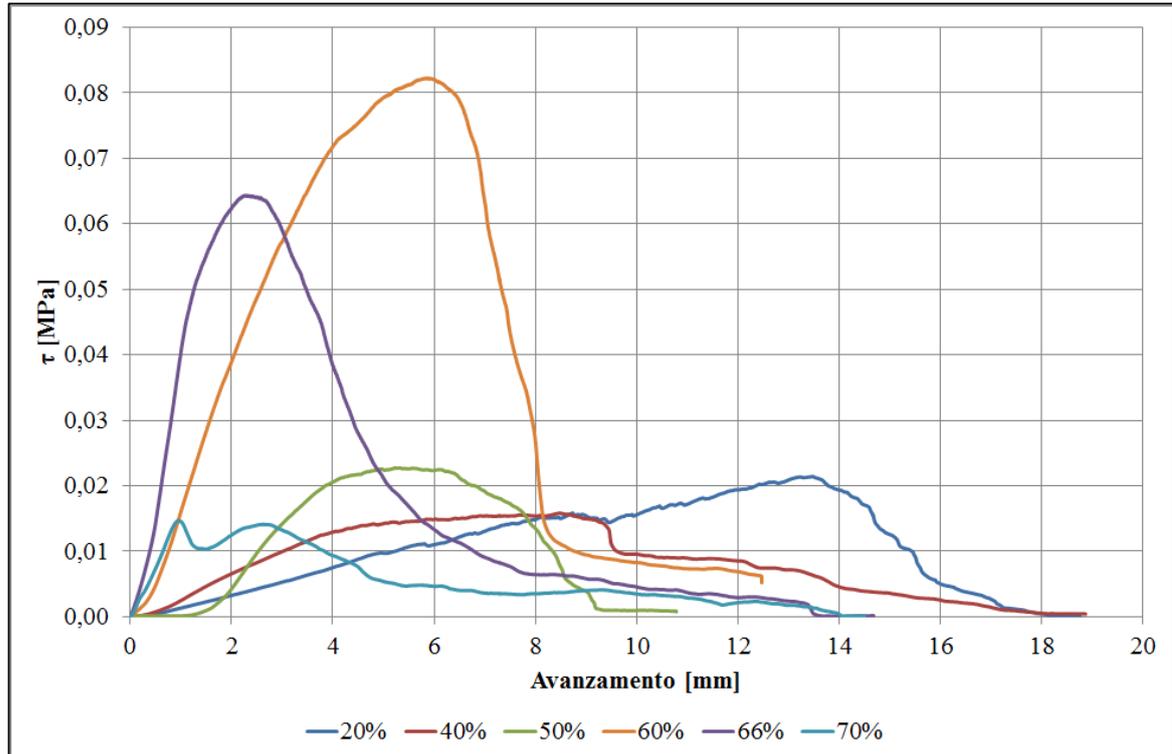


Figura 71: Curve τ -l a diversi contenuti di zeolite.

Si può notare che i provini con alta percentuale di zeolite, in particolare 60% e 66%, sono quelli che sopportano gli sforzi tangenziali maggiori. Tuttavia, raggiunto il punto di carico massimo sopportato, si ha un notevole calo della curva, provocando uno scollamento quasi immediato della schiuma dall'alluminio.

Il provino al 70% di zeolite presenta un'adesione troppo bassa dovuta probabilmente al quantitativo eccessivo di filler.

I provini con 40%, 50% e 60%, invece, raggiungono sforzi più bassi. Tuttavia è da ritenersi che questi provini presentino un'adesione migliore rispetto ai provini a maggiore contenuto di zeolite, considerando la frattura progressiva e non immediata riscontrata. Come mostrano le curve, infatti, la regione di decadimento delle curve a bassi contenuti di zeolite è meno ripida con un decadimento dello sforzo meno accentuato.

La Figura 72 mostra l'andamento delle tensioni tangenziali massime al variare del contenuto di zeolite. Dalla Figura 72 è possibile osservare che, il campione con percentuale di zeolite pari al 60% è quello che presenta lo sforzo maggiore e, di conseguenza, è quello con la maggiore adesione, anche se, superato questo valore, si ha l'immediato scollamento della schiuma. Si può anche notare che a bassi contenuti di zeolite, invece, l'adesione è praticamente costante. La concentrazione del 60% rappresenta il punto di massima adesione; infatti, al di sopra di questo valore l'adesione si riduce.

Elevate quantità di zeolite, come nel caso della schiuma al 70%, comportano una notevole riduzione dello sforzo tangenziale massimo rispetto a un provino al 60%.

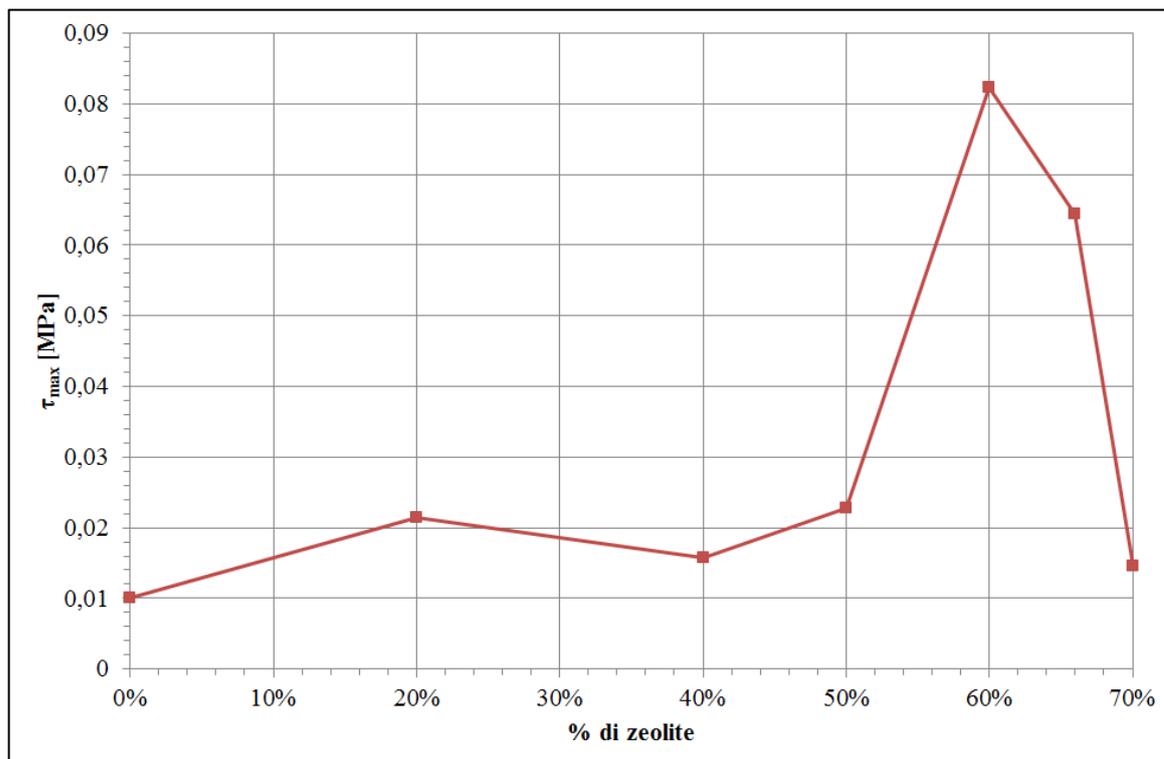


Figura 72: τ_{\max} a diversi contenuti di zeolite.

Le immagini delle superfici di frattura (Figura 73) possono fornire informazioni interessanti sul tipo di distacco che ha avuto luogo e di come questa sia correlabile alle proprietà adesive della schiuma.

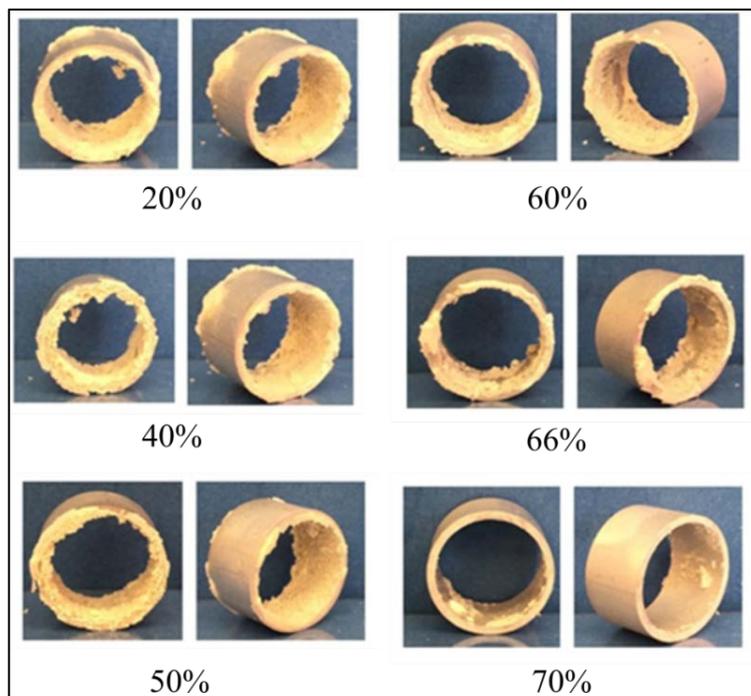


Figura 73: Report fotografico dopo i test di pull out.

Osservando le foto si può rilevare che a bassi contenuti di zeolite la frattura della schiuma è di tipo coesiva. Uno strato sottile di circa 1 mm di schiuma, infatti, rimane adeso al supporto di alluminio. Viceversa, si riscontra una frattura puramente adesiva per schiume ad alto contenuto di zeolite. Questa differenza di comportamento può essere dovuta all'eccessiva quantità di filler usata che limita l'adesione tra matrice siliconica e substrato di alluminio sin dalla fase di schiumaggio. Un possibile meccanismo di adesione, infatti, potrebbe formarsi grazie all'interazione dei gruppi ossidrilici ($-OH$) dell'ossido di alluminio e quelli dei reagenti. Alti contenuti di zeolite riducono il numero di gruppi ossidrilici dei silossani disponibili per la reazione di condensazione.

7 Adsorbimento

Per una completa caratterizzazione delle schiume composite a matrice siliconica con riempitivo di zeolite, è molto importante misurare la capacità di adsorbimento in termini di adsorbimento di acqua ed effettuare un'analisi comparativa con le proprietà di adsorbimento della zeolite SAPO-34 in polvere.

In generale, le performance di una macchina AHT dipendono sia dalle proprietà termodinamiche, che da quelle dinamiche delle coppie di lavoro adsorbente/adsorbato [93].

La capacità di equilibrio di adsorbimento, spesso conosciuta come “uptake”, di un solido dipende da due parametri, ovvero dire la pressione e la temperatura:

$$w = f(T, P) \quad (15)$$

Il legame tra uptake, pressione e temperatura può essere misurato sperimentalmente tramite tre curve (Figura 74):

- $w(P)_T$: chiamate isoterme di adsorbimento; esprimono un legame tra pressione e uptake, mantenendo costante la temperatura;
- $w(T)_P$: chiamate isobare di adsorbimento; esprimono un legame tra uptake e temperatura, tenendo costante la pressione;
- $P(T)_w$ chiamate isostere di adsorbimento; vengono rappresentate nel grafico di Clapeyron con uptake costante.

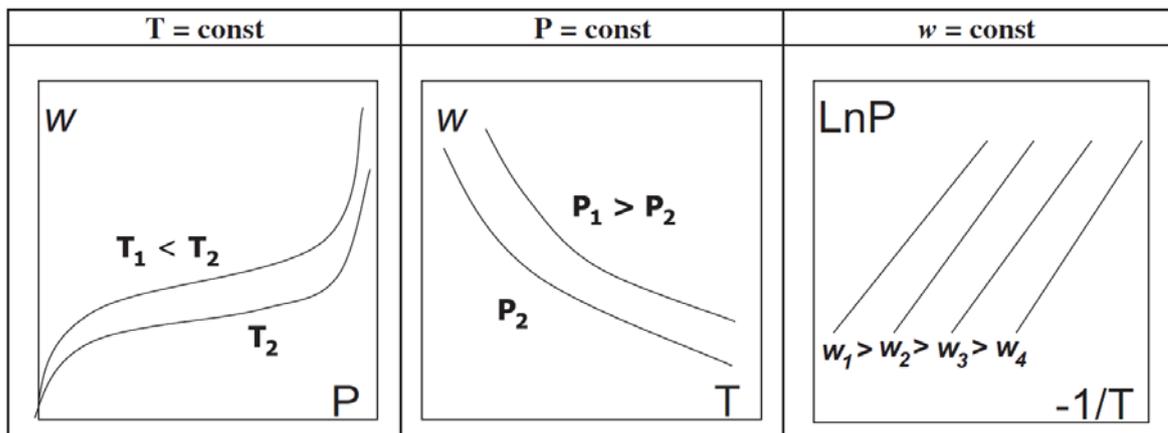


Figura 74: Curve per la misura dell'uptake.

La completa caratterizzazione dell'equilibrio di una coppia di lavoro (adsorbente/adsorbato) può essere effettuata sia grazie alle isobare di adsorbimento, che alle isoterme di adsorbimento. La capacità di equilibrio di adsorbimento si misura grazie alla seguente relazione:

$$w = \frac{m_{acqua}}{m_{anidra}} \quad w_{\%} = \frac{m_{acqua}}{m_{anidra}} \cdot 100 \quad (16)$$

L'uptake rappresenta, quindi, la capacità che ha un materiale adsorbente di massa anidra (m_{anidra}) di adsorbire un determinato quantitativo di acqua (m_{acqua}) a una determinata condizione di equilibrio.

7.1 DESCRIZIONE APPARATO DI MISURA

I test di adsorbimento sono stati eseguiti con l'ausilio della macchina di prova DVS VACUUM della Surface Measurement Systems (Figura 75), installata presso i laboratori del Dipartimento di Ingegneria dell'Università degli Studi di Messina. Il sistema DVS Vacuum è l'unico sistema gravimetrico di adsorbimento di vapore che offre la possibilità di effettuare test sia statici che dinamici. Questo sistema è in grado di misurare isobare e isoterme di adsorbimento/desorbimento in un ampio range di temperature. Le misure di adsorbimento sono utili per studiare le interazioni e la capacità di adsorbimento dei materiali con vapore acqueo, vapori organici, gas e loro miscele.

L'apparato di misura per la valutazione della capacità di adsorbimento del vapore d'acqua sulle schiume, è basato su un sistema di misura gravimetrico che permette la determinazione delle isobare di adsorbimento in qualsiasi condizione di lavoro.



Figura 75: Macchina DVS Vacuum.

Il cuore di questo strumento è una microbilancia di precisione ad alta risoluzione, avente una sensibilità di $0,1 \mu g$, inserita all'interno di una camera da vuoto. Il resto della strumentazione utilizzata per questo tipo di sistema prevede, principalmente, l'utilizzo dei seguenti componenti (Figura 76):

- Pompa rotativa (realizza condizione sub-atmosferiche fino a $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$);
- Pompa turbo molecolare (realizza condizione sub-atmosferiche fino a $7 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$);
- Valvola a farfalla (regola la quantità di vapore d'acqua in uscita dall'evaporatore);
- Evaporatore in vetro (contenente l'adsorbato);
- Sistema di valvole;

- Sensori per la misura del vuoto;
- Valvole di collegamento dei vari componenti.

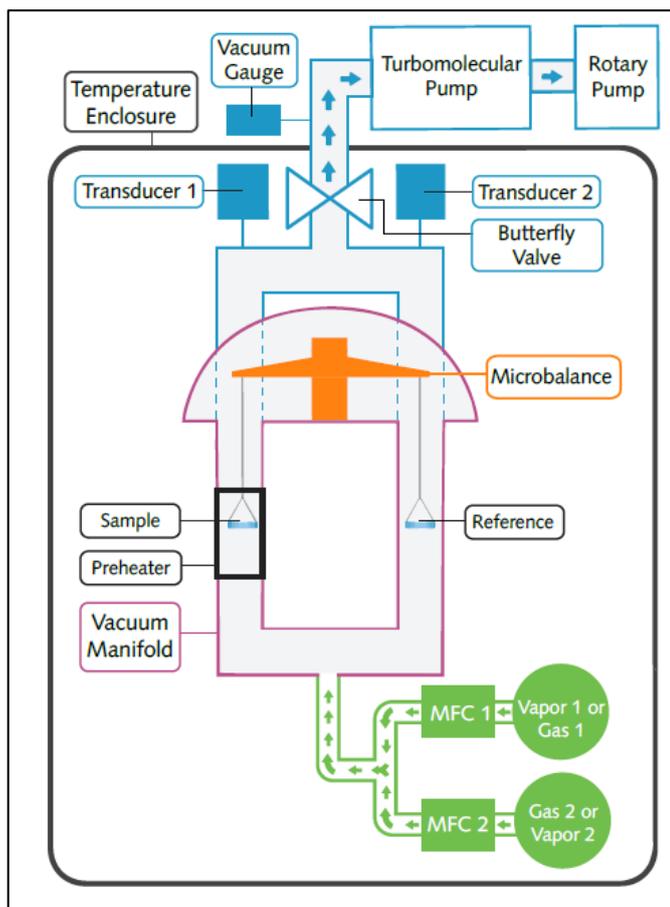


Figura 76: Layout del sistema DVS Vacuum.

Il funzionamento è totalmente automatizzato grazie ad un sistema di lettura e acquisizione dati dotato di un'interfaccia grafica realizzata in ambiente LabVIEW.

7.2 TIPOLOGIA DI PROVA

Le prove sono state realizzate in condizioni isobariche alla pressione di 11 mbar per un tempo complessivo della prova della durata di 21 h . La pressione di 11 mbar corrisponde ad una temperatura di saturazione di $7 \text{ }^\circ\text{C}$, tipica temperatura di lavoro dell'evaporatore durante la fase di adsorbimento di una macchina ad adsorbimento solido. La fase di test inizia inserendo il campione da testare, pesato in precedenza, all'interno del vano collegato direttamente alla microbilancia. In seguito si procede alla fase di degassaggio che consiste nel riscaldare il campione fino a 150°C e, contemporaneamente, aspirare l'aria all'interno della camera di test, grazie all'utilizzo della pompa da vuoto rotativa. Una volta raggiunte condizioni di vuoto sotto i 5 mbar si attiva la pompa turbomolecolare, in grado di raggiungere valori di vuoto molto spinti. In questa fase il collegamento con l'evaporatore è chiuso.

Il campione, durante questo periodo, perde tutta l'umidità contenuta all'interno dei granuli di zeolite ed eventuali prodotti volatili che si sono accumulati durante il processo di schiumaggio (Figura 77).

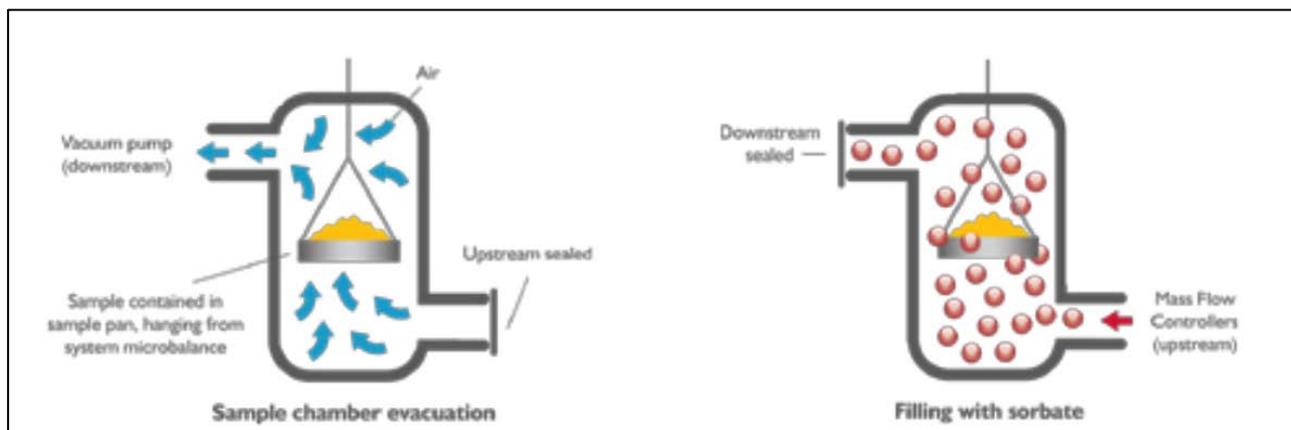


Figura 77: Schema di funzionamento del sistema DVS Vacuum.

Finito il degassaggio del campione, si apre il collegamento con l'evaporatore in modo tale che il fluido refrigerante, contenuto al suo interno, possa essere adsorbito. Successivamente, si procede alla diminuzione della temperatura per favorire l'adsorbimento passando da una temperatura massima di $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (dove la zeolite è totalmente anidra) a una minima di $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (dove si registrano i valori più alti di adsorbimento), registrando le variazioni di peso del campione dovute alla fase di adsorbimento. La prova prevede 13 step di misura prima di arrivare alla temperatura di fine prova (Tabella 11).

Tabella 11: Step di temperatura.

Step	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
T [$^{\circ}\text{C}$]	150	125	110	95	80	70	60	50	45	40	35	30	25

Osservando la tabella, si nota che la differenza di temperatura negli step iniziali è maggiore rispetto a quella registrata in quelli finali; questa scelta è dovuta al fatto che le proprietà dei materiali adsorbenti, come sarà esposto in seguito, migliorano al diminuire della temperatura di prova. In particolare, per la zeolite fino a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ non è possibile osservare sensibili variazioni di massa del campione. Invece, per temperature sempre più basse il campione è in grado di adsorbire sempre più adsorbato.

I risultati ottenuti dall'analisi dell'equilibrio di adsorbimento hanno permesso di definire le isobare di adsorbimento dei materiali testati, valutando la variazione di peso del campione testato al variare della temperatura. Sono stati testati campioni a diversi contenuti di zeolite per stabilire la variazione delle proprietà adsorbenti a differenti contenuti di zeolite. Il parametro principale di riferimento è l'uptake che rappresenta la percentuale di vapore adsorbito dal campione.

7.3 PERFORMANCE DI ADSORBIMENTO

Nella Figura 78 sono mostrate le isobare di adsorbimento nel range di temperatura $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ alla pressione del vapore di 11 mbar per ogni campione di schiuma composita testato. In più, le isobare delle schiume di zeolite sono state confrontate con l'isobara della zeolite SAPO-34 pura in polvere, misurata alla stessa temperatura di saturazione ($P_{ev}=11\text{ mbar}$, $T_{ev}=7\text{ }^{\circ}\text{C}$). La curva del campione ZF-0% non è stata riportata in quanto, non avendo zeolite, non sono state osservate proprietà adsorbenti in nessun range di temperatura.

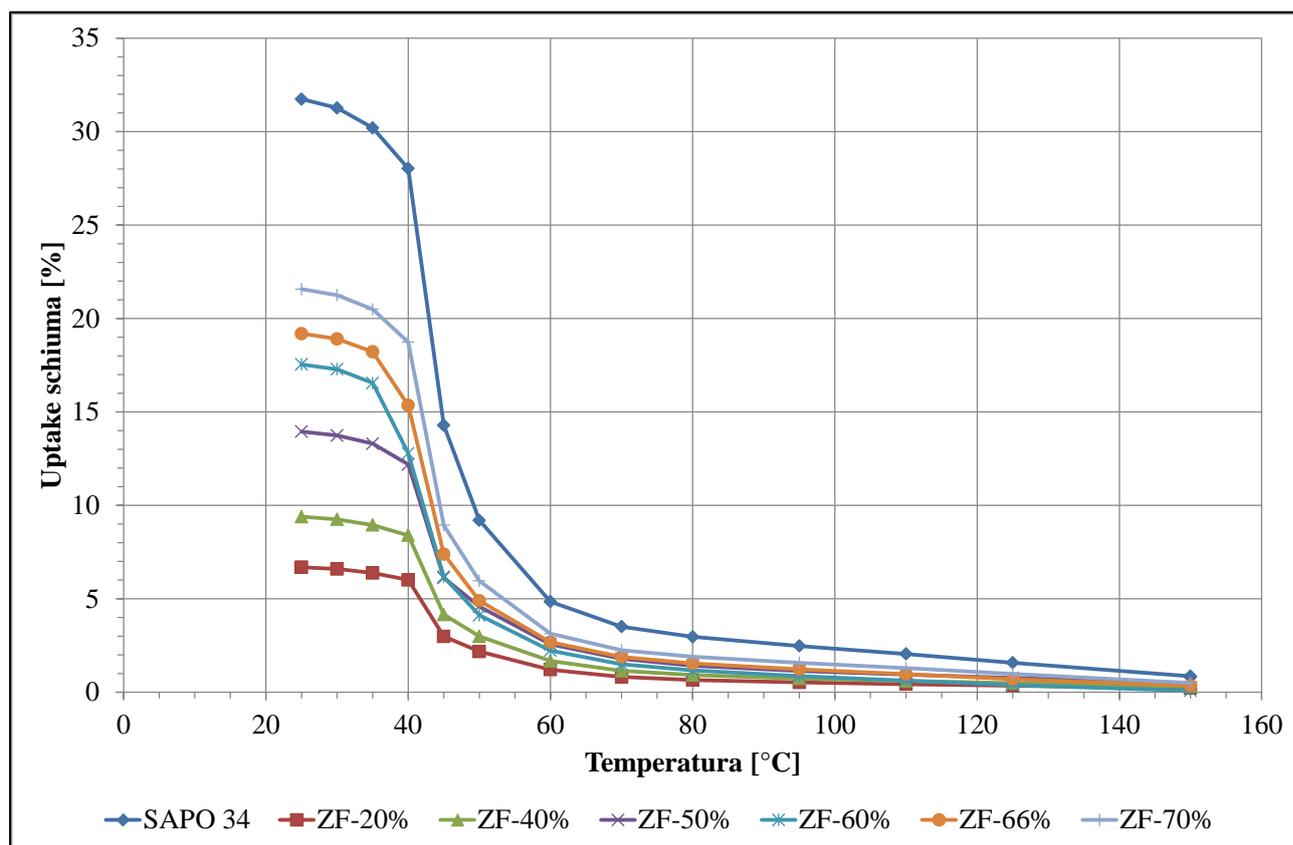


Figura 78: Isobare di adsorbimento.

Le curve di adsorbimento (water uptake) sono caratterizzate da tipico andamento “*S-shaped*“. Osservando l'andamento delle isobare, si nota un aumento di adsorbimento dopo lo step a $45\text{ }^{\circ}\text{C}$, comportamento tipico della zeolite SAPO-34 [55]. Come era lecito aspettarsi, le isobare di adsorbimento della Figura 78 mostrano che le performance di adsorbimento delle schiume di zeolite sono più basse rispetto alla zeolite in polvere. Questo comportamento è dovuto al fatto che all'interno delle schiume, oltre al filler zeolitico, è presente la matrice siliconica che non ha proprietà adsorbenti, ma funge solo da riempitivo, legando i grani di zeolite. Il massimo valore di adsorbimento a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ è stato ottenuto per il campione ZF-70%, dove l'uptake supera il 21%. Considerando che la SAPO-34 in polvere evidenzia un adsorbimento massimo del 31,7%, questo indica che una notevole quantità di zeolite, presente all'interno della schiuma composita, è attiva.

Di conseguenza, per valutare nel dettaglio l'efficienza della schiuma composita, il massimo uptake di ogni campione è stato normalizzato rispetto al contenuto di zeolite effettivo presente all'interno della schiuma composita.

Il valore normalizzato di uptake può essere considerato un importante ed immediato parametro per caratterizzare le performance di adsorbimento delle schiume composite. La Figura 79 mostra le curve di adsorbimento riferite al quantitativo di zeolite effettivamente presente all'interno dei singoli campioni.

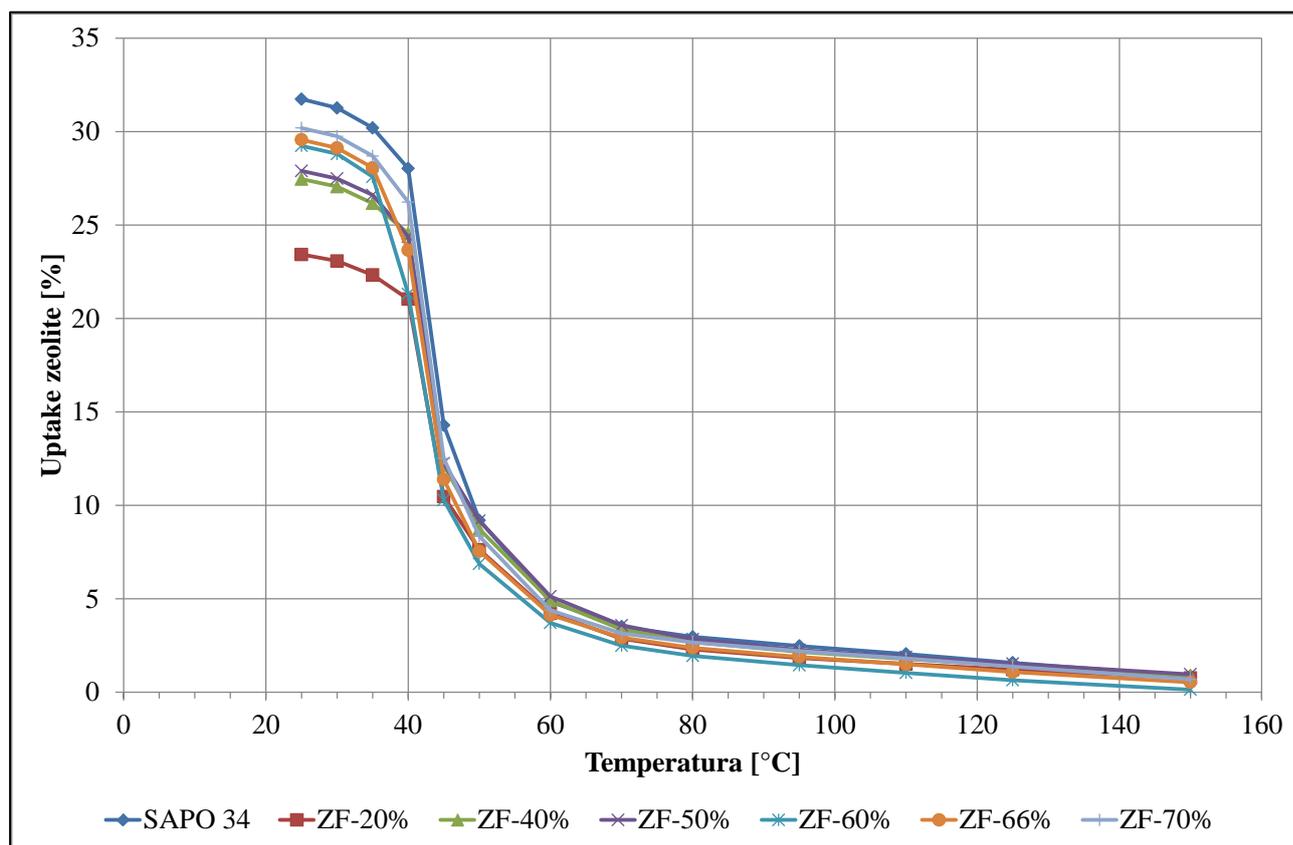


Figura 79: Isobare di adsorbimento normalizzate.

