



Ricerca di Sistema elettrico

Materiali adsorbenti innovativi per l'efficientamento energetico di processi nell'industria agroalimentare

M. Pentimalli - C. Alvani - M. Bellusci - A. La Barbera - F. Padella - F. Varsano

**MATERIALI ADSORBENTI INNOVATIVI PER L'EFFICIENTAMENTO ENERGETICO DI PROCESSI NELL'INDUSTRIA
AGROALIMENTARE**

M. Pentimalli - C. Alvani - M. Bellusci - A. La Barbera - F. Padella - F. Varsano (ENEA)

Settembre 2016

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: "Efficienza energetica e risparmio di energia negli usi finali elettrici e interazione con altri vettori energetici"

Progetto: "Processi e macchinari industriali"

Obiettivo: B.1 "Materiali innovativi per lo sviluppo di sistemi per il recupero energetico da cascami termici in ambito industriale"

Responsabile del Progetto: Ing. Ilaria Bertini, ENEA

Indice

SOMMARIO	4
1 INTRODUZIONE	5
2 L'ADSORBIMENTO E I MATERIALI ADSORBENTI	7
2.1 L'ADSORBIMENTO	9
2.1.1 <i>Le isoterme di Adsorbimento</i>	12
2.1.2 <i>Isoterme di adsorbimento e area specifica superficiale</i>	13
2.1.3 <i>Isoterme di adsorbimento e porosità</i>	16
2.1.4 <i>Cenni sulle tecniche di caratterizzazione dell'adsorbimento</i>	18
2.2 MATERIALI E SISTEMI DI TRASFORMAZIONE DEL CALORE	19
2.2.1 <i>Materiali fisi-sorbenti</i>	20
2.2.2 <i>Materiali chemi-sorbenti</i>	32
2.2.3 <i>Materiali adsorbenti compositi</i>	33
3 EFFICIENTAMENTO ENERGETICO NEL PROCESSO DI ESSICCAMENTO INDUSTRIALE DELLA PASTA: MATERIALI CANDIDATI E SELEZIONE	36
3.1 MATERIALI FISI-SORBENTI IDROFILI POTENZIALI CANDIDATI PER LO SVILUPPO DI UN SISTEMA DI EFFICIENTAMENTO DEL SISTEMA DI ESSICCAMENTO INDUSTRIALE DELLA PASTA	39
3.1.1 <i>I carboni attivi</i>	39
3.1.2 <i>Le zeoliti</i>	41
3.1.3 <i>I silicati</i>	45
3.1.4 <i>I Metal Organic Frameworks</i>	47
3.2 SELEZIONE DEI MATERIALI POTENZIALMENTE UTILIZZABILI PER IL RECUPERO ENERGETICO NEL PROCESSO DI ESSICCAMENTO INDUSTRIALE DELLA PASTA	65
4 CONCLUSIONI	71
5 APPENDICE	72
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	74

Sommario

Il presente documento riporta i risultati dell'attività di studio sui materiali adsorbenti innovativi da utilizzare per realizzare interventi di miglioramento dell'efficienza energetica di processi industriali nel settore agroalimentare mediante l'adozione di sistemi energeticamente integrati in un dato processo produttivo e/o alimentati da fonti energetiche residuali a bassa temperatura, segnatamente anche inferiore a 100°C. In particolare lo studio si propone di individuare dei materiali da utilizzare quali substrati solidi adsorbenti in grado di permettere recuperi energetici dai cascami termici nel processo di essiccazione industriale della pasta alimentare.

Dopo una breve introduzione che inquadra l'ambito in specie, nel capitolo 2 si danno cenni sul fenomeno dell'adsorbimento e sulle tecniche di caratterizzazione dei materiali adsorbenti nonché sulle caratteristiche principali di alcune classi di materiali adsorbenti potenzialmente candidabili come materiali attivi in sistemi di trasformazione del calore.

Nel capitolo 3, definita la scelta dell'applicazione per l'intervento di recupero energetico, si dà una sintesi di quanto ricavato dal lavoro di studio e analisi della letteratura allo stato dell'arte sui materiali fisi-sorbenti aventi proprietà specifiche rispetto all'applicazione individuata. Correlando le informazioni raccolte con i parametri di funzionamento e i vincoli del ciclo termico ad adsorbimento definito in collaborazione con l'università di Tor Vergata, sono stati selezionati alcuni materiali con le caratteristiche più promettenti per l'applicazione in un sistema di efficientamento del processo di essiccamento della pasta.

Nel capitolo 4 sono riportate le conclusioni delle attività di studio svolte e sono messe in evidenza alcune criticità dei materiali selezionati con particolare riguardo agli sviluppi implementativi futuri.

In appendice sono riportati brevi cenni sugli aspetti tecnologici correlati all'acquisizione di una strumentazione di misura di costanti termiche dei materiali attenti, in particolare, alla misura della conducibilità termica dei sistemi in studio.

1 Introduzione

L'industria agroalimentare con i suoi 132 miliardi di fatturato complessivo raggiunto a fine 2015 e con un'occupazione globale di 385.000 addetti distribuiti in 6.850 piccole, medie e grandi aziende è senza dubbio uno dei settori trainanti dell'economia italiana. L'Industria alimentare italiana – che insieme con agricoltura, indotto e distribuzione rappresenta la prima filiera economica del Paese – acquista e trasforma circa il 72% delle materie prime nazionali. Inoltre è ambasciatrice del *made in Italy* nel mondo, dal momento che il 78% dell'export alimentare è costituito da prodotti industriali di marca. Nell'ultimo anno l'export ha raggiunto complessivamente i 28.9 miliardi di euro mentre l'import si è fermato a 20.8 miliardi di euro con un saldo positivo della nostra bilancia commerciale di ben 8.1 miliardi di euro.

Nella maggior parte dei processi produttivi di questo distretto l'utilizzo di energia sotto forma di elettricità, calore, vapore o energia frigorifera è cruciale durante le fasi di lavorazione e rappresenta una voce di costo rilevante che, in funzione dello specifico processo, può raggiungere valori del 40% dei costi generali. Ad esempio nel settore ortofrutticolo i consumi dovuti alla refrigerazione ammontano a circa il 20% dei costi generali e al 50% del totale dei costi energetici con un'incidenza sul consumo globale che può essere rilevante.

I tipi d'intervento per ridurre i consumi sono vari con investimenti e complessità differenti. Tra questi, il recupero energetico da cascami termici costituisce un'importante fonte di miglioramento dell'efficienza energetica nel settore agroalimentare in cui sistemi di deumidificazione, essiccazione e refrigerazione, sono ampiamente impiegati e suscettibili d'interventi di efficientamento. Il margine di miglioramento ottenibile in quest'ambito è stimato alto operando sia mediante la sostituzione dei sistemi convenzionali che attraverso la loro integrazione in soluzioni ibride.

Le tecnologie consolidate di recupero del calore, che sono quelle tradizionalmente basate sull'assorbimento allo stato liquido (ad esempio i sistemi ammoniaca/acqua e acqua/bromuro di litio), permettono di ottenere alti livelli di efficienza quando alimentate con temperature relativamente elevate mentre risultano inefficienti a temperature inferiori ai 100°C. Infatti, diversamente dalle possibilità consolidate di realizzare recuperi termici da calori di scarto a temperature elevate, il recupero da cascami termici a bassa temperatura presenta ancora criticità sostanziali. In questo caso le tecnologie non sono sufficientemente sviluppate e con la presente attività ci si propone di affrontare la problematica del recupero dei cascami termici industriali a bassa temperatura dal punto di vista dei materiali da impiegare nei possibili cicli termici su cui progettare i sistemi di recupero energetico.

In particolare il settore industriale agroalimentare in specie è spesso caratterizzato da attività a prevalente carattere stagionale e molto spesso le esigenze energetiche non sono temporalmente in fase con la disponibilità dei cascami termici da recuperare che, al contrario, dovrebbero essere disponibili con continuità nel tempo e in condizioni pressoché costanti. Tuttavia, alcune attività industriali di trasformazione hanno carattere continuativo e permettono di individuare ambiti d'intervento caratterizzati da flussi termici privi di fluttuazioni stagionali significative, ipotizzando così sistemi di recupero di calore con un effettivo impatto nell'ottica di un'applicazione industriale.

Il punto di partenza di questo studio è stato il *know how* acquisito dagli autori sui materiali allo stato solido e sullo sviluppo di processi chimico-fisici [1,2,3,4]. In coordinamento con le analisi e le proposte impiantistiche impostate dall'Università di Roma Tor Vergata (UTV nel seguito), delle quali è dato breve cenno nel seguito di questo rapporto, il lavoro è centrato sullo studio dei materiali adsorbenti potenzialmente atti a permettere recuperi energetici da cascami termici a bassa temperatura nel settore industriale di produzione della pasta, che si presta particolarmente allo scopo in quanto operante a processo continuo, in assenza di stagionalità e largamente diffuso sul territorio nazionale. L'attenzione è focalizzata in particolare sul recupero energetico nel processo di essiccazione che, in prospettiva, può essere esteso anche a differenti ambiti industriali.

Specifiche interazioni chimico-fisiche di adsorbimento¹ di un fluido su opportuni materiali allo stato solido possono essere sfruttate efficacemente per lo sviluppo di tecnologie atte a recuperi energetici da calore di scarto a bassa temperatura. Le tecnologie sviluppate prevedono l'utilizzo dei materiali adsorbenti fatti operare secondo differenti modalità.

I sistemi detti a ciclo chiuso sono tipicamente utilizzati in applicazioni per la refrigerazione e/o riscaldamento e sono del tipo "pompa di calore", cioè realizzano l'effetto utile sfruttando una fonte di calore (nel caso in esame un cascame), come fonte di alimentazione termica primaria in grado di consentire la definizione di un ciclo termico mediante differenti processi di adsorbimento e desorbimento ripetuti. L'efficienza dell'intero ciclo è funzione sia delle coppie sistema adsorbente/gas adsorbito utilizzate, sia delle temperature in cui le varie fasi del ciclo si trovano ad operare. I sistemi a ciclo aperto sfruttano il fenomeno di adsorbimento per ottenere la deumidificazione e/o l'essiccamento dell'aria. Questi sistemi sono basati sulla capacità di alcuni materiali di adsorbire l'acqua presente sotto forma di vapore nell'aria da trattare e permettono di ridurre l'umidità senza la necessità di abbassare la temperatura dell'aria stessa, come invece avviene nei sistemi tradizionali. Necessariamente, fissate le condizioni operative dell'intervento da definire, cambieranno le caratteristiche dei materiali da utilizzare e pertanto la selezione dei materiali, oggetto del presente rapporto, risulta cruciale.

Lo studio è focalizzato su una ricerca bibliografica sui materiali adsorbenti, sia di maggior consolidamento applicativo sia di più recente ideazione. Sono riportate le caratteristiche principali degli stessi, in relazione alle loro possibili applicazioni nel settore di intervento individuato. Alcuni materiali che appaiono presentare le caratteristiche più promettenti sono stati selezionati come candidati per lo sviluppo del sistema, valutandone sia la possibilità di acquisizione sul mercato, quando possibile, sia le possibilità di facile sintesi diretta. Infine, sono state individuate le principali criticità con particolare attenzione agli sviluppi implementativi futuri.

¹L'adsorbimento (dal latino adsorbere, ad (a) – sorbere (assorbire lentamente), è un fenomeno chimico-fisico di superficie che avviene all'interfaccia tra due fasi e consiste nell'accumulo di una sostanza fluida (liquida o gassosa) sulla superficie di un condensato (solido o liquido). Il processo di adsorbimento può essere di tipo chimico (chemisorbimento) o fisico (fisisorbimento) in funzione del tipo d'interazioni che s'instaurano tra la fase adsorbente e quella adsorbita. Si precisa che, sebbene alcuni autori utilizzino il termine assorbimento come sinonimo per indicare non solo l'assorbimento allo stato liquido ma anche il chemisorbimento, in questo documento il termine è utilizzato esclusivamente con riferimento all'assorbimento liquido.

2 L'adsorbimento e i materiali adsorbenti

I sistemi ad adsorbimento alimentati da energia termica disponibile da fonte solare o da calore di scarto sono un'importante possibilità alternativa rispetto ai tradizionali sistemi a compressione alimentati da energia elettrica e sono stati individuati da tempo come possibile soluzione per la produzione di calore e per la refrigerazione. I primi studi quantitativi sull'adsorbimento sono dovuti a Scheele e Fontana [5] e al lavoro pionieristico di Michael Faraday che nel 1823 dimostrò la possibilità di raffreddamento basata sull'adsorbimento per la coppia di lavoro ammoniaca - cloruro di argento [6]. A questi studi seguirono alcuni primi prodotti commerciali [7-9] ma poi la tecnologia virò verso lo sviluppo di sistemi a compressione più efficienti basati sui cloro-fluoro-carburi (CFC) [5,6]. Più recentemente in seguito alle problematiche nell'utilizzare fluidi inquinanti e tossici per l'ambiente [10,11] e comunque per contrastare il generale aumento dei consumi energetici, la ricerca sui sistemi ad adsorbimento alimentati termicamente ha avuto un nuovo forte impulso come evidenziato dalla linea temporale riportata nella Figura 1, [12].

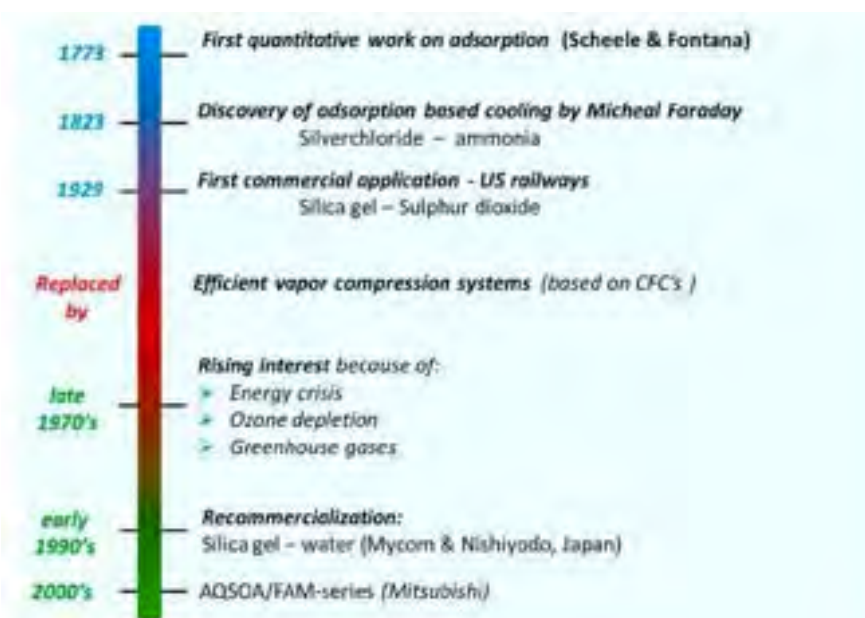


Figura 1. Breve linea temporale dagli primi anni '70 agli anni 2000 sugli sviluppi nelle ricerche e nella commercializzazione dei sistemi ad adsorbimento guidati termicamente.

Effettivamente dai primi anni 2000 molti progressi sono stati fatti ma le tecnologie non sono ancora considerate mature e i prodotti industriali disponibili costituiscono ancora una nicchia di mercato rispetto ai sistemi tradizionali di refrigeratori e pompe di calore. Più recentemente, negli ultimi 4-5 anni la situazione è ulteriormente evoluta e un numero crescente di sistemi ad adsorbimento guidati termicamente sta entrando sul mercato [5,13]. Ciò è anche dovuto agli impressionanti sviluppi delle ricerche su nuovi materiali adsorbenti.

Quest'argomento è attualmente oggetto di discussione tra gli specialisti nel campo della scienza dei materiali e quelli che si occupano delle applicazioni energetiche delle trasformazioni di calore basate sull'adsorbimento (*AHT, Adsorption Heat Transformation*). Ad esempio, la serie di conferenze IMPRES (*International Symposium on Innovative Materials for Process in Energy Systems*) ha promosso fin dalla sua prima edizione (Kyoto, 2007) un coordinamento strutturato delle attività a livello internazionale in queste due aree d'interesse [14]. Le edizioni successive IMPRES-2010 (Singapore) e IMPRES-2013 (Fukoka) hanno

dato un significativo contributo verso la convergenza di queste due comunità scientifiche che si confronteranno nuovamente a breve durante la quarta edizione IMPRES-2016 che si terrà in Italia a ottobre e che vedrà la partecipazione di diversi gruppi di ricerca italiani. Attualmente il punto di partenza della discussione si basa sul fatto che le proprietà dei materiali adsorbenti disponibili allo stato dell'arte sono ancora carenti e tuttavia progressi sostanziali sono attesi dai possibili sviluppi dei materiali. A tale scopo si dovranno sviluppare nuovi materiali *ad hoc* oppure selezionarne alcuni tra quelli esistenti che non sono stati ancora riconosciuti come promettenti per le applicazioni AHT.