Osservando la figura precedente, si nota come le performance, riferite al quantitativo di zeolite effettivamente presente all'interno dei campioni, siano più vicine a quelle della zeolite in polvere. Inoltre, è possibile osservare come si riduca il gap tra le schiume composite. La schiuma al 70% di zeolite resta sempre la più performante perché è quella che ha il maggior quantitativo di materiale adsorbente.

Un parametro utile per valutare le proprietà di adsorbimento delle schiume ad una data temperatura è l'efficienza di adsorbimento (E) definita dalla seguente relazione:

$$E = \frac{W_{t(SAPO-34)}}{W_{t(FOAM)}} \quad (17)$$

Un'efficienza del 100% significherebbe che tutta la zeolite presente risulterebbe essere attiva.

La Tabella 12 riporta i valori di uptake a 25 °C, riferiti alle schiume e alla zeolite, e dell'efficienza delle schiume composite all'aumentare del contenuto di zeolite.

Tabella 12: Caratteristiche delle isobare di adsorbimento a diversi contenuti di zeolite.

Campione	ZF-20%	ZF-40%	ZF-50%	ZF-60%	ZF-66%	ZF-70%
Uptake Schiume [%]	6,7	9,4	13,9	17,5	19,2	21,6
Uptake zeolite [%]	23,4	27,5	27,9	29,2	29,6	30,2
Efficienza [%]	73,8	86,5	87,9	92,1	93,1	95,1

I risultati della tabella mostrano che tutte le schiume composite non sono significativamente influenzate dalla morfologia della schiuma. Inoltre, è possibile notare che l'efficienza aumenta all'aumentare del contenuto di zeolite. Questo significa che il riempitivo a base di silicone non penalizza notevolmente le performance della schiuma.

7.4 INFLUENZA DEL CONTENUTO DI ZEOLITE

Buoni valori normalizzati di adsorbimento sono stati ottenuti per bassi contenuti di zeolite, caratterizzati da un alto rapporto di schiumaggio. Per bassi contenuti di zeolite, la microstruttura, come esposto nei capitoli precedenti, presenta macro-bolle interconnesse tra di loro in modo da favorire il flusso di vapore. Il campione ZF-40% evidenzia un uptake a 25 °C, relativo alla zeolite, del 27,5% ovvero solo il 5% in meno rispetto a quello della zeolite pura.

Allo stesso tempo, alti valori di zeolite caratterizzati da celle a struttura chiusa, mostrano ottime proprietà adsorbenti; in particolare, il campione ZF-70% ha un uptake effettivo del 30,2%, valore prossimo a quello della zeolite in polvere. A causa dell'eccessiva quantità di zeolite inserita, il rapporto di schiumaggio di queste schiume è basso e le bolle non sono macroscopicamente interconnesse tra di loro. In questa configurazione, il flusso di vapore che fluisce nella schiuma è dovuto a un'azione attiva della matrice che funge da supporto di flusso. Il PDMS ha un'efficace permeabilità al vapore e, di conseguenza, questo silicone si pensa possa creare dei canali preferenziali per il flusso del vapore.

Quindi, la matrice siliconica garantisce la diffusione del vapore nella schiuma a celle chiuse, permettendo ai granuli di zeolite, incorporati nella matrice, di adsorbire il vapore. Questo fenomeno di permeabilità potrebbe portare a una cinetica di adsorbimento più lenta rispetto alle schiume a basso contenuto di zeolite, a causa del passaggio del vapore all'interno della matrice permeabile di silicone.

Grandi quantità di riempitivo a base di zeolite implicano un massimo adsorbimento di acqua superiore al 15% del peso totale della schiuma. Questo valore, anche se nettamente inferiore a quello che è stato trovato sulla zeolite pura, è ancora valido per l'applicazione nel settore delle macchine ad adsorbimento. L'uso di un sistema monolitico (sistema consolidato), infatti, permette di semplificare la progettazione dell'adsorbitore e di migliorare il controllo della zeolite all'interno del letto adsorbente. In particolare, la configurazione consolidata permette di rimuovere le reti metalliche che, invece, sono necessarie nei sistemi non consolidati per evitare la perdita del materiale adsorbente e, di conseguenza, un abbassamento delle performance. Inoltre, il processo di stesura della rete metallica è un processo molto meticoloso perché la rete deve essere stirata per evitare che si creino accumuli di zeolite inattiva al di fuori della parte metallica dello scambiatore. L'analisi delle proprietà di adsorbimento ha permesso di notare che la configurazione a base di schiuma siliconica non pregiudica le performance dell'adsorbitore né a bassi né ad alti contenuti di zeolite. Di conseguenza, le schiume composite a base di zeolite con una matrice di silicone espanso hanno buone prospettive per ottimizzare le prestazioni dei letti adsorbenti senza alterare significativamente i costi di produzione. Inoltre, il contatto uniforme tra schiuma e superficie metallica dello scambiatore di calore permette di migliorare lo scambio termico, riducendo il tempo di trasferimento del calore.

7.5 MECCANISMI DI ADSORBIMENTO

Uno dei concetti più importanti acquisiti durante i test di adsorbimento e di analisi morfologica è stato quello di ipotizzare un possibile flusso di vapore attraverso le schiume. La Figura 80 mostra una schematizzazione grafica delle zone di adsorbimento per provini a basso e ad alto contenuto di zeolite.

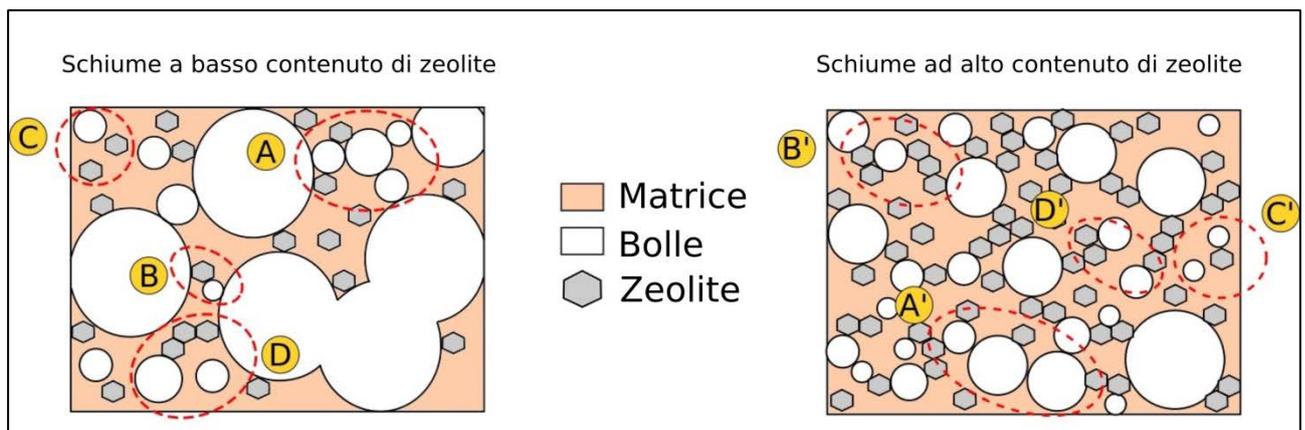


Figura 80: Schema morfologico delle zone di adsorbimento.

A bassi contenuti l'interazione tra vapore e schiuma avviene grazie alla struttura macro-porosa della schiuma. Il vapore acqueo passa attraverso l'interconnessione delle celle (AREA A).

Lo spessore delle celle è sottile e, di conseguenza, la zeolite, immersa all'interno della matrice silicónica, può interagire con il vapore (AREA B). Tuttavia, non tutta la zeolite partecipa alla fase di adsorbimento; infatti, se i grani di zeolite non sono a contatto diretto con le bolle, il vapore apparentemente non riesce ad essere adsorbito (AREA C).

Alti contenuti di zeolite hanno una struttura cellulare differente. Le piccole bolle sono meno interconnesse tra di loro e la distanza tra di esse diventa significativa. Solo occasionalmente si può verificare che due bolle siano vicine tra di loro (AREA A'). In caso di schiume con alti contenuti di zeolite, il flusso di vapore acqueo fluisce grazie alla presenza della porosità e attraverso un complesso sistema di percorsi microscopici presenti all'interno della matrice (AREA B').

La grande quantità di zeolite, inserita all'interno della matrice, favorisce la formazione di percorsi preferenziali. Poiché la distribuzione della zeolite è casuale, all'interno della matrice di silicone si formano dei micro-canali. Questo implica che gran parte della zeolite introdotta nella schiuma contribuisce a migliorare le proprietà di adsorbimento della schiuma stessa, creando dei canali di flusso principali o secondari.

In questa configurazione, la permeabilità del PDMS gioca un ruolo importante per l'efficienza di adsorbimento delle schiume. L'attivazione di canali preferenziali per l'adsorbimento di vapore, infatti, è favorita dall'alta permeabilità al vapore del PDMS che, quindi, non funge da schermo per il flusso di vapore.

Solo alcuni grani di zeolite isolati, non riescono ad adsorbire vapore (AREA C'). Di conseguenza, la presenza dei grani isolati spiega come mai l'efficienza del campione ZF-70% (30,2%) sia solo leggermente più bassa rispetto a quella della zeolite pura (31,7%).

La Figura 81 mostra uno schema di un possibile percorso del vapore sia per bassi che per alti contenuti di zeolite, riassumendo tutte le considerazioni fatte in precedenza.

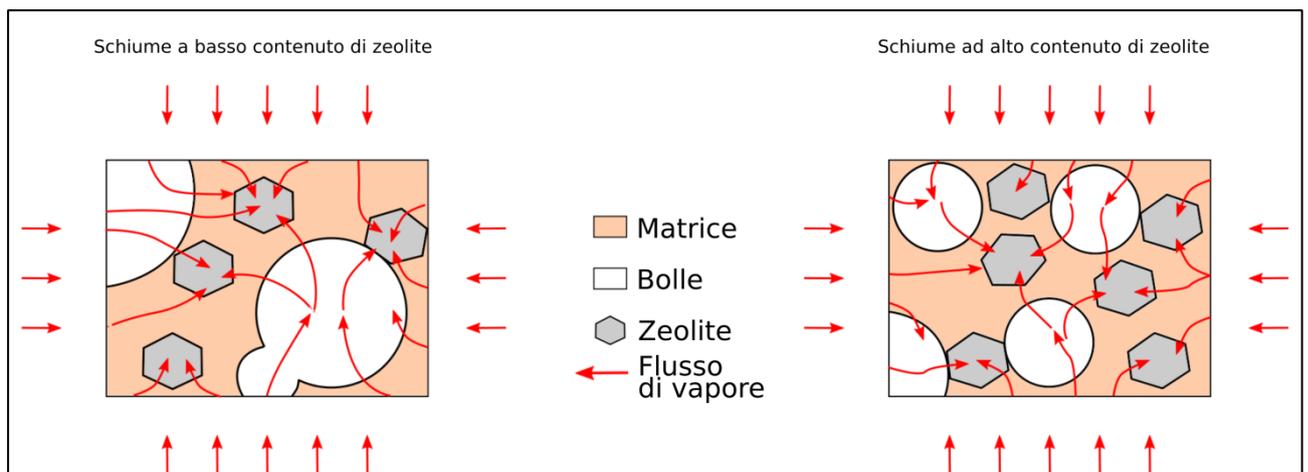


Figura 81: Meccanismo di adsorbimento delle schiume composite.

A bassi contenuti il vapore fluisce principalmente attraverso i macropori, mentre ad alti contenuti il flusso di vapore si muove sia attraverso i micropori sia attraverso la matrice siliconica grazie alla permeabilità del PDMS. Opportune valutazioni cinetiche andranno eseguite in seguito per verificare eventualmente quale meccanismo risulti cineticamente più efficace. Dal punto di vista dell'adsorbimento conviene sempre utilizzare sistemi ad alti contenuti di zeolite perché si riesce ad avere sempre un'efficienza maggiore.

In Figura 82, è mostrata una micrografia al SEM di una parete cellulare di schiuma al 66% di zeolite (ZF-66%). Dall'immagine è possibile notare sia l'elevata concentrazione di particelle di zeolite sulla superficie della bolla, che la porosità principale dell'ibrido. La matrice siliconica, tuttavia, presenta una porosità micrometrica e submicrometrica, come evidenziato nello schema della Figura 82, a causa dell'alta concentrazione di particelle di zeolite mescolate casualmente con il componente polimerico. In questo caso, infatti, la probabilità di trovare grani di zeolite isolati nella matrice siliconica è notevolmente inferiore. L'eterogeneità della matrice siliconica determina la permeabilità necessaria per favorire il flusso di vapore.

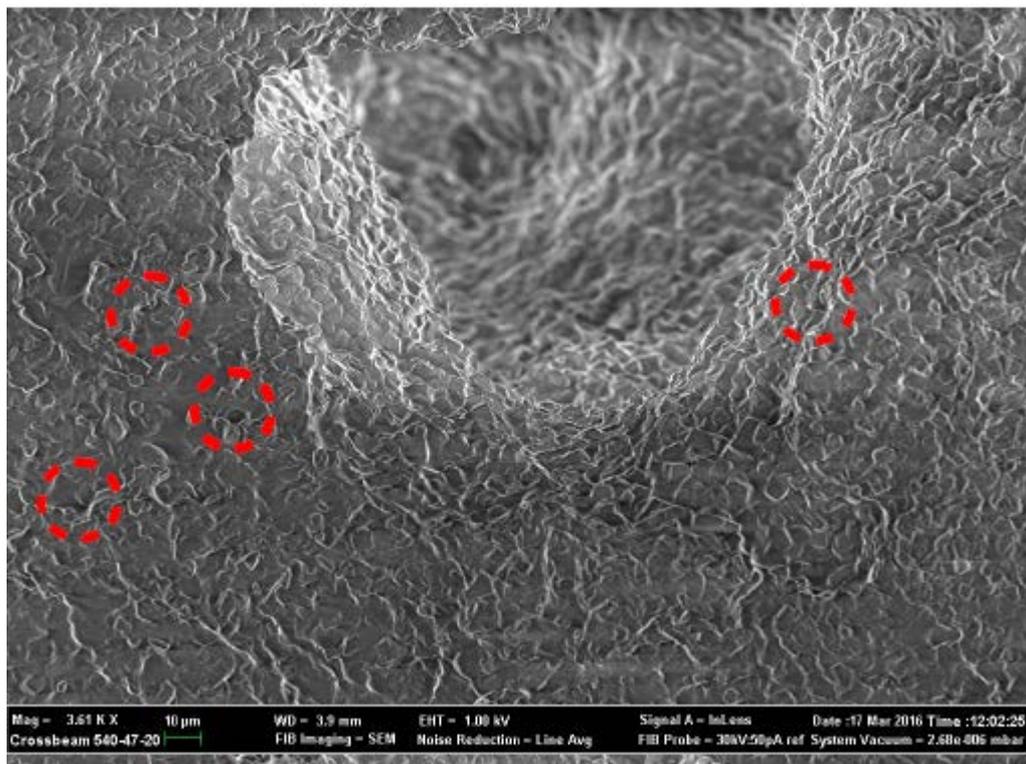


Figura 82: Immagine SEM del campione ZF-66%.

8 Invecchiamento igro-termico

La durabilità di un qualsiasi materiale è un requisito fondamentale nella fase di progettazione e nella scelta del materiale stesso. In generale, per durabilità si intende la capacità di un materiale di conservare nel tempo le sue proprietà e caratteristiche iniziali. In base al tipo di applicazione e al tipo di materiale, cambiano le proprietà del materiale che non devono, nel tempo, subire elevati fenomeni di degradazione. Tra le forme di degrado più note si ricorda [94]:

- effetto del calore e delle radiazioni solari;
- attacco di agenti chimici aggressivi come acidi o alcali;
- corrosione ad umido;
- usura dovuta al contatto di due materiali.

Le materie plastiche sono sensibili alle variazioni di temperatura dell'ambiente. Variazioni, anche minime, determinano cambiamenti rilevanti sulle caratteristiche meccaniche dei polimeri e sui loro comportamenti, che da duttili possono trasformarsi in fragili. Nello specifico, il degrado termico può essere fisico (variazione del comportamento in corrispondenza della temperatura di transizione vetrosa) o chimico (rottura dei legami delle catene molecolari). Il primo può essere considerato un processo reversibile, mentre il secondo è a tutti gli effetti irreversibile. I fenomeni che caratterizzano il degrado termico sono la perdita del colore o l'ingiallimento del materiale, oltre alla riduzione delle proprietà meccaniche.

Alla luce di quanto detto, nella fase di scelta dei materiali adsorbenti un requisito non secondario è quello della durabilità. I cicli di lavoro di una macchina ad adsorbimento sono molto elevati a causa delle continue fasi di adsorbimento/desorbimento che il materiale adsorbente è costretto a compiere. All'interno di questi cicli, numerosi sono i parametri che possono pregiudicare le proprietà dei materiali adsorbenti, come le variazioni di pressione e di temperatura e il flusso di vapore refrigerante che è continuamente adsorbito e desorbito. Un eventuale degrado dei materiali adsorbenti potrebbe, col procedere, compromettere il funzionamento della macchina ad adsorbimento, pregiudicando le performance complessive. Nel convegno IMPRESS del 2010 è stata presentata una tecnica di coating avente uno spessore di 3 mm. Le proprietà di questo coating, basato su un riempitivo composito organico per zeolite AQSQA, sono state testate fino a 200'000 cicli di adsorbimento/desorbimento [48].

Cicli di invecchiamento igro-termico potrebbero modificare le proprietà della schiuma e, di conseguenza, valutare le prestazioni dopo l'invecchiamento di questi rivestimenti è di fondamentale importanza; a tale scopo nell'attività del dottorato il comportamento meccanico e l'adsorbimento sono stati valutati dopo un determinato numero di cicli di invecchiamento.

Il decadimento nel tempo di queste proprietà equivale a conoscere come il rendimento della macchina varia in funzione delle ore di lavoro accumulate.

8.1 DESCRIZIONE IMPIANTO

L'impianto di invecchiamento igro-termico (Figura 83) è stato pensato in modo da realizzare un sistema:

- flessibile in grado di testare diverse tipologie di materiali adsorbenti;
- in grado di realizzare alti numeri di cicli di adsorbimento/desorbimento in maniera automatica;
- lavorare nelle condizioni tipiche della macchina ad adsorbimento (atmosfera di vapore acqueo);
- variare le temperature di lavoro (temperatura di adsorbimento, di desorbimento e dell'evaporatore) per simulare diversi cicli termodinamici.



Figura 83: Impianto di prova.

Questi requisiti hanno portato alla realizzazione di un impianto che avesse le seguenti caratteristiche:

- presenza di due camere da vuoto, la prima dove poter posizionare il materiale adsorbente da invecchiare, la seconda, contenente acqua allo stato liquido, per farla lavorare da evaporatore durante la fase di adsorbimento e da condensatore durante la fase di desorbimento;
- presenza di due scambiatori di calore, il primo è uno scambiatore a piastre, in cui viene depositato il materiale adsorbente da testare, mentre il secondo è uno scambiatore a spirale, utilizzato per controllare la temperatura dell'acqua nella camera di evaporazione/condensazione;

- un circuito idraulico esterno, caricato con acqua, per fornire e sottrarre calore dal materiale adsorbente durante le fasi di adsorbimento e desorbimento;
- tre termo-criostati esterni (HT, MT, LT) : i primi due (HT, MT) collegati allo scambiatore a piastre e il terzo (LT) collegato all'evaporatore;
- un box termostato per controllare la temperatura dei componenti: utilizzato per evitare la condensazione dell'acqua sulle superfici delle camere da vuoto;
- un sistema automatico di controllo e di acquisizione dati, realizzato con il software LabVIEW, in grado di controllare e monitorare tutti i valori di pressione e temperatura all'interno degli elementi di lavoro.

8.1.1 CAMERE DI ADSORBIMENTO

Il cuore della stazione di prova è rappresentato dalla camera da vuoto, dove è posizionato lo scambiatore di calore sul quale si testano i materiali adsorbenti. La camera, realizzata da un'officina specializzata nella realizzazione di componenti da vuoto, è costruita in acciaio AISI 316, un acciaio inossidabile molto usato per la realizzazione dei componenti da vuoto. La Figura 84 è una rappresentazione 3D della camera.

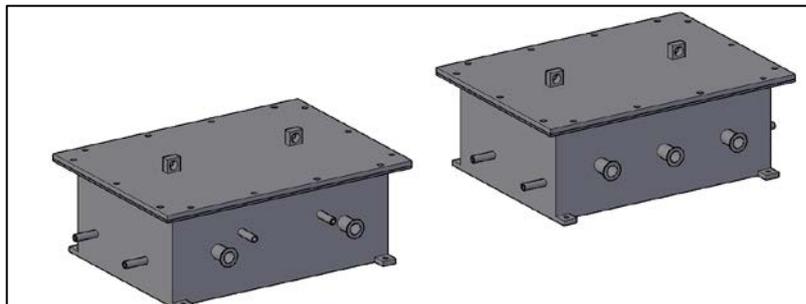


Figura 84: Rappresentazione 3D della camera.

La camera, avente una forma di parallelepipedo, contiene sulla superficie laterale 5 flange KF DN 25 per la connessione con:

- la camera di evaporazione/condensazione;
- la pompa da vuoto, in grado di realizzare le condizioni di ultra-vuoto necessarie nella macchina ad adsorbimento;
- una valvola rompi vuoto, in modo da permettere l'ingresso dell'aria all'interno della camera in modo graduale;
- il sensore di pressione, per monitorare istante per istante la temperatura all'interno della camera;
- un connettore di termocoppie da vuoto, per monitorare la temperatura dello scambiatore di calore.

Inoltre, due tubi filettati sono saldati attraverso la camera, al fine di collegare idraulicamente lo scambiatore di calore a piastre con il circuito idraulico. La camera presenta una flangia di copertura rimovibile, in modo da poter accedere facilmente all'interno della camera e porre con cura il materiale adsorbente sullo scambiatore di calore. La tenuta al vuoto è garantita da anelli O-Ring opportunamente scelti. Una volta depositato il materiale adsorbente, diverse viti sono posizionate sulla flangia di copertura al fine di sigillare adeguatamente la camera sotto vuoto durante il funzionamento, evitando qualsiasi perdita di aria. La Figura 85 mostra la camera da vuoto, senza la flangia di copertura, durante la fase di assemblaggio.



Figura 85: Particolare della camera da vuoto.

L'evaporatore/condensatore, realizzato in vetro, è collegato alla camera di test tramite una flangia KF DN 25. La camera, avente una forma cilindrica, presenta al suo interno una spirale al fine di consentire al fluido esterno di fluire attraverso di essa, mantenendo così l'acqua contenuta all'interno della camera alla temperatura impostata. Il vetro è stato scelto come materiale da costruzione per la sua leggerezza e bassa capacità termica, rispetto ai metalli (ad esempio: acciaio inossidabile). Grazie a questa scelta è più facile mantenere la temperatura del vapore acqueo all'interno dell'evaporatore/condensatore. Nella Figura 86 è riportata la foto dello scambiatore di vetro al cui interno è presente il fluido refrigerante. Grazie alla flangia di collegamento (KF DN 25) l'evaporatore/condensatore è collegato al sistema da vuoto, che permette di abbassare la pressione all'interno della camera stessa.



Figura 86: Scambiatore di calore in vetro.

8.1.2 SCAMBIATORE DI CALORE A PIASTRE

Il materiale impiegato per lo scambiatore di calore (Figura 87) è una lega di alluminio, selezionata per garantire un'elevata conducibilità termica, permettendo così un rapido trasferimento del calore al materiale adsorbente di prova.



Figura 87: Scambiatore di calore a piastre.

Il software commerciale “*ComsolMultiphysics*” ha permesso di identificare la migliore configurazione dello scambiatore di calore, in modo da garantire una distribuzione omogenea della temperatura sulla superficie di scambio termico della piastra piana. In particolare, l'attenzione è stata rivolta alla distribuzione del fluido all'interno dello scambiatore di calore. Diverse sono state le simulazioni, fino a trovare una configurazione che permettesse di avere una distribuzione omogenea del numero di Reynolds (Figura 88).

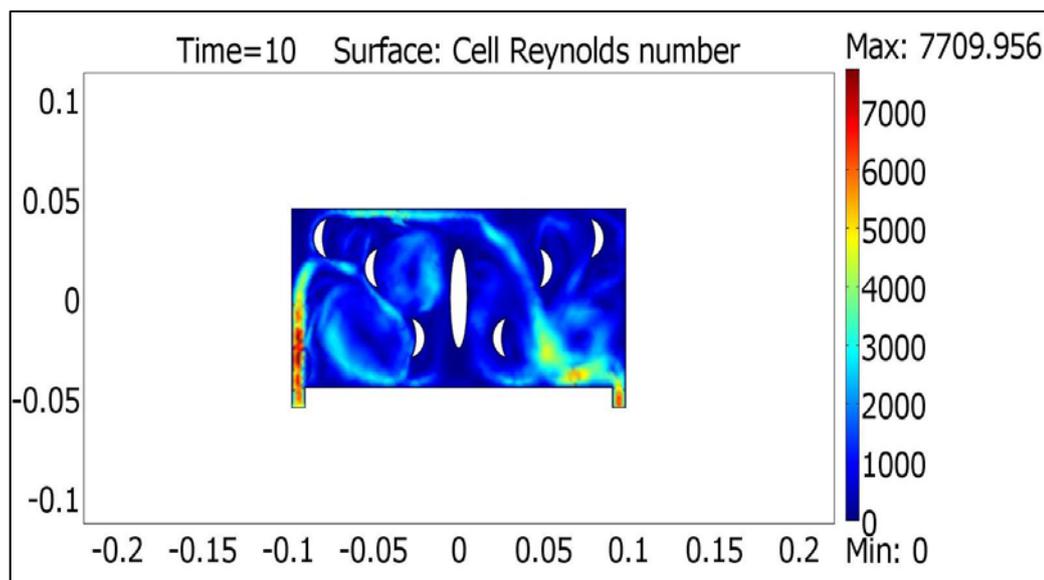


Figura 88: Simulazione ottimale del numero di Reynolds.

8.1.3 P&I CIRCUITO IDRAULICO

Il circuito idraulico è stato intenzionalmente progettato per consentire il funzionamento completamente automatico del sistema di invecchiamento. Il P&I del circuito idraulico è rappresentato nella Figura 89.

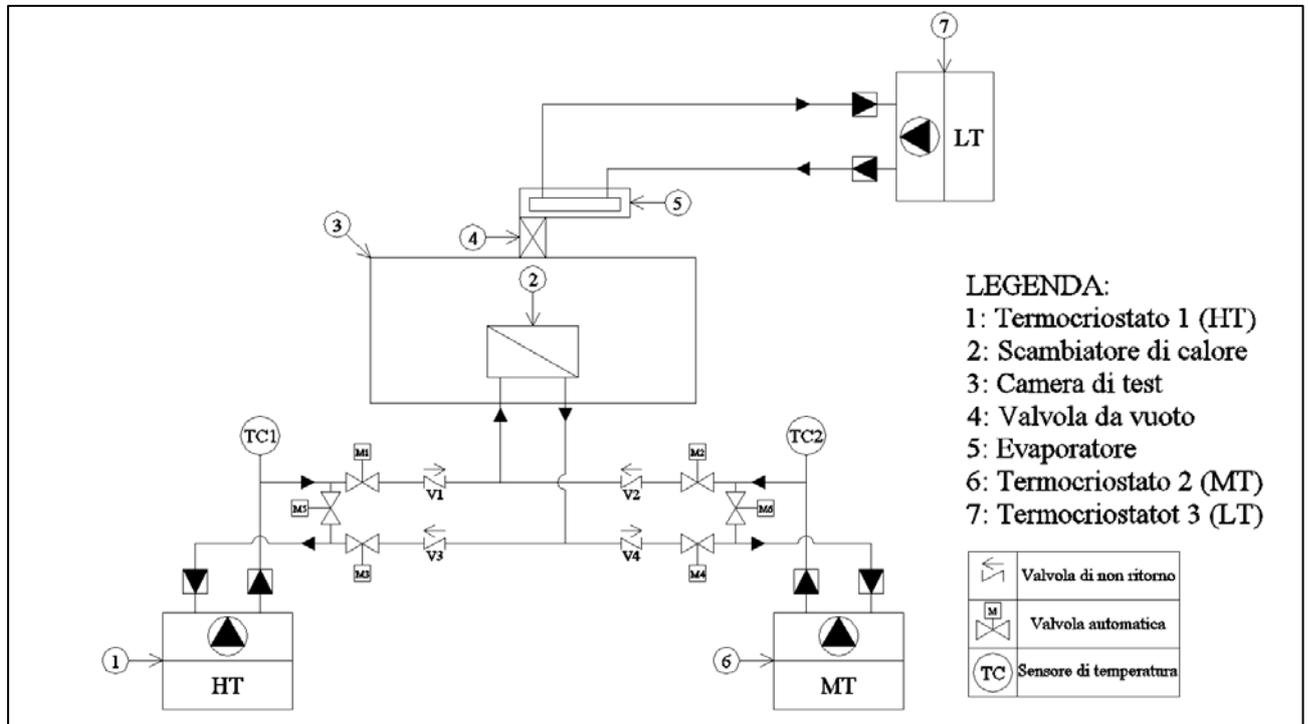


Figura 89: P&I circuito idraulico.