Infatti, alcuni tra i principali parametri tecnologici quali il coefficiente di prestazione (COP) e la potenza specifica², i costi e la durata operativa di una macchina ad adsorbimento sono fortemente dipendenti dal materiale adsorbente e dalla sue proprietà in termini di porosità, capacità adsorbente, affinità e stabilità chimica rispetto al fluido adsorbito, stabilità termica [15-18]. In particolare, la capacità di adsorbimento specifica che si può raggiungere e la temperatura di desorbimento richiesta per una data condizione operativa dipendono direttamente dall'affinità adsorbente/adsorbato, cioè dal valore di pressione relativa p/p_0 a cui avviene l'adsorbimento e perciò, più genericamente, dalla forma dell'isoterma di adsorbimento caratteristica di una data coppia ad una certa temperatura.

Pertanto per valutare le caratteristiche dei diversi tipi di materiali adsorbenti rispetto alla possibilità di utilizzo in una fissata applicazione di recupero di calore occorrono i seguenti strumenti: conoscenze sulla chimica-fisica alla base del fenomeno dell'adsorbimento; conoscenze delle proprietà di base dei diversi tipi di materiali adsorbenti potenzialmente adatti agli scopi; quadro sui dati sperimentali disponibili allo stato dell'arte relativamente ad applicazioni di trasformazione di calore in condizioni operative quanto più possibile vicine a quelle del caso in studio scelto.

A tale scopo nel seguito di questo capitolo si danno alcuni concetti di base sull'adsorbimento e sulle caratteristiche principali di alcune classi di materiali adsorbenti potenzialmente candidabili come materiali attivi in sistemi ad adsorbimento per il recupero di cascami termici.

Nel capitolo 3, definita la scelta dell'applicazione per l'intervento di recupero energetico, si descrive quanto ricavato dallo studio della letteratura allo stato dell'arte sui materiali con caratteristiche specifiche rispetto all'applicazione.

Qui di seguito, per comodità del lettore, si dà un breve cenno sul principio di funzionamento di base dei sistemi ad adsorbimento guidati termicamente. Per maggiori approfondimenti sui diversi tipi di funzionamento e sulle possibili applicazioni dei sistemi ad adsorbimento si rimanda al rapporto RdS/PAR2015/058.

Tra i vari principi di funzionamento su cui si può basare la realizzazione di una pompa di calore ad adsorbimento guidato termicamente si considera qui il metodo di evaporazione-adsorbimento basato sulla capacità di alcuni solidi porosi di adsorbire (per chemi-sorbimento o fisi-sorbimento) in modo reversibile fasi gassose. In Figura 2 è riportata una schematizzazione delle due fasi del ciclo costituite dalla fase di lavoro e di rigenerazione rispettivamente [19].

Nella fase di lavoro del ciclo termico (Figura 2, lato sinistro), il materiale adsorbente secco è posto a contatto con l'evaporatore che contiene il fluido di lavoro. Durante questo processo il calore Q_{evap} viene sottratto dall'ambiente per evaporazione del fluido di lavoro da parte del materiale poroso adsorbente. Poiché il processo di adsorbimento è esotermico, il materiale rilascia calore Q_{ads} verso l'ambiente a temperatura intermedia. L'adsorbimento procede fino alla saturazione del materiale.

²Il coefficiente di prestazione (COP, Coefficient of Performance) è il rapporto tra l'energia utile e quella spesa e dipende da più fattori tra cui la coppia adsorbente/adsorbato, le temperature di funzionamento, la configurazione dell'adsorbitore... Per migliorare il COP è necessario migliorare lo scambio termico (materiali ad alta conducibilità termica, ottimizzazione scambio tra scambiatore e materiale adsorbente...).

La potenza specifica P_s (SPC, Specific Cooling Power nel caso di un sistema di cooling), è definita come il rapporto tra la potenza e il peso del sistema ed è inversamente proporzionale al tempo di ciclo. Sistemi con cinetica lenta danno bassa potenza specifica. Utilizzando più letti, fissi aumenta l'energia frigorifera ma non la potenza specifica, poiché aumenta anche il peso del sistema

Prima di una successiva fase di lavoro il materiale deve essere rigenerato (vedi Figura 2, lato destro): al materiale viene fornito calore di desorbimento Q_{des} a temperatura relativamente elevata (generalmente $T_{des} \leq 140^\circ\text{C}$ in funzione del tipo di materiale), il fluido desorbito dal materiale condensa quando viene in contatto con il condensatore a temperatura intermedia (tipicamente $T_{cond} \approx 30-35^\circ\text{C}$) e torna allo stato liquido rilasciando il calore di condensazione Q_{cond} e diventando quindi disponibile per il nuovo ciclo. Nel caso di un'applicazione di *cooling* questo calore viene rilasciato verso l'ambiente.

Questo ciclo può essere utilizzato sia come pompa di calore per produrre calore alla temperatura intermedia utilizzando Q_{cond} e Q_{ads} , sia come refrigeratore per produrre freddo al livello di temperatura più basso utilizzando Q_{evap} . In entrambe i casi, il ciclo richiede in ingresso energia termica la cui temperatura può essere relativamente bassa anche al di sotto di 100°C , appunto.

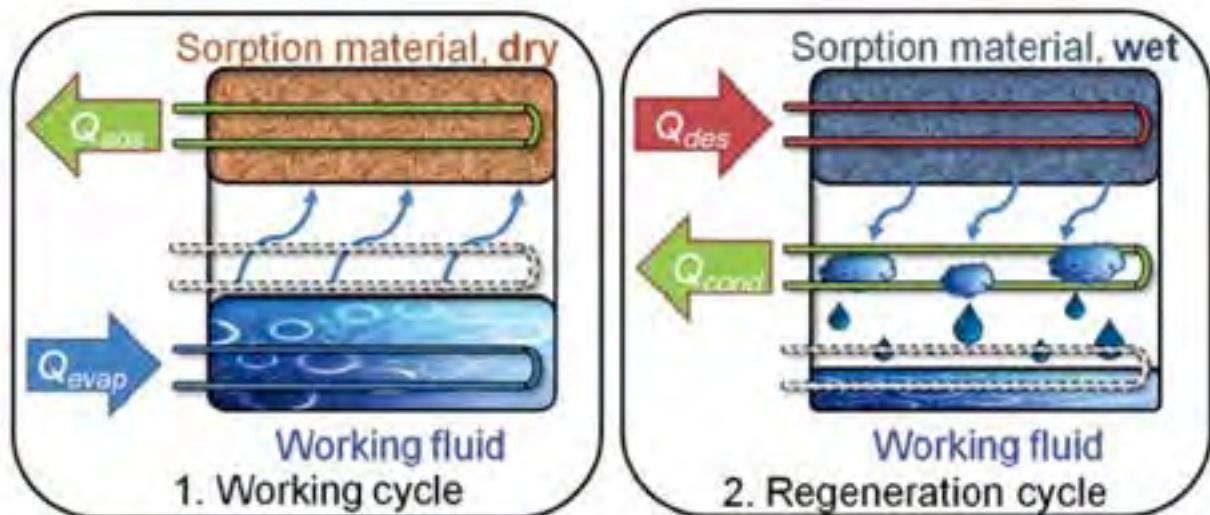


Figura 2. Rappresentazione schematica del principio di funzionamento di una pompa di calore ad adsorbimento alimentata termicamente: a sinistra il ciclo di lavoro; a destra il ciclo di rigenerazione.

2.1 L'adsorbimento

Con il termine adsorbimento si intende il fenomeno chimico-fisico del tutto generale con cui una o più specie chimiche si arricchiscono in concentrazione all'interfase tra due fasi distinte. L'adsorbimento è un fenomeno spontaneo, esotermico, accompagnato da una diminuzione dell'energia libera del sistema. Nell'interazione solido-gas le fasi coinvolte sono chiamate:

- adsorbente, la fase solida su cui avviene l'adsorbimento;
- adsorbato, il gas che viene adsorbito sull'adsorbente.

L'interazione tra la fase solida e il gas sovrastante avviene attraverso modalità che si differenziano a seconda dei tipi di legame che si instaurano tra le molecole di adsorbato e le molecole dell'adsorbente. Differenziando l'adsorbimento in funzione della differente modalità di interazione adsorbente-adsorbato abbiamo:

- Fisisorbimento o adsorbimento di tipo fisico. È generalmente rapido e altamente reversibile, con un basso grado di specificità, poiché le forze di interazione tra le molecole di gas adsorbente sono forze

dispersive, come le forze di *van der Waals*, e forze a corto raggio. L'ordine di grandezza dei legami coinvolti è 1-50 kJ/mol. Il gas può adsorbirsi sull'adsorbente anche in conformazione multi-strato, soprattutto ad alte pressioni relative. Il fisisorbimento è sempre esotermico e le energie in gioco sono dello stesso ordine di grandezza delle energie di condensazione del gas adsorbente. Essendo le energie in gioco basse, le molecole adsorbite non perdono la loro identità e desorbendo tornano alla loro forma originale.

- Chemisorbimento o adsorbimento di tipo chimico. Processo non necessariamente rapido, fortemente esotermico, selettivo e generalmente scarsamente reversibile. Le energie di interazione sono forti e pari essenzialmente a quelle coinvolte nella formazione dei legami chimici (50-500 kJ/mol); questo tipo di adsorbimento è caratterizzato principalmente dalla reattività della coppia adsorbente-gas adsorbito.

Tabella 1 sono riportate le principali proprietà che caratterizzano chemisorbimento e fisisorbimento.

Date le sue caratteristiche, l'adsorbimento è macroscopicamente evidente e di rilievo tecnologico quando la fase condensata ha elevata superficie esposta all'interfase. La forma solida che mostra maggiore superficie esposta è quella pulverulenta, essendo i termini "polvere" e "polvere fine" relativi a sistemi costituiti da particelle di dimensioni massime dell'ordine del millimetro e del micron, rispettivamente. Le singole particelle di polvere possono essere loro stesse costituite da (o al contrario raggrupparsi in) aggregati o agglomerati. Si definisce aggregato un gruppo di particelle non rigido e facilmente disperdibile. L'agglomerato invece rappresenta un gruppo rigido di particelle, fortemente connesse, in cui la superficie specifica è minore della somma delle superfici delle singole particelle.

Un solido pulverulento massimizza la propria superficie all'interfase esponendo oltre alla superficie esterna (dovuta per esempio allo stato pulverulento) anche una superficie interna, detta superficie porosa, dovuta alla porosità Π . Questa è definita come $\Pi = \frac{V_p}{(V_p + V_{np})}$ (V_p è il volume dei pori e V_{np} è il volume reale del solido, calcolato come $V = m \cdot \rho$, con m e ρ massa e densità del materiale rispettivamente). Per essere definito un poro, una cavità deve essere più profonda che larga. La presenza dei pori può essere intrinseca del materiale o dovuta all'agglomerazione di più particelle in modo da dare origine a pori di forme irregolari. L'agglomerazione di composti grafitici dà luogo a pori a fessura, pori caratteristici di alcuni composti cristallini sono invece altamente regolari e possono essere ad esempio di forma cilindrica, sferica o esagonale. I pori sono classificati in funzione della loro dimensione (si sceglie il diametro per un poro cilindrico, la distanza tra le pareti, definita larghezza del poro per i pori a fessura, la distanza minima tra le pareti per le forme irregolari). La presenza di macropori facilita l'adsorbimento di molecole grandi, mentre la microporosità determina elevati incrementi della superficie specifica e quindi della capacità di adsorbimento delle molecole. La presenza di mesopori induce il fenomeno della condensazione capillare, che è correlato alla liquefazione per capillarità dell'adsorbito nel mesoporo medesimo.

La classificazione IUPAC per i pori è riportata in Tabella 2.

L'estensione in superficie di un grammo di materiale, comprensiva dell'area micro e mesoporosa, definisce l'Area Specifica Superficiale (*Specific Surface Area, SSA*). Il termine è generalmente esposto in m^2g^{-1} ed è direttamente correlata alla capacità di adsorbimento di un determinato materiale.

La capacità di adsorbimento di un solido è valutabile attraverso l'analisi delle isoterme di adsorbimento, che rappresentano la relazione esistente tra il grado di ricoprimento di un solido e la pressione all'equilibrio del gas adsorbito sovrastante. Per tale motivo nel seguito sono esposte considerazioni essenziali sulle isoterme di adsorbimento e i materiali adsorbenti, propedeutiche al successivo lavoro di *screening* dei materiali più adeguati per il processo di efficientamento energetico individuato.

Tabella 1. Differenti caratteristiche tra fisisorbimento e chemisorbimento.

Caratteristica	Fisisorbimento	Chemisorbimento
<i>Specificità</i>	Aspecifico, si verifica, sia pure in misura ridotta, in qualsiasi sistema.	Specifico, si verifica solo quando è possibile una reazione tra adsorbente e adsorbato.
<i>Cinetica</i>	Generalmente rapida.	Generalmente con valori definiti.
<i>Strati adsorbiti</i>	A bassa pressione lo strato è monomolecolare. Successivamente possono aggiungersi altri strati. Nei solidi porosi si può verificare condensazione nei capillari.	È limitato a un mono strato.
<i>Forze di adsorbimento</i>	Deboli forze fisiche (forze di <i>Van der Waals</i>). Il calore di adsorbimento è di solito minore di 20 kJ/mole.	Trasferimento e compartecipazione di elettroni tra molecole di adsorbente e adsorbato. Il calore di adsorbimento varia solitamente tra circa 60 e 420 kJ/mole.
<i>Reversibilità</i>	Reversibile, l'adsorbato può essere rimosso facilmente dalla superficie in forma immutata.	Spesso irreversibile, l'adsorbato è rimosso con difficoltà.
<i>Effetto della temperatura</i>	Il processo è esotermico e, quindi, l'entità dell'adsorbimento diminuisce al crescere della temperatura.	La reazione di superficie avviene solo al di sopra di una data temperatura. La reazione è esotermica.

Tabella 2. Classificazione dei pori.

Definizione	Dimensione (nm)
Macropori	$d > 50$
Mesopori	$2 \leq d \leq 50$
Micropori	$d \leq 2$

2.1.1 Le isoterme di Adsorbimento

Il comportamento di un materiale adsorbente è caratterizzabile nelle sue proprietà superficiali utilizzando le isoterme di adsorbimento. Infatti si può utilizzare un adsorbato gassoso altamente aspecifico nei confronti dell'adsorbente per costruire delle curve di adsorbimento tipiche per il materiale (in generale viene utilizzato N₂ e la misura viene effettuata a 77 K, ma l'analisi non è limitata all'azoto e si possono costruire isoterme di adsorbimento con gas differenti). La costruzione delle curve di adsorbimento è la caratterizzazione principale nella qualificazione di un materiale adsorbente.

Con isoterma di adsorbimento si intende la relazione che, a temperatura costante, lega la quantità di gas adsorbito alla pressione di equilibrio.

Possiamo descrivere la quantità in moli di gas adsorbito ($n_{\text{adsorbito}}$) rispetto alla massa dell'adsorbente ($m_{\text{adsorbente}}$) come una funzione della pressione P, della temperatura T e della tipologia di adsorbente e di adsorbato $n_{\text{adsorbito}}/m_{\text{adsorbente}} = f(P, T, \text{adsorbente}, \text{adsorbato})$. A temperatura costante e per interazioni fortemente aspecifiche la relazione si semplifica in $n_{\text{adsorbito}}/m_{\text{adsorbente}} = f(P)_{T, \text{adsorbente}, \text{adsorbato}}$. Operando con gas al di sotto della loro temperatura critica (che rappresenta la temperatura massima a cui un fluido può condensare) la relazione assume caratteristiche generali ed è funzione solo della pressione relativa del gas adsorbito, come riportato nella seguente relazione (1):

$$\frac{n_{\text{adsorbito}}}{m_{\text{campione}}} = f\left(\frac{P}{P^0}\right) \quad (1)$$

dove P^0 rappresenta la pressione di condensazione del gas alla temperatura scelta.

A seconda della direzione in cui si raggiunge l'equilibrio tra le due fasi, somministrando o evacuando il gas, si può parlare rispettivamente di isoterme di adsorbimento o di desorbimento. Quando, ad una determinata pressione di equilibrio, la quantità di gas adsorbito in adsorbimento non corrisponde alla quantità di gas desorbito nella fase di desorbimento, le curve di adsorbimento e desorbimento non coincidono, mostrando una isteresi. In Figura 3 è riportata la classificazione IUPAC delle sei principali isoterme di adsorbimento, cui sono riconducibili i comportamenti caratterizzanti i materiali adsorbenti. Le forme delle isoterme danno indicazioni sulla morfologia superficiale dei materiali, così come brevemente indicato qui di seguito.

Tipo I: l'isoterma è concava rispetto all'asse delle ordinate, cresce velocemente per basse pressioni relative e raggiunge un plateau, rimanendo quasi costante fino a $\frac{P}{P^0} \cong 1$. L'isoterma di tipo I è caratteristica dei campioni fortemente microporosi: una eventuale crescita quasi verticale, in un intervallo ridotto di $\frac{P}{P^0}$, è indice di un range dimensionalmente molto ristretto di micropori, ed il plateau quasi orizzontale è indice di come il numero di molecole adsorbite sulla superficie esterna sia piccolo rispetto a quelle che riempiono i pori. Il volume di gas adsorbito dipende principalmente dal volume microporoso accessibile.

Tipo II: l'isoterma è caratteristica dei campioni non porosi o macroporosi. A bassa pressione le molecole adsorbite tendono a formare un mono-strato. Il rate di adsorbimento decresce quando il mono-strato è formato, poiché l'interazione gas adsorbente-adsorbato è minore di quella gas adsorbato-adsorbato. Se il ginocchio è ben definito la quantità di gas adsorbita al punto B rappresenta il numero di molecole necessarie per costituire uno strato singolo, poiché il cambio del rate di adsorbimento evidenzia come non vi siano più siti disponibili sull'adsorbente. Dopo il punto B l'adsorbimento continua come fenomeno multi-strato, e ad alti valori di $\frac{P}{P^0}$ il gas adsorbente tende a condensare causando l'andamento convesso della curva.

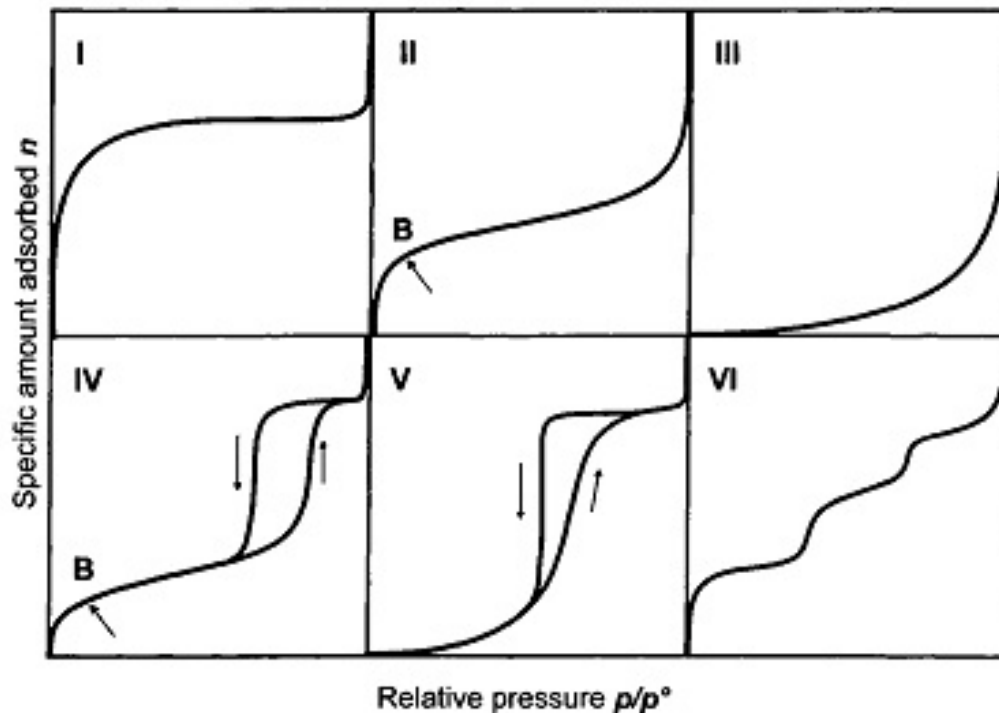


Figura 3. Differenti tipologie di adsorbimento definite secondo la classificazione IUPAC.

Tipo III: la curva è convessa, ad indice di scarse interazioni tra adsorbente e adsorbato.

Tipo IV: Le isoterme di tipo IV sono rappresentative di campioni mesoporosi. A basse $\frac{P}{P^0}$ l'andamento rispecchia quello di un isoterma di tipo II, poiché il meccanismo di riempimento del mono-strato è identico. Oltre un certo livello di pressione relativa, però, il gas tende a condensare nei mesopori e si evidenzia una rapida crescita della quantità di gas adsorbito a quella pressione. L'isteresi è segno di come vi sia resistenza del gas a desorbire dai mesopori per effetto della tensione superficiale dei menischi di liquido, e vi rimanga condensato fino a pressioni relative minori in cui avviene l'adsorbimento. La pendenza dello scalino dell'isteresi dipende, come nel campione microporoso, dalla distribuzione della larghezza dei mesopori, e la quantità di gas adsorbito nei mesopori è proporzionale dal volume mesoporoso accessibile.

Tipo V: l'andamento iniziale ricalca l'andamento di un isoterma di tipo III, mentre si evidenzia salendo con la pressione relativa una rapida crescita dovuta alla condensazione del gas nei pori. L'isoterma di tipo V è caratterizzante campioni mesoporosi la cui interazione con il gas adsorbente è minima.

Tipo VI: l'isoterma di tipo VI è associata a materiali non porosi dalla superficie altamente uniforme, riflette un meccanismo di adsorbimento multiplo strato per strato.

2.1.2 Isotherme di adsorbimento e area specifica superficiale

Data una isoterma di adsorbimento per uno specifico materiale il primo dato di caratterizzazione di un adsorbente che si può ottenere è l'area superficiale. Questa può facilmente esser calcolata dall'equazione (2):

$$SSA = n_m \cdot N_A \cdot a_m \quad (2)$$

note n_m il numero di moli di adsorbato necessario per ricoprire completamente la superficie con uno strato di gas, N_A il numero di Avogadro e a_m la superficie media occupata da una molecola di adsorbato. La

superficie occupata dalla molecola di adsorbato, o cross-sectional area, oltre ad essere specifica di ogni gas presenta dipendenza dall'interazione tra questo e l'adsorbente, e dovrebbe essere verificata per ogni sistema in analisi. Per poter standardizzare il calcolo si suppone però che il comportamento del gas fisisorbito sia indipendente dall'adsorbente e si assume che il mono-strato di adsorbato presenti una densità pari a quella di un mono-strato della stessa specie nella fase liquida con un impaccamento esagonale compatto (HCP), e si può calcolare come $a_m = f((M)/(\rho \cdot N_A))^{2/3}$ dove M rappresenta il peso molecolare dell'adsorbato, ρ la sua densità nella fase liquida e f è un fattore di correzione per la struttura, e per l'impaccamento esagonale compatto delle molecole vale 1,091. Data la forma dell'isoterma, il calcolo della superficie si riduce alla corretta individuazione della quantità di gas adsorbita nel monostrato e, evidentemente, questa dipende dalla modalità di adsorbimento dello specifico materiale nei confronti dell'adsorbato.

Il modello Langmuir è il modello di adsorbimento più semplice. Il modello è applicabile solo nel caso di solidi ad elevata microporosità (e quindi con comportamento di tipo I). La superficie adsorbente è schematizzata come una serie di N^s siti indipendenti ed equivalenti. Inoltre si suppone l'assenza di interazioni laterali tra molecole di adsorbato, e quindi che la probabilità di desorbimento sia indipendente dalla frazione di siti occupati. Definito θ come la frazione di siti occupati sul totale dei siti superficiali disponibili la velocità di adsorbimento V_{ads} sarà proporzionale alla pressione dell'adsorbato P per i siti disponibili ($V_{ads} \approx N^s(1-\theta)$) mentre la velocità di desorbimento V_{des} sarà proporzionale alla frazione di siti occupati $N^s\theta$. In condizioni di equilibrio si ha la relazione (3)

$$\Theta = \frac{bP}{(1+bP)} \quad (3)$$

dove b è la costante di equilibrio caratteristica della coppia adsorbente adsorbato. In Figura 4 è riportata una ipotetica curva di adsorbimento modello Langmuir.

Dall'analisi di Figura 4 si evidenzia un valore limite N_{sat} nella quantità in moli di gas adsorbito, valore corrispondente alla condizione di piena saturazione dei siti disponibili ($\theta=1$). Il valore limite N_{sat} corrisponde a n_m , numero di moli necessario a formare un monostrato superficiale di adsorbato. Noto tale valore, l'area superficiale specifica si può calcolare applicando l'equazione (1).

Il modello di adsorbimento tipo Langmuir non è in grado di descrivere l'intero campo di fenomenologie riportate nella Figura 3. Brunauer, Emmet e Teller [20] hanno proposto un modello di adsorbimento (detto modello BET, acronimo derivato dal nominativo degli autori) che permette di ricavare una equazione teoricamente in grado di approssimare l'intero range di comportamenti descritti dalle tipologie IUPAC di adsorbimento.

Il modello BET contempla la possibilità di un adsorbimento multistrato e tiene conto sia dell'interazione adsorbato-superficie che di quella adsorbato-adsorbato. L'interazione adsorbato-adsorbato verticale è considerata indipendente dallo strato in esame mentre l'interazione adsorbato-adsorbato orizzontale è considerata trascurabile rispetto a quella adsorbato-superficie. Il sistema è visto come composto di infiniti strati che seguono il modello Langmuir, in assenza di mobilità orizzontale dell'adsorbato tra i diversi siti e di interazioni laterali tra le molecole adsorbite. La superficie è considerata omogenea e l'energia di interazione di una molecola di gas che si adsorbe sugli strati già adsorbiti (e cioè a partire dal secondo strato) è pari all'energia di liquefazione del gas. In Figura 5 è riportata una schematizzazione del fenomeno di adsorbimento secondo il modello BET. Facendo riferimento alla figura, il modello prevede che, all'equilibrio il primo strato di gas adsorbito su θ_1 abbia velocità di desorbimento pari a quella di adsorbimento su θ_0 , il secondo strato di gas adsorbito su θ_2 abbia velocità di desorbimento pari a quella di adsorbimento su θ_1 , il terzo strato di gas adsorbito su θ_3 abbia velocità di desorbimento pari a quella di adsorbimento su θ_2 e così via dicendo. La frazione n/n_m esprime la quantità di gas adsorbita in funzione

della pressione. Differentemente da θ nell'equazione di Langmuir, n/n_m può avere anche valori superiori all'unità. A partire dai vincoli di modello si può ricavare il valore n/n_m , e la relazione corrispondente, riportata in (4), è detta equazione BET.

$$\frac{n}{n_m} = \frac{C \left(\frac{P}{P^0}\right)}{\left[1 - \left(\frac{P}{P^0}\right)\right] \left[1 - \left(\frac{P}{P^0}\right) + C \left(\frac{P}{P^0}\right)\right]} \quad (4)$$

con $C \cong e^{\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)}$ con E_1 calore di adsorbimento del primo strato e E_L calore di condensazione della fase adsorbita. L'equazione BET è esprimibile in una forma cosiddetta trasformata, riportata in (5) che esprime una funzione lineare di P/P^0 . Tale forma permette di risolvere l'equazione sia rispetto al valore del monostato adsorbito n_m che rispetto alla costante di interazione C .

$$\frac{P}{n(P^0 - P)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \cdot \frac{P}{P^0} \quad (5)$$

La relativa semplicità mostrata dall'equazione BET non è tuttavia valida nell'intero intervallo di P/P^0 , in quanto ad alte pressioni ha comportamento differenziato in funzione del numero di strati adsorbiti e, conseguentemente, deviazioni dalla linearità si osservano nell'equazione trasformata. In Figura 6 sono mostrate delle isoterme di adsorbimento teoriche ottenute con l'equazione BET in funzione del numero di strati di gas adsorbiti. Come mostrato in figura, indipendentemente dal numero di strati adsorbiti nell'intervallo $0.05 \leq P/P^0 \leq 0.3$ l'equazione BET ha comunque un comportamento univoco, indipendentemente dal numero massimo di strati considerati. Pertanto i dati di pressione relativa di equilibrio compresi tra 0.05 e 0.3 permettono una corretta applicazione dell'equazione trasformata BET.

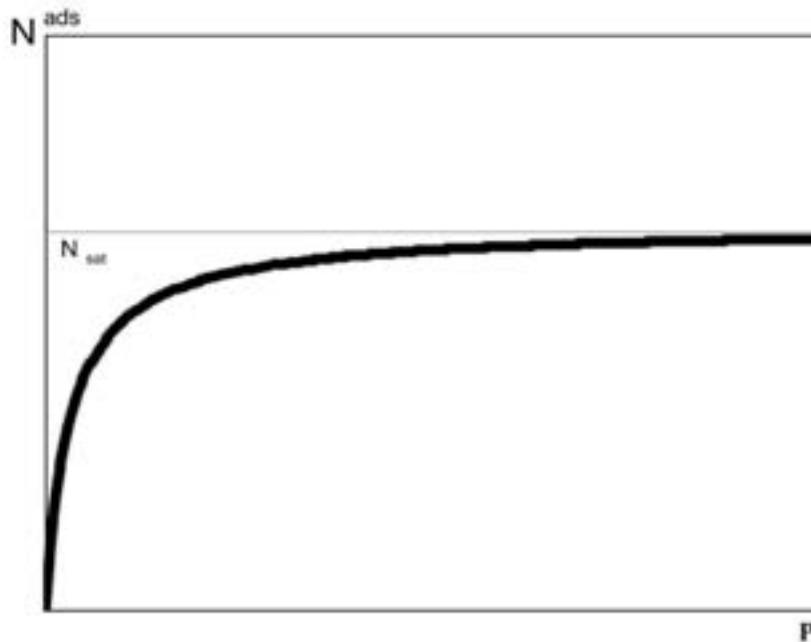


Figura 4. Curva di adsorbimento secondo l'equazione di Langmuir.

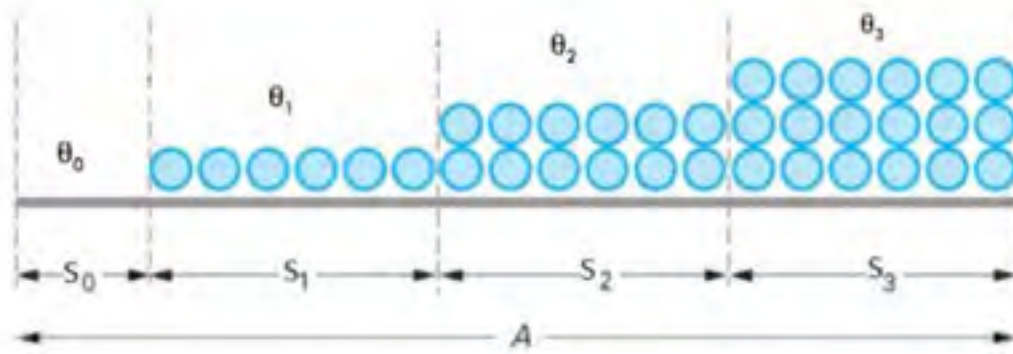


Figura 5. Schema di adsorbimento multistrato secondo le ipotesi della teoria BET. Le molecole di adsorbato sono raffigurate di colore azzurro. La sommatoria $\sum S_i$ corrisponde a θ .

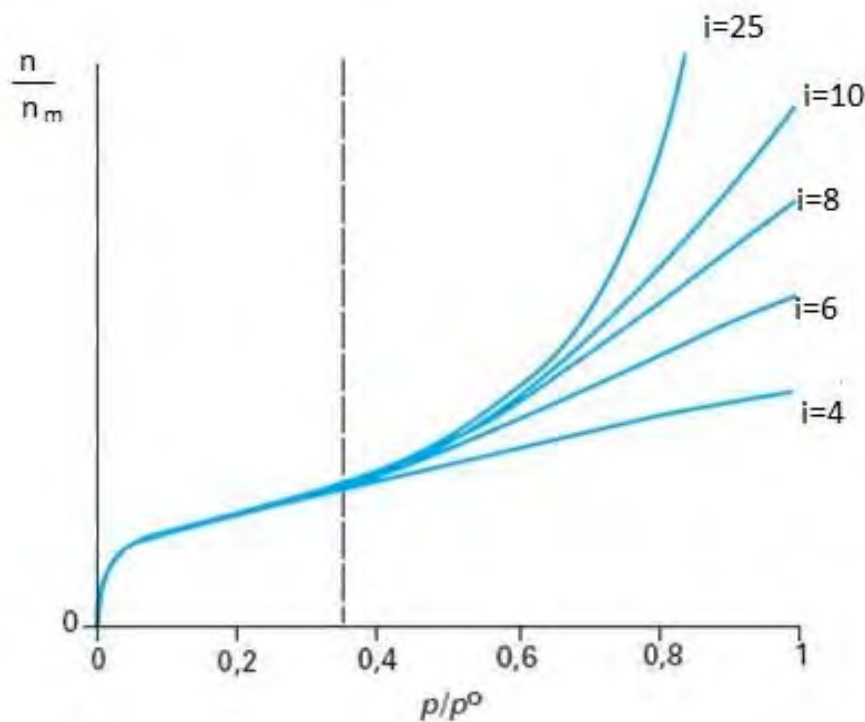


Figura 6. Rappresentazione grafica dell'equazione BET per diversi valori del numero di strati adsorbiti.