Il circuito idraulico, all'interno del quale fluisce l'acqua, impiega 3 termocriostati (①,⑥,⑦,) per simulare le tre temperature presenti durante il funzionamento di una macchina ad adsorbimento (HT, MT, LT). I termocriostati ① e ⑥, collegati con lo scambiatore di calore a piastre, servono rispettivamente per la fase di desorbimento e adsorbimento del materiale di prova, mentre il termocriostato ⑦ è collegato direttamente alla spirale dell'evaporatore/condensatore di vetro. Quattro valvole idrauliche, gestite automaticamente dal software LaBVIEW, sono inserite per automatizzare il funzionamento del circuito idraulico. In particolare, quando è necessaria la fase di desorbimento, le valvole automatiche M₁, M₂, M₆ sono aperte, mentre M₃, M₄, M₅ sono chiuse. In tal modo, l'acqua ad alta temperatura, necessaria per il desorbimento del materiale, è pompata attraverso lo scambiatore di calore, mentre il termocriostato ⑥ entra in modalità ricircolo. Al contrario, per la fase di adsorbimento, le valvole automatiche M₃, M₄, M₅ vengono aperte, mentre le valvole M₁, M₂, M₆ restano chiuse permettendo al termocriostato ⑥ di pompare acqua allo scambiatore di calore, mentre al termocriostato ① di entrare in modalità ricircolo.

8.1.4 FUNZIONAMENTO

La Figura 90 mostra il grafico ideale di un ciclo termodinamico di una macchina ad adsorbimento nel piano di Clapeyron. Questa schematizzazione è utile per spiegare il funzionamento della stazione di prova.

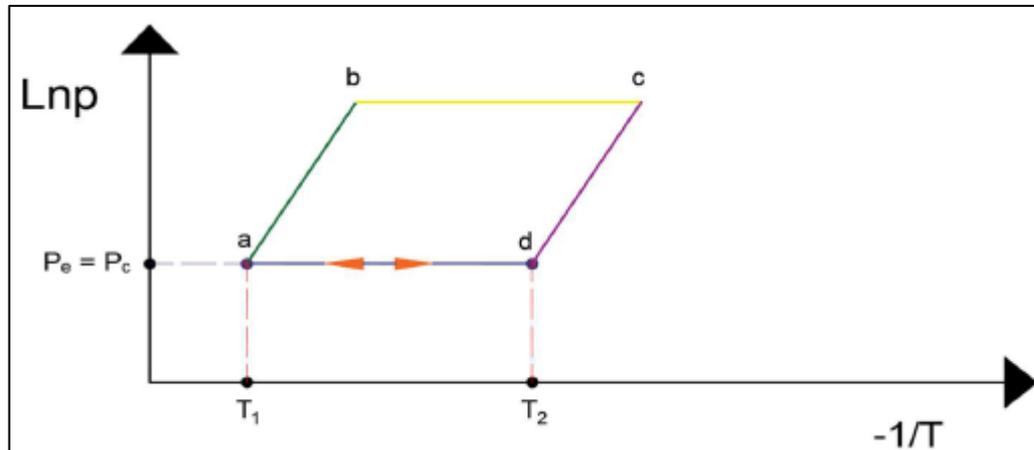


Figura 90: Ciclo termodinamico ideale di una macchina AHT.

La prova si articola in quattro fasi:

- Fase preliminare (o degassaggio), si riscalda lo scambiatore, tirando contemporaneamente con la pompa da vuoto, in modo da far desorbire il materiale e portare a 0 mbar la pressione all'interno della camera da vuoto. Questa operazione dura diverse ore in modo tale da eliminare tutta l'aria presente all'interno della camera;
- Fase di equilibrio, terminata la fase di degassaggio si apre il collegamento tra la camera di prova e l'evaporatore. Il sistema, dal punto di vista termodinamico, si sposterà nel punto D;
- Tratto DA, si raffredda lo scambiatore per dare inizio alla fase di adsorbimento del vapore sui campioni, di conseguenza la temperatura del materiale adsorbente diminuisce da T_2 a T_1 . Il fluido refrigerante è adsorbito.
- Tratto AD, si riscalda lo scambiatore al fine di incrementare la temperatura delle schiume da T_1 a T_2 per favorire il processo di desorbimento del vapore, pertanto si osserverà il passaggio di vapore dai campioni verso l'evaporatore, il quale si comporta da condensatore.

Raggiunto il punto D, si ritorna al punto A, eseguendo questa operazione per un numero elevato di volte. La durata delle singole fasi di adsorbimento/desorbimento (220 s) è stata calcolata in base ai dati in letteratura presenti sulla SAPO 34, in modo da permettere alla zeolite di adsorbire più vapore possibile. Il funzionamento dell'impianto può essere gestito da un computer, dove è possibile controllare, tramite un'interfaccia grafica (Figura 91), i parametri di pressione e temperatura presenti all'interno della stazione di prova e selezionare sia la durata sia il numero di cicli termodinamici da eseguire.

Nello screenshot, eseguito durante una fase di funzionamento, si può notare l'andamento della pressione e delle temperature all'interno della camera di prova. In questa specifica fase di prova il materiale sta iniziando la fase di adsorbimento, mentre l'acqua, presente nella camera di evaporazione/condensazione, si trova a una pressione di *12 mbar*.

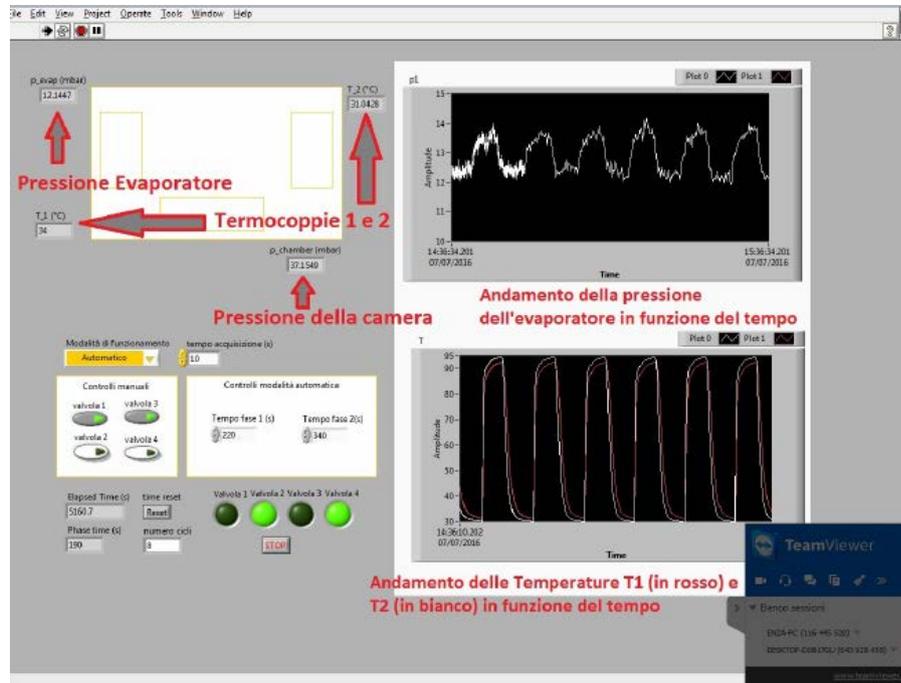


Figura 91: Interfaccia grafica del pannello di comando.

La prova avviene in condizioni reali, ovvero a pressione costante. Le fluttuazioni di misura che si notano, osservando la figura precedente, sono dovute alla sensibilità dello strumento che varia durante le fase di adsorbimento e desorbimento.

8.2 INVECCHIAMENTO DELLE SCHIUME

Una volta realizzati, i panetti sono stati tagliati in cubetti di lato *1 cm*. Al termine del taglio, i provini sono stati posti sullo scambiatore di calore, inserendo una gabbietta di metallo per separare tra loro i provini con diverso contenuto di zeolite (Figura 92).



Figura 92: Schiume di zeolite prima della fase di invecchiamento.

Nella Tabella 13 vengono elencati i principali parametri di prova che sono stati scelti durante la fase di messa a punto dell'impianto.

Tabella 13: Parametri di prova.

T_{ads} [°C]	T_{des} [°C]	P_{evap} [mbar]	t_{ads} [s]	t_{des} [s]	T_{box} [°C]
30	95	12	340	220	25

Dove si è indicato con:

- T_{ads} , la temperatura di adsorbimento del vapore;
- T_{des} , la temperatura di desorbimento del vapore;
- P_{evap} , la pressione dell'evaporatore;
- t_{ads} , il tempo relativo al processo di adsorbimento;
- t_{des} , il tempo relativo al processo di desorbimento;
- T_{box} , la temperatura del box esterno.

La temperatura di desorbimento, funzione dal materiale adsorbente, è stata scelta in modo tale da favorire un completo desorbimento del vapore all'interno dei provini. La temperatura di 95 °C è stata posta come limite massimo per evitare la formazione di vapore acqueo all'interno del circuito idraulico, che avrebbe potuto pregiudicare il funzionamento ottimale dell'impianto. Si noti dalla tabella come il tempo di desorbimento sia maggiore del tempo di adsorbimento; questo è dovuto al fatto che lo scambio termico tra materiale e scambiatore di calore nella fase di adsorbimento è più lento rispetto alla fase di desorbimento. Completata la fase di degasaggio, viene aperta manualmente la valvola che collega l'evaporatore/condensatore alla camera di prova, cercando di evitare brusche variazioni di pressione.

Avviato l'impianto, si attende che esso compia un certo numero di cicli completi di adsorbimento/desorbimento prima di prelevare i campioni. Il numero di cicli completi determina chiaramente il grado di invecchiamento del materiale: più alto è il numero di cicli, più alto sarà l'invecchiamento del materiale. I provini utilizzati in questa prova sono stati classificati in funzione del numero di cicli compiuti, secondo tre fasi distinte. I primi provini sono stati prelevati dopo 500 cicli, mentre gli altri due prelievi sono stati fatti rispettivamente dopo 1000 e 1500 cicli. Per facilitare la comprensione dell'analisi dei risultati è consigliato osservare il seguente elenco puntato:

- fase 0 (F0): provini non invecchiati;
- fase 1 (F1): provini sottoposti a 500 cicli completi;
- fase 2 (F2): provini sottoposti a 1000 cicli completi;
- fase 3 (F3): provini sottoposti a 1500 cicli completi.

8.3 ANALISI RISULTATI

Al termine delle tre fasi, sono state valutate le seguenti proprietà:

- comportamento a compressione;
- comportamento a compressione ciclica;
- misura delle proprietà di adsorbimento.

8.3.1 COMPORTAMENTO A COMPRESSIONE

Lo studio delle curve sforzo-deformazione è stato analizzato usando gli stessi criteri usati nel capitolo sul comportamento a compressione delle schiume. Nella Figura 93 è possibile analizzare le curve sforzo-deformazione della schiuma senza zeolite (ZF_0%) prima e dopo l'invecchiamento igro-termico. Tra la fase 0 e la fase 1, pur mantenendo quasi invariata la deformazione a densificazione, si registra un leggero aumento del carico dovuto ad un irrigidimento delle pareti delle schiuma a causa del trattamento termico. L'assenza di zeolite all'interno della struttura polimerica, infatti impedisce l'adsorbimento del fluido refrigerante. Di conseguenza, l'invecchiamento di questa particolare tipologia di provini è solo di tipo termico. Oltre la fase 1, gli andamenti delle curve sono perfettamente uguali e non si registrano variazioni delle proprietà meccaniche. Questa considerazione non è più valida nel caso in cui si aggiunga la zeolite come elemento rigido rinforzante.

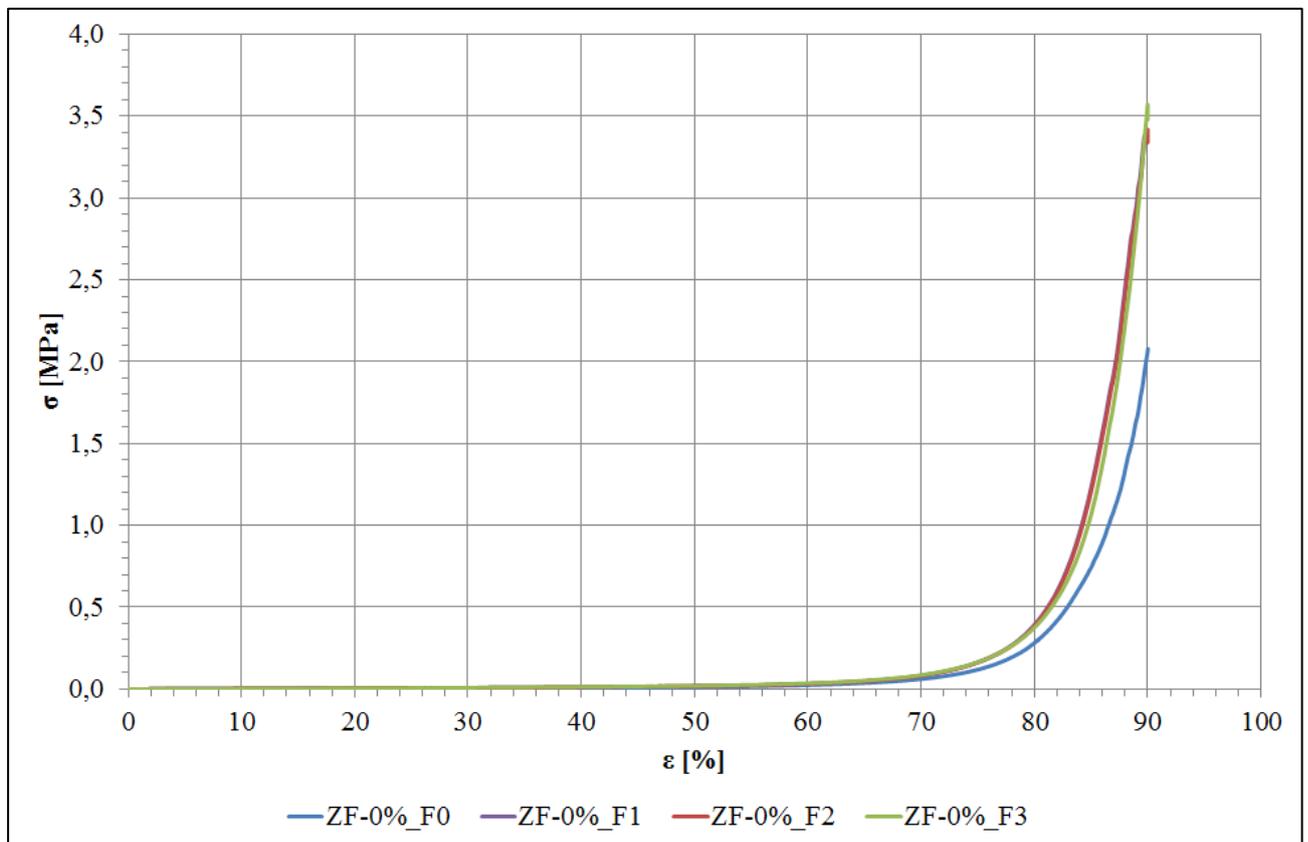


Figura 93: Invecchiamento della curva σ - ε allo 0% di zeolite.

Analoghe considerazioni si possono fare sul provino con il 20% di zeolite (ZF_20%) (Figura 94). In questa condizione, infatti, il quantitativo di zeolite è ancora troppo basso per dare un contributo eventuale alla variazione del comportamento a compressione. Considerazioni diverse si possono fare se si aumenta il contenuto di zeolite.

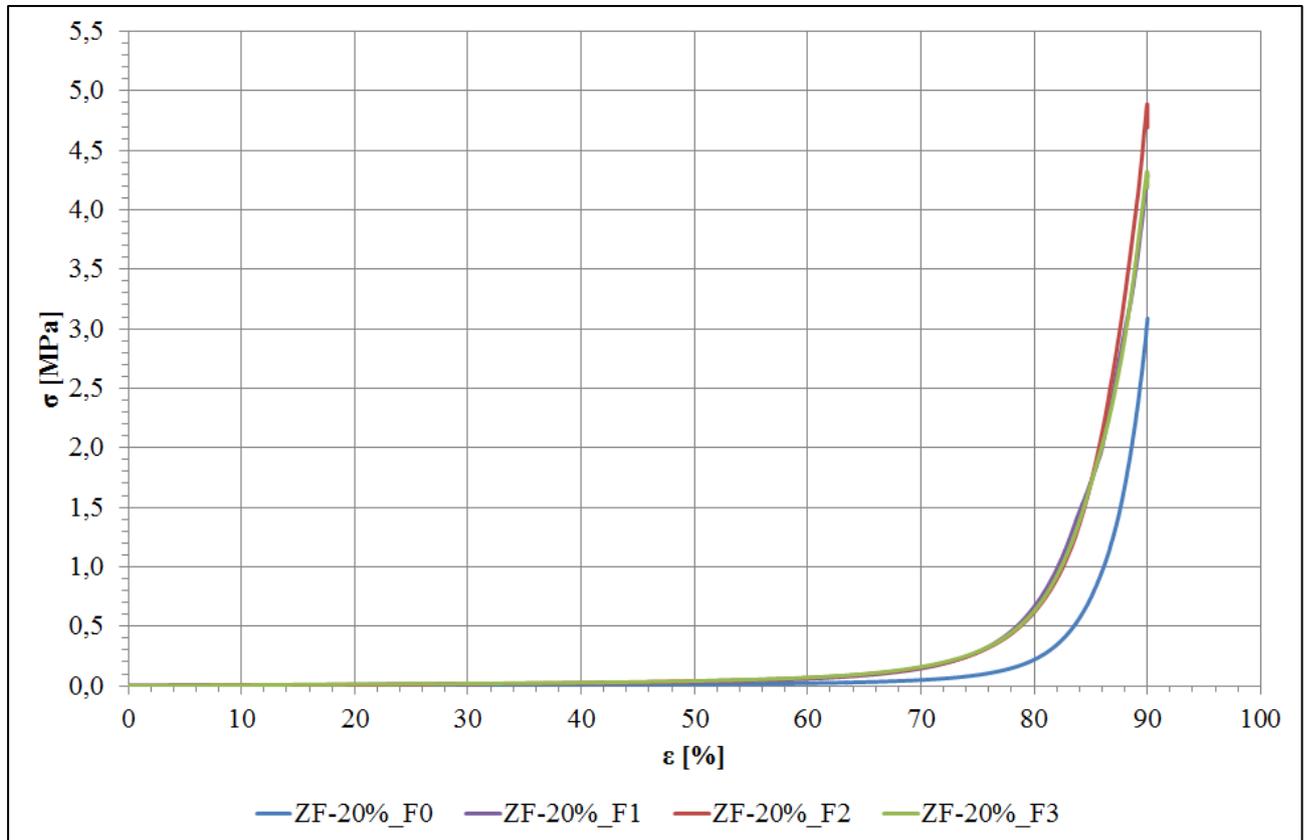


Figura 94: Invecchiamento della curva σ - ϵ allo 20% di zeolite.

In generale, il grado di invecchiamento risulta essere maggiormente influente all'aumentare del contenuto di zeolite. In particolare, si possono notare le seguenti particolarità:

- i provini invecchiati si presentano come dei provini più rigidi. Aumenta il modulo di Young della schiuma ed il modulo elastico del plateau;
- a parità di deformazione lo stato tensionale aumenta;
- diminuisce la regione di estensione del plateau;
- aumenta l'energia accumulata.

Tutti questi effetti sono fortemente dipendenti sia dal contenuto di zeolite che dal grado di invecchiamento del materiale, anche se è auspicabile, come sarà dimostrato in seguito, che dopo una fase di irrigidimento iniziale, compresa tra la fase 1 e la 2, il materiale non tenda più ad irrigidirsi, raggiungendo, quindi, una zona di stabilità ad alto numero di cicli. Dal punto di vista progettuale è comunque accettabile un irrigidimento del materiale purché restino invariate le proprietà adsorbenti della schiuma.

Per una concentrazione di zeolite inferiore al 50% (Figura 95), l'andamento delle curve sforzo-deformazione non differisce di molto al variare del grado di invecchiamento.

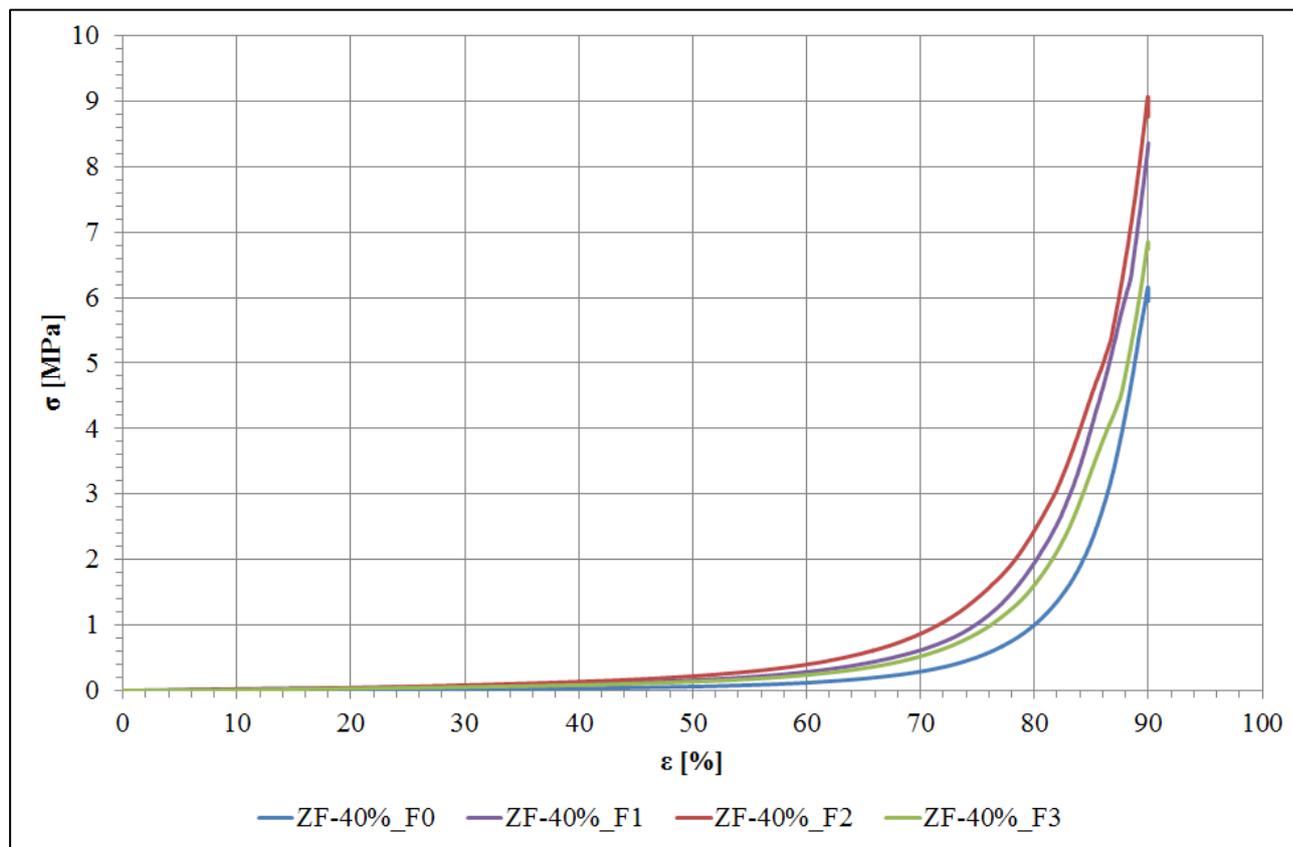


Figura 95: Invecchiamento della curva σ - ϵ allo 40% di zeolite.

Questa considerazione è valida soltanto per concentrazioni di zeolite uguali o inferiori al 50%. Nei grafici successivi sarà possibile osservare variazioni più evidenti tra i provini invecchiati e non invecchiati. Come visto nell'analisi del comportamento meccanico, sopra il 50% di zeolite si ha un cambiamento netto del comportamento a compressione delle schiume composite. Questo è indice del fatto che per concentrazioni di zeolite superiore al 50%, l'andamento della curva è più dipendente dal filler di zeolite che dalla matrice siliconica. Tale comportamento influisce sul grado di invecchiamento.

Come accennato in precedenza, nel grafico di Figura 95, si osserva per la fase 2 come il grado di invecchiamento (maggiore della fase 1) modifichi la monotonia della funzione, pertanto la funzione aumenta la sua "non linearità" rispetto alle altre curve. Altra considerazione importante è che visivamente si riesce a notare che dalla fase 1 l'area sottesa alla curva nella zona di plateau risulta essere maggiore rispetto alla fase 0. Questo andamento, rafforza la teoria che l'invecchiamento provochi un irrigidimento della struttura composta, in quanto l'energia assorbita, a parità di deformazione (area sottesa alla curva), risulta aumentare all'aumentare del grado di irrigidimento. Inoltre, la zona di collasso presenta valori di tensione maggiori per i provini invecchiati.

La deformazione a densificazione, come mostrato dalla Figura 96, diminuisce all'aumentare del grado di invecchiamento.

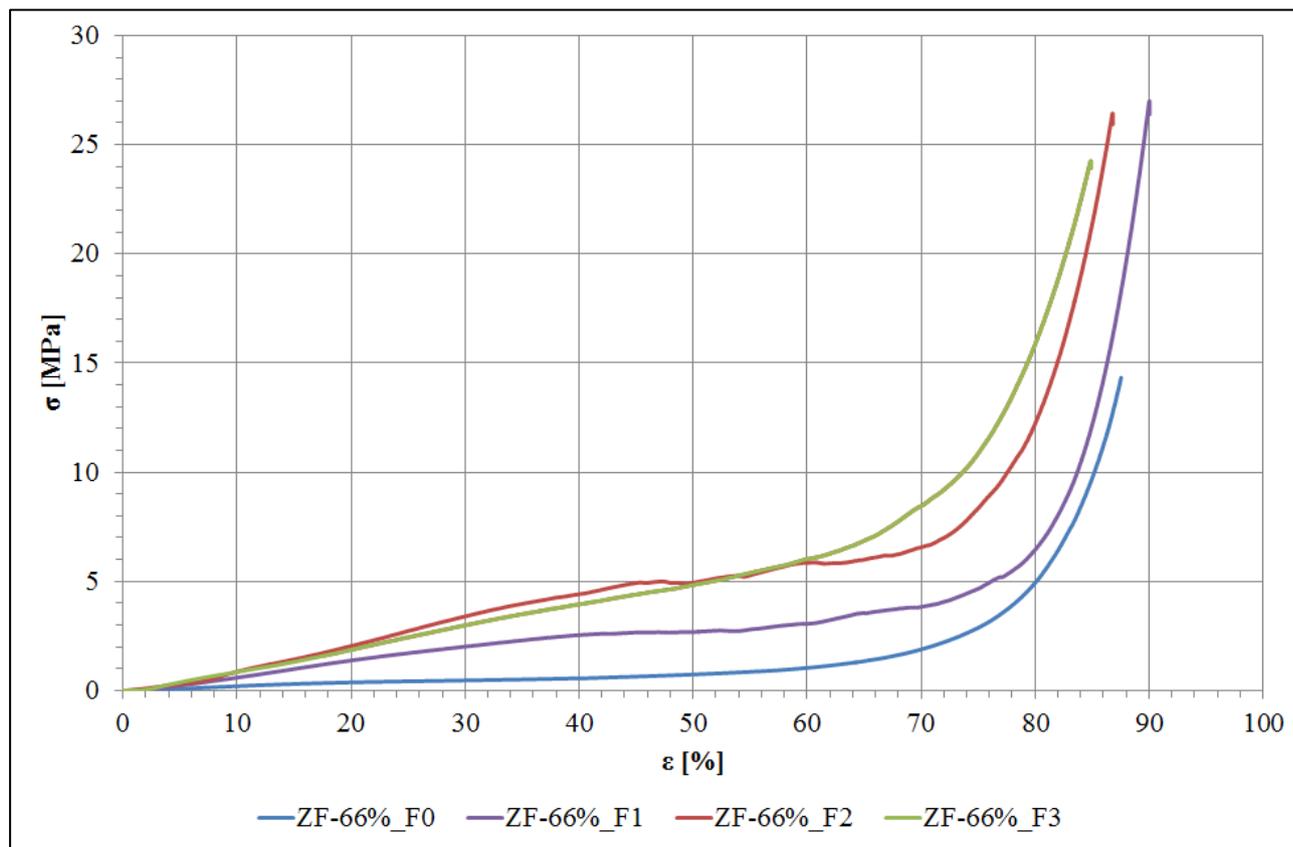


Figura 96: Invecchiamento della curva σ - ε allo 66% di zeolite.

Il 70% di concentrazione rappresenta la condizione limite di zeolite per la composizione della schiuma. Come già sottolineato in precedenza, l'obiettivo è quello di ottenere una schiuma con contenuto di zeolite più alto possibile, e, al tempo stesso, conservare ottime caratteristiche meccaniche. Oltre il 70%, la concentrazione di zeolite è talmente alta che il legante, per via della sua bassa concentrazione, non riesce a formare con la zeolite una struttura stabile e compatta a causa della saturazione dei legami a ponte. Gli effetti dell'invecchiamento al 70% di zeolite (Figura 97) sono più marcati specialmente dal punto di vista dello stato tensionale.

A differenza delle altre curve, sul provino al 70% di zeolite è possibile osservare un incremento dello stato tensionale anche a bassi livelli di deformazione all'aumentare del grado di invecchiamento.

È possibile schematizzare che l'andamento della tensione sia lineare al variare della deformazione fino a un valore di deformazione del 50%. Osservando attentamente la figura, si nota come la pendenza delle rette, che rappresenta il modulo elastico, cresca all'aumentare del livello di invecchiamento igro-termico. Questo aumento marcato di modulo elastico è causato dall'irrigidimento delle schiume composite ad alti contenuti di zeolite.

L'effetto igro-termico nello specifico danneggia la matrice siliconica perché la zeolite è stata testata per un numero, in teoria, infinito di cicli.

Evidentemente, la presenza di spessori cellulari più sottili (caratteristici delle schiume composite ad alti contenuti di zeolite), unita all'azione ciclica della fase di adsorbimento/desorbimento, rende più rigidi i legami chimici che si sono instaurati durante la fase di schiumaggio. È possibile ipotizzare che la componente termica dell'invecchiamento abbia un'influenza maggiore rispetto a quella idrica in quanto la temperatura elevata, che si raggiunge durante la fase di desorbimento, può degradare le pareti della schiuma composita.