2.1.3 Isoterme di adsorbimento e porosità

Il modello BET tratta la superficie come un insieme omogeneo, non distinguendo tra superficie “esterna” e superficie “porosa”, cioè quella parte di superficie derivante dalle pareti dei pori. L’analisi della porosità, pure desumibile dalle curve isoterme di adsorbimento, va oltre lo scopo della presente nota introduttiva. Tuttavia qui rimane necessario indicare alcune tipologie di porosità, nonché le correlazioni che legano la porosità con le isoterme di adsorbimento. Le microporosità sono caratterizzate da dimensioni inferiori a 2 nm. Le isoterme di adsorbimento di materiali microporosi sono dette di tipo I, e l’interazione microporo adsorbato avviene a bassissime pressioni. Operando a valori di P/P^0 inferiori a 10^{-2} si possono ottenere differenti indicazioni morfologiche, quali il volume microporoso e la distribuzione dei micropori. Allo scopo sono utilizzati diversi metodi, tra i quali qui si riporta quello di Dubinin-Radushkevich per il volume poroso. Questo prevede il calcolo del volume poroso attraverso la linearizzazione logaritmica dell’equazione (6):

$$\frac{V}{V_0} = e^{[-(\frac{A}{\beta E_0})^2]} = e^{-\frac{RT \ln \frac{P}{P^0}}{\beta E_0}} \quad (6)$$

dove V è la quantità di gas adsorbita alla pressione relativa P/P^0 e temperatura T , V_0 il volume microporoso totale, E_0 l'energia di adsorbimento caratteristica del vapore di una sostanza presa a riferimento (il benzene) e β il coefficiente di affinità, che assume valore unitario quando l'adsorbato è il benzene.

Ai fini dell'applicazione proposta nella presente attività hanno rilevante interesse i materiali in grado di mostrare un incremento (il più netto possibile) della propria capacità di adsorbimento in un intervallo di P/P^0 compreso tra 0.2 e 0.6 (vedi nel seguito del presente rapporto). La semplice analisi qualitativa delle isoterme standard di adsorbimento (vedi Figura 3), chiaramente indica che i materiali in grado di mostrare questa caratteristica sono quelli che mostrano curve di tipo IV e V, tipicamente caratterizzati da mesoporosità. Come detto in precedenza, la mesoporosità è caratterizzata da dimensioni dei pori tra 2 e 50 nanometri e in tale *range* dimensionale avviene il fenomeno della condensazione capillare dell'adsorbato. In Figura 7 è schematizzato il fenomeno dell'adsorbimento di un gas in un ipotetico materiale mesoporoso.

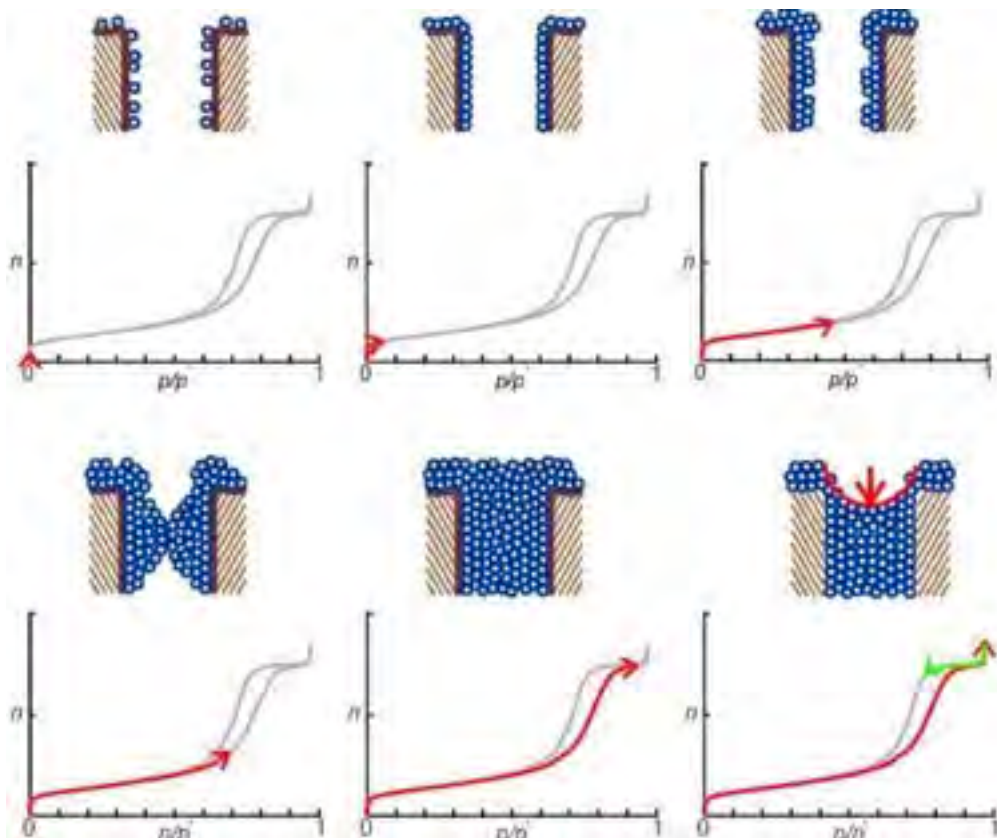


Figura 7. Comportamento all'adsorbimento (curva rossa) e al desorbimento (curva verde) di un ipotetico materiale mesoporoso. Per ogni punto di equilibrio dell'isoterma raggiunta (freccia rossa in adsorbimento, verde in desorbimento) è indicato lo stato del mesoporo nelle sue condizioni di riempimento. Si noti la raggiunta condizione di condensazione capillare dovuta al riempimento del poro.

É possibile valutare la dimensione mesoporosa attraverso l'equazione di Kelvin sulla condensazione capillare riportata in (7):

$$\ln \frac{P}{P^0} = \frac{2\gamma V_L}{r_k RT} \quad (7)$$

dove γ rappresenta la tensione superficiale del liquido nel microporo, V_L il volume molare del liquido, r_k il raggio di Kelvin e R e T sono la costante universale dei gas e la temperatura di misura rispettivamente. Opportune elaborazioni numeriche, tra le quali molto utilizzata è la metodologia elaborata da Barret, Joyner e Halenda [21] che deriva dall'equazione di Kelvin, permettono di ottenere la distribuzione dei pori.

2.1.4 Cenni sulle tecniche di caratterizzazione dell'adsorbimento

La costruzione dell'isoterma di adsorbimento richiede che sia misurata la quantità di gas adsorbito in funzione della pressione relativa di equilibrio dell'adsorbato gassoso. Tale informazione può essere ottenuta in modalità differenti, siano esse volumetriche che gravimetriche. La manometria di adsorbimento consiste nel misurare la pressione di un gas che si stabilisce all'equilibrio dopo piccole aggiunte note del gas medesimo sul substrato adsorbente, anch'esso in un volume noto, a temperatura fissata e costante. La differenza tra la pressione attesa dopo l'aggiunta del gas e la pressione misurata effettiva permette di calcolare la quantità di gas fissata sulla superficie del solido. Ripetute aggiunte successive di volumi noti di gas permettono di ottenere l'intera curva sperimentale. Una seconda metodologia di misura dell'adsorbimento è quella gravimetrica. L'adsorbente è posto a diretto contatto con il gas all'interno di una bilancia con il porta campione chiuso rispetto all'ambiente esterno e dove sia possibile misurare la pressione della fase gassosa sovrastante. A temperature basse, come ad esempio nel caso di N_2 liquido (77K) la cella di misura è raffreddata. Tuttavia il campione all'interno della cella si trova a temperature leggermente maggiori da quella dell'azoto liquido e questo si riflette sulle misure delle isoterme, che danno valori di pressioni di equilibrio maggiori di quelli determinabili con il metodo volumetrico. Inoltre, nel caso dei mesopori di maggior dimensione, si possono avere situazioni di non possibilità di misura per condensazione all'interno dei pori medesimi, in quanto l'azoto condensa anche sulla parete fredda della cella di misura. A dispetto del non ottimale comportamento con l' N_2 a 77K, la gravimetria di adsorbimento è estremamente indicata per la misura di adsorbimento a temperatura ambiente, per sostanze aventi massa molecolare più elevate. Tra queste, per l'acqua (essendo la deumidificazione nel processo di produzione della pasta d'interesse nel presente rapporto), è possibile ottenere le isoterme di adsorbimento utilizzando una tecnica dinamica [22,23], quale la *Thermal Programmed Desorption* (TPD). Il metodo consiste nel mettere il campione in condizioni di adsorbimento a una determinata pressione relativa e nell'indurre un successivo brusco desorbimento con misura della quantità precedentemente adsorbita. Nella pratica il campione da misurare è posto in un flusso di gas adsorbibile e He (l'elio non è praticamente adsorbito nella maggior parte dei casi di interesse tecnologico), per indurre gli effetti di adsorbimento alla temperatura di interesse. L'apparecchiatura è in grado di misurare la concentrazione di gas all'uscita del campione e pertanto la costanza della sua concentrazione in uscita definisce la condizione di equilibrio in adsorbimento del substrato. Una successiva brusca variazione di temperatura indurrà il campione al desorbimento completo e la misura dell'eccesso del gas darà indicazioni della quantità adsorbita. Variando la concentrazione del gas d'interesse nell'elio è possibile ottenere l'intera isoterma.

Avendo per obiettivo lo studio dei materiali atti alla deumidificazione industriale della pasta durante la fase di essiccamento, nel presente paragrafo sono stati esposti in maniera sommaria i cenni necessari alla definizione di un quadro d'insieme del fenomeno dell'adsorbimento e del comportamento dei materiali adsorbenti, propedeutico alla successiva fase di selezione dei materiali adeguati per l'applicazione individuata. Dopo aver descritto il comportamento dei materiali adsorbenti secondo le differenti tipologie

riscontrabili, sono stati dati brevi cenni sulle metodologie di elaborazione delle isoterme, nonché sulle differenti tecniche di caratterizzazione dei materiali rispetto agli specifici adsorbati. In particolare, tra le differenti tecniche di misura dell'adsorbimento, appare interessante la TPD, in quanto può facilmente adattarsi all'ottenimento delle specifiche caratterizzazioni tecnologiche richieste dall'applicazione che vede l'utilizzo di materiali adsorbenti e acqua in condizioni non convenzionali sia per temperature di esercizio che per le condizioni stesse di desorbimento.

2.2 Materiali e sistemi di trasformazione del calore

Le proprietà di tipo generale che sia l'adsorbente sia l'adsorbato dovrebbero avere per essere considerati candidabili in applicazioni di trasformazione del calore sono principalmente: facile reperibilità, basso costo, non pericolosità, stabilità, durabilità. Inoltre, il materiale adsorbente dovrebbe avere elevata superficie specifica, elevata capacità adsorbente, elevata conducibilità termica e bassa capacità termica (definita come $C=Q/\Delta T$ [J/K], cioè il rapporto tra il calore scambiato dal sistema con l'ambiente e la variazione di temperatura conseguente). L'adsorbato oltre alle caratteristiche di tipo generale di cui sopra dovrebbe avere un elevato calore latente di evaporazione (quantità di energia/calore necessaria a far avvenire la transizione di fase) e una pressione di saturazione che alle temperature di lavoro sia prossima al valore di 1 atm o comunque al di sotto di 5 atm.

Per una fissata coppia adsorbente - adsorbato, le principali caratteristiche del fenomeno di adsorbimento dovrebbero essere: reversibilità (dopo avere raggiunto la saturazione, cioè dopo aver adsorbito la massima quantità di adsorbato, l'adsorbente deve poter essere integralmente rigenerato); isoterme di adsorbimento sigmoidali (a "S", di tipo IV o V secondo IUPAC); isoterme di adsorbimento distanti per piccole differenze di temperatura; bassa temperatura di rigenerazione; basso calore di adsorbimento; elevata cinetica di adsorbimento/desorbimento; assenza (o comunque presenza contenuta) di fenomeni d'isteresi nel processo di desorbimento.

In senso generale si ritiene che un materiale adsorbente ottimale per applicazioni di trasformazione di calore debba avere una capacità di adsorbimento dei vapori dell'adsorbato molto alta e tale affermazione è fatta in modo ricorrente nella letteratura specifica. Tuttavia è opportuno fare alcune precisazioni. È intuitivo che l'esistenza di un'interazione di tipo forte tra adsorbente e adsorbato favorisca un'alta capacità di adsorbimento. Allo stesso tempo, però un'interazione forte implica alte temperature di desorbimento (>200-300°C). E dunque, nel caso in cui l'alta capacità di adsorbimento sia dovuta a un'interazione di tipo forte, questa sarebbe sfavorevole per applicazioni di trasformazione del calore basate sul recupero di fonti termiche degradate. Esempi di questo caso sono le zeoliti che per desorbire acqua o metanolo a devono subire trattamenti fino a temperature dell'ordine di 200-350°C. D'altra parte le interazioni adsorbente-adsorbato troppo deboli che favoriscono il desorbimento a bassa temperatura possono non essere una *driving force* sufficiente ad innescare la fase di adsorbimento. Pertanto, un materiale adsorbente ideale dovrebbe mostrare un'affinità moderata verso le molecole dell'adsorbato in funzione delle particolari condizioni operative definite per un dato ciclo termico. Di conseguenza, in funzione dell'applicazione e della fonte termica di alimentazione disponibile, le caratteristiche del materiale adsorbente determinano direttamente la fattibilità, le prestazioni, l'efficienza e i costi del sistema. Allo stato dell'arte esistono diverse classi di materiali adsorbenti che possono essere utilizzati in applicazioni di trasformazione di calore e spesso le proprietà esibite non sono ancora sufficienti per un pieno sviluppo delle tecnologie. I futuri progressi dipendono fortemente dallo sviluppo di materiali adsorbenti innovativi e/o di materiali adsorbenti noti con proprietà o migliorate e modulate sulla specifica applicazione.

Nei paragrafi seguenti sono descritte le principali classi di materiali che sono già impiegate o sono vantaggiosamente utilizzabili in sistemi di trasformazione di calore. Si espongono le caratteristiche principali dei solidi adsorbenti, secondo una classificazione di massima che li vede divisi in fisi-sorbenti,

chemi-sorbenti, e compositi. Per questi sono riportati alcuni esempi di applicazione in sistemi di trasformazione di calore.

2.2.1 Materiali fisi-sorbenti

Come visto sopra, i materiali fisi-sorbenti sono materiali che interagiscono con la fase adsorbita mediante interazioni superficiali secondarie (tipo *van der Waals*) dovute alla formazione di dipoli permanenti presenti sulla superficie o temporanei indotti dalla presenza stessa dell'adsorbato. L'interazione non comporta la formazione di legami chimici e l'adsorbato può legarsi anche per liquefazione di strati molecolari successivi. I materiali fisi-sorbenti includono in generale tutti i materiali a elevata superficie e tipici esempi sono i carboni attivi, le zeoliti, i silicati e sistemi polimerici ibridi quali i reticoli metallorganici (da qui in avanti MOFs, *Metal Organic Frameworks*).

I carboni attivi (CA) comprendono una vasta gamma di materiali contenenti carbonio amorfo e caratterizzati da un alto grado di porosità, elevata area specifica e un alto grado reattivo della superficie. Queste caratteristiche rendono il CA un eccellente adsorbente molto utile in un'ampia varietà di processi, quali tradizionalmente filtrazione, purificazione, deodorizzazione e decolorazione. In Figura 8A è mostrata una rappresentazione schematica del carbone attivo considerato come costituito da piani grafitici ripiegati su se stessi. In Figura 8B si riporta un'immagine osservata al microscopio elettronico che mette in evidenza le caratteristiche morfologiche di porosità di un tipico CA.