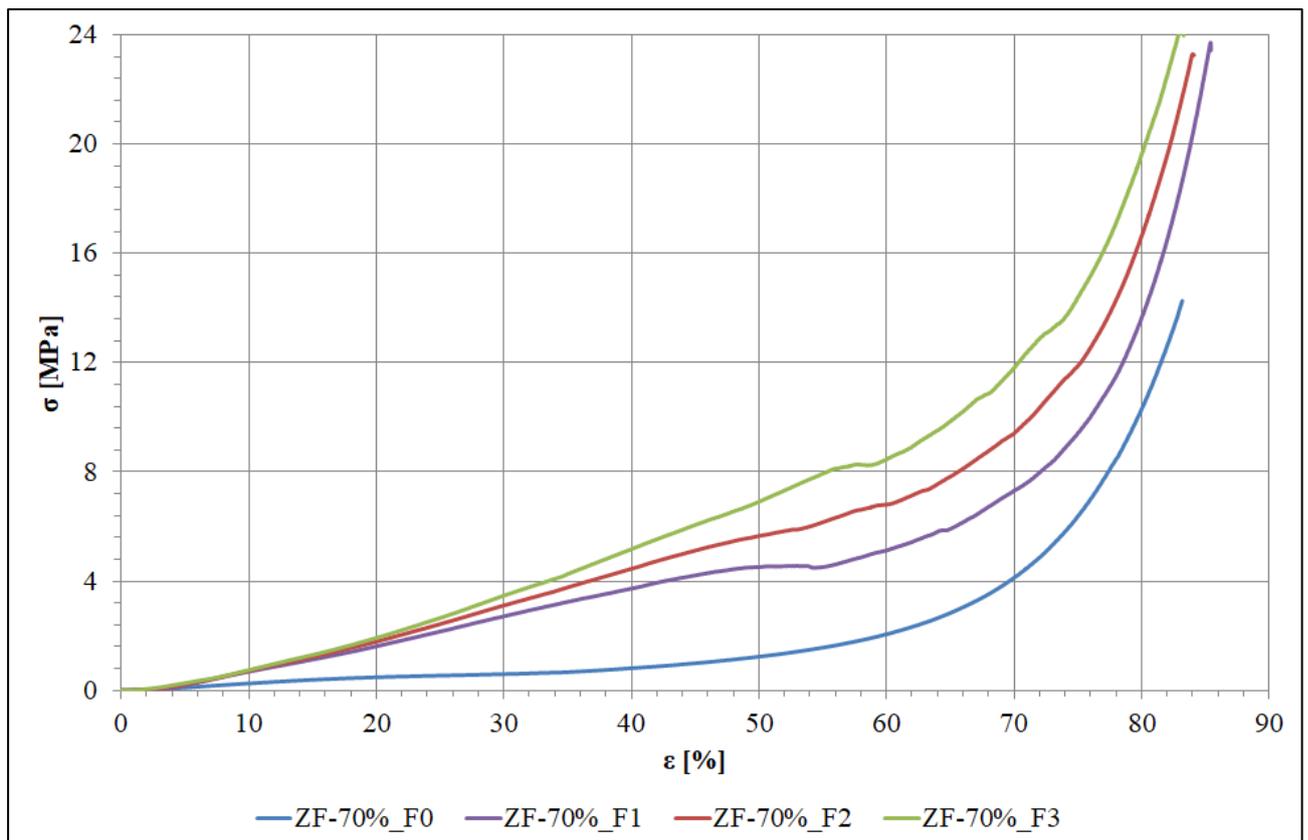


Figura 97: Invecchiamento della curva σ - ϵ allo 70% di zeolite.

Per confrontare dal punto di vista meccanico come il grado di invecchiamento influenzi le proprietà meccaniche dei provini, è stato preparato un grafico (Figura 98) in cui si riporta il valore di tensione al 70% di deformazione ($\epsilon=70\%$) per tutti i contenuti di zeolite al variare del grado di invecchiamento. L'asse delle ordinate è in scala logaritmica per permettere di osservare le variazioni di tensione minime che sono state registrate a bassi contenuti di zeolite.

Dal grafico è possibile notare che per i provini fino al 60% di zeolite l'incremento più marcato si ha tra la fase 0 e la fase 1; questo significa che tutti i provini risentono subito dell'effetto di invecchiamento igro-termico per poi, successivamente, entrare in una zona di stabilizzazione.

Discorso diverso deve essere fatto per i provini a contenuto di zeolite maggiore (66% e 70%); lo stato tensionale, infatti, subisce continui incrementi all'aumentare del livello di invecchiamento.

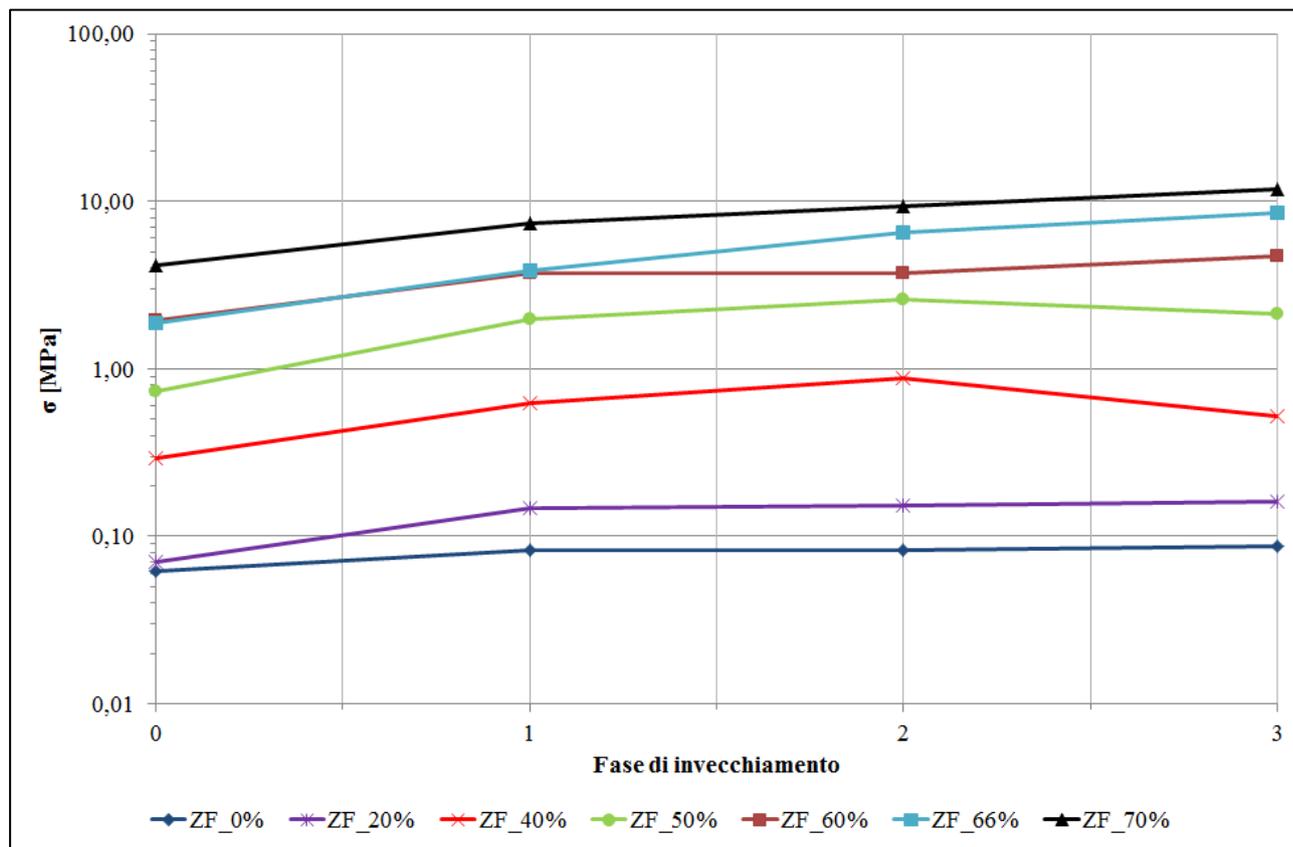


Figura 98: Tensione al 70% di deformazione al variare del grado di invecchiamento.

8.3.2 PROVE CICLICHE

Le prove cicliche, realizzate con la stessa metodologia di prova descritte in precedenza, sono utili per valutare il comportamento a compressione ciclica delle schiume al variare del grado di invecchiamento. Dalle prove di compressione statica è emerso che l'invecchiamento aumenti la rigidità dei provini, aumentando a parità di deformazione lo stato tensionale.

La Figura 99 mostra un diagramma sforzo massimo-numero di cicli per i provini al 70% di zeolite dopo una deformazione del 25% per ogni livello di invecchiamento.

A differenza della fase 0 che, come esposto nei capitoli precedenti, non subisce un'evidente riduzione della tensione massima, i provini invecchiati essendo più rigidi tendono ad avere una riduzione dello stato tensionale più evidente all'aumentare del numero di cicli. Tuttavia, questa riduzione non è lineare tanto che, dopo una fase di rapida riduzione, la tensione subisce meno variazioni, entrando in una zona stabilizzata.

L'effetto Mullins, che nei provini non invecchiati al 25% di deformazione non era molto evidente, si manifesta nei provini invecchiati a causa dell'irrigidimento della parete cellulare.

Tale irrigidimento tende a danneggiare le pareti riducendo la tensione necessaria per ottenere la stessa deformazione nei cicli successivi.

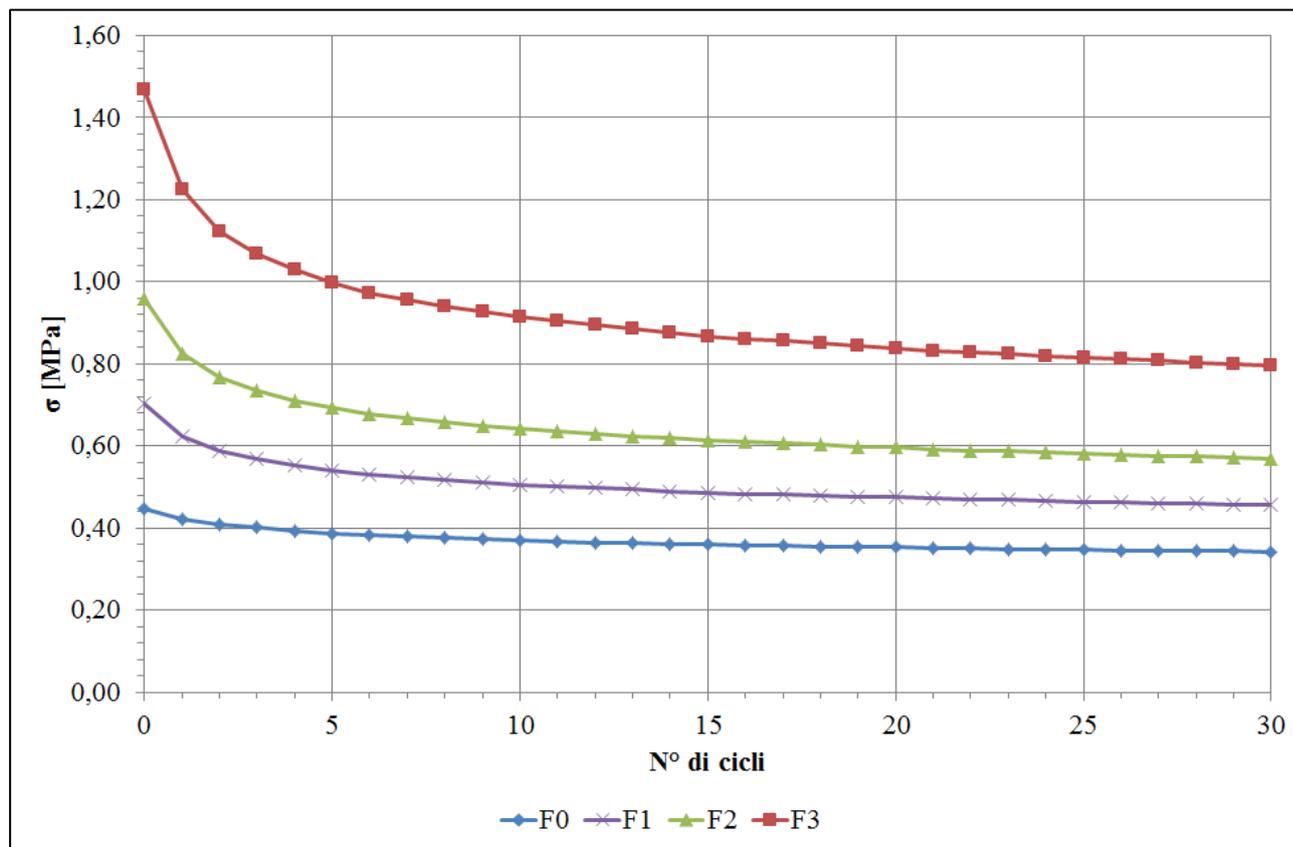


Figura 99: Curva σ -N ($\epsilon_{\max}=25\%$) al 70% di zeolite per diversi livelli di invecchiamento.

La Figura 100 mostra l'andamento della tensione massima dei provini al 70% di zeolite a 3 livelli di invecchiamento sottoposti a 30 cicli di deformazione al 50% ($\epsilon=50\%$). La riduzione dello stato tensionale è proporzionale al grado di invecchiamento e risulta essere più rapida nei primi cicli di compressione dinamica. In particolare, più il provino è invecchiato, maggiore è la riduzione della tensione. Come nel caso precedente, per una deformazione del 50%, dopo una fase rapida di riduzione della tensione massima, si entra in una zona stabilizzata. L'unica differenza è che per i provini sottoposti a una deformazione del 50% la zona stabilizzata inizia dopo il ciclo 25, mentre quelli al 25% di deformazione presentano una stabilizzazione già dopo 20 cicli.

Il provino che subisce maggiori riduzioni dello stato tensionale è quello con più alto contenuto di zeolite, che subisce una riduzione della tensione di oltre il 70%.

Dal grafico è possibile osservare che lo stato tensionale dei provini invecchiati e di quello non invecchiato converge a un valore ben preciso, come se questo valore rappresentasse un limite di resistenza del materiale.

Al termine della fase di prova è stato effettuato un controllo visivo dei provini al fine di valutare l'integrità strutturale del provino e la presenza di eventuali distaccamenti.

Il controllo visivo ha mostrato che i provini, nonostante l'irrigidimento e la riduzione dello stato tensionale, fossero integri, senza la presenza di micro granuli che si sarebbero potuti distaccare durante la fase di test. Un eventuale distacco sarebbe stato problematico, in quanto avrebbe portato alla perdita di materiale adsorbente e, quindi, ad una conseguente perdita di prestazioni in una eventuale fase di funzionamento reale.

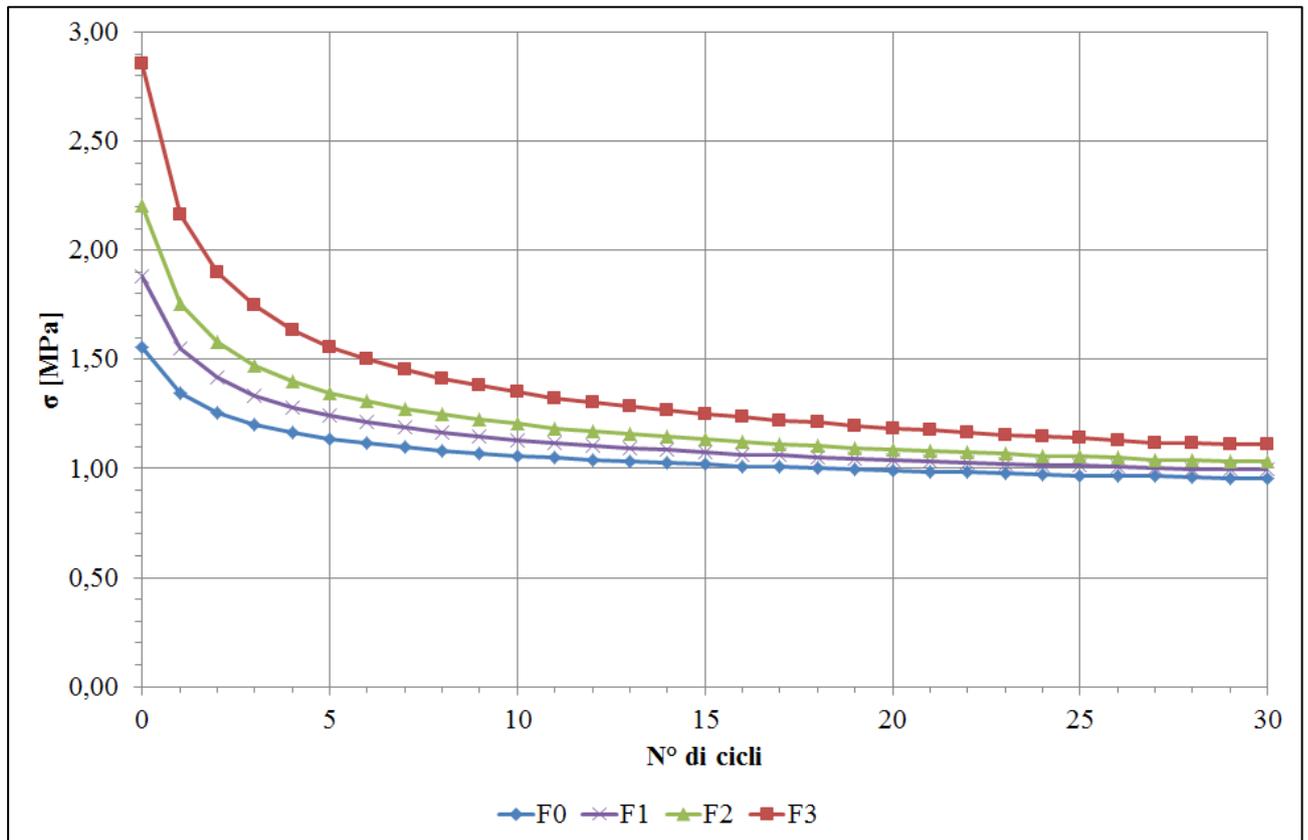


Figura 100: Curva σ -N ($\epsilon_{\max}=50\%$) al 70% di zeolite per diversi livelli di invecchiamento.

Il calcolo dell'area di isteresi permette di valutare l'energia dissipata durante i cicli di compressione dinamica. Questo parametro è un'ulteriore informazione utile per spiegare la notevole riduzione dello stato tensionale nei primi cicli. La Figura 101 mostra l'andamento dell'area di isteresi dei provini al 70% di zeolite per la fase 0 e 3. Osservando la figura, si riesce a capire cosa abbia causato la notevole riduzione di tensione tra il ciclo 0 e il ciclo 3. Durante il ciclo 0, infatti, un quantitativo elevato di energia non viene dissipato, provocando la formazione di microfessurazioni all'interno della schiuma composita. Una spiegazione della brusca diminuzione dell'area del ciclo nella fase iniziale di stabilizzazione può essere attribuita alla maggiore rigidità e fragilità, che potrebbe comportare un collasso strutturale delle pareti cellulari nei punti in cui si hanno difetti o dove le pareti sono maggiormente instabili.

I difetti accennati si creano chiaramente durante il processo di produzione della schiuma, in particolare durante la fase di schiumaggio si potrebbe generare una fase cristallina che porta ad un

indebolimento della connettività delle pareti cellulari adiacenti. Durante la fase di caricamento iniziale si potrebbe avere la distruzione della fase cristallina con conseguente instabilità nell'intorno di quella regione, che porta a una riduzione di resistenza, accompagnata da una restringimento dell'area del ciclo di isteresi.

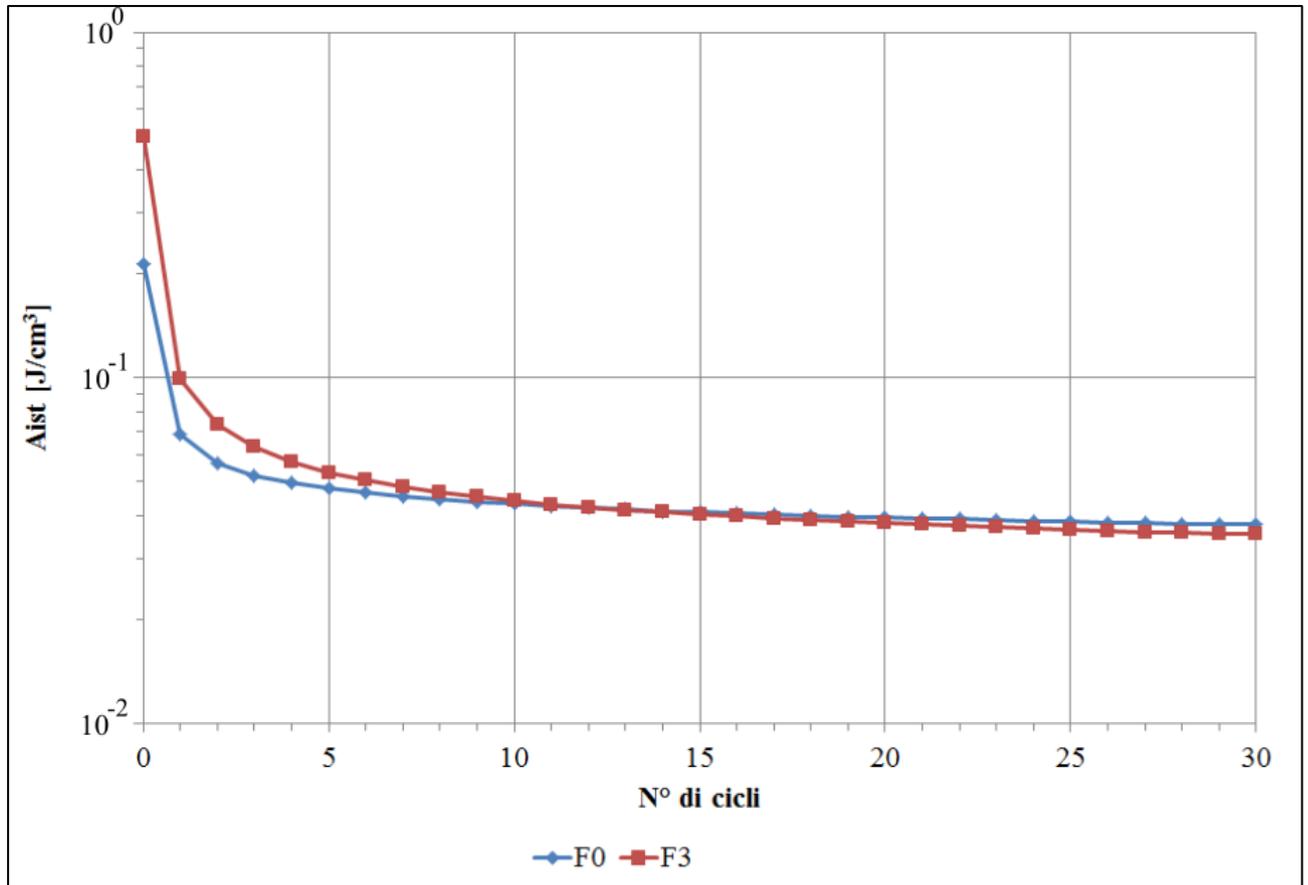


Figura 101: Curva Isteresi-N ($\epsilon_{max}=50\%$) al 70% di zeolite per diversi livelli di invecchiamento.

8.3.3 ISOBARE DI ADSORBIMENTO

Al termine delle tre fasi di invecchiamento, sono state valutate le proprietà adsorbenti delle schiume composite per valutare se l'invecchiamento igro-termico possa influenzare l'adsorbimento. Come esposto in precedenza, le proprietà di adsorbimento sono state misurate grazie alle isobare di adsorbimento, eseguite con l'ausilio della macchina di prova DVS VACUUM della Surface Measurement Systems. Le condizioni di prova sono le stesse esposte in precedenza.

Si ricorda che il COP e la potenza specifica dipendono strettamente dalle proprietà adsorbenti della schiuma: pertanto questa prova determina la performance e l'applicabilità del materiale nella realizzazione delle macchine ad adsorbimento. La Figura 102 mostra le isobare di adsorbimento dei provini al 70% di zeolite della fase 0 e 3. Dalla figura si nota come l'invecchiamento non influenzi in maniera rilevante le proprietà adsorbenti.

Il differente uptake a basse temperature potrebbe essere attribuito ad una ridotta efficacia termica dei grani di zeolite all'interno del campione esaminato. Infatti, nel paragrafo 7.5, è stato spiegato che non tutta la zeolite presente all'interno della schiuma è attiva perché durante la fase di schiumaggio alcuni granuli di zeolite si possono isolare, abbassando la quantità effettiva di zeolite in grado di adsorbire molecole di vapore acqueo. Tuttavia, nonostante questa minima riduzione, le performance ottenute sono abbastanza soddisfacenti perché non è apprezzabile un'evidente riduzione delle proprietà adsorbenti. In prospettiva futura, una migliore distribuzione del filler di zeolite all'interno della matrice siliconica potrebbe ridurre il quantitativo di zeolite inattiva.

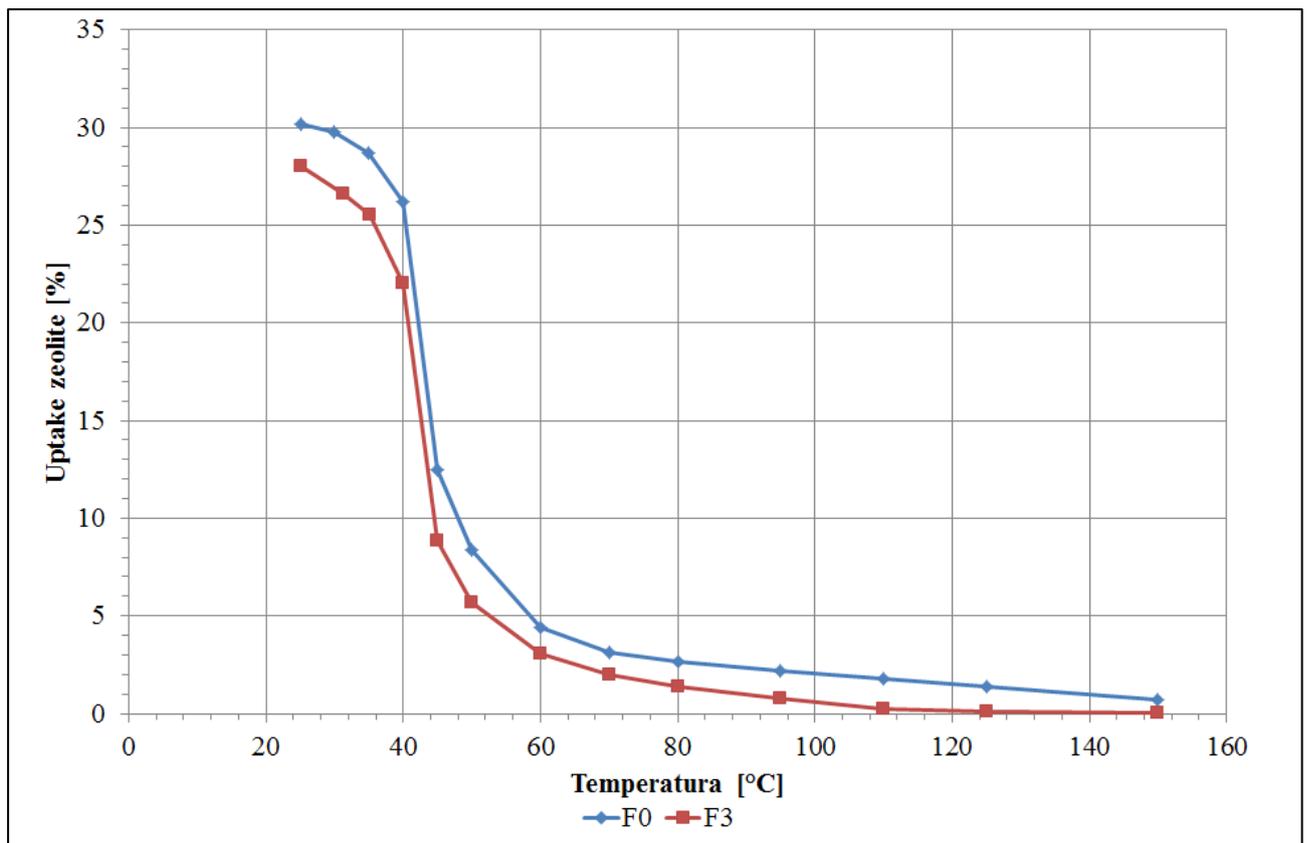


Figura 102: Isobare di adsorbimento al 70% di zeolite per la fase 0 e 3.

9 Cinetica di adsorbimento

Uno dei punti chiave per lo sviluppo di macchine termiche ad adsorbimento sempre più efficienti consiste nel miglioramento delle caratteristiche intrinseche del letto adsorbente relativamente al trasferimento termico e al flusso di vapore refrigerante. Sulle performance di una macchina AHT, infatti, incidono notevolmente la velocità di trasporto di calore e del vapore refrigerante che determinano la cinetica di ad/desorbimento. Un aumento dello scambio termico e una riduzione della resistenza al trasferimento di vapore porterebbero a una riduzione del tempo di ciclo termodinamico con conseguenti miglioramenti in termini di potenza specifica.

Un'elevata velocità di desorbimento può favorire il processo di condensazione del vapore che va poi trasferito all'evaporatore, mentre un'alta cinetica di adsorbimento può innescare più facilmente e massimizzare l'evaporazione del refrigerante, producendo così l'effetto frigorifero cercato. Entrambi i processi possono esser limitati:

- da uno scarso trasferimento termico, dovuto alla sfavorevole geometria/configurazione dell'adsorbitore;
- dalla modesta diffusione del fluido refrigerante a livello interparticellare (all'interno del letto adsorbente) o intraparticellare (all'interno del materiale adsorbente).

Per quanto concerne il primo aspetto, la ricerca è orientata verso lo sviluppo di scambiatori di calore a elevata superficie di scambio termico ed al miglioramento del coefficiente di scambio termico globale. Inoltre, lo sviluppo di adsorbitori termicamente più efficienti conduce alla necessità di prestare attenzione al trasporto di massa affinché non diventi quest'ultimo il fattore limitante dell'efficienza dell'intero adsorbitore. In questo contesto si colloca l'ultima parte dell'attività di ricerca che ha come obiettivo quello di valutare e analizzare la cinetica di uno scambiatore a base di schiuma siliconica con filler di zeolite. Lo studio è stato condotto tramite un impianto di caratterizzazione specificatamente realizzato presso l'istituto C.N.R. – I.T.A.E. di Messina.

9.1 CENNI TEORICI

Alla base del funzionamento delle macchine ad adsorbimento vi è la necessità che il vapore sia adsorbito e desorbito dal solido poroso. Affinché ciò avvenga, le molecole di vapore devono potersi muovere nell'adsorbitore prima e, successivamente, all'interno dell'adsorbente per raggiungere i siti attivi di adsorbimento. La rapidità con la quale avviene tale flusso di vapore influenza la durata del tempo ciclo e di conseguenza, le performance in termini di potenza specifica. La cinetica di adsorbimento e desorbimento dipende dai seguenti fattori:

- natura dell'adsorbente;

- geometria del letto adsorbente (sistemi consolidati e non consolidati): nel caso di letti non consolidati il fatto più importante è la granulometria dell'adsorbente (grani di dimensioni maggiori aumentano il volume libero, facilitando il flusso di vapore), mentre nel caso di letti consolidati o cristallizzati in situ i fattori più importanti sono le dimensioni dello strato adsorbente (spessori minori facilitano il flusso di massa);
- entità dei gas residui adsorbiti.

In particolare, il movimento delle molecole di adsorbato all'interno del solido adsorbente è influenzato da due differenti meccanismi (Figura 103):

- la diffusione interparticellare relativa alle molecole gassose che fluiscono attraverso gli spazi vuoti presenti tra le particelle solide, governata, dal punto di vista fisico, dalla legge di Darcy (moto di un fluido in un mezzo poroso);
- la diffusione intraparticellare, relativa al movimento del vapore all'interno di porosità presenti in ogni particella governata, fisicamente, dalla legge di diffusione di Fick o dal modello semplificato della LDF (Linear Driving Force).

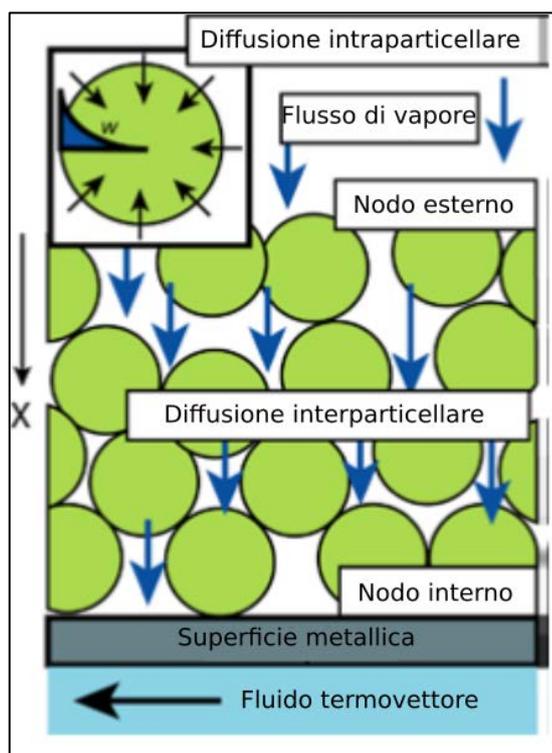


Figura 103: Diffusione del vapore all'interno di un materiale adsorbente.

La cinetica con cui procedono i fenomeni di ad/desorbimento è controllata dalla complessa interazione tra il trasporto di massa e di calore associato all'instaurarsi (fase di adsorbimento) o allo spezzarsi (fase di desorbimento) di deboli legami tra molecole di adsorbato e adsorbente. Le misure di cinetica consentono di risalire a preziose informazioni utilizzabili per la modellazione, progettazione, analisi e ottimizzazione dei processi di adsorbimento.

Una di queste è la valutazione delle resistenze al trasferimento di massa e calore che maggiormente incidono sulla dinamica del processo. Tale valutazione è condotta attraverso il confronto tra i risultati sperimentali e quelli teorici che derivano dalla risoluzione analitica di opportune equazioni [95], determinate in funzione del meccanismo di diffusione che descrive tale fenomeno. In particolare, per un materiale adsorbente macro e microporoso si possono individuare essenzialmente diversi tipi di meccanismi limitanti il trasferimento di materia e di calore. Il trasporto di materia o resistenza al trasferimento di vapore è influenzato dai seguenti meccanismi di diffusione:

- microporosa (detta intra-particellare);
- macroporosa (detta intragranulare);
- mesoporosa (detta intrapellet);
- attraverso il film esterno;
- interparticellare (detta extragranulare).

Invece, il trasporto di calore è controllato:

- dalla conduzione interna al grano;
- dal trasferimento termico extra-granulare.

La caratterizzazione cinetica di un materiale adsorbente può fornire utili linee guida nelle scelte progettuali di un adsorbitore, al fine di valutare la configurazione ottimale dell'adsorbente, la sua granulometria, il suo spessore. Una tale scelta non è da sottovalutare, poiché deve essere condotta per ogni tipologia di adsorbente, di geometria e deve essere testata nelle reali condizioni operative di una macchina ad adsorbimento.

9.1.1 EQUAZIONI DELLA CINETICA DI AD/DESORBIMENTO

Prima di introdurre le leggi che stanno alla base della cinetica di adsorbimento, occorre evidenziare come un generico sistema può essere analizzato a diverse scale, ciascuna caratterizzata da una dimensione caratteristica:

- scala macroscopica: in questo caso lo studio è condotto su dimensioni finite. Le equazioni di bilancio che descrivono la variazione del valore delle grandezze in esame sono algebriche nel caso di condizioni stazionarie, o differenziali ordinarie nel caso di transitorio. La lunghezza caratteristica del sistema è data da una delle sue dimensioni. Questo approccio, che non presta attenzione ai dettagli del sistema, è detto a parametri concentrati;
- scala intermedia (microscopica): questo approccio implica l'analisi e la descrizione dei fenomeni che avvengono in un volume elementare significativo, la cui lunghezza caratteristica è compresa tra il micrometro e il centimetro. Le equazioni utilizzate in questo tipo di analisi sono equazioni differenziali alle derivate parziali (EDP) rispetto alle tre

coordinate spaziali e a quella temporale. Le equazioni ottenute, integrate su tutto il sistema, definiscono i campi di moto, temperatura e composizione. Questo tipo di approccio, detto anche a “parametri distribuiti”, è più dettagliato rispetto al precedente;

- scala molecolare: con questo tipo di approccio si prendono in esame tutte le proprietà ultime della materia (struttura molecolare, forze di legame ecc.). Nel campo della fisica e della chimica, presenta una dimensione caratteristica dell'ordine delle dimensioni molecolari.

Per l'analisi dello studio della cinetica di adsorbimento delle schiume composite di zeolite si è adottato l'approccio a parametri distribuiti, descritto da equazioni differenziali alle derivate parziali (EDP), note come “equazioni indefinite di bilancio”, le quali risultano estremamente complesse. Per semplificare queste equazioni, sono state introdotte alcune semplificazioni al fine di rendere queste leggi più semplici da trattare. Prima di introdurre tali semplificazioni, è necessaria la descrizione dei meccanismi con cui le molecole di adsorbato si muovono all'interno del solido adsorbente. Il letto adsorbente è schematizzabile come un mezzo poroso costituito da pellets, che a sua volta presenta delle microporosità interne. Il movimento delle molecole di adsorbato, come detto in precedenza, può essere giustificato da due meccanismi di trasporto differenti:

- diffusione interparticellare, a livello macroscopico, relativa al movimento del vapore attraverso gli interstizi presenti tra i pellets. Questa dipende dalla configurazione del letto adsorbente e dalle condizioni fluidodinamiche esterne dell'adsorbato;
- diffusione intraparticellare, a livello microscopico, relativa al movimento all'interno delle porosità del singolo pellet (micropori). È controllata da uno o più dei seguenti fenomeni: diffusione tra i vari micropori, diffusione all'interno dei micropori e cinetica di adsorbimento all'interfaccia dei micropori.

Sperimentalmente si è visto che l'importanza relativa alle resistenze al trasporto inter o intraparticellare dipende dal rapporto tra le relative costanti di tempo τ :

$$\frac{\tau_{micro}}{\tau_{macro}} = \frac{\frac{D_{micro}}{r^2}}{\frac{D_{macro}}{R^2}} \quad (18)$$

dove:

- D_{micro}, r sono rispettivamente il coefficiente di diffusione intraparticellare e il raggio medio dei micropori;
- D_{macro}, R sono rispettivamente il coefficiente di diffusione interparticellare e il raggio medio dei pellets.

Per quanto riguarda il trasferimento di calore, essendo l'adsorbimento un fenomeno esotermico, la temperatura dell'adsorbente si può considerare costante solo nel caso in cui la velocità di trasferimento del calore sia relativamente alta rispetto alla velocità di adsorbimento.

Inoltre, è possibile considerare nullo il gradiente di temperatura all'interno di un singolo pellet, ovvero la temperatura è costante lungo il diametro dello stesso.

Si introducono adesso le leggi attraverso le quali è possibile esaminare i due meccanismi descritti in precedenza:

- la legge di Darcy per la diffusione interparticellare serve per descrivere il trasporto di massa all'interno degli spazi vuoti tra i pellets. È un'equazione fenomenologica (formulata dopo numerosi lavori sperimentali) ricavata studiando il flusso unidirezionale di un fluido in un mezzo poroso uniforme [96]. Questo tipo di equazione è valida solo nel caso di regime di moto laminare. Essa è espressa come:

$$v = \frac{k_d}{\mu} \cdot \frac{\Delta p}{L} \quad (19)$$

dove

- v è la velocità di Darcy, intesa come la velocità media del fluido lungo una sezione trasversale;
 - k_d è la permeabilità del mezzo, che si può ricavare sperimentalmente;
 - μ è la viscosità del fluido;
 - Δp è la differenza di pressione;
 - L è lo spessore del materiale poroso attraversato dal fluido.
- la legge di Fick [97] serve per descrivere il trasporto di massa all'interno dei singoli pellets di adsorbente. Essa è espressa come:

$$J = -D_e \cdot \frac{\partial c}{\partial R} \quad (20)$$

dove:

- J è il flusso di diffusione;
- D_e è il coefficiente di diffusione effettivo;
- $\frac{\partial c}{\partial R}$ è il gradiente di concentrazione lungo il raggio R di un pellet.

Il modello di diffusione di Fick, nonostante sia realistico e rigoroso, presenta un problema fondamentale ovvero la quantificazione esatta del coefficiente di diffusione D_e , perché esso è funzione di tanti parametri differenti, per cui non è facile stabilire con precisione il suo valore effettivo.

Per ovviare a tale problema, si utilizza il più semplice, ma comunque accettabile, modello della LDF (Linear Driving Force) [98].

Tale modello descrive la velocità di adsorbimento tramite la seguente equazione:

$$\frac{\partial w}{\partial t} = k_{(T)} \cdot (w^* - w) \quad (21)$$

dove:

- $k_{(T)}$: è il coefficiente di trasferimento di materia;
- w^* : è l'uptake che dipende dalle relative condizioni di pressione e temperatura ed è definito dalle isostere;
- w : è l'uptake all'istante di tempo considerato.

La risoluzione dell'equazione differenziale ordinaria ha una soluzione ad andamento esponenziale:

$$w = w^* - [(w^* - w_0) \cdot e^{-kt}] \quad (22)$$

Dove w_0 è l'uptake all'istante iniziale ($t = 0$). Tuttavia, utilizzando il modello LDF si trascura ogni gradiente di concentrazione lungo il raggio di ogni singolo pellet. Il parametro fondamentale relativo a questo modello è sicuramente il coefficiente k . Esso può essere inteso come l'inverso della costante di tempo τ ed è indice della resistenza al trasferimento di massa. Questa grandezza è definita come il tempo in corrispondenza del quale si ha:

$$\frac{w(\tau)}{w^* - w} = 63\% \quad (23)$$

Da quanto esposto si evince come le proprietà cinetiche dei materiali adsorbenti influenzino notevolmente il comportamento di una macchina ad adsorbimento, per cui un corretto studio della cinetica di ad/desorbimento è di fondamentale importanza per lo sviluppo e l'ottimizzazione di letti adsorbenti ad elevate prestazioni. La caratterizzazione cinetica di un materiale fornisce, infatti, linee guida fondamentali per la progettazione dei letti (dimensioni, granulometria ecc.).

9.2 DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO

L'impianto realizzato nei laboratori del C.N.R.-I.T.A.E. di Messina, è una stazione di prova sperimentale in grado di caratterizzare la cinetica di adsorbimento e desorbimento nelle reali condizioni operative di una macchina ad adsorbimento (Figura 104).

Il design di questo impianto si basa sull'evoluzione di quello proposto da Aristov [99], basato sul metodo LTJ (Large Temperature Jump), che consente di riprodurre da vicino le condizioni tipiche di esercizio di una macchina AHT.

Dall'analisi dell'attuale stato dell'arte [99]–[102] si evince che le caratteristiche ideali richieste ad un impianto di misure di cinetica sono rappresentate dalla capacità:

- di garantire misure che rispecchino il più possibile le condizioni operative delle macchine AHT (altrimenti sarebbero poco rappresentative dei fenomeni che realmente avvengono durante le fasi di adsorbimento e desorbimento);
- di realizzare misure rapide, precise, dirette e al tempo stesso non invasive della quantità di vapore adsorbito (per non alterare il misurando);
- di garantire una certa flessibilità, in modo da poter testare, sia in fase di adsorbimento che di desorbimento, diversi tipi di adsorbenti e sotto forma di diverse configurazioni (bulk, monolayer di pellets, più strati di polvere, ecc.).



Figura 104: Impianto per la misura della cinetica di ad/desorbimento.

Nella Figura 105 è possibile osservare il layout dell'impianto.

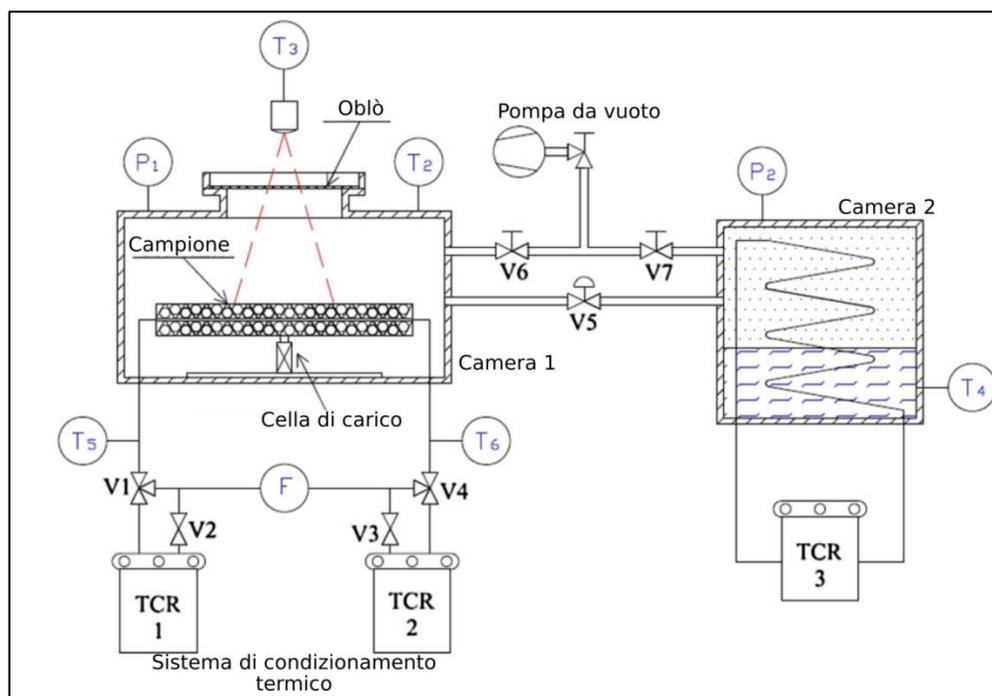


Figura 105: Layout impianto di cinetica.

Nello schema si distinguono i seguenti componenti:

- una camera da vuoto principale (chamber 1): progettata per alloggiare il porta-campione e tutti i trasduttori previsti;
- un sistema di condizionamento termico del campione integrato ad un sistema di misura del peso, atto a monitorare la variazione temporale di uptake del campione, basato su una piastra metallica che funge sia da porta-campione, sia da scambiatore di calore, supportata dal modulo di pesatura. All'interno della piastra metallica fluisce il fluido termovettore (acqua), proveniente da un circuito idraulico esterno connesso alternativamente a due termocriostati (TCR 1 e 2) i quali riproducono il livello termico iniziale e finale in un test di adsorbimento desorbimento;
- una camera secondaria (chamber 2) che ha la duplice valenza di evaporatore / condensatore, in funzione delle condizioni operative da testare. All'interno della camera si sviluppa una serpentina alettata in rame, percorsa dal fluido termovettore secondario proveniente dal criostato TCR 3. Tale fluido condiziona termicamente l'acqua contenuta nella camera fissando la temperatura e la pressione in funzione delle specifiche condizioni dei test;
- un insieme di trasduttori di temperatura, flusso e pressione, per monitorare le grandezze fisiche di interesse;
- un sistema di acquisizione dati in grado di acquisire i segnali analogici provenienti dall'apparato sensoristico, convertirli in digitale e monitorarli via software tramite il software LaBVIEW della National Instruments;
- un circuito da vuoto con relativa pompa rotativa, necessaria per creare il grado di depressione desiderato nei componenti dell'intero sistema.

Punto centrale dell'intero impianto è il porta-campione (Figura 106), sistema che deve soddisfare il requisito di contenere un'apprezzabile quantità di materiale adsorbente (avere la minima massa per rispettare le condizioni di esercizio nominali delle celle di carico) e assicurare un rapido ed uniforme condizionamento termico dell'adsorbente.

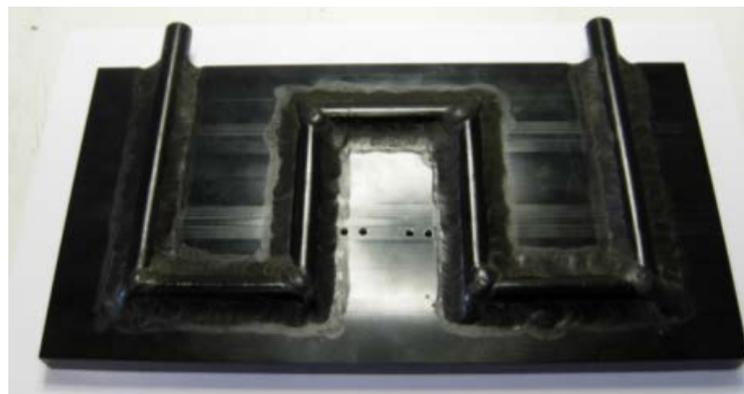


Figura 106: Scambiatore di calore a piastra.

Il porta-campione pensato è stato integrato con un sistema di misura del peso in grado di monitorare la variazione temporale di uptake del campione. La selezione della tipologia di trasduttore più idonea è stata orientata dalle seguenti esigenze tecniche:

- capacità di apprezzare, con precisione, almeno il decimo di grammo;
- resistenza ed insensibilità alle condizioni di temperatura, pressione e umidità raggiunte durante i test di cinetica all'interno della camera da vuoto;
- tempo di risposta non superiore a $0,1$ s;

La soluzione finale prevede l'utilizzo di celle di carico estensimetriche (Figura 107) prodotte dalla HBM. Le celle di carico da piattaforma HBM sono state progettate in modo da sfruttare al meglio le loro eccellenti proprietà meccaniche e di misurazione in una vasta gamma di applicazioni.



Figura 107: Cella di carico.

L'impianto di misure di cinetica progettato, dovendo monitorare fenomeni altamente dinamici, è stato corredato da un insieme di trasduttori rapidi e precisi di temperatura, flusso e pressione.

Il sistema di acquisizione dati DAQ pensato è di tipo modulare, prodotto dalla National Instruments (Figura 108); tale sistema è basato su un compact field point costituito da più moduli (termocoppie, segnali analogici, segnali di apertura/chiusura valvole) che assolvono funzioni diverse: tale sistema provvede al condizionamento dei segnali provenienti dai vari sensori, alla loro elaborazione e conversione A/D ed, in ultimo, al trasferimento al sistema di gestione e controllo (PC).



Figura 108: Sistema di acquisizione dati.

L'intero sistema di acquisizione dati e controllo è gestibile attraverso PC grazie alla pratica interfaccia grafica (Figura 109) realizzata appositamente in ambiente LABVIEW.

L'interfaccia con l'utente è il pannello di controllo che mostra indicatori di pressione, flusso e temperatura, di grafici per il monitoraggio istantaneo delle grandezze fisiche di principale interesse (uptake, temperatura superficiale del campione, nonché pressione delle due camere) e di una serie di controlli per la gestione dell'impianto.

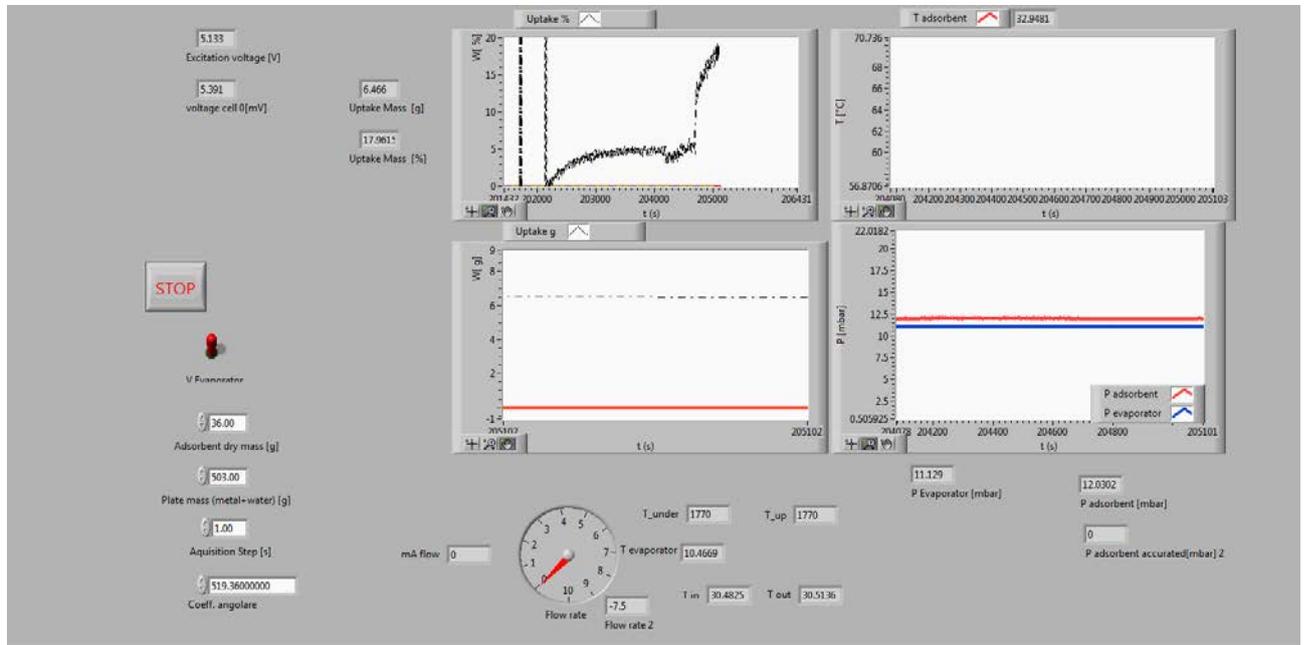


Figura 109: Interfaccia grafica del pannello di controllo.

9.3 PROCEDURA DI TEST

La Figura 110 rappresenta un ciclo termodinamico costruito sulle isostere di un materiale adsorbente nel piano di Clapeyron. I punti (T_1 , T_2 , T_3 , T_4) sono i punti notevoli che racchiudono il ciclo termodinamico. La procedura generale da seguire per condurre un test di cinetica prevede di eseguire il tratto in blu (T_4-T_1) per la fase di adsorbimento, e il tratto in rosso (T_2-T_3) per la fase di desorbimento.

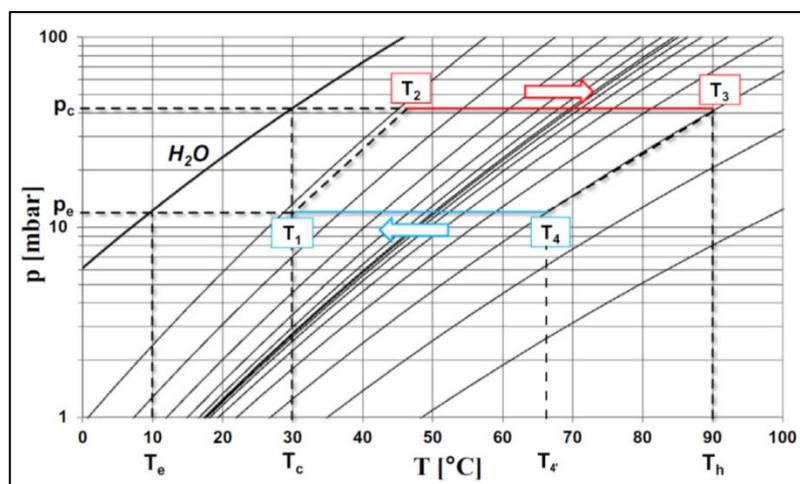


Figura 110: Ciclo termodinamico sul piano di Clapeyron.

La procedura standard di una misura di cinetica di adsorbimento prevede l'esecuzione delle seguenti operazioni:

- 1) Taratura della cella di carico con pesi campione di massa nota via via crescente;
- 2) Caricamento del campione sulla piattaforma;
- 3) Scelta del ciclo termodinamico da eseguire, stabilendo nello specifico le tre temperature del ciclo termodinamico (HT-MT-LT);
- 4) Fase di degassaggio: ovvero riscaldamento del campione a circa $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ attraverso il termocriostato TCR1 ed evacuazione della pressione per un numero sufficiente di ore per rimuovere ogni traccia di gas residuo;
- 5) Raffreddamento del campione da $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ al punto T_4 (temperatura di inizio test). Contemporaneamente si procede con la produzione nell'evaporatore di vapore saturo a (p_{ev}, T_{ev}) tramite accensione del termocriostato TCR 3;
- 6) Apertura della valvola pneumatica elettro-attuata interposta tra camera da vuoto ed evaporatore e riempimento della prima con il vapore proveniente dal secondo fino a raggiungere un equilibrio di pressione ($P_4 = P_{ev}$). In queste condizioni avviene l'adsorbimento isothermico fino al punto di equilibrio T_4 ;
- 7) Raggiunto l'equilibrio col vapore nel punto T_4 , il porta-campione metallico è raffreddato alla temperatura di fine adsorbimento (punto T_1), producendo l'adsorbimento isobarico da parte del campione da testare;
- 8) Monitorando, nell'ultimo step, l'incremento di peso rilevato dalla cella di carico si risale, in modo diretto, all'evoluzione temporale dell'uptake (acqua adsorbita) e, di conseguenza, alla caratterizzazione della cinetica di adsorbimento del campione.

9.4 PREPARAZIONE DEGLI ADSORBITORI

Gli adsorbitori contenenti le schiume composite di zeolite (piastre) sono stati realizzati in modo da far schiumare la soluzione composta a base di zeolite su una piastra rettangolare ($90\text{ mm} \times 190\text{ mm}$) di alluminio commerciale della serie 6061 avente uno spessore di $0,5\text{ mm}$.

Al fine di migliorare l'adesione della schiuma, sulla piastra di alluminio, prima del processo di schiumaggio, sono state effettuate le seguenti operazioni preliminari:

- sabbiatura: per migliorare la finitura superficiale;
- decapaggio: con una soluzione di NaOH ($0,1\text{ M}$);
- lavaggio finale con acqua ed etanolo.

Per contenere il coating e favorire la sua distribuzione in modo omogeneo, le piastre di alluminio sono state inserite all'interno di un modulo (contenitore) semi-removibile avente una base in legno e la superficie laterale in materiale antiaderente (Figura 112).



Figura 111: Modulo semi-removibile per lo schiumaggio.

Gli scambiatori sono stati preparati usando il formulato e la metodologia di sintesi spiegata nel paragrafo 4.4. Tuttavia, rispetto al formulato precedente, il quantitativo di etanolo è stato aumentato per ridurre la viscosità della soluzione. Questa operazione è necessaria per rallentare l'effetto del catalizzatore in quanto, non appena lo si inserisce, la soluzione inizia immediatamente a reticolare impedendo una corretta deposizione della schiuma sull'ampia superficie di alluminio. È stato scelto l'etanolo come solvente e non acqua perché l'etanolo evapora più facilmente durante la fase di evaporazione, avendo una temperatura di evaporazione più bassa ed una maggiore volatilità. Il quantitativo di etanolo è un parametro molto importante in quanto quantitativi eccessivi potrebbero portare a fenomeni di ritiro, provocando la formazione di microcrepe. Dalla Figura 113 è possibile notare come la schiuma sia distribuita in maniera omogenea su tutta la superficie di scambio termico.



Figura 112: Piastra composta durante la fase di schiumaggio.

Per favorire la deposizione sulla piastra di alluminio ed evitare problemi di eccessivo ritiro, le schiume sono state realizzate con una percentuale di zeolite pari al 60%. In particolare, sono state preparate tre piastre al 60% di zeolite con contenuti di zeolite pari a 9 g (S_9g), 18 g (S_18g) e 36 g (S_36g), mantenendo costante la superficie della piastra di alluminio (Tabella 14). Il risultato finale è stato quello di realizzare tre piastre a spessore differente di schiuma composita, mantenendo costante la superficie di contatto e aumentando il quantitativo di zeolite. Questa scelta è stata motivata dal fatto che in questa fase si è voluto analizzare come lo spessore della piastra influenzi la cinetica di adsorbimento a parità di superficie di scambio termico.

Tabella 14: Caratteristiche principali delle piastre di schiuma di zeolite.

N° piastra	L x B x S [mm]	PDMS [g]	PMHS [g]	Zeolite [g]	% di zeolite
1	190 x 90 x 0,5	4	2	9	60%
2		8	4	18	
3		16	8	36	

La Figura 113 mostra la schiuma S_18g installata all'interno dell'adsorbitore dell'impianto di cinetica. La schiuma è stata posizionata sopra lo scambiatore a piastre collegato a sua volta alla cella di carico.



Figura 113: Posizionamento della schiuma composita all'interno dell'impianto.

9.5 ANALISI RISULTATI

Il confronto tra i granuli e i coating è un dibattito tuttora irrisolto perché questi due sistemi mostrano entrambi vantaggi e svantaggi. In particolare, il principale svantaggio dei sistemi consolidati (coating) è l'alta resistenza al trasferimento di vapore. Per permettere un'analisi completa sulla cinetica di adsorbimento delle schiume composite e valutare la resistenza al trasferimento di vapore, oltre ai test sulle tre piastre di schiuma, sono state preparate tre piastre contenenti granuli di zeolite di dimensione compresa tra 0,35 mm e 0,41 mm.

I quantitativi di zeolite usati sono gli stessi usati nella schiume: 9 g (G_9g), 18 g (G_18g) e 36 g (G_36g). I granuli sono stati depositati sulla stessa tipologia di lastra di alluminio usata per preparare le piastre.

La cinetica di adsorbimento è stata studiata su una condizione di funzionamento tipica delle macchine ad adsorbimento. Nello specifico, la condizione è la “90-30-10”, dove:

- 90 °C è la temperatura di desorbimento;
- 30 °C è la temperatura di adsorbimento/condensazione;
- 10 °C è la temperatura di evaporazione.