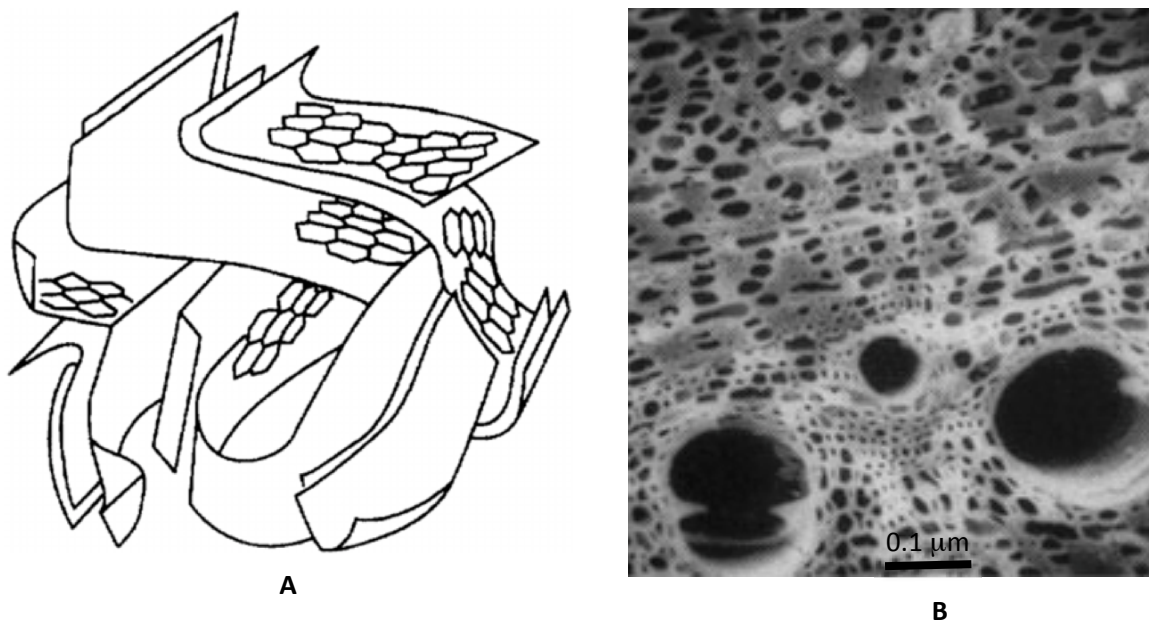


Figura 8. A) Rappresentazione schematica della microstruttura di un carbone attivo. B) Immagine SEM di un carbone attivo commerciale poroso.

La struttura porosa del carbone attivo è costituita da un insieme di canali irregolari con area porosa maggiore sulla superficie del grano e minore all'interno. Esistono numerosi tipi di carbone attivo caratterizzati da porosità con differente distribuzione delle dimensioni (micro- e/o meso- e/o macro-porosità).

I carboni attivi possono avere diverse forme:

- granulare, con particelle di forma irregolare e dimensioni da 0.2 a 5 mm; questo tipo è utilizzato sia per trattare liquidi che gas in differenti applicazioni;
- polvere, con particelle di dimensioni normalmente inferiori a 0.2 mm; questi carboni attivi sono normalmente usati per trattamenti in fase liquida o per fumi di incenerimento;
- estruso, a forma di cilindretti con diametro da 0.8 a 5 mm.; l'estruso viene normalmente impiegato per il trattamento in fase gassosa visti i bassi valori di perdite di carico, l'elevata resistenza meccanica e il basso contenuto di polvere;
- fibre, hanno area superficiale specifica maggiore di quella del CA e distribuzione dei pori più uniforme; sono largamente impiegate nelle fabbriche di produzione d'indumenti e tessuti.

Il carbone attivo può essere prodotto da quasi tutta la sostanza organica a elevato contenuto di carbonio, compreso legno, carbone, torba, gusci di noci e delle noci di cocco, ecc. Quasi tutta la materia organica a elevata percentuale di carbonio può teoricamente essere attivata per aumentare le relative caratteristiche sorbenti. In pratica, tuttavia, i candidati migliori per carbone attivo contengono una quantità minima di materiale organico, hanno una lunga vita d'immagazzinaggio, devono conservare le loro proprietà nelle circostanze d'uso più duro, possono essere ottenuti a un basso costo e ovviamente sono capaci di produrre un prodotto attivo d'alta qualità una volta processati.

Il processo di produzione consiste in un trattamento ad alta temperatura per pirolizzare e carbonizzare la materia prima organica. Il materiale pirolizzato è poi attivato mediante un trattamento in gas. La materia prima da cui un dato carbone attivo è prodotto ha un importante effetto sulla distribuzione di porosità e area. Di conseguenza, i carboni attivi prodotti da materie prime differenti possono avere qualità adsorbenti molto diverse. La seguente Tabella 3 riassume alcune delle caratteristiche di CA in funzione delle materie prime usate.

Tabella 3. Alcune caratteristiche dei carboni attivi in funzione della materia prima organica da cui sono ottenuti.

Materia prima	Densità (kg/L)	Struttura del CA	Applicazioni
<i>Legno tenero</i>	0.4 – 0.5	molle, macroporoso	adsorbimento di fase acquosa
<i>Lignite</i>	1.0 – 1.3	duro, micro e mesoporoso	trattamento d'acqua di scarico
<i>Nutshells</i>	1.4	duro, alta concentrazione di micropori	adsorbimento di fase vapore
<i>Antracite</i>	1.5 – 1.8	duro, macroporoso	adsorbimento gas

Scegliendo opportunamente il materiale precursore e controllando i processi di pirolisi e attivazione è possibile modulare la struttura porosa del CA da utilizzare per una specifica applicazione. Per un certo materiale carbonaceo originale in funzione dei metodi di trattamento di pirolisi e attivazione, sulla superficie del carbone attivo si possono avere diversi tipi di gruppi funzionali. Le proprietà di adsorbimento dipendono dal grado di porosità e dall'estensione della superficie specifica così come dal tipo di gruppi funzionali presenti. Tipicamente la mesoporosità è la caratteristica preferibile per applicazioni di adsorbimento da fase liquida, mentre la microporosità è sfruttata nell'adsorbimento di fasi gassose. Per

quanto concerne i gruppi funzionali, i gruppi aromatici, ad esempio, aumentano la capacità di adsorbimento mentre gruppi solfonici la diminuiscono; gruppi funzionali acidi aumentano la selettività dell'adsorbimento.

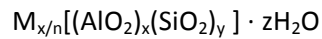
Nei sistemi ad adsorbimento i CA sono comunemente usati in coppia con il metanolo e l'ammoniaca [24]. Il processo di adsorbimento per le due coppie è simile e avviene principalmente nei micropori il cui volume specifico è dell'ordine di 0.15-0.50 cm³/g e la superficie microporosa costituisce circa il 95% della dell'area specifica totale. L'andamento delle isoterme di adsorbimento tipiche di una coppia CA/metanolo e CA/ammoniaca è di tipo I con *uptake* massimo a bassi valori di pressione relativa.

La coppia CA/metanolo è una delle più utilizzate nei sistemi di refrigerazione a adsorbimento per la sua elevata capacità di adsorbimento e per la bassa entalpia di adsorbimento, dell'ordine di 1800-2000kJ/kg. Quest'ultima caratteristica risulta vantaggiosa per ottenere buoni coefficienti di prestazione poiché il principale consumo di calore nella fase di desorbimento è dovuto all'entalpia di adsorbimento; quanto minore è l'entalpia di adsorbimento, maggiore è l'effetto utile prodotto per un dato calore di alimentazione. Un altro vantaggio di questo sistema consiste nella bassa temperatura di desorbimento che è dell'ordine di 100°C e che lo rende adatto in applicazioni alimentate da cascami termici degradati o da fonte solare. Tra gli svantaggi del sistema CA/metanolo citiamo i seguenti: poiché a temperature superiori a 120°C il CA catalizza la decomposizione del metanolo, è opportuno utilizzare questa coppia in applicazioni con temperature di lavoro inferiori a 120°C; il metanolo ha un alto livello di tossicità; il sistema deve operare in condizioni di vuoto con conseguente aumento della complessità tecnologica (piccoli rientri di aria possono alterare seriamente le prestazioni del sistema); conducibilità termica scarsa.

La coppia CA/ammoniaca esibisce un calore di adsorbimento simile a quello della coppia CA/metanolo con il vantaggio di avere una pressione di lavoro maggiore (circa 16 bar alla temperatura di condensazione di 40°C). Questo è vantaggioso in termini di trasferimento di massa (migliore) e di tempi di ciclo (minore). Inoltre il sistema CA/ammoniaca può essere utilizzato in sistemi operanti fino a temperature di circa 200°C. Gli svantaggi sono legati all'uso dell'ammoniaca che è tossica e non è compatibile con l'uso di parti in rame (di conseguenza è necessario realizzare le parti a contatto con materiali inerti e più costosi) . Inoltre a parità di condizioni operative, la capacità di adsorbimento è minore (circa 0.30 g/g) rispetto a quella del sistema a metanolo (circa 0.45 g/g).

Sistemi di tipo analogo in combinazione con il metanolo si ottengono utilizzando il carbone attivo in forma di fibre. In confronto con il carbone attivo in forma granulare, le fibre hanno un'area superficiale specifica maggiore e distribuzione dei pori più uniforme. Per questi sistemi si possono ottenere capacità di adsorbimento di circa 2-3 volte maggiore rispetto al CA. Tra gli svantaggi delle fibre da tener presente ai fini dell'applicazione tecnologica, sono da citare la conducibilità termica anisotropa e la resistenza termica di contatto tra la fibra e la parete dell'adsorbente più alta rispetto al carbone attivo in forma granulare.

Le zeoliti sono allumino silicati cristallini di alcali o elementi di terre alcaline quali sodio, potassio e calcio e hanno la seguente composizione chimica:



Dove x e y sono interi, $y/x \geq 1$, n è la valenza del catione M e z è il numero di molecole d'acqua per ogni cella unitaria.

L'unità strutturale primaria delle zeoliti è costituita dalle unità tetraedriche di silicio e alluminio, SiO_4 e AlO_4 . Queste sono assemblate in unità secondarie poliedriche come cubi, prismi esagonali, ottaedrici e ottaedri troncati. Gli atomi di silicio e alluminio situati ai vertici dei poliedri sono legati da atomi di ossigeno in condivisione. La struttura risultante della zeolite consiste in un reticolo cristallino tridimensionale regolare costituito dall'assemblaggio di unità secondarie. I tetraedri possono essere assemblati in numerosi modi a formare centinaia di strutture cristalline di cui una parte minoritaria si trova in depositi naturali. Mediante sostituzione isomorfa di atomi di Al e/o Si con altri elementi sono stati ottenuti per via sintetica una miriade di altri materiali noti come *setacci molecolari* che sono di grande interesse nella catalisi in particolare per la presenza di porosità grandi, canali e siti catalitici non acidi.

Tra le zeoliti d'interesse per l'adsorbimento sono citate nel seguito le zeoliti naturali A, X e Y e alcuni tipi di setacci molecolari. In Figura 9 è riportata una rappresentazione schematica della cella unitaria delle zeoliti di tipo A, X e Y. L'unità strutturale delle zeoliti A, X e Y è la struttura ottaedrica tronca mostrata nella Figura 9, schema A. Quest'unità è chiamata *sodalite* o β *cage* in quanto il minerale è formato dalla fusione di anelli a quattro *cage*. Le β *cage* si legano a formare la zeolite A con struttura a prisma a quattro membri (Figura 9, schema B): la cella unitaria mostrata contiene 24 tetraedri, di cui 12 di AlO_4 e 12 di SiO_4 . La struttura delle zeoliti naturali X e Y è la stessa della faujasite naturale. In questo caso le unità di sodalite sono legate attraverso prismi a sei membri. La Figura 9, schema C mostra la rappresentazione di una zeolite X. Ogni cella unitaria contiene 192 tetraedri $(Si,Al)O_4$, dove il numero di ioni alluminio per unità di cella varia da 96 a 77 (i.e. $Si/Al=1-1.5$) per la zeolite X e da 76 a 48 ($Si/Al= 1.5-3$) per la zeolite Y.

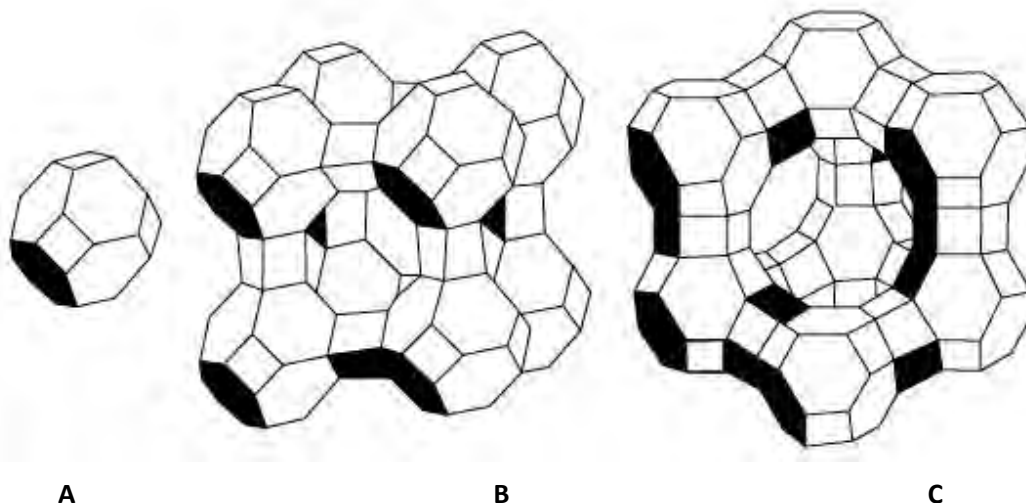


Figura 9. Rappresentazione schematica della struttura delle zeoliti: A) β cage, o sodalite a struttura ottaedrica troncata; B) cella unitaria di una zeolite di tipo A; C) faujasite, nella rappresentazione una cella unitaria di una zeolite di tipo X.

La struttura regolare porosa (dimensione dei pori 0.3-1.5 nm) dello scheletro alluminosilicato è responsabile delle ottime proprietà adsorbenti delle zeoliti che possono adsorbire grandi quantità di molecole. Ad esempio una zeolite A, nella forma completamente idratata, contiene 27 molecole di acqua per cella unitaria.

Le dimensioni dei pori determinano la selettività verso differenti tipi di adsorbati e la struttura a gabbie fa sì che l'adsorbimento avvenga per uno stretto intervallo di dimensioni.

Le zeoliti naturali conosciute sono più di quaranta ma in caso di specifiche esigenze di alta purezza e porosità si preferisce scegliere tra le circa 150 strutture di zeoliti ottenute mediante sintesi chimica³. Per queste, infatti, a fronte dei maggiori costi, la capacità di adsorbimento può essere modulata variando il contenuto di silicio e alluminio: più è basso il rapporto Si/Al, maggiore è la capacità di adsorbimento. Inoltre, in funzione del metodo di sintesi scelto, è possibile ottenere materiali con differenti dimensioni della porosità e con distribuzioni molto strette delle dimensioni.

Le zeoliti naturali di tipo A, X e Y hanno un'alta affinità con l'acqua dovuta alla carica elettrostatica del reticolo zeolitico che promuove l'adsorbimento di molecole polari. Presentano, infatti, isoterme di adsorbimento di acqua di tipo I caratterizzate da *uptake* molto ripido a valori molto bassi di p/p_0 , il più delle volte inferiori a 0.1. Inoltre, a causa del forte legame tra le molecole d'acqua e i gruppi Al^{3+} questi materiali possono essere rigenerati a temperature elevate, generalmente maggiori di 200°C.

La possibilità di utilizzare i reticoli allumino-silicati nelle applicazioni di adsorbimento è legata alla possibilità di ottenere una sostanziale modifica del loro carattere altamente idrofilico mediante la riduzione della forte interazione elettrostatica con le molecole di acqua. La struttura delle zeoliti può essere modificata attraverso vari metodi tra cui lo scambio di cationi, la variazione del rapporto Al/Si mediante dealluminazione oppure la funzionalizzazione mediante chemi-sorbimento di organo silani.

In letteratura sono riportati diversi esempi di applicazione di zeoliti modificate in sistemi di refrigerazione e deumidificazione ad adsorbimento. Le più comunemente impiegate tra quelle di tipo naturale sono la cabasite, la cowlesite e la faujasite e, tra i setacci molecolari, la 3A, 4A, 5A, 10X e 13X [24].

Una classe di setacci molecolari con interessanti proprietà di adsorbimento è costituita dai sistemi basati sugli alluminio fosfati, specificamente denominati in base alla composizione come AIPO (alluminio fosfati), SAPO (silico alluminio fosfati) e FAPO (ferro alluminio fosfati), rispettivamente.