Le coordinate notevoli dei punti della Figura 110, utili per i test di cinetica di adsorbimento sono state calcolate dalle isostere di adsorbimento della zeolite e riportate nella Tabella 15.

Tabella 15: Coordinate specifiche (P-T) della condizione di prova.

Punto	T [°C]	P [mbar]
T _e	90	0
T _h	66	0
T ₄	66	12,28
T ₁	30	12,28

Il valore di pressione di 12,28 mbar è quello corrispondente alla temperatura di evaporazione di 10 °C. Il salto termico, causato dal repentino raffreddamento dal punto T₄ al punto T₁, funge da driving force per il processo di adsorbimento in condizioni isobariche. Tale processo è in grado di riprodurre fedelmente quello che nella realtà si verifica in una macchina ad adsorbimento nelle sue normali condizioni di funzionamento.

Per ogni test è stata elaborata una curva sul piano $w/w^* - t$ dove: w rappresenta l’uptake all’istante di tempo considerato e w^* l’uptake all’equilibrio. I punti notevoli della curva sono:

- punto iniziale: dove il valore w/w^* ha sempre come punto iniziale il punto di coordinate (0;0) in quanto all’inizio del test il materiale adsorbente è anidro per cui $w(t) = 0$
- punto finale: dove il valore di w tenderà al valore d’equilibrio (w^*) e il rapporto w/w^* sarà pari a 1.

La soluzione del modello ideale della LDF (Linear Driving Force) può essere scritta come:

$$\frac{w - w^*}{w_0 - w^*} = e^{-kt} \quad (24)$$

Poiché l’uptake all’istante iniziale (w_0) è nullo, l’equazione precedente può essere semplificata:

$$\frac{w - w^*}{w^*} = e^{-kt} \quad (25)$$

Di conseguenza, per ottenere un'interpolazione analitica, la curva sperimentale ottenuta è stata confrontata con una curva di equazione:

$$y = e^{-kt} \quad (26)$$

Il valore di k corrisponde al reciproco della costante di tempo relativa (τ) alla curva di adsorbimento troncata all'80% e al 90% del valore d'equilibrio, indicata rispettivamente con $\tau_{80\%}$ e $\tau_{90\%}$. In seguito è stato calcolato il parametro R^2 , o coefficiente di determinazione, il quale indica l'efficacia dell'interpolazione effettuata. In particolare, più è vicino all'unità più le due curve hanno andamento simile e, quindi, i risultati ottenuti si avvicinano al caso ideale.

9.5.1 ANALISI CASO BASE

Allo scopo di descrivere la procedura di prova si riporta di seguito un caso base, riferito al test della piastra di schiuma composita con 18 g di zeolite. La Figura 114 mostra l'andamento temporale delle temperature all'ingresso e all'uscita della piastra sull'asse principale e quello dell'uptake relativo sull'asse secondario.

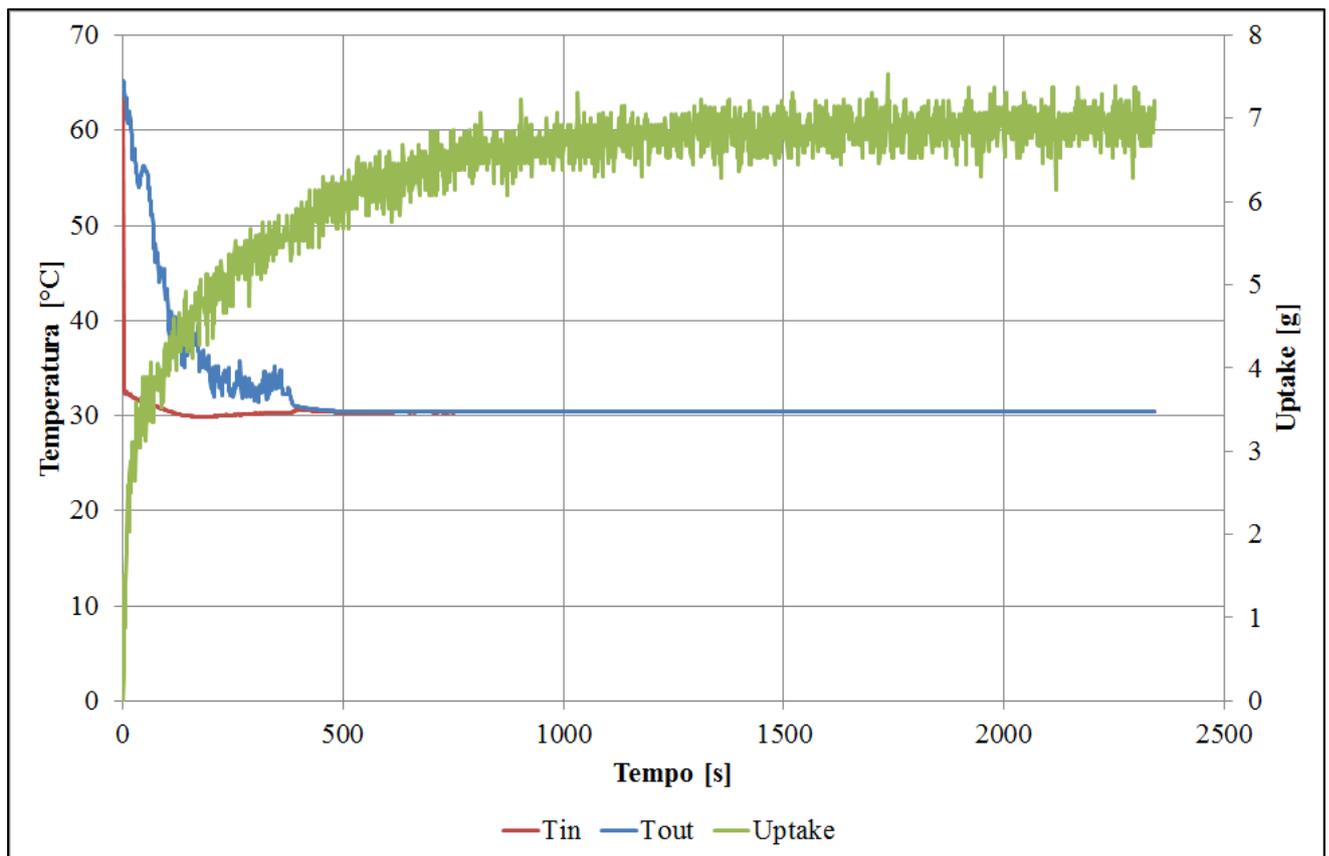


Figura 114: Andamento dell'uptake e delle temperature durante una fase di adsorbimento.

Il grafico permette di fare diverse considerazioni:

- il materiale adsorbente segue da lontano l'andamento del fluido termovettore esterno a causa della sua ridotta conducibilità termica e del calore sviluppato in fase di adsorbimento,

particolarmente elevato nella zona tra 50 e 35 °C laddove si incontrano più isostere e la curva rossa mostra una pronunciata variazione di concavità;

- a seguito del raffreddamento imposto il campione inizia ad adsorbire continuando a farlo con velocità progressivamente decrescente fino a raggiungere un plateau in corrispondenza dei 30 °C; l'andamento registrato ricorda quello di una funzione esponenziale con saturazione a regime, tipico di diversi fenomeni fisici, come ad esempio, la carica di un condensatore;
- il valore finale di uptake rilevato è perfettamente in linea con quanto atteso dal diagramma delle isostere a conferma della bontà della rilevazione gravimetrica realizzata;
- il processo di adsorbimento si può considerare terminato dopo circa 25 minuti;
- le piccole variazioni di peso registrate sono legate alle oscillazioni della piastra all'interno della quale scorre il fluido di condizionamento termico; si tratta comunque di fluttuazioni di lieve entità che non incidono sulla misura;

Per migliorare la bontà del fitting matematico fatto a posteriori, è stata adoperata una funzione specifica in ambiente Origin, detta di smoothing o smussamento, che consente di ricavare un andamento più "pulito" e netto. Per ogni piastra sono stati calcolati i seguenti parametri:

- $t_{90\%}$ e $t_{80\%}$: individua il tempo in secondi necessario al raggiungimento rispettivamente del 90% e dell'80% del valore di equilibrio;
- $t_{63\%}$: intesa anche come costante di tempo (τ) che corrisponde al parametro che identifica l'equazione relativa alla curva di adsorbimento ideale e rappresenta il tempo necessario al raggiungimento del 63% del valore di equilibrio;
- $\tau_{90\%}$: identifica il tempo necessario al raggiungimento del 63% del valore di equilibrio relativo alla curva troncata al 90% di uptake;
- $\tau_{80\%}$: identifica il tempo necessario al raggiungimento del 63% del valore di equilibrio relativo alla curva troncata all'80% di uptake;
- ΔW : indica l'incremento percentuale totale di uptake;
- ΔW_g : indica la massa di vapore adsorbito in un test;
- R^2 : corrisponde al coefficiente di determinazione, ed è un parametro che indica la qualità dell'interpolazione effettuata, ovvero misura quanto il valore sperimentale si discosta dal modello teorico ideale. Valori alti di R^2 indicano bassi scostamenti tra le due curve, ovvero l'interpolazione è stata effettuata correttamente. Il coefficiente di determinazione è calcolato per le curve di adsorbimento troncate all'80 % e al 90% del valore d'equilibrio.

9.5.2 GRANULI

La Figura 115 mostra le curve di adsorbimento relative ai granuli.

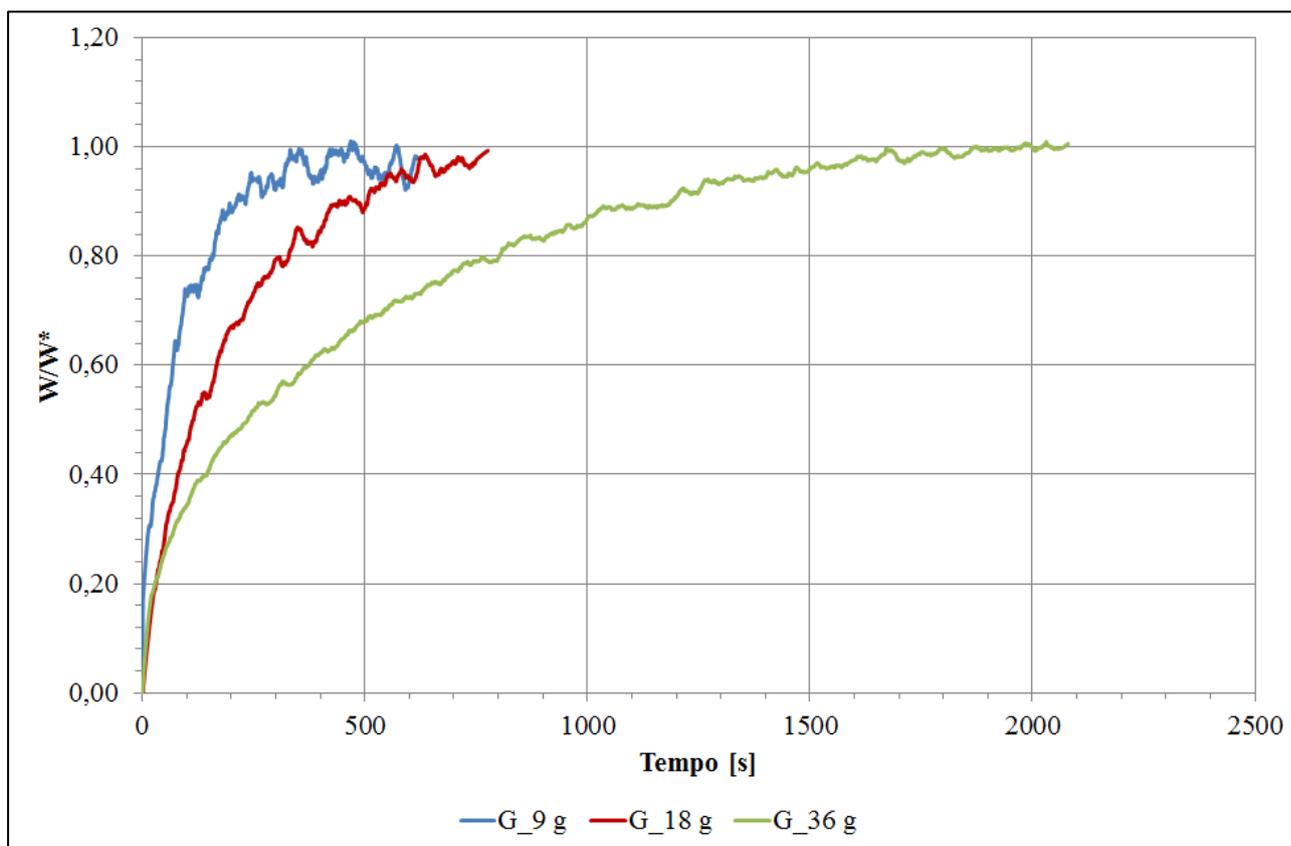


Figura 115: Curve di adsorbimento dei granuli.

Dal grafico si nota come all'aumentare del quantitativo di materiale adsorbente diminuisca la velocità di adsorbimento. Ciò è dovuto al fatto che la diffusione interparticellare del vapore all'interno della zeolite è ostacolata; questo fenomeno accade perché aumenta lo spessore del materiale adsorbente con conseguente aumento della resistenza al trasferimento di vapore.

Le molecole di vapore raggiungono con maggiore difficoltà i siti attivi di adsorbimento perché lo spazio tra i granuli è ridotto.

Tutte e tre le curve raggiungono la condizione di saturazione, ma con tempistiche differenti: vengono impiegati circa 500 s per le piastrine G_9g e G_18g, mentre quasi 2000 s per la piastra G_36g. È importante ricordare che la piastra G_36g è quella che contiene più materiale adsorbente e, quindi, è quella che è in grado di adsorbire più fluido refrigerante, aumentando l'effetto utile prodotto.

Di conseguenza, la scelta della quantità di materiale adsorbente da usare deve essere influenzata sia da aspetti cinetici, relativi alla velocità di adsorbimento, che da aspetti relativi alle performance, ovvero quanta potenza frigorifera si dovrebbe produrre in una specifica applicazione.

Le Figura 116 e Figura 117 mostrano le interpolazioni all'80% e all'90% delle tre curve di uptake.

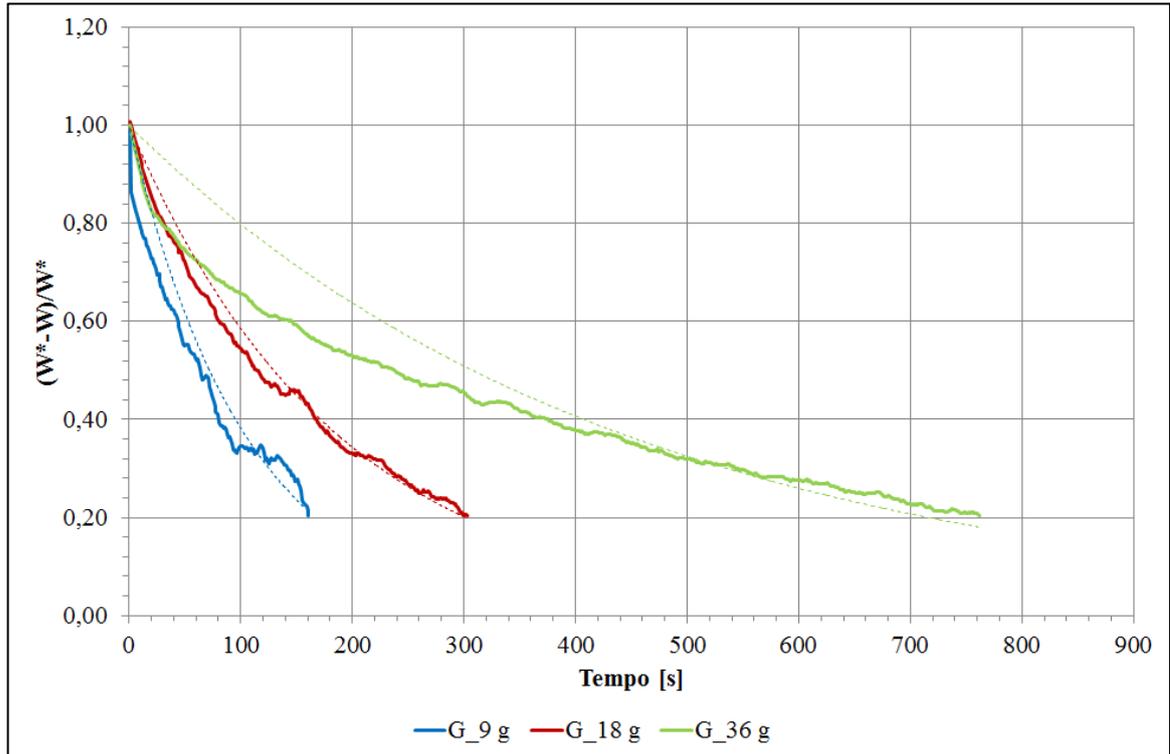


Figura 116: Interpolazione all'80%.

In tutte e tre le curve di interpolazione all'80% è possibile notare che la curva interpolatrice è più precisa nella parte finale del test, mentre negli istanti iniziali, specialmente per il test con 36 g di granuli, è possibile notare una certa differenza.

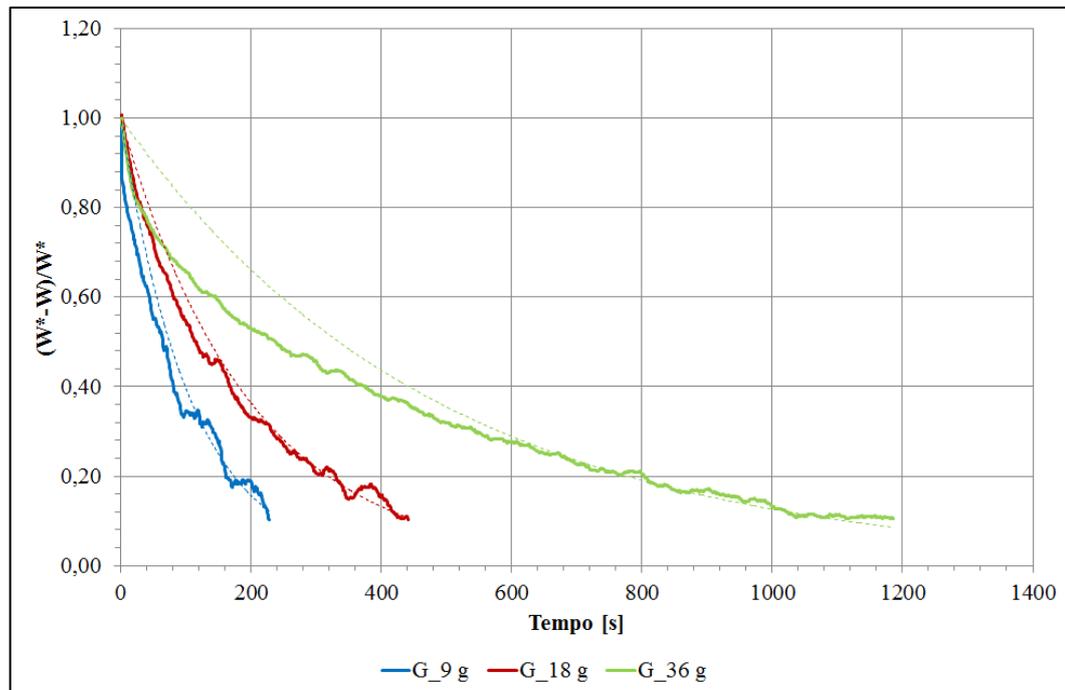


Figura 117: Interpolazione al 90%.

L'interpolazione al 90% presenta le stesse caratteristiche di quella all'80%, mostrando un'interpolazione imprecisa nelle fasi iniziali e un miglioramento nella fase finale del test. La Tabella 16 identifica i parametri delle equazioni delle rette interpolatrici.

Tabella 16: Caratteristiche rette interpolatrici.

Granuli	90%				80%			
	k	τ	t [s]	R ²	k	τ	t [s]	R ²
G_9g	0,0093	107,98	227	0,953	0,0096	104,07	160	0,908
G_18g	0,0051	197,39	440	0,980	0,0053	187,16	302	0,985
G_36g	0,0021	482,63	1185	0,955	0,0023	444,44	761	0,900

Per ogni configurazione sono stati effettuati tre test per verificare la riproducibilità dei dati sperimentali. I risultati sperimentali, simili tra loro, sono riportati nella Tabella 17 come media dei 3 test.

Tabella 17: Parametri cinetici dei granuli.

Granuli	t _{63%} [s]	t _{80%} [s]	t _{90%} [s]	$\tau_{80\%}$	$\tau_{90\%}$	ΔW [%]	ΔW_g [g]	R ² _{80%}	R ² _{90%}
G_9g	79	156	219	95	99	21,33	1,92	0,91	0,955
G_18g	176	309	438	187	196	20,78	3,76	0,987	0,984
G_36g	408	764	1176	443	483	20,43	7,35	0,9	0,945

Dalla tabella è possibile notare che, incrementando la massa di granuli di zeolite aumentano notevolmente i parametri relativi alla cinetica di adsorbimento, ma al contempo aumenta la massa totale di vapore adsorbito (ΔW_g), in quanto, ovviamente, accresce la quantità di materiale adsorbente, mentre i valori di uptake (ΔW) restano pressoché costanti. Dai valori del coefficiente di determinazione si nota come l'interpolazione migliore sia quella relativa alla piastra da 9 g (G_9g).

9.5.3 SCHIUME COMPOSITE

Le curve di adsorbimento, relative alle tre schiume testate a differenti contenuti di zeolite, sono rappresentate nella Figura 118. Anche in questo caso si nota che, aumentando il quantitativo di zeolite, si rallenta notevolmente la cinetica di adsorbimento, in quanto il maggior spessore ostacola il movimento delle molecole di vapore all'interno del materiale adsorbente, inducendo un aumento della resistenza al trasferimento di vapore e un conseguente incremento dei tempi di adsorbimento. Un'ulteriore resistenza è fornita dalla matrice siliconica che, nonostante sia permeabile al vapore, ne limita la cinetica di adsorbimento in quanto la resistenza della membrana permeabile potrebbe essere maggiore rispetto a quella dell'aria.

La configurazione ottimale resta sempre quella a minor contenuto di zeolite, arrivando a saturazione dopo circa 650 s.

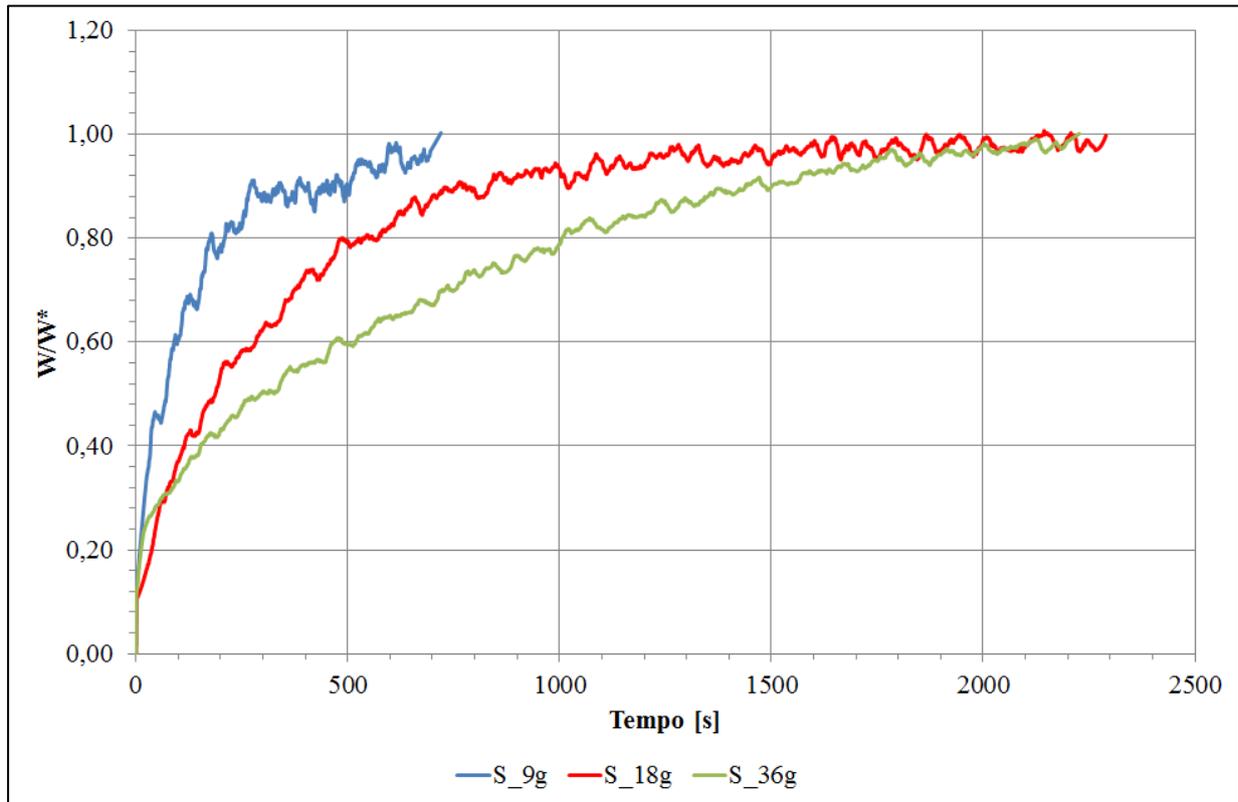


Figura 118: Curve di adsorbimento delle schiume.

Di seguito si riportano le interpolazioni all'80% e al 90% per le tre piastre testate (Figura 119 e Figura 120).

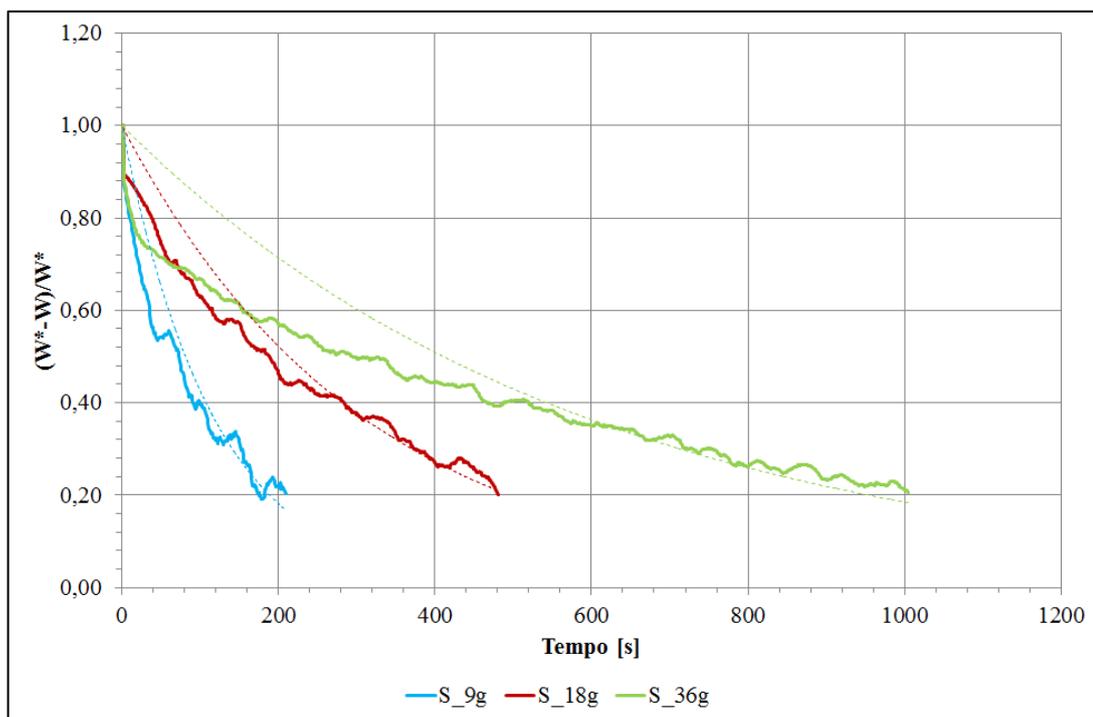


Figura 119: Interpolazione uptake delle schiume all'80%.

In tutte e tre le interpolazioni è possibile notare come la fase iniziale sia leggermente diversa rispetto alla curva ideale. La differenza nella fase iniziale è maggiore rispetto al caso dei granuli tanto che sono stati registrati valori più bassi del coefficiente di determinazione (R^2). Questa differenza nella fase iniziale può sempre essere attribuita alla presenza della matrice siliconica che pone un ostacolo al flusso di vapore.

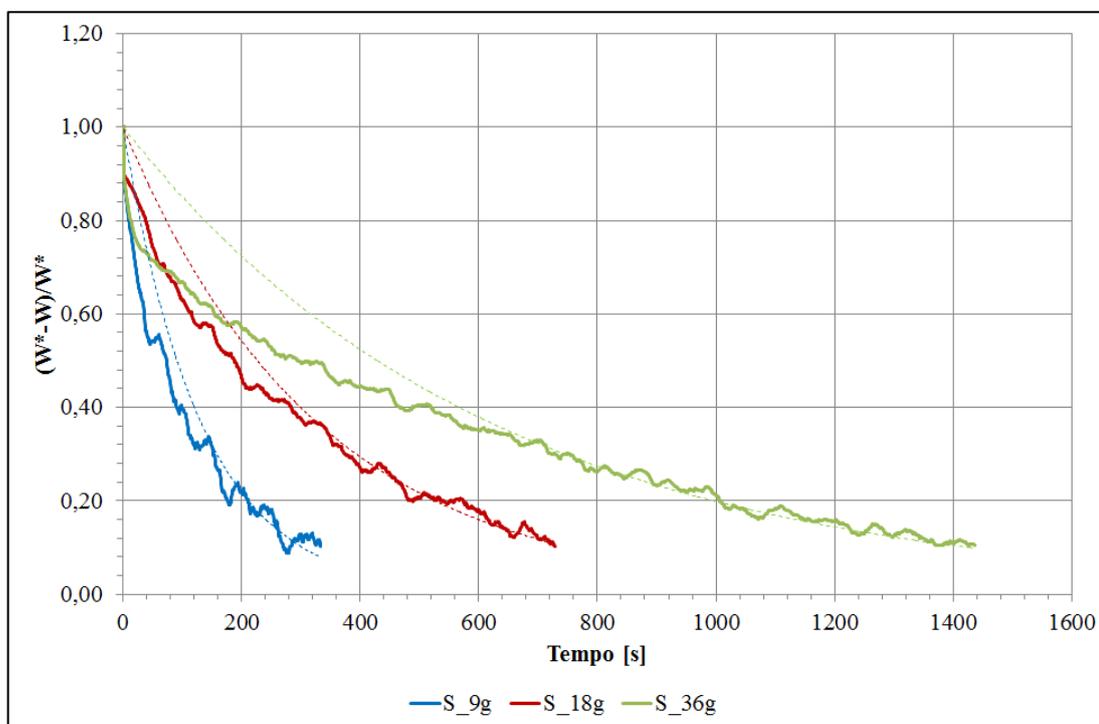


Figura 120: Interpolazione uptake delle schiume al 90%.

La Tabella 18 identifica i parametri delle equazioni delle rette interpolatrici.

Tabella 18: Caratteristiche rette interpolatrici.

Piastre	90%				80%			
	k	τ	t [s]	R^2	k	τ	t [s]	R^2
P_9g	0,0076	131,35	332	0,916	0,0085	117,22	208	0,8995
P_18g	0,0031	326,69	727	0,971	0,0033	307,60	480	0,9459
P_36g	0,0016	618,43	1435	0,941	0,0017	592,42	1004	0,8284

Si nota come nella piastra P_36g, con 36 g di zeolite, i parametri relativi alla cinetica siano molto alti e i coefficienti di determinazione siano relativamente bassi; le curve, infatti, risultano abbastanza distanti per gran parte della prova. La configurazione a 36 g di zeolite è poco performante dal punto di vista cinetico anche per via del limitato scambio termico che si ha tra scambiatore a piastre e schiuma composita. Il valore di τ per la schiuma P_9g è rispettivamente minore di 2,4 e 4,7 volte delle altre due configurazioni.

Con le dovute approssimazioni è possibile considerare che raddoppiando il quantitativo di filler zeolitico si ha un aumento di poco più del doppio delle costanti di tempo.

La configurazione migliore è certamente quella a 9 g di zeolite a causa dello spessore ridotto del coating composito che distribuisce in maniera più omogenea i siti attivi di adsorbimento su tutta la superficie di scambio termico.

Anche in questo caso, per ogni configurazione sono stati effettuati tre test per verificare la riproducibilità dei dati sperimentali. I risultati sperimentali, simili tra loro, sono riportati nella Tabella 19 come media dei 3 test.

Tabella 19: Parametri cinetici delle schiume.

Piastre	$t_{63\%}$ [s]	$t_{80\%}$ [s]	$t_{90\%}$ [s]	$\tau_{80\%}$	$\tau_{90\%}$	ΔW [%]	ΔW_g [g]	$R^2_{80\%}$	$R^2_{90\%}$
P_9g	93	190	315	109	128	21.42	1.71	0.903	0.88
P_18g	276	478	713	293	313	21.1	3.85	0.94	0.96
P_36g	566	1029	1490	596	633	19.81	7.16	0.825	0.935

Anche per le schiume si nota come all'aumentare del quantitativo di zeolite aumentino notevolmente sia i parametri cinetici che la quantità di vapore adsorbito. Rispetto ai granuli, le schiume presentano un R^2 inferiore, come si nota anche dalle curve relative alle interpolazioni, le quali si discostano maggiormente dal caso ideale. Ciò è dovuto al fatto che le schiume presentano una superficie di contatto con la piastra in alluminio notevolmente maggiore rispetto al caso dei granuli, nelle quali il contatto è puntuale. Perciò, nella prima fase della prova, il trasferimento di calore è preponderante rispetto al trasferimento di massa, per cui la curva di adsorbimento si allontana dall'idealità.

9.5.4 CONFRONTO TRA LE DUE CONFIGURAZIONI

Terminata la fase di analisi dei risultati, è opportuno fare un confronto tra le configurazioni esaminate (granuli e schiume). Le Figura 121, Figura 122 e Figura 123 mostrano il confronto tra le curve di adsorbimento per i diversi contenuti di zeolite testati.

A bassi contenuti di zeolite (9 g) l'andamento delle curve di adsorbimento (W/W^*) è molto simile tra di loro. La configurazione in granuli è più rapida rispetto alla schiuma composita in quanto le molecole di fluido refrigerante riescono a muoversi più rapidamente tra gli spazi vuoti lasciati dai granuli. L'andamento, specialmente nel tratto finale, è "shiftato" verso il basso. Nel complesso il comportamento della schiuma non è poi così svantaggioso in quanto, nonostante presenti comunque una leggera resistenza al trasferimento di vapore, mostra una cinetica di adsorbimento tutto sommato competitiva in confronto a quella dei granuli.

Questa configurazione è molto promettente perché, se si riuscisse ad aumentare il volume dei vuoti all'interno delle schiume, in modo tale da favorire il flusso di fluido refrigerante, si potrebbe migliorare ulteriormente la cinetica di adsorbimento.

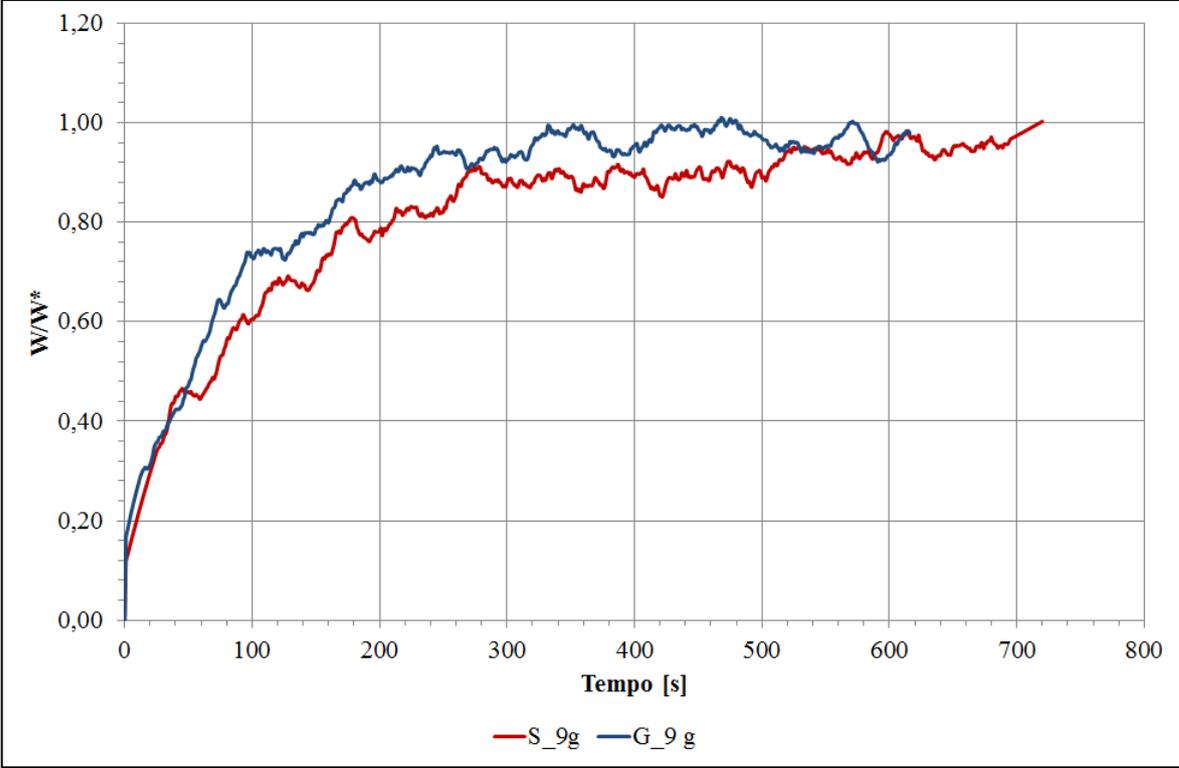


Figura 121: Confronto configurazioni a 9 g di zeolite.

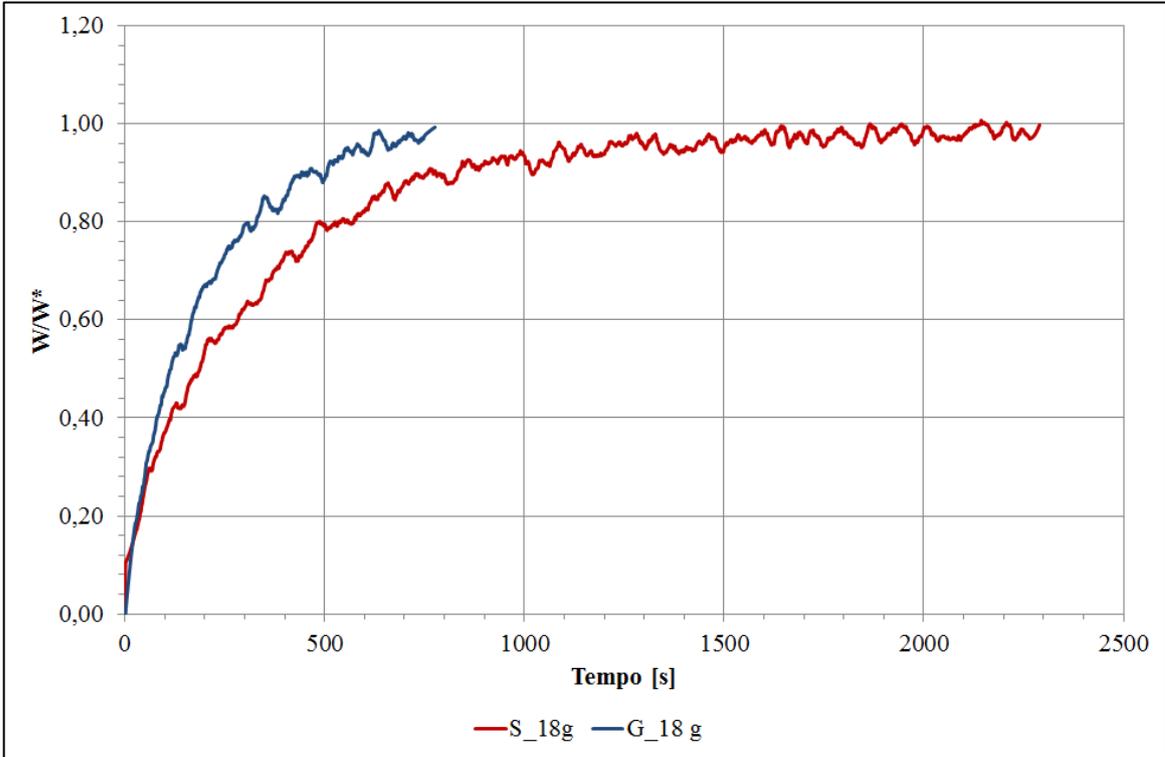


Figura 122: Confronto configurazioni a 18 g di zeolite.

Nel contenuto intermedio di zeolite (18 g) si registra una differenza importante tra le due configurazioni; in particolare, la configurazione con i granuli risulta essere cinematicamente superiore rispetto alle schiume composite. L'elevato spessore della configurazione a base di schiuma composta limita il passaggio di fluido refrigerante, riducendo la cinetica di adsorbimento. La configurazione in granuli termina la fase di adsorbimento dopo circa 600 s, mentre la configurazione con la schiuma composta dopo oltre 2000 s.

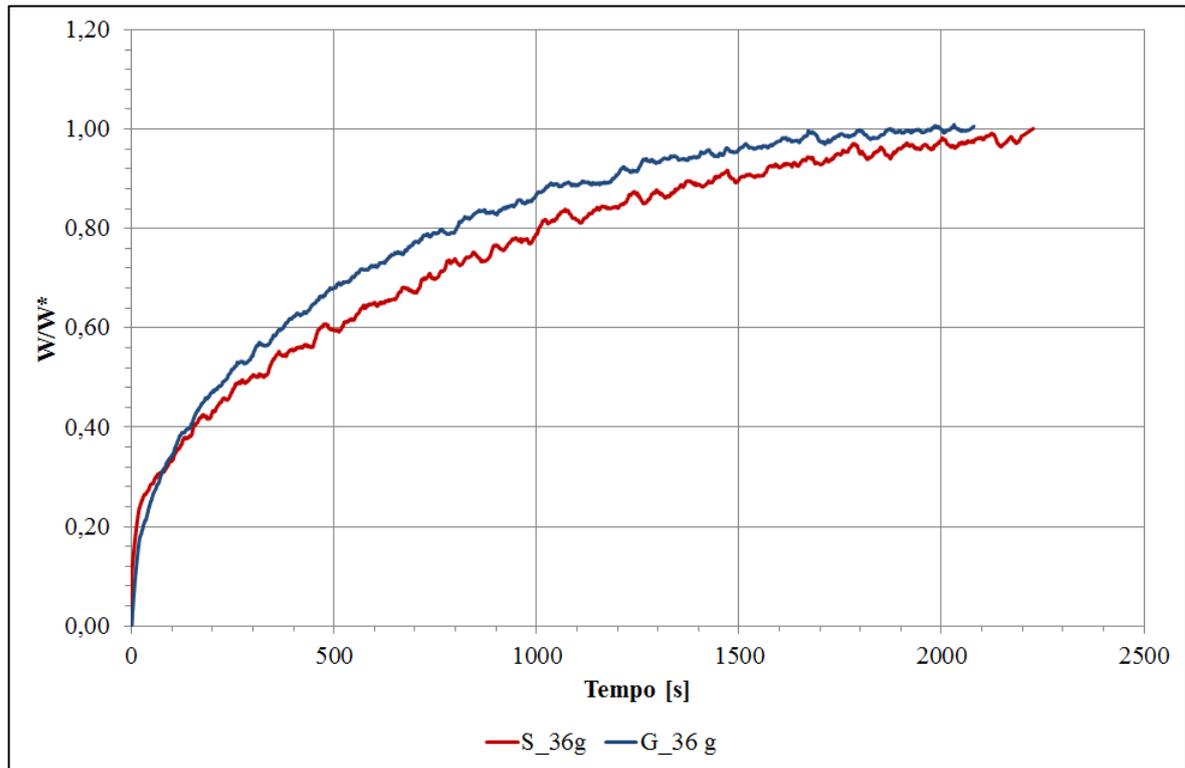


Figura 123: Confronto configurazioni a 36 g di zeolite.

Per alti valori di zeolite (36 g) entrambe le configurazioni presentano una cinetica di adsorbimento lenta, dovuta principalmente alla difficoltà che ha il fluido refrigerante di raggiungere la zeolite e legarsi con essa. Lo spazio limitato tra i granuli o l'eccessiva presenza di matrice siliconica non favorisce il flusso delle molecole di fluido refrigerante. I tempi per il completamento dell'adsorbimento in entrambe le configurazioni sono superiori ai 2000 s. Le due curve sono simili tra loro, anche se la configurazione con i granuli resta sempre leggermente migliore dal punto di vista cinetico.

In generale, dai grafici si nota come i granuli raggiungano l'equilibrio più velocemente rispetto alle schiume. Ciò è dovuto al fatto che la diffusione interparticellare è favorita dagli spazi vuoti tra i pellets che consentono un maggior movimento delle molecole di vapore all'interno del materiale adsorbente, riducendo la resistenza al trasferimento di massa.

La Tabella 20 riporta i parametri cinetici delle sei piastre testate.

Tabella 20: Confronto performance cinetiche granuli-schiume composite.

Massa zeolite	Granuli					Schiume				
	$t_{63\%}$ [s]	$t_{80\%}$ [s]	$t_{90\%}$ [s]	$\tau_{80\%}$	$\tau_{90\%}$	$t_{63\%}$ [s]	$t_{80\%}$ [s]	$t_{90\%}$ [s]	$\tau_{80\%}$	$\tau_{90\%}$
9 g	79	156	219	95	99	93	190	315	109	128
18 g	176	309	438	187	196	276	478	713	293	313
36 g	408	764	1176	443	483	566	1029	1490	596	633

La Figura 124 mostra l'andamento del tempo necessario per il 63% di adsorbimento ($t_{63\%}$) al variare dei grammi di zeolite per tutte le configurazioni testate.

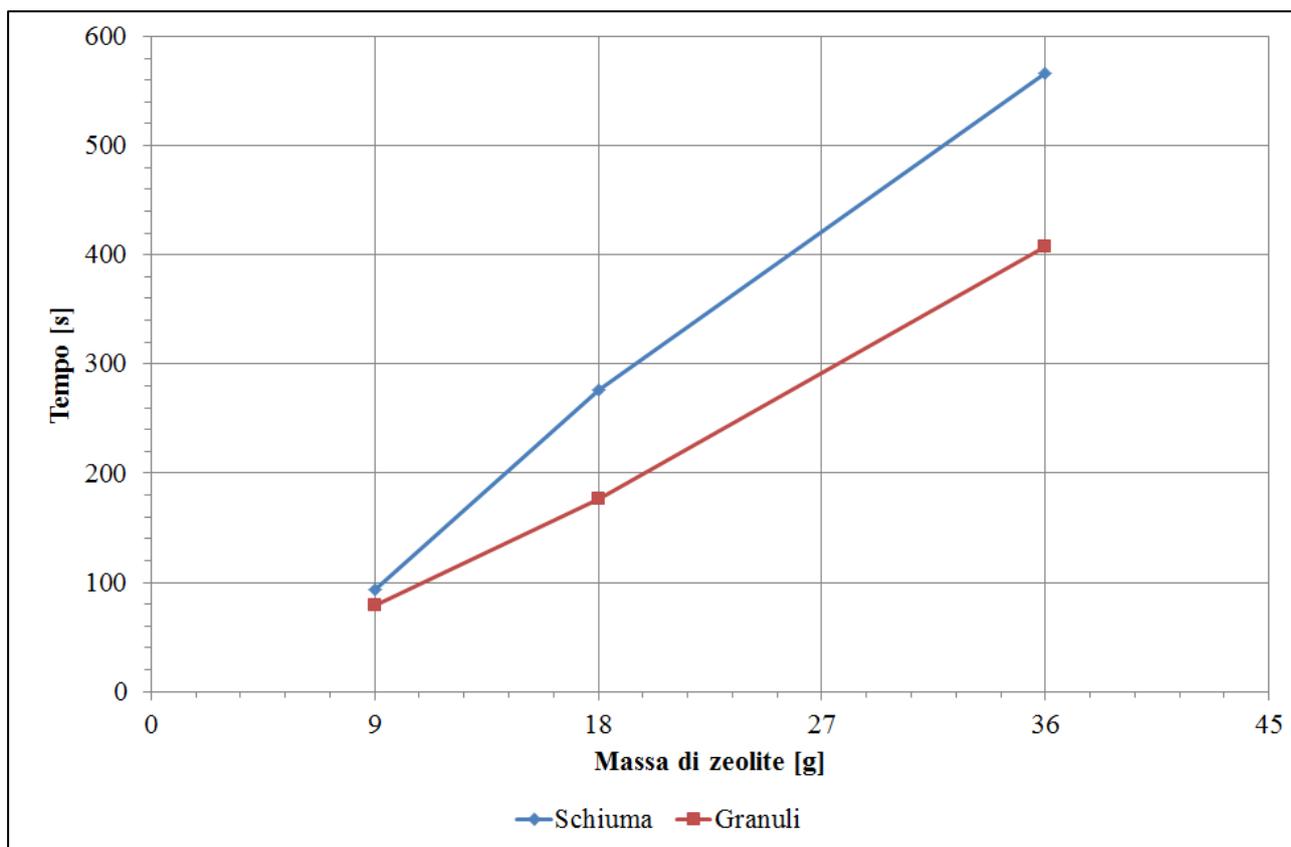


Figura 124: Andamento del tempo critico per tutte le configurazioni testate.

Per entrambe le curve, è possibile riscontrare una linearità tra la cinetica di adsorbimento e la massa del campione testato. In particolare, la cinetica di adsorbimento è fortemente influenzata dal rapporto S/m dove S rappresenta la superficie di scambio termico, mentre m è la massa di materiale adsorbente [103]. A parità di superficie la scelta dello spessore del rivestimento diventa un fattore fondamentale per massimizzare le performance delle macchine ad adsorbimento. Studi di letteratura [104] mostrano che per i coating di zeolite le performance cambiano in base allo spessore utilizzato. La Figura 124 conferma che la cinetica di adsorbimento dei granuli è più rapida di quella delle schiume, con un divario che aumenta all'aumentare del contenuto di zeolite e, quindi, dello spessore

del materiale adsorbente. Tra le schiume, la configurazione migliore risulta essere quella a basso spessore (basso contenuto di zeolite). Per quanto riguarda la quantità di vapore adsorbito, di seguito si mostra una Tabella 21 contenente i dati termodinamici relativi ai singoli test.

Tabella 21: Quantità di vapore adsorbito.

Massa di zeolite	Granuli		Zeolite	
	ΔW [%]	ΔW_g [g]	ΔW [%]	ΔW_g [g]
9 g	21,33	1,92	21,42	1,71
18 g	20,78	3,74	21,1	3,85
36 g	20,43	7,35	19,81	7,16

Dalla tabella è possibile notare come la massa di vapore adsorbita non vari sensibilmente tra le due configurazioni e come l'uptake medio sia intorno al 20,8%.

In conclusione, i risultati sperimentali ottenuti mostrano come le schiume testate mantengano una cinetica di adsorbimento competitiva con i granuli solo a bassi contenuti di zeolite.

Lo spessore della schiuma è un fattore critico da tenere in considerazione in quanto spessori elevati aumentano la resistenza al trasferimento di vapore. Di conseguenza, in fase di progettazione dell'adsorbitore, sarebbe opportuno aumentare la superficie di scambio termico disponibile per avere un materiale adsorbente poco spesso e in grado di avere una buona cinetica di adsorbimento. Tuttavia, questa soluzione non è sempre percorribile, in quanto spesso la progettazione degli adsorbitori è spesso vincolata sia dal loro peso, che dal loro volume.

Sicuramente lo studio di questa configurazione di letti adsorbenti è ancora agli inizi, per cui ulteriori sviluppi nella progettazione della schiuma potrebbero ottimizzarne la velocità di adsorbimento; possibili soluzioni potrebbero essere, per esempio:

- aumentare la dimensione dei macropori presenti all'interno della matrice siliconica, al fine di migliorare la diffusione interparticellare e aumentare la cinetica di adsorbimento;
- inserire filler in grado di aumentare la conducibilità termica della schiuma composita per aumentare il trasferimento termico.

10 Sviluppi futuri

All'interno dell'attività di dottorato è stato caratterizzato un innovativo materiale adsorbente a base di schiume siliconiche con un filler di zeolite per l'applicazione nel settore delle macchine ad adsorbimento solido. Nei tre anni di ricerca, un'analisi molto accurata è stata effettuata cercando di capire, inizialmente, l'effettivo potenziale di questi innovativi materiali adsorbenti e, successivamente, analizzare le principali proprietà dei materiali adsorbenti per un'eventuale applicazione all'interno dei sistemi ad adsorbimento.

Le schiume adsorbenti si sono dimostrate materiali molto promettenti, mostrando soprattutto ottime proprietà adsorbenti e una buona resistenza meccanica, a differenza dei coating silanici di zeolite che risultavano essere fragili e poco resistenti agli urti. Tuttavia, il loro potenziale resta ancora non del tutto scoperto in quanto numerose sono le modifiche e gli sviluppi possibili. All'interno di questo capitolo si forniranno alcune linee guida utili per lo sviluppo futuro, al fine di rendere sempre più competitivi questi materiali adsorbenti all'interno del settore di competenza. I principali punti in cui è possibile intervenire sono:

- 1) modifica del formulato;
- 2) incremento della conducibilità termica;
- 3) realizzazione di coating a base di PDMS;
- 4) miglioramento dell'adesione tra schiuma e substrato di alluminio;
- 5) realizzazione di un adsorbitore per stazione di prova.

10.1 MODIFICA DEL FORMULATO

Il formulato usato per la realizzazione delle schiume composite è stato ottimizzato specialmente nel I anno di dottorato, il cui risultato finale è stato quello di ottenere un formulato in grado di avere un ottimale comportamento a compressione, a differenza dei primi formulati che risultavano essere troppo fragili. Ulteriori modifiche possono essere eseguite al fine di rendere sempre più competitive le schiume composite.

La prima variazione potrebbe essere quella di cambiare il catalizzatore usato per dare il via alle reazioni di schiumaggio. Il catalogo della Gelst indica diverse tipologie di catalizzatori che possono essere usati per le reazioni di schiumaggio. Il catalizzatore usato è l' "SNB-1100" che ha un tempo di pot life basso. Il tempo di pot life è un indice di reazione chimica che denota il tempo entro il quale è possibile applicare il prodotto, prima che il processo di polimerizzazione ed il conseguente aumento di viscosità renda ciò impossibile. Aumentare il tempo di pot life sarebbe molto importante in quanto garantirebbe una migliore lavorabilità del prodotto specialmente nel caso di schiumaggio su superfici alettate, dove lo spazio tra le alette è ridotto.

La presenza di agenti aeranti che provochino la formazione di bolle all'interno della schiuma composita potrebbe essere una soluzione molto promettente per ridurre la resistenza al trasferimento di vapore all'interno della schiuma, migliorando la cinetica di adsorbimento.

All'interno delle modifiche del formulato rientra anche l'eventuale aggiunta di un secondo filler a base di grafite o nanotubi di carbonio per migliorare la conducibilità termica della schiuma. Questo aspetto è trattato con maggiore dettaglio nel paragrafo successivo.

10.2 CONDUCEBILITÀ TERMICA

Le schiume hanno mostrato una bassa conducibilità termica dovuta soprattutto alle proprietà isolanti della matrice siliconica [105]. La conducibilità termica è risultata essere inversamente proporzionale al contenuto di zeolite. Un materiale a bassa conducibilità termica non è ideale, in quanto riduce il trasferimento di calore durante la fase di funzionamento. Un ridotto trasferimento di calore rallenta le fasi di adsorbimento e di desorbimento del fluido refrigerante, aumentando il tempo di ciclo che è inversamente proporzionale alla potenza frigorifera. All'interno del paragrafo 3.6 la riduzione del tempo di ciclo è stata identificata come una possibile soluzione per migliorare le performance delle macchine ad adsorbimento.

Una possibile soluzione per migliorare la conducibilità termica delle schiume è quella di inserire un ulteriore filler, oltre a quello di zeolite, che abbia un'elevata conducibilità termica. Eventuali filler aggiuntivi possono essere la grafite e i nanotubi di carbonio [106].

Come è stato spiegato nel paragrafo 4.4 la matrice siliconica ha un limite di quantitativo di filler che riesce ad inglobare, al di sopra del quale non riesce a formare un composito meccanicamente stabile e regolare. Tale limite dipende molto dal tipo di filler ed, in particolare, dalla sua densità. Per la zeolite il limite superiore trovato è il 70% in peso. L'aggiunta di un ulteriore filler a provini al 70% di zeolite si è rilevata una scelta sbagliata, in quanto il prodotto finale era totalmente slegato e granuloso. L'aggiunta del secondo filler è stata effettuata su provini contenenti il 66% in peso di zeolite rispetto alla matrice siliconica. I quantitativi in peso di filler secondario sono:

- per la grafite: 1% e 2%;
- per i nanotubi di carbonio: 0,5% e 1%.

Sono stati aggiunti quantitativi minimi di filler secondario, in quanto l'obiettivo rimane sempre quello di massimizzare il quantitativo di materiale adsorbente presente all'interno della schiuma siliconica.

10.2.1 PREPARAZIONE PROVINI

La metodologia di prova è la stessa di quella spiegata nel paragrafo 4.4; l'unica differenza è la presenza del secondo filler. La Figura 125 mostra due provini al 66% di zeolite con un quantitativo di nanotubi di carbonio pari allo 0,25% .



Figura 125: Schiuma composita con lo 0,25% di nanotubi di carbonio.

10.2.2 MORFOLOGIA

La prima analisi morfologica ha permesso di effettuare delle valutazioni di massima sulla tipologia di schiuma realizzata. Le schiume composite, infatti, sembrano non del tutto omogenee; questo potrebbe essere dovuto ad un quantitativo di ridotto solventi che non ha portato ad una corretta miscelazione dei due riempitivi. La struttura cellulare è a pori chiusi a causa del quantitativo eccessivo di filler utilizzato.

10.2.3 COMPORTAMENTO MECCANICO

L'aggiunta di un ulteriore filler nelle schiume al 66% di grafite aumenta la rigidità complessiva. Le prime analisi sul comportamento meccanico a compressione mostrano un aumento dello stato tensionale rispetto alla schiuma senza filler secondario. Le curve arrivano a densificazione per valori di deformazione più bassi rispetto alle schiume con il solo filler di zeolite.

Nonostante l'aumento di rigidità, durante le prove preliminari, i campioni non subiscono sgretolamento durante la fase di carico.

10.3 COATING DI PDMS

Le schiume composite a base di zeolite hanno mostrato delle ottime proprietà che sono state esaminate in dettaglio nei capitoli precedenti. Un'area critica che necessita di essere sviluppata è la lavorabilità e l'adesione con il substrato metallico.

Una scarsa lavorabilità unita ad un'alta viscosità limita l'applicazione delle schiume, rendendo davvero complicata la realizzazione di adsorbitori con scambiatori di alluminio alettati. Nella fase di progettazione degli adsorbitori si cerca sempre di ottimizzare gli spazi, cercando di aumentare il più possibile la superficie di scambio termico.

Gli scambiatori più usati negli adsorbitori sono degli scambiatori a pacco alettato (Figura 126).



Figura 126: Scambiatori di calore per macchine ad adsorbimento.

Lo spazio ristretto tra le alette, utile al fine di massimizzare la superficie di scambio termico, rende molto complicata la fase di deposito della schiuma. Ridurre la viscosità della schiuma con solventi che sono solubili con la matrice siliconica potrebbe essere una soluzione ottimale al fine di migliorare la lavorabilità e facilitare il processo di realizzazione degli adsorbitori. Nell'ultimo periodo di tesi sono stati sviluppati i primi coating di schiuma (Figura 127). Il processo produttivo è identico a quello descritto nel paragrafo 4.4; unica differenza è che è stato notevolmente aumentato il quantitativo di etanolo (1 g di etanolo per 1 g di zeolite). Questa soluzione, inoltre, ha permesso di aumentare il quantitativo limite di zeolite, arrivando ad ottenere un coating con l'80% di zeolite. I coating sono stati trattati termicamente con cicli di 1 ora a 60°C ogni 24 ore per limitare i fenomeni di ritiro dovuti all'evaporazione dell'etanolo. La scelta dell'etanolo non è neanche ideale, in quanto esistono in commercio solventi che hanno una solubilità maggiore nei confronti del PDMS [107].