Un reticolo AIPO, con formula empirica $AlPO_4$ consiste tipicamente in unità tetraedriche costituenti $[AlO_4]$ e $[PO_4]$. Le unità sono in rapporto 1 a 1 e la risultante struttura AIPO è elettricamente neutra. I sistemi di tipo SAPO si ottengono per introduzione nel reticolo di cariche negative mediante parziale sostituzione delle unità $[PO_4]$ con unità $[SiO_4]$.

Questi materiali hanno struttura zeolite-*like* e, analogamente alle zeoliti, esibiscono una grande diversità di strutture reticolari regolari con cavità, canali e siti cationici. Al contrario delle zeoliti, però presentano isoterme di adsorbimento di acqua a "S" di tipo V e questo li ha resi molto interessanti in campo applicativo. Esistono, infatti, alcuni esempi di sistemi basati su alluminiofosfati che sono stati sviluppati su scala commerciale e che sono già utilizzati in sistemi ad adsorbimento per il condizionamento e per la deumidificazione.

In Figura 10 sono mostrate a confronto le isoterme di adsorbimento di acqua per una zeolite naturale di tipo Y (tipo I) e un materiale zeolite-*like* (tipo IV) in confronto con tipiche isoterme di gel di silice[25].

³La classificazione più completa delle zeoliti è riportata nella guida "Atlas of Zeolite Structure Type" di W.M. Meier & D.H. Olson che viene periodicamente aggiornata e che dal 2001, su raccomandazione della IUPAC, è stata intitolata "Atlas of Zeolite Structure Type a Atlas of Zeolite Framework Type."

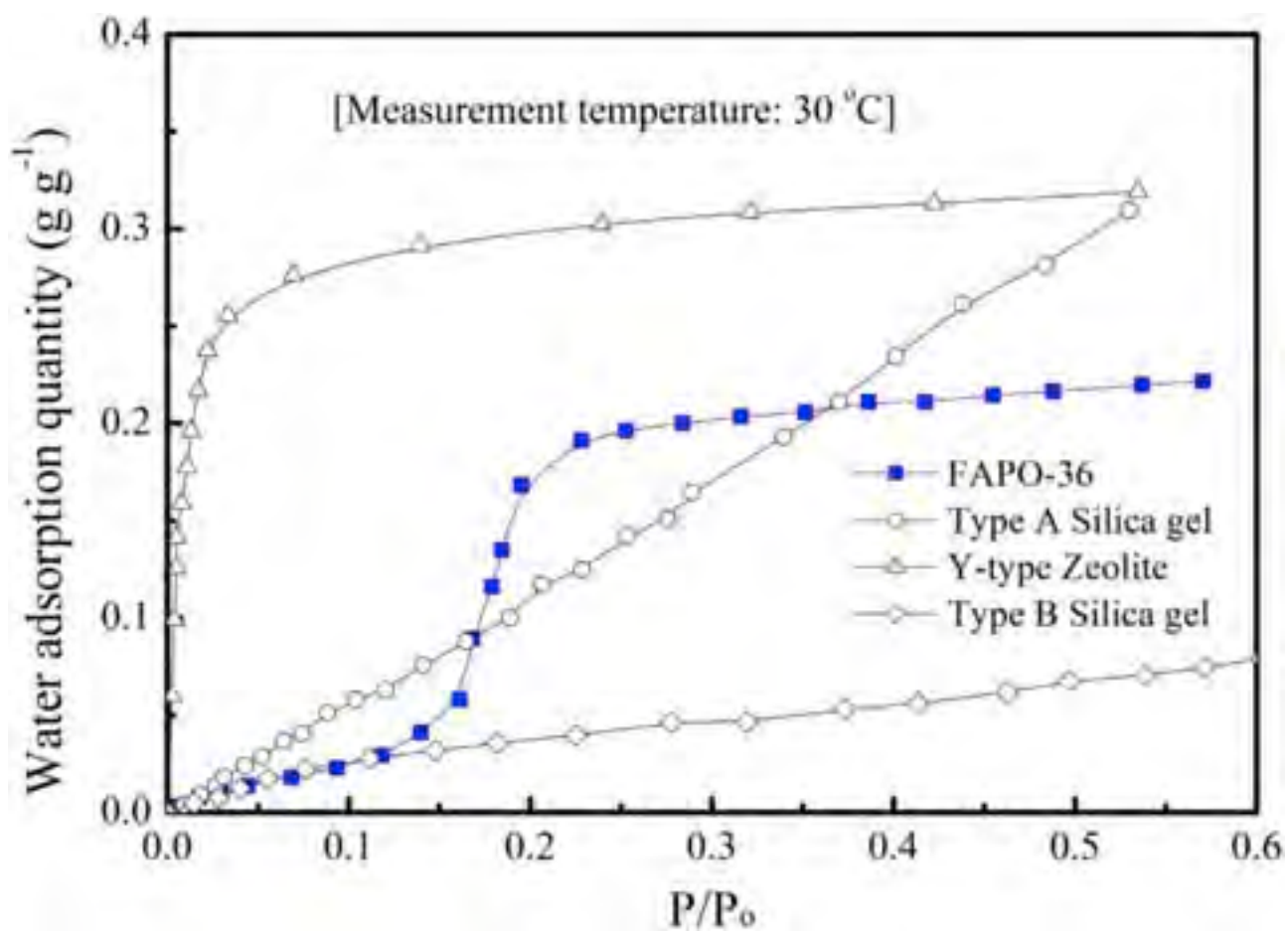


Figura 10. Isotherme di adsorbimento di vapore di acqua a 30°C per una zeolite naturale (Y-type Zeolite) e un setaccio molecolare zeolite-like Ferroalluminofosfato (FAPO-36).

Il gel di silice è un tipo di silice sintetica amorfa con formula generale $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Generalmente è sintetizzato mediante due tipi di approccio, un metodo è basato sulla polimerizzazione dell'acido silicico $\text{Si}(\text{OH})_4$, una via alternativa è basata sull'aggregazione di particelle di silice colloidale. L'acido silicico, preparato per idrolisi di alcossidi di silicio, è instabile e polimerizza spontaneamente per formare il reticolo di silossani (Si-O-Si). Durante la polimerizzazione alcuni gruppi silanolo Si-OH non reagiscono e rimanendo non condensati contribuiscono al carattere idrofilico del gel di silice. Il secondo metodo basato sull'aggregazione delle particelle di silice per mezzo delle forze di *van der Waals*, produce la formazione di ponti cationici. L'idrosol di silice è ottenuto mediante la polimerizzazione di una sorgente di silicio, ad esempio silicato di sodio con un acido minerale, ad esempio acido solforico. Quando la polimerizzazione è completa si forma un composto gelatinoso bianco, il gel di silice che in seguito viene purificato e attivato. In Figura 11 è mostrata una rappresentazione schematica della sua struttura del gel di silice.



Figura 11. Rappresentazione schematica della struttura del gel di silice nella forma secca e idrata.

Le proprietà texturali del gel di silice prodotto dalla sintesi e seccato possono essere modulate in vari modi. In funzione delle condizioni di sintesi tra le quali la natura chimica e la concentrazione dei precursori, la temperatura e il pH dei diversi stadi d'idrolisi, condensazione, transizione sol-gel e invecchiamento nonché in funzione dei processi di attivazione, il gel di silice può mostrare differenti caratteristiche di area superficiale volume poroso e dimensione delle particelle. In conseguenza delle metodiche scelte la dimensione dei pori varia da circa 2 nm per il gel di silice cosiddetto a densità regolare (RD), a 15-20 nm per il gel di silice a bassa densità e, corrispondentemente, i volumi porosi vanno da 0.3-0.4 a 1.0-1.5 cm^3/g .

I gel di silice sono stati ampiamente studiati come materiali adsorbenti idrofili grazie alla loro alta affinità verso il vapore d'acqua, l'elevata capacità di adsorbimento di acqua anche a bassa umidità relativa e non ultimo le loro caratteristiche di basso costo e facilità di rigenerazione a bassa temperatura. Il gel di silice puro è il più comune adsorbente per l'acqua, alcune modifiche si sono dimostrate efficaci per migliorarne la capacità di adsorbimento. I metodi per modificare il gel di silice sono diversi in base alla caratteristica che si desidera alterare ad esempio la dimensione delle particelle, o le condizioni cui avviene l'adsorbimento dell'acqua. Per aumentare la capacità di adsorbimento di acqua si riducono le dimensioni delle particelle e di conseguenza si ottiene un aumento dell'area superficiale e del volume poroso. In aggiunta riducendo le dimensioni dei pori si ha un aumento dell'idrofilicità e quindi della capacità di adsorbimento di acqua. Differenti metodi sono stati pubblicati per la preparazione di particelle di gel di silice, basati sul principio che la formazione di micropori dipende fortemente dalle dimensioni delle particelle primarie. Inibendo la crescita delle particelle primarie durante la polimerizzazione è possibile ottenere un gel di silice microporoso, stabile e altamente idrofilico e con aumentate capacità di adsorbimento di acqua a pressioni relative basse.

Nonostante le molteplici possibilità di modulare le proprietà texturali e chimiche superficiali del gel di silice i tipi di gel di silice noti esibiscono bassa capacità di adsorbimento di acqua dell'ordine di 0.03-0.1 g/g. Questa caratteristica ai fini applicativi comporta l'utilizzo di unità adsorbenti di grandi dimensioni il che non sempre è compatibile con l'applicazione e tuttavia alcuni tipi di gel di silice sono utilizzati in sistemi

commerciali. Tra questi il gel di silice di tipo RD (Fuji silica RD ae A, BASF KC-Trockenperlen N, Davisil 30, Engelhard Sorbead R, Grace 127 B) è un adsorbente disponibile in commercio stabile ed economico e costituisce un esempio di utilizzo in sistemi ad adsorbimento commerciali alimentati da calore a bassa temperatura (50-80°C), [26].

I gel di silice sono stati spesso utilizzati in combinazione con sali igroscopici (quali ad esempio LiBr, LiCl, CaCl₂, Ca(NO₃)₂, LiNO₃, MgSO₄, Na₂SO₄), per ottenere materiali compositi ibridi con proprietà di adsorbimento di acqua migliorate. La maggioranza di questi materiali presenta temperature di rigenerazione basse, inferiori a 90°C, a eccezione dei sistemi caricati con CaCl₂ e LiBr che vengono rigenerati a temperature di 150-200°C.

Gli aerogel di silice costituiscono una sottoclasse di silicati amorfi a sistema aperto con strutture gerarchiche meso- e macro-porose. Sono ottenuti mediante estrazione della componente liquida del gel mediante un trattamento di essiccazione supercritica in grado di evitare il collasso dello scheletro solido causato da forze capillari come avverrebbe durante un trattamento convenzionale di evaporazione. Gli aerogel hanno la densità di *bulk* più bassa di ogni altro solido poroso noto e di conseguenza sono caratterizzati da bassa resistenza meccanica e bassa conducibilità termica. Esistono diversi tipi di aerogel derivati da precursori quali allumina, titanina, zirconia e carbone. Tra questi i sistemi aerogel basati su SiO₂, Al₂O₃ e SiO₂/Al₂O₃ esibiscono capacità di adsorbimento elevata dell'ordine di 1.1-1.3 g/g e basse temperature di rigenerazione. Nonostante le loro buone proprietà adsorbenti trovano scarso impiego nei sistemi di trasformazione del calore anche perché la pressione relativa a cui la condensazione capillare del vapore avviene è di solito molto elevata ($p/p_0 > 0.5-0.6$).

Altri sistemi basati sui silicati sono i cosiddetti silicati mesoporosi ordinati che si differenziano dagli altri setacci molecolari perché possiedono sistemi di canali regolari con dimensioni uniformi dei pori. Tra questi il sistema MCM-41 esibisce un array esagonale di mesopori uniformi le cui dimensioni variano tra 2 nm e più di 10 nm: Il sistema SBA-15 ha dimensioni dei mesopori comprese tra 6 e 12-13 nm. Questi materiali adsorbono metanolo e acqua a valori di p/p_0 generalmente troppo alti per le applicazioni di trasformazione del calore. Grazie alle loro caratteristiche di mesoporosità regolare sono piuttosto utilizzati in forma di compositi.

I MOFs (Metal Organic Frameworks) secondo la definizione raccomandata dalla IUPAC, sono polimeri di coordinazione (o alternativamente reticoli di coordinazione) con una struttura aperta potenzialmente in grado di formare cavità [27].

I MOFs sono costituiti da reticoli cristallini tridimensionali ibridi organici-inorganici caratterizzati da elevata porosità. In questi materiali si genera un reticolo cristallino alternando due tipi di unità costituenti: clusters metallici e molecole organiche. Le caratteristiche di coordinazione e organizzazione spaziale dei componenti determinano la struttura cristallina; in Figura 12 è riportato un esempio di struttura in due dimensioni: un cluster metallico con coordinazione tetragonale con un *linker* lineare genera una struttura quadrata, mentre un cluster metallico con coordinazione trigonale con lo stesso *linker* porta ad avere una simmetria esagonale. Per affrontare lo studio delle proprietà di adsorbimento per questa classe di materiali emergenti e valutarne le potenzialità rispetto all'applicazione qui selezionata, si riporta nel seguito una breve trattazione sulle principali caratteristiche generali dei MOFs.

Il centro metallico è probabilmente la componente più importante di un MOF, poiché in base alla sua coordinazione, si definisce il principale vincolo per la generazione della struttura tridimensionale. Ancor più della specifica natura del metallo è importante la struttura della sub-unità che si viene a creare e il numero di *linkers* organici che la possono coordinare, con la conseguente determinazione dell'orientazione delle molecole organiche nello spazio. I *clusters* inorganici sono composti da un limitato numero di atomi metallici legati a gruppi organici quali tiocianati, anelli azotati o, nella maggior parte dei casi, gruppi carbossilici. Si ottengono quindi delle sub-unità per le quali la possibilità di sviluppare la struttura tridimensionale è dovuta ai gruppi organici; nel cristallo formato i gruppi si trovano come estremità terminali di molecole polidentate che fungeranno da collegamento tra più unità metalliche.

In Figura 13 sono mostrate le strutture più semplici e maggiormente utilizzate per la sintesi dei MOFs, i cluster con coordinazione ottaedrica, solitamente di zinco, i cluster dimerici con coordinazione tetragonale planare, come la struttura *paddle-wheel* di rame e i cluster trimerici planari coordinati da sei gruppi carbossilici dei metalli con numero di ossidazione III quali ferro e cromo.

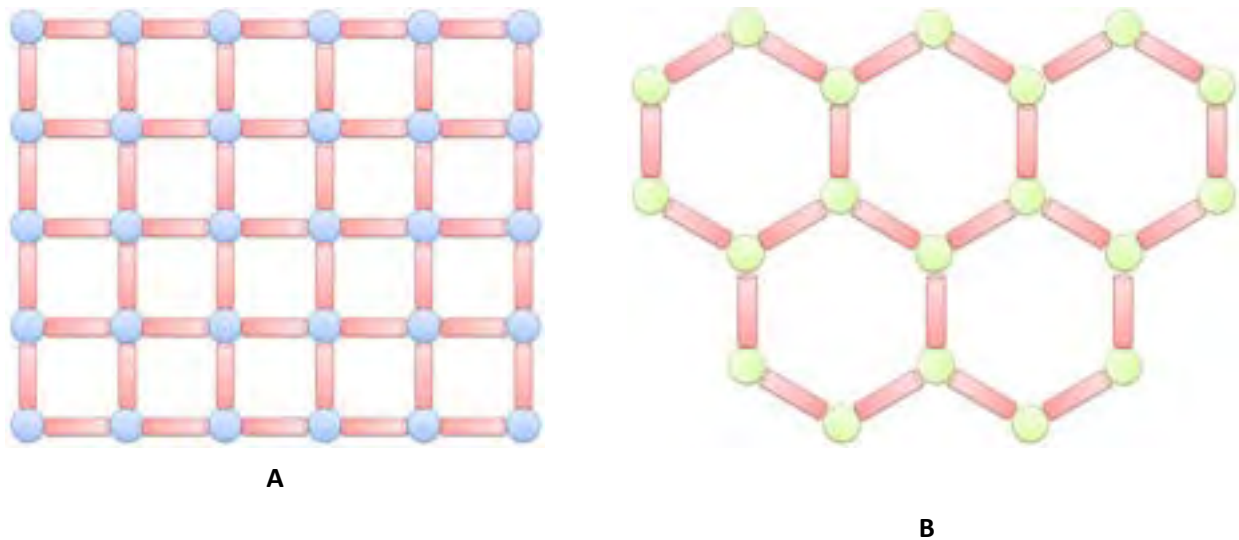


Figura 12. Rappresentazione schematica della struttura di un MOF, costituita da *cluster* inorganici (in blu e verde), e *linker* organici (in rosso). A) sistema a simmetria tetragonale ottenibile mediante un *cluster* metallico con coordinazione planare pari a 4 ed un *linker* lineare; B) sistema a simmetria esagonale generata da un *cluster* metallico con coordinazione planare pari a 3 e lo stesso *linker* lineare.