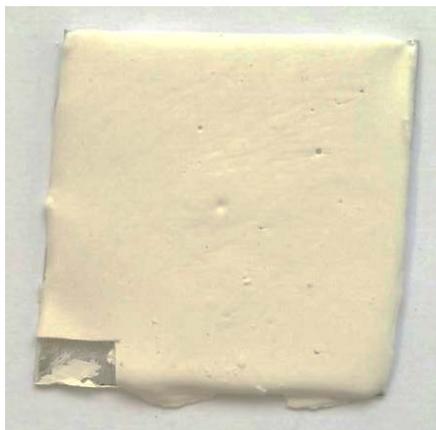


Figura 127: Coating di PDSM.

I coating si sono rivelati molto più facile da lavorare e, di conseguenza, è stato possibile ottenere dei rivestimenti omogenei e ben distribuiti.

Il prodotto finale è un coating a base di schiuma di zeolite abbastanza spesso se confrontato con i classici coating di zeolite con matrice silanica. Questi ultimi, infatti, avevano dei limiti in termini di spessore al di sopra del quale non era possibile più andare in quanto si generavano immediate fratture dovute alla fragilità del rivestimento. La possibilità di aumentare lo spessore, incrementando il quantitativo di zeolite per unità di area, è sicuramente una soluzione promettente per incrementare la densità di potenza specifica massima (kW/kg). I primi prodotti si sono rivelati duttili, performanti e con una buona adesione con il substrato di alluminio. Il primo test effettuato è stato un'isobara di adsorbimento nel quale è stato verificato il quantitativo di vapore che il coating era in grado di adsorbire.

Un confronto dettagliato con i coating a matrice silanica è necessario, per questo in futuro sarebbe opportuno condurre[92]:

- prove di bagnabilità: utili per le misure del grado di idrofobicità del rivestimento;
- prove di pull-off: per misurare l'adesione tra il coating e il substrato di alluminio;
- prove di scratch test: per verificare la resistenza al taglio;
- prove di impatto: per valutare il danneggiamento che subisce il rivestimento dopo un impatto con un oggetto di massa nota;
- prove di adsorbimento.

Al termine di queste analisi sarebbe opportuno effettuare studi sulla cinetica di adsorbimento e valutare, eventualmente, se aumentare la dimensione delle bolle in modo da incrementare la velocità di adsorbimento.

10.4 INCREMENTO DELL'ADESIONE

Il paragrafo 6.3 è servito per descrivere l'interazione tra schiuma composita e substrato di alluminio. I risultati preliminari hanno mostrato un'adesione che raggiunge il suo massimo a contenuti di zeolite compresi tra il 60% e il 66%. Al di sopra di questo valore l'adesione risulta essere limitata. Diverse tecniche si potrebbero attuare per migliorare il livello di adesione, riducendo il pericolo di scollamento della schiuma durante la fase di funzionamento:

- trattamento di decapaggio dell'alluminio: mediante un processo di pickling [108],[109] che consiste nel spruzzare dell'acido nitrico o idrofluoridrico sulla superficie dell'alluminio.
- bagnare la superficie metallica dello scambiatore di calore con una soluzione silanica che contiene gruppi ossidrilici (-OH), che potrebbero essere in grado di legarsi ai gruppi ossidrilici della matrice silconica mediante reazioni di condensazione.

10.5 ADSORBITORE DI PROVA

Tutte le considerazioni fatte durante la tesi di dottorato sono state effettuate su campioni di schiuma composita di zeolite. Una volta ottimizzato il formulato sarebbe opportuno sviluppare un adsorbitore di prova in scala 1:1 per testarlo in condizioni effettive di funzionamento. Nei laboratori del C.N.R. – I.T.A.E. di Messina è presente una stazione di prova per adsorbitori, che simula il funzionamento di una macchina ad adsorbimento. Tramite questa stazione di prova, descritta nel lavoro di Sapienza [110], è possibile simulare diverse configurazioni di funzionamento cambiando diversi parametri come temperature di lavoro e portate volumetriche. Grazie a quest'analisi si potrebbero effettivamente stimare le potenzialità di questi innovativi materiali adsorbenti, valutando nel complesso le loro performance.

Conclusioni

Alla conferenza sul clima di Parigi del dicembre 2015, 195 paesi hanno accettato il primo accordo universale e giuridicamente vincolante sul clima mondiale. L'accordo di Parigi è un ponte tra le politiche odierne e la neutralità rispetto al clima. I governi hanno concordato di:

- mantenere l'aumento medio della temperatura mondiale ben al di sotto di 2 °C rispetto ai livelli preindustriali come obiettivo a lungo termine;
- puntare a limitare l'aumento di temperatura a 1,5 °C, dato che ciò ridurrebbe in misura significativa i rischi e gli impatti dei cambiamenti climatici;
- fare in modo che le emissioni globali raggiungano il livello massimo il prima possibile, pur riconoscendo che per i paesi in via di sviluppo occorrerà più tempo;
- procedere successivamente a rapide riduzioni in conformità con le soluzioni scientifiche più avanzate disponibili.

Una delle aree più critiche è il settore della “produzione del freddo” che richiede generalmente due principali applicazioni: la refrigerazione ed il condizionamento dell'aria. Nei paesi sviluppati la refrigerazione dei prodotti alimentari ed il condizionamento vanno ad incidere in modo sempre più rilevante nel fabbisogno energetico complessivo. Inoltre, la necessità di produrre freddo sarebbe ancora più sentita nei paesi in via di sviluppo, poiché la mancanza di una refrigerazione adeguata implica sia ingenti perdite nelle riserve alimentari, che ridotti rendimenti nelle attività lavorative a causa dell'elevato livello termico.

Le macchine ad adsorbimento sono una valida alternativa alle tradizionali macchine a compressione, specialmente perché hanno la possibilità di produrre l'effetto frigorifero utile usando calore di scarto di processo o energia solare. Nonostante questi vantaggi, le macchine, che impiegano queste tecnologie, non riescono ad entrare nel mercato con un'ampia varietà di taglie, soprattutto in quello dei sistemi di piccola taglia. Le limitate performance in termini di COP e, specialmente, di densità di potenza specifica e l'elevato costo iniziale sono un forte limite che i ricercatori, nel corso di questi anni, stanno cercando di ottimizzare. Diverse sono le strategie proposte per ottimizzare il loro funzionamento; in tutto il mondo, i ricercatori stanno cercando di sviluppare soluzioni tecniche sempre più efficienti per risolvere le principali problematiche di questi innovativi ed ecologici sistemi di raffreddamento. Un punto focale è quello di realizzare materiali adsorbenti, che rappresentano il cuore delle macchine ad adsorbimento, sempre più performanti.

Lo scopo della tesi di dottorato è stato quello di sviluppare una nuova classe di materiali adsorbenti a base di schiume composite silconiche con un riempitivo di zeolite. L'obiettivo è stato quello di trovare un'alternativa ai coating di zeolite, che si sono rivelati performanti dal punto di vista dell'adsorbimento ma fragili e poco resistenti agli urti.

La nuova classe di materiali adsorbenti si basa sulla realizzazione di schiume composite ottenute miscelando due silossani che reagiscono, in presenza di uno specifico catalizzatore, mediante una reazione chimica chiamata “*dehydrogenative coupling*”.

Una volta ottimizzato il formulato, sono stati prodotti diversi lotti di campioni, variando il contenuto di zeolite presente all'interno della matrice siliconica. È stato scoperto che la percentuale in peso massima di zeolite, rispetto al peso dei due silossani, è del 70%. Valori al di sopra di tale percentuale portano la formazione di un composito poco stabile che tende facilmente a sgretolarsi.

L'analisi morfologica ha permesso di valutare la struttura di questi materiali compositi caratterizzati da vuoti di aria che diminuiscono all'aumentare del contenuto di zeolite. La forma delle bolle, calcolata con il parametro della circolarità e influenzata dal fenomeno di coalescenza, risulta essere regolare sia a bassi che ad alti contenuti di zeolite, mentre ha valori irregolari per contenuti intermedi.

Il comportamento meccanico è stato studiato sottoponendo le schiume composite a test di compressione statica e dinamica. Entrambe le prove hanno mostrato che all'aumentare del contenuto di zeolite si ha un aumento di rigidità del materiale composito, senza, però, andare incontro ad una transizione duttile-fragile del composito. Inoltre, i test dinamici hanno evidenziato che, dopo un numero limitato di cicli, si entra in una zona di stabilizzazione, dove la tensione necessaria per ottenere sempre la stessa deformazione non varia all'aumentare del numero di cicli. Questo effetto, chiamato effetto Mullins, caratteristico di questa classe di materiali, indica che le schiume composite sono resistenti a cicli di deformazione molto alti, garantendo, quindi, una buona stabilità meccanica durante la loro vita utile.

I test di adesione sono stati effettuati per valutare l'interazione tra l'alluminio, tipico materiale usato per la realizzazione degli scambiatori di calore, e le schiume composite. L'interazione che si sviluppa all'interfaccia schiuma-alluminio è di natura chimica mediante la formazione di legami a ponte, ottenuti grazie a reazioni di condensazione tra i gruppi ossidrilici (-OH) presenti sia nell'alluminio che nella matrice di silicone. I provini ad alto contenuto di zeolite hanno mostrato una buona adesione alla sollecitazione di trazione, mentre hanno manifestato una bassa resistenza al taglio a causa, probabilmente, della limitata resistenza di questo tipo di legami quando subiscono sforzi tangenziali.

Le isobare di adsorbimento hanno mostrato che quasi tutta la zeolite presente all'interno della matrice siliconica è attiva ed è in grado di adsorbire vapore refrigerante. Le proprietà adsorbenti delle schiume, infatti, si sono rivelate molto simili a quelle della zeolite in polvere. Inoltre, grazie all'analisi morfologica, è stato possibile ipotizzare diversi meccanismi di adsorbimento che dipendono sempre dal contenuto di zeolite presente all'interno della matrice.

Le prove di invecchiamento igro-termico hanno mostrato un iniziale degrado delle schiume composite, dovute probabilmente all'effetto della temperatura sulla matrice siliconica. Questo degrado è comunque contenuto e porta soltanto ad un ulteriore irrigidimento del composito senza causare grossi ed evidenti fenomeni di deterioramento.

Infine, lo studio della cinetica di adsorbimento su piastre adsorbenti di schiume composite ha permesso di valutare come il contenuto di zeolite, a parità di superficie di scambio termico, influenzi le performance cinetiche. Alti contenuti di zeolite, infatti, nonostante siano in grado di adsorbire più vapore refrigerante, mostrano un'eccessiva resistenza al trasferimento del vapore, provocando un notevole aumento del tempo di adsorbimento.

Il lavoro sviluppato nel corso di questi tre anni di ricerca è stato molto promettente e ha posto le basi per lo sviluppo di un'innovativa classe di materiali adsorbenti. Nonostante gli sforzi e i risultati prodotti in questi 3 anni di ricerca, è giusto dire che la strada è ancora lunga e notevoli dovranno essere gli sviluppi per perfezionare sempre più questa classe di materiali.

Bigliografia

- [1] US. Energy Information Administration, “World energy outlook,” 2009.
- [2] Iea, “World Energy Outlook 2006,” *Outlook*, p. 600pp, 2006.
- [3] I. Bilancio and E. Nazionale, “Lo scenario energetico in Italia,” 2010.
- [4] A. D. Barnosky *et al.*, “Approaching a state shift in Earth/’s biosphere,” *Nature*, vol. 486, no. 7401, pp. 52–58, 2012.
- [5] Ilpost.it, “10 anni di Protocollo di Kyoto - Il Post.” [Online]. Available: <http://www.ilpost.it/2015/02/16/protocollo-kyoto/>. [Accessed: 18-Jan-2017].
- [6] M. L. C. Paola Carrabba, Laura Maria Padovani, Massimiliano De Mei, Angela Stanisci, *Energia per un futuro sostenibilee fonti rinnovabili*. 2011.
- [7] M. J. Moran, M. A. Corticelli, and G. S. Barozzi, *Elementi di fisica tecnica per l’ingegneria*. McGraw-Hill, 2011.
- [8] C. della sera Sera, “Caldo, salta la rete elettricaBattuto il record di consumi - Corriere.it.” [Online]. Available: http://milano.corriere.it/notizie/cronaca/15_luglio_07/record-chiamate-118-2236-blackout-troppi-condizionatori-5582699e-2492-11e5-8714-c38f22f7c1da.shtml. [Accessed: 18-Jan-2017].
- [9] Ilpost.it, “Il buco nell’ozono, 30 anni fa - Il Post.” [Online]. Available: <http://www.ilpost.it/2015/05/16/buco-nell-ozono/>. [Accessed: 18-Jan-2017].
- [10] R. Z. Wang and R. G. Oliveira, “Adsorption refrigeration—An efficient way to make good use of waste heat and solar energy,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 32, no. 4, pp. 424–458, 2006.
- [11] L. W. Wang, R. Z. Wang, J. Y. Wu, Y. X. Xu, and S. G. Wang, “Design, simulation and performance of a waste heat driven adsorption ice maker for fishing boat,” *Energy*, vol. 31, no. 2, pp. 244–259, 2006.
- [12] M. Verde, L. Cortés, J. M. Corberán, A. Sapienza, S. Vasta, and G. Restuccia, “Modelling of an adsorption system driven by engine waste heat for truck cabin A/C. Performance estimation for a standard driving cycle,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 30, no. 13, pp. 1511–1522, 2010.
- [13] Y. J. Dai and K. Sumathy, “Heat and mass transfer in the adsorbent of a solar adsorption cooling system with glass tube insulation,” *Energy*, vol. 28, no. 14, pp. 1511–1527, 2003.
- [14] S. Vasta, A. Freni, A. Sapienza, F. Costa, and G. Restuccia, “Development and lab-test of a mobile adsorption air-conditioner,” *Int. J. Refrig.*, vol. 35, pp. 701–708.
- [15] H. Kakiuchi *et al.*, “Water Vapor Adsorbent FAM-Z02 and Its Applicability to Adsorption Heat Pump,” *KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU*, vol. 31, no. 4, pp. 273–277, 2005.

- [16] Y. A. Çengel, G. Dall'Ò, and L. Sarto, *Termodinamica e trasmissione del calore*. McGraw-Hill, 2013.
- [17] F. Meunier, "Solid sorption: An alternative to CFCs," *Heat Recover. Syst. CHP*, vol. 13, no. 4, pp. 289–295, 1993.
- [18] N. Douss and F. Meunier, "Experimental study of cascading adsorption cycles," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 44, no. 2, pp. 225–235, 1989.
- [19] 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.
- [20] J. S. Lewis, I. Chaer, and S. A. Tassou, "FOSTERING THE DEVELOPMENT OF TECHNOLOGIES AND PRACTICES TO REDUCE THE ENERGY INPUTS INTO THE REFRIGERATION OF FOOD Reviews of Alternative Refrigeration Technologies," 2007.
- [21] 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.
- [22] "Adsorption refrigeration system," 1988.
- [23] S. Szarzynski, Y. Feng, and M. Pons, "Study of different internal vapour transports for adsorption cycles with heat regeneration," *Int. J. Refrig.*, vol. 20, no. 6, pp. 390–401, Jan. 1997.
- [24] G. Cacciola and G. Restuccia, "Adsorption heat pumps: a new way for energy saving and CFCs replacement," Elsevier Science & Technology, 1999, pp. 949–978.
- [25] R. J. H. Grisel, S. F. Smeding, and R. de Boer, "Waste heat driven silica gel/water adsorption cooling in trigeneration," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 30, no. 8–9, pp. 1039–1046, 2010.
- [26] R. De Lieto Vollaro, F. Botta, A. De Lieto Vollaro, and G. Galli, "Solar cooling system for buildings: Thermal analysis of solid absorbents applied in low power adsorption system," *Energy Build.*, vol. 80, pp. 436–440, 2014.
- [27] E. Bellos, C. Tzivanidis, and K. A. Antonopoulos, "Exergetic, energetic and financial evaluation of a solar driven absorption cooling system with various collector types," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 102, pp. 749–759, 2016.
- [28] H. Z. Hassan, "Energy analysis and performance evaluation of the adsorption refrigeration system," *ISRN Mech. Eng.*, vol. 2013, 2013.
- [29] T. Y. E. Liu, S. Liu, "E. Liu, S. Liu, T. Yu – Suitability analysis of solar energy and biomass energy for adsorption refrigeration system."
- [30] "Solar District Heating - The SDH projects website." [Online]. Available: <http://solar-district-heating.eu/>. [Accessed: 08-Apr-2017].
- [31] M. Hamdy, A. A. Askalany, K. Harby, and N. Kora, "An overview on adsorption cooling

- systems powered by waste heat from internal combustion engine,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 51, pp. 1223–1234, 2015.
- [32] R. E. Critoph and Y. Zhong, “Review of trends in solid sorption refrigeration and heat pumping technology,” *Proc. Inst. Mech. Eng. Part E J. Process Mech. Eng.*, vol. 219, no. 3, pp. 285–300, 2005.
- [33] M. Kubota *et al.*, “Cooling output performance of a prototype adsorption heat pump with fin-type silica gel tube module,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 28, no. 2, pp. 87–93, 2008.
- [34] J. Bauer, R. Herrmann, W. Mittelbach, and W. Schwieger, “Zeolite/aluminum composite adsorbents for application in adsorption refrigeration,” *Int. J. Energy Res.*, vol. 33, no. 13, pp. 1233–1249, Oct. 2009.
- [35] R. . Wang, “Performance improvement of adsorption cooling by heat and mass recovery operation,” *Int. J. Refrig.*, vol. 24, no. 7, pp. 602–611, 2001.
- [36] A. Akahira, K. C. A. Alam, Y. Hamamoto, A. Akisawa, and T. Kashiwagi, “Experimental investigation of mass recovery adsorption refrigeration cycle,” *Int. J. Refrig.*, vol. 28, no. 4, pp. 565–572, 2005.
- [37] G. Cacciola, A. Hajji, G. Maggio, and G. Restuccia, “Dynamic simulation of a recuperative adsorption heat pump,” *Energy*, vol. 18, no. 11, pp. 1125–1137, Nov. 1993.
- [38] S. V. Shelton, W. J. Wepfer, and D. J. Miles, “Ramp Wave Analysis of the Solid/Vapor Heat Pump,” *J. Energy Resour. Technol.*, vol. 112, no. 1, p. 69, 1990.
- [39] N. Douss, F. E. Meunier, and L. M. Sun, “Predictive model and experimental results for a two-adsorber solid adsorption heat pump,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 27, no. 2, pp. 310–316, Feb. 1988.
- [40] H. T. Chua, K. C. Ng, A. Malek, T. Kashiwagi, A. Akisawa, and B. B. Saha, “Multi-bed regenerative adsorption chiller — improving the utilization of waste heat and reducing the chilled water outlet temperature fluctuation,” *Int. J. Refrig.*, vol. 24, no. 2, pp. 124–136, 2001.
- [41] B. B. Saha *et al.*, “Performance evaluation of a low-temperature waste heat driven multi-bed adsorption chiller,” *Int. J. Multiph. Flow*, vol. 29, no. 8, pp. 1249–1263, 2003.
- [42] 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.
- [43] B. B. Saha *et al.*, “Thermodynamic formalism of minimum heat source temperature for driving advanced adsorption cooling device,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 11, p. 111902, Sep. 2007.

- [44] L. W. Wang, R. Z. Wang, and R. G. Oliveira, "A review on adsorption working pairs for refrigeration," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 13, no. 3, pp. 518–534, 2009.
- [45] A. Sapienza *et al.*, "An innovative adsorptive chiller prototype based on 3 hybrid coated/granular adsorbents," *Appl. Energy*, vol. 179, pp. 929–938, Oct. 2016.
- [46] L. Bonaccorsi, A. Freni, E. Proverbio, G. Restuccia, and F. Russo, "Zeolite coated copper foams for heat pumping applications," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 91, no. 1, pp. 7–14, 2006.
- [47] L. Bonaccorsi, L. Calabrese, A. Freni, and E. Proverbio, "Hydrothermal and microwave synthesis of SAPO (CHA) zeolites on aluminium foams for heat pumping applications," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 167, pp. 30–37, 2013.
- [48] K. Okamoto, M. Teduka, T. Nakano, S. Kubokawa, and H. Kakiuchi, "The Development of Aqsoa Water Vapor Adsorbent and Aqsoa Coated Heat Exchanger," in *Proceedings of the International Symposium on Innovative Materials for Processes in Energy Systems 2010*, 2010, pp. 27–32.
- [49] 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.
- [50] 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.
- [51] L. Bonaccorsi, E. Proverbio, A. Freni, and G. Restuccia, "In situ Growth of Zeolites on Metal Foamed Supports for Adsorption Heat Pumps," *J. Chem. Eng. Japan*, vol. 40, no. 13, pp. 1307–1312, 2007.
- [52] M. Tatlier and A. Erdem-Şenatalar, "The effects of thermal and mass diffusivities on the performance of adsorption heat pumps employing zeolite synthesized on metal supports," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 28, no. 1, pp. 195–203, 1999.
- [53] 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, pp. 12837–12845, 2014.
- [54] A. Freni, L. Bonaccorsi, L. Calabrese, A. Caprì, A. Frazzica, and A. Sapienza, "SAPO-34 coated adsorbent heat exchanger for adsorption chillers," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 82, pp. 1–7, 2015.
- [55] S. Vasta, G. Giacoppo, O. Barbera, L. Calabrese, L. Bonaccorsi, and A. Freni, "Innovative zeolite coatings on graphite plates for advanced adsorbents," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 72, no. 2,

- pp. 153–159, 2014.
- [56] G. Li, S. Qian, H. Lee, Y. Hwang, and R. Radermacher, “Experimental investigation of energy and exergy performance of short term adsorption heat storage for residential application,” *Energy*, vol. 65, pp. 675–691, 2014.
- [57] P. K. Mallick, *Fiber-reinforced composites : materials, manufacturing, and design*. CRC Press, 2008.
- [58] F. Schüth, K. S. W. Sing, and J. (Jens) Weitkamp, *Handbook of porous solids*. Wiley-VCH, 2002.
- [59] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, and E. M. Flanigen, “Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 104, no. 4, pp. 1146–1147, Feb. 1982.
- [60] † Thomas J. Barton *et al.*, “Tailored Porous Materials,” 1999.
- [61] B. B. Saha, A. Chakraborty, S. Koyama, and Y. I. Aristov, “A new generation cooling device employing CaCl₂-in-silica gel–water system,” *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 52, no. 1, pp. 516–524, 2009.
- [62] J. A. Martens and P. A. Jacobs, “Crystalline Microporous Phosphates: a Family of Versatile Catalysts and Adsorbents,” Elsevier Science & Technology, 1994, pp. 653–685.
- [63] J. J. Chruściel and E. Leśniak, “Preparation of flexible, self-extinguishing silicone foams,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 119, no. 3, pp. 1696–1703, Feb. 2011.
- [64] M.-C. D. Jawhar, D. Blanc, P. Chaumont, and P. Cassagnau, “Study of the Coalescence Mechanisms During Silicone Foaming,” *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 299, no. 3, pp. 336–343, Mar. 2014.
- [65] L. J. Gibson and M. F. Ashby, *Cellular solids : structure and properties*. Cambridge University Press, 1999.
- [66] H. A. Sturges, “The Choice of a Class Interval,” *J. Am. Stat. Assoc.*, vol. 21, no. 153, pp. 65–66, Mar. 1926.
- [67] A. Freni *et al.*, “Mechanical Stability of Adsorbent Coatings,” Springer International Publishing, 2015, pp. 81–96.
- [68] “Brevetto US8707729 - Adsorption heat pu...pdf.” .
- [69] V. Palomba *et al.*, “Design of an Innovative Graphite Exchanger for Adsorption Heat Pumps and Chillers,” *Energy Procedia*, vol. 81, pp. 1030–1040, Dec. 2015.
- [70] M. A. Lambert and B. J. Jones, “Automotive adsorption heat pump,” 2013.
- [71] “Adsorption heat pump and use of adsorbent as adsorbent for adsorption heat pump,” 2008.
- [72] H.-M. HENNING and W. MITTELBAACH, “PASSENGER CAR AIR-CONDITIONING

SYSTEMS WITH ADSORPTION HEAT PUMPS,” 2013.

- [73] “Adsorbent for adsorption heat pump, adsorbent for humidity-control air conditioner, adsorption heat pump and humidity-control air conditioner,” 2005.
- [74] 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, Feb. 2013.
- [75] J. Wismans and J. van Dommelen, “Characterization of polymeric foams,” 2009.
- [76] I. Duarte and J. Ferreira, “Composite and Nanocomposite Metal Foams,” *Materials (Basel)*, vol. 9, no. 2, p. 79, Jan. 2016.
- [77] H. Yu, Z. Guo, B. Li, G. Yao, H. Luo, and Y. Liu, “Research into the effect of cell diameter of aluminum foam on its compressive and energy absorption properties,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 454, pp. 542–546, 2007.
- [78] J. Baumeister, J. Banhart, and M. Weber, “Aluminium foams for transport industry,” *Mater. Des.*, vol. 18, no. 4, pp. 217–220, 1997.
- [79] L. Mullins, “Effect of Stretching on the Properties of Rubber,” *Rubber Chem. Technol.*, vol. 21, no. 2, pp. 281–300, Jun. 1948.
- [80] F. Bueche, “Mullins effect and rubber–filler interaction,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 5, no. 15, pp. 271–281, May 1961.
- [81] L. Mullins, “Softening of Rubber by Deformation,” *Rubber Chem. Technol.*, vol. 42, no. 1, pp. 339–362, Mar. 1969.
- [82] J. Diani, M. Brieu, and P. Gilormini, “Observation and modeling of the anisotropic visco-hyperelastic behavior of a rubberlike material,” *Int. J. Solids Struct.*, vol. 43, no. 10, pp. 3044–3056, May 2006.
- [83] L. Gong, S. Kyriakides, and W.-Y. Jang, “Compressive response of open-cell foams. Part I: Morphology and elastic properties,” *Int. J. Solids Struct.*, vol. 42, no. 5–6, pp. 1355–1379, Mar. 2005.
- [84] P. Lv *et al.*, “Super-elastic graphene/carbon nanotube aerogels and their application as a strain-gauge sensor,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 14, pp. 11256–11261, 2016.
- [85] M. A. Di Prima, M. Lesniewski, K. Gall, D. L. McDowell, T. Sanderson, and D. Campbell, “Thermo-mechanical behavior of epoxy shape memory polymer foams,” *Smart Mater. Struct.*, vol. 16, no. 6, pp. 2330–2340, Dec. 2007.
- [86] X. Gui *et al.*, “Carbon Nanotube Sponges,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 5, pp. 617–621, Feb. 2010.
- [87] A. Cao, P. L. Dickrell, W. G. Sawyer, M. N. Ghasemi-Nejhad, and P. M. Ajayan, “Super-

- Compressible Foamlike Carbon Nanotube Films,” *Science* (80-.), vol. 310, no. 5752, pp. 1307–1310, Nov. 2005.
- [88] A. BEZAZI and F. SCARPA, “Mechanical behaviour of conventional and negative Poisson’s ratio thermoplastic polyurethane foams under compressive cyclic loading,” *Int. J. Fatigue*, vol. 29, no. 5, pp. 922–930, May 2007.
- [89] Y. Shen, “Modelling compressive cyclic stress–strain behaviour of structural foam,” *Int. J. Fatigue*, vol. 23, no. 6, pp. 491–497, Jul. 2001.
- [90] J. Diani, B. Fayolle, and P. Gilormini, “A review on the Mullins effect,” *Eur. Polym. J.*, pp. 601–612, 2009.
- [91] A. Forster, T. Neudeck, and S. Blatcher, “Approaches to the physico-chemical and mechanical characterisation of functional coatings, Part II.,” *Med. Device Technol.*, vol. 19, no. 7, pp. 42–4, 46–7.
- [92] A. Freni *et al.*, *Characterization of Zeolite-Based Coatings for Adsorption Heat Pumps*. Cham: Springer International Publishing, 2015.
- [93] Y. I. Aristov, “Adsorptive transformation of heat: Principles of construction of adsorbents database,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 42, pp. 18–24, Sep. 2012.
- [94] M. Ashby, H. Shercliff, D. Cebon, L. Montanaro, M. P. Pedferri, and T. Valente, *Materiali : dalla scienza alla progettazione ingegneristica*. C.E.A, 2009.
- [95] D. M. (Douglas M. Ruthven, *Principles of adsorption and adsorption processes*. Wiley, 1984.
- [96] H. (1803-1858) Darcy, “Les fontaines publiques de la ville de Dijon: exposition et application des principes à suivre et des formules à employer dans les questions de distribution d’eau... / par Henry Darcy,...,” 1856.
- [97] R. B. (Robert B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot, *Transport phenomena*. J. Wiley, 2007.
- [98] S. Sircar and J. R. Hufton, “Why Does the Linear Driving Force Model for Adsorption Kinetics Work?,” *Adsorption*, vol. 6, no. 2, pp. 137–147, 2000.
- [99] Y. I. Aristov, B. Dawoud, I. S. Glaznev, and A. Elyas, “A new methodology of studying the dynamics of water sorption/desorption under real operating conditions of adsorption heat pumps: Experiment,” *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 51, no. 19, pp. 4966–4972, 2008.
- [100] B. Dawoud and Y. Aristov, “Experimental study on the kinetics of water vapor sorption on selective water sorbents, silica gel and alumina under typical operating conditions of sorption heat pumps,” *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 46, no. 2, pp. 273–281, 2003.
- [101] 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,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 61, no. 5, pp. 1453–1458, 2006.
- [102] Y. I. Aristov, “Optimal adsorbent for adsorptive heat transformers: Dynamic considerations,” *Int. J. Refrig.*, vol. 32, no. 4, pp. 675–686, 2009.
- [103] Y. I. Aristov, I. S. Glaznev, and I. S. Girnuk, “Optimization of adsorption dynamics in adsorptive chillers: Loose grains configuration,” *Energy*, vol. 46, no. 1, pp. 484–492, 2012.
- [104] M. Tatlier, G. Munz, G. Fuedner, and S. K. Henninger, “Effect of zeolite A coating thickness on adsorption kinetics for heat pump applications,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 193, pp. 115–121, 2014.
- [105] J. E. Mark, *Polymer data handbook*. Oxford University Press, 2009.
- [106] “Graphite (C) - Classifications, Properties and Applications of Graphite.” [Online]. Available: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1630>. [Accessed: 15-May-2017].
- [107] J. N. Lee, C. Park, and G. M. Whitesides, “Solvent Compatibility of Poly(dimethylsiloxane)-Based Microfluidic Devices.”
- [108] E. C. Groshart, J. Consultant, and W. A. Seattle, “PICKLING AND ACID DIPPINC.”
- [109] “PICKLING, AN EXCELLENT SURFACE TREATMENT FOR ALUMINIUM,” 2004.
- [110] 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.