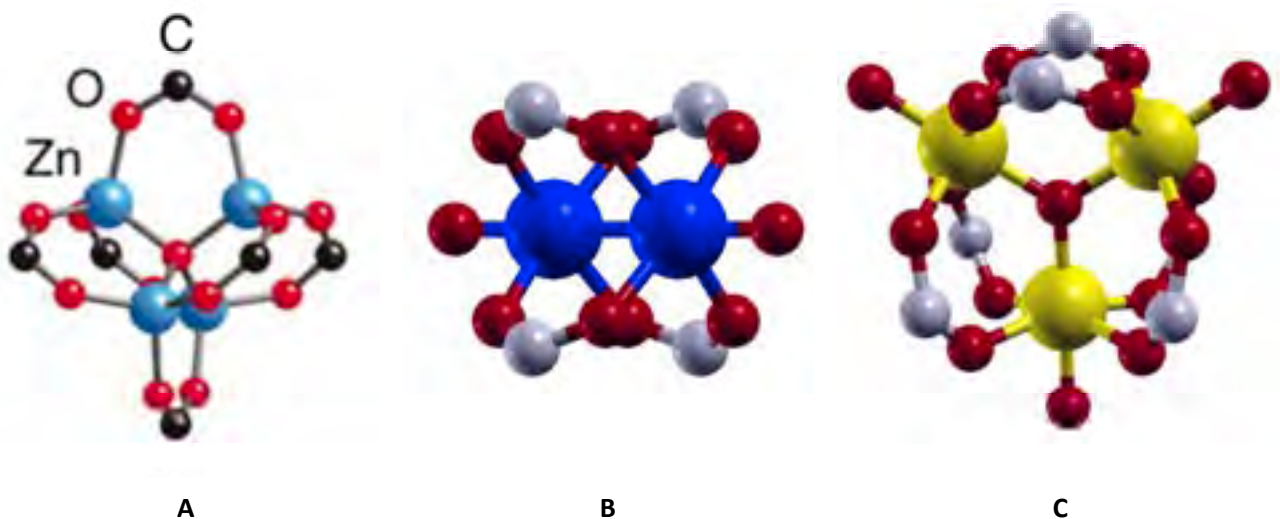


Figura 13. Esempi di *clusters* metallici: a) un *cluster* a coordinazione ottaedrica: in blu gli atomi metallici, in rosso gli atomi di ossigeno, in nero gli atomi di carbonio; b) una struttura *paddle-wheel*: in blu gli atomi metallici, in rosso gli atomi di ossigeno, in grigio gli atomi di carbonio; c) un *cluster* trimerico: in giallo gli atomi metallici, in rosso gli atomi di ossigeno, in grigio gli atomi di carbonio.

L'importanza dei *clusters* metallici non si limita alla sola struttura del reticolo e spesso il *cluster* metallico è il centro primario delle interazioni del reticolo poroso con le molecole ospiti. I siti metallici generano interazioni con le molecole del fluido (liquido o gassoso) adsorbito più forti di quelle solitamente ottenibili dalla parte organica del reticolo e costituiscono, quindi, i siti di adsorbimento energeticamente favoriti. Da questo deriva la grande importanza della scelta del tipo di *cluster* metallico da utilizzare in funzione dell'impiego desiderato. A parità di struttura reticolare, di area superficiale e volume poroso, le risposte di un MOF all'adsorbimento possono, infatti, essere diverse in base al metallo presente; un esempio è costituito dai MOFs della serie MOF-74-M, (M = magnesio, manganese). Le forti interazioni che tali siti insaturi vengono a creare possono però dare luogo anche a situazioni indesiderate. La struttura reticolare può essere destabilizzata dalle interazioni tra gli atomi dei metalli e le molecole di adsorbato che vengono a contatto con le pareti porose. I legami che si formano tra i gruppi organici e gli atomi metallici sono, infatti, legami chimici forti che portano i MOFs ad avere generalmente ottime risposte alla ripetuta esposizione o a cicli di adsorbimento e desorbimento di gas. Nel caso di esposizione all'umidità o in seguito a procedimenti di evacuazione dei solventi residui dalla sintesi, alcuni MOFs risultano instabili. Il solvente residuo presente nei pori può avere interazioni importanti con i *clusters* metallici, e ciò complica l'evacuazione che può risultare in una attivazione solo parziale o nei casi peggiori ad effetti catastrofici di collasso della struttura. Diversi metodi di trattamento post sintesi specifici per vari tipi di MOFs possono essere utilizzati per attivare il materiale ad esempio mediante sostituzione del solvente con altri maggiormente volatili o meno affini o processi di asciugatura che coinvolgono l'utilizzo di biossido di carbonio allo stato supercritico. Anche nel caso d'interazione dei *cluster* metallici con molecole esterne al reticolo, si possono avere effetti indesiderati come ad esempio trasformazioni di fase in presenza di vapore acqueo o acqua allo stato liquido. Per alcuni sistemi tra i quali il MOF-5 basato su un *cluster* di Zinco [28,29], e il MOF HKUST-1 (HKUST, Hong Kong University of Science and Technology), basato su un *cluster* di rame [30,31] sono riportati effetti di perdita delle caratteristiche di porosità originarie.

Le molecole organiche che collegano i *clusters* metallici sono detti *linkers* ed hanno il compito di garantire rigidità e solidità al reticolo cristallino. I *linkers* più comuni possiedono alle estremità terminali gruppi carbossilici mediante i quali formano legami chimici con gli atomi metallici dei *clusters*, altri *linkers* sono caratterizzati da gruppi tiocianati o anelli azotati.

In Figura 14 sono rappresentati alcuni esempi di *linkers* organici di tipo semplice come l'acido tereftalico (a) e ramificati come il 1,3,5-tris[[(1,3-acido carbossilico-5-(4-(etinil)fenil)etinil)]fenil]-benzene (f) utilizzato per il sistema del MOF NU-110 che è uno dei MOFs con caratteristiche più spinte (*cluster* di rame, superficie specifica 7140 m²/g, volume poroso 4.40 cm³/g; [32]). La lunghezza delle catene, solitamente composte da anelli benzenici in serie, determina le dimensioni delle porosità. Un *linker* corto, come l'acido trimesico (c), comunemente usato in MOF come il HKUST-1 o il MIL-100, (MIL, Materials of Institut Lavoisier), sistema costituito da *cluster* trimerici di ferro, cromo o alluminio, tenderà a generare delle porosità di dimensioni ridotte rispetto al suo omologo tridentato e tricarbossilato acido benzen-tribenzoico (d), garantendo però al contempo una maggiore rigidità strutturale e minori problematiche di collasso reticolare dovute all'evacuazione dei pori.

La rincorsa ad aree superficiali sempre più alte, accompagnate da importanti volumi porosi, ha portato nel tempo allo studio sistematico di metodologie per l'espansione dei reticoli sintetizzati mantenendo costante la conformazione. Ciò è stato possibile sviluppando famiglie isoreticolari di MOF, ovvero gruppi di MOF isostrutturali caratterizzati dallo stesso *cluster* metallico e da *linker* organici con pari numero di terminazioni e gruppi carbossilici, quali ad esempio i MOF HKUST-1. Quest'approccio si è dimostrato efficace solo per determinati MOF quali gli appartenenti alla classe IRMOF (IR, Iso Reticular) e il citato HKUST-1, per i quali è stato possibile sviluppare materiali caratterizzati da proprietà di superficie migliorate e, allo stesso tempo, da una minore robustezza.

I *linkers* organici possono essere inoltre oggetto di funzionalizzazioni, pre- o post-sintesi, secondo le necessità per introdurre siti attivi catalitici o semplicemente cercare di aumentare le interazioni tra il reticolo e le molecole ospiti, inserendo ad esempio siti acidi o basici mediante introduzioni di gruppi amminici o ossidrilici.

In confronto a materiali classici come il gel di silice e le zeoliti, i MOFs sono ritenuti di altissimo interesse per il loro utilizzo come sistemi adsorbenti per le loro proprietà in termini di capacità di *uptake* di un fluido e per la potenzialità di modulare, in funzione della specifica applicazione di trasformazione di calore, la porosità e l'idrofilicità combinando opportunamente i *cluster* metallici e *linker* organici che ne costituiscono i *building blocks*. In aggiunta la distribuzione delle dimensioni della porosità che per i MOFs risulta intrinsecamente stretta si traduce in un tipo di adsorbimento favorevole per la trasformazione del calore e caratterizzato da step di carico ripidi. Di contro, alcuni fattori limitanti quali principalmente una bassa idrofilicità e stabilità idrotermale insufficiente, insieme agli elevati costi di produzione, costituiscono per il momento ancora un impedimento al pieno sviluppo di sistemi commerciali in questo settore.

E tuttavia basandosi sulla costante crescita del numero di studi e ricerche condotte negli ultimi anni sulle possibilità di utilizzare i MOFs in sistemi di trasformazione di calore, si evince l'importanza riconosciuta dalla comunità scientifica verso lo sviluppo dei MOFs in relazione ai possibili risvolti applicativi tecnologici e commerciali. I risultati delle ricerche si trovano in buona parte raccolti in alcuni lavori di rassegna [12,33]. Sulla base dei dati allo stato dell'arte molti autori concordano nel dire che i MOFs sono tra i materiali più interessanti per l'utilizzo nei sistemi ad adsorbimento per le trasformazioni di calore soprattutto per la grande variabilità di strutture con differenti proprietà di adsorbimento e che i futuri progressi dipenderanno fortemente dallo sviluppo di materiali con proprietà avanzate o migliorate e modulate sulla specifica applicazione.

Una panoramica completa delle strutture MOFs disponibili per applicazioni in sistemi di trasformazione del calore è al di fuori degli scopi della presente attività. In funzione dell'intervento di efficientamento energetico individuato e introdotto nel successivo capitolo, l'attenzione è focalizzata, piuttosto, sulle strutture MOFs che esibiscono proprietà di adsorbimento dell'acqua e, in primis, sulle caratteristiche di stabilità idrotermale che definiscono i limiti di utilizzo in funzione delle condizioni operative dell'applicazione.

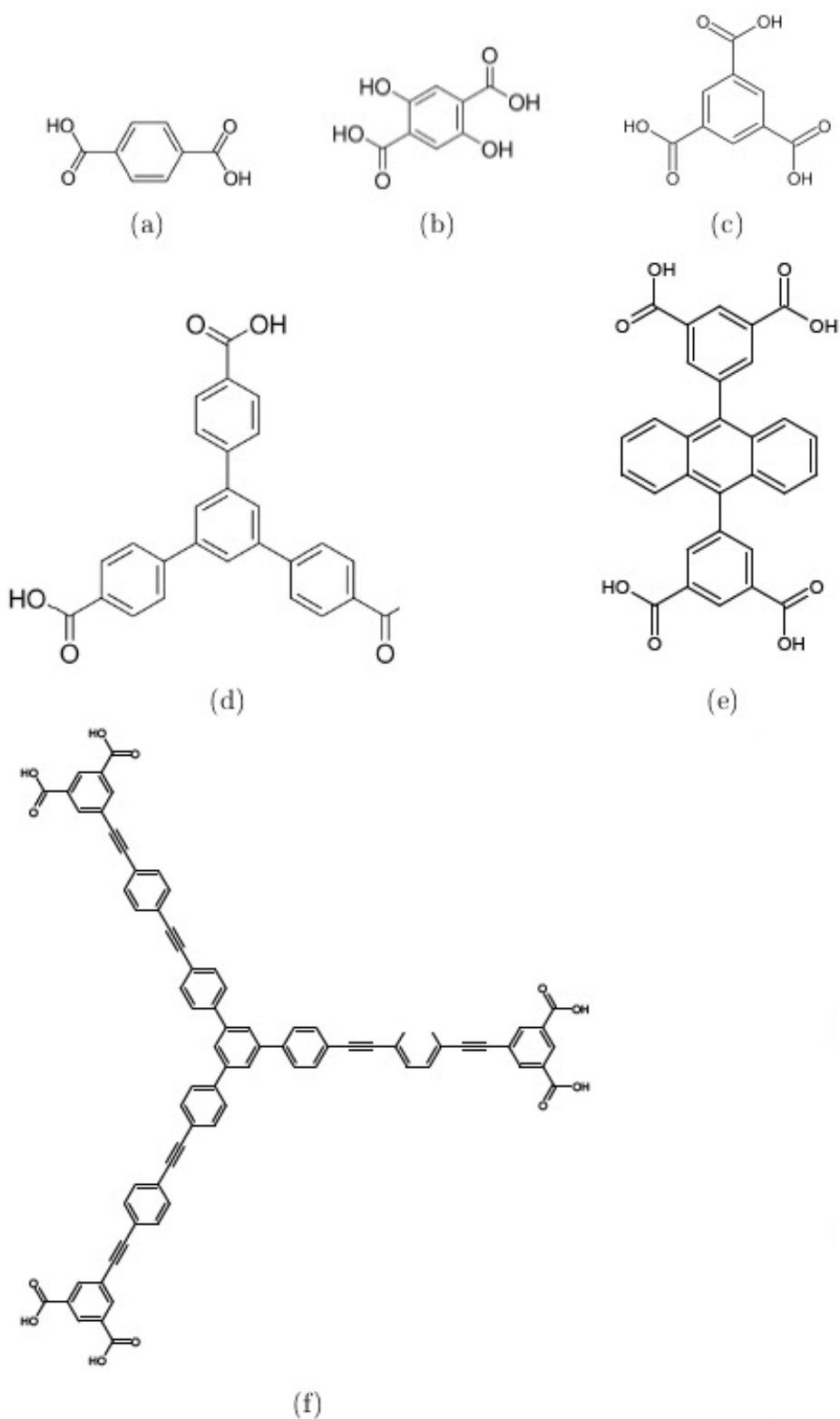


Figura 14. Esempi di *linkers* organici: a) acido benzen-dicarbossilico (BDC); b) acido di-idrossi-benzen-dicarbossilico (DHBDC); c) acido benzentricarbossilico (BTC); d) acido benzen-tri-benzoico (BTB); e) il *linker* del MOF PCN-14; f) 1,3,5-tris[[(1,3-acido carbossilico-5-(4-(etinil)fenil)etinil)]fenil]-benzene.

2.2.2 Materiali chemi-sorbenti

I materiali chemi-sorbenti sono quelli che interagiscono con la fase adsorbita mediante legami di tipo chimico con siti chimicamente attivi sulla superficie del materiale. Tali interazioni possono essere di varia natura ad esempio reazioni acido-base, reazioni di coordinazione, idratazione ecc. In alcuni casi, per esempio nelle reazioni d'idrurazione e deidrurazione l'adsorbato viene a reagire reversibilmente con l'intero materiale in *bulk* e quindi alla reazione superficiale segue una diffusione verso l'interno che coinvolge l'intera massa di materiale. In assenza di reazioni in *bulk* la quantità di adsorbato che si può legare sulla superficie è limitata dalla quantità di siti attivi. Esempi di materiali chemisorbenti sono i cloruri metallici, gli idruri metallici e di sali, gli ossidi metallici ecc.

I cloruri metallici utilizzati per applicazioni di refrigerazione basate sull'adsorbimento sono principalmente il cloruro di calcio, il cloruro di stronzio, il cloruro di magnesio e il cloruro di bario [34]. La reazione di adsorbimento tra il cloruro metallico e il fluido refrigerante è una reazione di complessazione. Il complesso che si forma è anche detto composto coordinato ed è differente secondo la posizione occupata dall'elemento nella tavola periodica. Gli adsorbenti per le applicazioni di refrigerazione sono tipicamente K, Rb, Cs, Ca, Sr e le reazioni tra adsorbente e adsorbato sono complesse trattandosi di metalli di transizione. L'ammoniaca è il fluido adsorbato usato in coppia con i cloruri metallici. A causa della reazione chimica di complessazione, i cloruri e l'ammoniaca non mantengono la loro forma originale. Inoltre durante il processo di adsorbimento si possono verificare fenomeni di agglomerazione e rigonfiamento del sale con effetti indesiderati sulle prestazioni in termini di trasferimento di massa e di calore.

L'idrogeno può reagire con quasi tutti gli elementi e forma diversi tipi d'idruri: i sali idruri e gli idruri metallici. Esempi di sali idruri sono l'idruro di litio LiH e l'idruro di calcio CaH₂ che si possono formare per la reazione dell'idrogeno con elementi dei sottogruppi IA e IIA a causa della loro scarsa elettronegatività e alta attività chimica; tipicamente hanno una struttura del reticolo cristallino di tipo esagonale ed elevata densità. Gli idruri metallici si formano quando le molecole d'idrogeno entrando in contatto con polveri metalliche (metalli di transizione), si separano in atomi che vengono intrappolati in forma interstiziale nel reticolo cristallino secondo la reazione reversibile: $M + H_2 = MH_2$. I composti metallici idrurizzabili hanno tradizionalmente grande interesse per l'accumulo d'idrogeno allo stato solido. Negli idruri, infatti, si raggiungono, a basse pressioni, densità energetiche molto maggiori di quelle dell'idrogeno compresso e paragonabili, o maggiori, a quelle dell'idrogeno liquido. In generale, i composti metallici idrurizzabili sono formati da un metallo che reagisce facilmente con l'idrogeno e da uno "inerte". In Tabella 4 sono riportati alcuni esempi di composti intermetallici secondo la classificazione convenzionale.

Gli autori del presente rapporto sono impegnati da tempo su una linea di attività per lo studio di leghe metalliche idrurizzabili per le quali sono stati sviluppati metodi di trattamento e processi mecano chimici nonché materiali compositi a base di idruri. L'attività sulle leghe metalliche comprende la caratterizzazione chimica, fisica e funzionale dei materiali tal quali e processati e, nell'ambito di progetti nazionali ed europei ha portato lo sviluppo di alcuni dispositivi tra i quali un sistema di refrigerazione a pompa di calore (progetto europeo HP-ACS, *Metal Hydride Heat Pump for Waste Heat Recovery in Vans Refrigeration Systems*)⁴. Nell'ambito di HP-ACS, l'ENEA ha sviluppato un sistema refrigerante innovativo a idruri metallici per il condizionamento di veicoli adibiti al trasporto di prodotti deperibili. Il sistema refrigerante è attivato dal calore di scarto del motore del veicolo e sfrutta il calore associato alla reazione di assorbimento e desorbimento dell'idrogeno dalle fasi metalliche. Il progetto, sviluppato in collaborazione con il laboratorio di ricerca industriale LABOR srl e con le aziende (PMI) Coibent Car snc, Aerfrigor srl, AMGR Ltd Reader Air Conditioning e Admatis kft, ha affrontato diverse fasi di ricerca e sperimentazione sulla chimica-fisica dei materiali e l'ingegneria del sistema. Lo sviluppo del prototipo HP-ACS integrato a bordo di un veicolo Fiat Doblò ha dimostrato, da una parte, la fattibilità tecnologica di una pompa di calore basata sul chemisorbimento e alimentata da una fonte termica di scarto e, dall'altra parte, ne ha evidenziati i limiti riguardo al recupero termico (100-130°C) con idruri metallici⁴.

Tabella 4. Forme e principali composti intermetallici idrurizzabili.

Forma	Esempi di composti intermetallici
AB ₅	LaNi ₅ ; CaNi ₅ ; MmNi ₅
AB ₂	ZrMn ₂ ; ZrV ₂
AB	TiFe; TiNi
A ₂ B	Mg ₂ Ni

Gli ossidi metallici sono generalmente usati come catalizzatori nelle reazioni di ossidazione e deossidazione. Quando sono impiegati come materiali adsorbenti in sistemi ad adsorbimento si utilizza l'ossigeno come refrigerante [35,36]. Molti sono gli elementi che influenzano le caratteristiche dell'adsorbimento sulla superficie degli ossidi metallici tra cui, principalmente, il numero di coordinazione dello ione metallico, il grado di coordinazione non saturato, la direzione del legame chimico sulla superficie del materiale e l'arrangiamento dei centri attivi. Anche in questi sistemi si possono verificare fenomeni di rigonfiamento e agglomerazione.

2.2.3 Materiali adsorbenti composti

I materiali adsorbenti di tipo composito sono formati dalla combinazione di una componente chemisorbente e una fisorbente e si ottengono utilizzando sali igroscopici inseriti nelle porosità di matrici solide porose ospitanti. I sistemi composti sono stati sviluppati e studiati per due obiettivi principali:

- i) migliorare le prestazioni in termini di trasferimento di massa e di calore che, per i materiali chemi-adsorbenti, sono affette soprattutto dai fenomeni di rigonfiamento e agglomerazione (il rigonfiamento dei sali riduce il trasferimento di calore, l'agglomerazione riduce il trasferimento di massa). Pertanto, additivi per sistemi chemi-sorbenti devono avere struttura porosa e alta conducibilità termica;
- ii) aumentare la capacità di adsorbimento dei sistemi fisi-sorbenti. L'aggiunta a sistemi fisi-sorbenti di materiali chemi-sorbenti ne aumenta la capacità di adsorbimento senza il verificarsi dei suddetti problemi dei chemi-sorbenti. I sistemi adsorbenti composti costituiti da un mezzo poroso con adsorbenti chimici sono comunemente una combinazione di cloruri metallici e carboni attivi o fibre di carboni attivi, o grafite espansa, o gel di silice o zeoliti.

I metodi per produrre materiali adsorbenti composti in polvere sono generalmente di due tipi:

- miscelazione: l'adsorbente chimico e l'additivo sono semplicemente miscelati in un certo rapporto di massa o volume. Questo metodo si utilizza quando l'additivo è in forma granulare, come ad esempio il carbone attivo;

- impregnazione: l'adsorbente chimico è inizialmente disciolto in acqua o in altro solvente. Poi l'additivo è aggiunto alla soluzione e quindi la soluzione viene seccata per rimuovere il solvente. Questo metodo si utilizza per le fibre di carbone attivo, le fibre di grafite o la grafite espansa. Il principale vantaggio è che con questo metodo si ottengono materiali compositi adsorbenti con porosità grande e questo ha effetti positivi sul trasferimento di massa. Se l'additivo è costituito da fibre di carbone, tali adsorbenti, possono avere alta conducibilità termica nella direzione longitudinale. Lo svantaggio nell'usare le fibre di carbone consiste, d'altra parte, nella scarsa conducibilità termica nella direzione radiale e nell'alta resistenza termica tra le fibre e le pareti del reattore.

I materiali compositi ottenuti possono essere usati tal quali in forma di polvere oppure in forma consolidata per compressione. In alternativa, è possibile comprimere l'adsorbente tal quale e poi impregnarlo con la soluzione salina e quindi rimuovere il solvente a posteriori. Il vantaggio del materiale ottenuto mediante questo tipo di processo è l'alta conducibilità termica rispetto al materiale ottenuto altrimenti.

Alcuni esempi di applicazioni dei compositi in sistemi di refrigerazione ad adsorbimento sono stati raccolti in alcuni lavori di rassegna [37,38]. I dati di letteratura mostrano che con questi materiali è possibile ottenere un generale miglioramento sia della capacità di adsorbimento rispetto ai materiali componenti sia del COP dei sistemi di refrigerazione e pertanto numerosi studi si sono susseguiti su diverse possibili combinazioni di matrici/sali. Un più recente lavoro di rassegna è dovuto a Zheng *et al.* che raccoglie i risultati in relazione specificamente ai sistemi compositi utilizzati come deessiccanti [39].

Nota sull'adsorbato/fluido di lavoro

La scelta del fluido di lavoro di un sistema basato sull'adsorbimento è funzione del tipo di applicazione (refrigerazione, condizionamento, deumidificazione...) e delle condizioni operative definite per la specifica tecnologia del caso. In generale un fluido di lavoro dovrebbe esibire le seguenti caratteristiche: elevato calore latente di evaporazione (quantità di energia/calore necessaria a far avvenire la transizione di fase); pressione di saturazione che alle temperature di lavoro sia prossima al valore di 1 atm o comunque al di sotto di 5 atm; stabilità termica; non pericolosità; non infiammabilità; durabilità; facile reperibilità; basso costo.

Ad esempio i fluidi più comunemente utilizzati quali refrigeranti per i sistemi ad adsorbimento sono l'ammoniaca, l'acqua, il metanolo e l'etanolo. In Tabella 5 sono elencate alcune delle loro proprietà.

Purtroppo nessuno dei refrigeranti comunemente usati possiede tutte le caratteristiche sopraelencate. I fluidi con punto di ebollizione inferiore a -10°C a 1 atm sono indicati come refrigeranti e devono lavorare in pressione, gli altri sono indicati per lavorare sotto vuoto. L'ammoniaca è un esempio positivo di refrigerante per applicazioni in pressione e può essere usato con i cloruri, i carboni attivi e le fibre di carboni attivi. Le pressioni di saturazione di etanolo e metanolo sono simili [40] mentre il calore latente dell'etanolo vale circa il 30% in meno di quello del metanolo [41]. Il metanolo è normalmente usato in associazione con i carboni attivi o le fibre di carbone attivo. L'etanolo a volte è preferito al metanolo per la sua minore tossicità [42-45].

L'acqua potrebbe essere considerata come un refrigerante perfetto eccetto che per la sua pressione di saturazione molto bassa e per l'impossibilità di lavorare con temperature inferiori a 0°C a causa della temperatura relativamente alta (273.16 K) del suo punto triplo. L'acqua è utilizzata normalmente in coppia con il gel di silice e con le zeoliti e con materiali adsorbenti leggeri di tipo innovativo come i MOFs.

Altri tipi di fluido che possono essere usati in sistemi di refrigerazione ad adsorbimento sono l'idrogeno e l'ossigeno. L'idrogeno si ottiene tipicamente dalla decomposizione dell'acqua, è infiammabile, esplosivo e richiede estrema precauzione d'uso. L'idrogeno è il fluido refrigerante utilizzato in coppia con gli idruri. L'ossigeno può essere adsorbito dagli ossidi in diverse forme. La reazione tra gli ossidi e l'ossigeno è

caratterizzata da valori di entalpia elevati e perciò è utilizzata generalmente nelle pompe di calore chimiche.

Tabella 5. Alcune proprietà dei fluidi comunemente usati in sistemi per applicazioni di trasformazione del calore basate sull'adsorbimento.

Fluido	Peso molecolare	Punto di ebollizione (°C)	Densità (kg/m³)	Calore latente di vaporizzazione (kJ/kg)
<i>Ammoniaca</i> <i>NH₃</i>	17	-34	681	1368
<i>Acqua</i> <i>H₂O</i>	18	100	958	2258
<i>Metanolo</i> <i>CH₃OH</i>	32	65	791	1102
<i>Etanolo</i> <i>C₂H₅OH</i>	46	79	789	842

3 Efficientamento energetico nel processo di essiccazione industriale della pasta: materiali candidati e selezione

I gruppi di lavoro dell'Università degli Studi di Roma Tor Vergata (UTV) e di ENEA, caratterizzati da una pluriennale collaborazione in ambito termomeccanico, hanno individuato tra le diverse opzioni potenziali in ambito agroalimentare un intervento nell'industria di produzione della pasta. Questo processo si presta particolarmente allo scopo in quanto operante in modo continuo, senza carattere di stagionalità e largamente diffuso sul territorio nazionale. L'attenzione è focalizzata sul recupero dei cascami termici nel processo di essiccazione che, in prospettiva, può anche essere esteso a differenti ambiti industriali. Nello stato attuale della tecnologia la pasta in uscita dalle trafiele possiede un contenuto di acqua pari a circa il 29%. Tale prodotto è sottoposto ad un trattamento di essiccazione mediante flussi di aria calda fino a ridurre il suo contenuto di acqua al 12%. Il processo è suddiviso in 3 fasi di pre-essiccazione e in una fase di essiccazione finale. A ogni fase del processo corrisponde uno specifico settore dell'essiccatore all'interno del quale i parametri operativi sono mantenuti stabili (i valori di temperatura dell'aria in ingresso e in uscita, T_{in} e T_{out} rispettivamente, sono impostati pari a circa 40-50°C, 52-65°C, 63-76°C e 65-80°C). L'aria, prelevata alla sua umidità relativa dall'ambiente esterno, è espulsa dalla fase di essiccazione a circa 80°C, avendo un contenuto d'acqua pari a circa l'80% di umidità relativa.

Il ciclo di efficientamento termico proposto è basato sull'adsorbimento diretto su un materiale adsorbente del vapore d'acqua contenuto nel flusso d'aria utilizzato durante il processo. Il letto adsorbente è posto nello stesso ambiente in cui si trova la pasta da essiccare. Poiché il materiale adsorbente dovrà necessariamente avere maggiore affinità con l'acqua rispetto alla pasta, si avrà un naturale processo di trasferimento dell'acqua dalla fase condensata trattenuta nell'impasto alla fase adsorbita (e quindi condensata) sulla superficie attiva del materiale adsorbente. Tale processo procederà attraverso trasformazioni isoentalpiche di evaporazione e successivo adsorbimento del vapore acqueo fino alla saturazione dell'adsorbente. In seguito il letto adsorbente saturo è rigenerato in un ciclo chiuso tramite un flusso di aria calda (a minor contenuto di umidità rispetto al letto) in grado di fornire il calore necessario al desorbimento dell'acqua contenuta nel letto. La temperatura di rigenerazione è variabile tra 90°C e 160°C, in funzione delle condizioni di pressione che saranno selezionate. Sfruttando l'effetto spontaneo di trasferimento dell'acqua dalla pasta al materiale adsorbente è ridefinito il processo di essiccazione della pasta come composto dalla combinazione di due fasi: la fase di deumidificazione della pasta con contestuale adsorbimento del vapore su un adsorbente (ciclo aperto) e la fase successiva di rigenerazione del solido a un livello di temperatura T_{rig} tale da permettere il recupero del calore di condensazione a una temperatura inferiore (ciclo chiuso). Il contributo energetico esterno del ciclo termico risulterà potenzialmente nullo.

Per i dettagli esplicativi del processo di essiccazione e delle tecnologie da implementare si rimanda al rapporto redatto dal gruppo dell'Università degli studi di Roma Tor Vergata, (RdS/PAR2015/058).

La scelta dell'intervento di efficientamento da realizzare nel processo di produzione della pasta così come specificamente definita nell'ambito dell'attività svolta da UTV, implica la necessità di concentrare l'attenzione verso classi di materiali adsorbenti con caratteristiche idrofile. Tra queste, preferenzialmente si sceglieranno materiali con caratteristiche fisi-sorbenti rispetto a quelli chemi-sorbenti, fatte salve le altre proprietà di compatibilità necessarie che saranno elencate più avanti in questo capitolo. Inoltre, poiché dallo stato corrente delle tecnologie di deumidificazione per adsorbimento (a ciclo aperto) si evince che queste sono per la maggior parte fortemente orientate verso applicazioni a bassa temperatura (refrigerazione/condizionamento), particolare attenzione sarà dedicata ai materiali emergenti che mostrano caratteristiche chimico-fisiche più appropriate alle temperature operative dell'efficientamento di processo proposto.

Per agevolare la lettura del presente capitolo sono qui richiamate alcune definizioni utili sulla classificazione dei materiali adsorbenti in funzione del loro comportamento nei confronti dell'acqua. In seguito sono

descritte le caratteristiche di classi di materiali adsorbenti potenzialmente applicabili nella deumidificazione.

Il comportamento di un materiale rispetto all'adsorbimento e desorbimento dell'acqua dipende da diversi fattori quali la struttura e la composizione chimica del materiale (ad esempio il rapporto Si/Al negli alluminosilicati), la presenza di specie cariche, il tipo di struttura reticolare e il livello d'idratazione. Inoltre, la reversibilità dell'adsorbimento dell'acqua in sistemi porosi è il requisito fondamentale di molti processi tecnologici.

Secondo la definizione comune un materiale idrofilico è una sostanza con alta affinità verso l'acqua. Tuttavia questa definizione d'idrofilicità è generale e risulta ambigua se applicata a sistemi complessi. Quantitativamente l'idrofilicità di ogni adsorbente è classificabile in base al tipo d'isoterme di adsorbimento che si ottengono nell'interazione substrato-acqua. In Figura 15 sono riportati i diversi tipi d'isoterme di adsorbimento che si possono ottenere con acqua in assenza di isteresi mesoporosa.

L'isoterma di tipo I è rappresentativa di un materiale con elevata capacità di adsorbimento di acqua caratterizzato da un'elevata velocità di reazione che porta alla saturazione a pressioni relative p/p_0 molto basse. Questo tipo di adsorbenti sono classificati molto idrofilici a causa dell'alta affinità con l'acqua anche a bassi valori di p/p_0 . D'altra parte alcuni materiali idrofilici esibiscono isoterme di adsorbimento di tipo II o IV con una capacità di adsorbimento considerevolmente alta a valori di p/p_0 bassi e intermedi. Inoltre alcuni materiali idrofilici, se pur rari, presentano isoterme di adsorbimento di tipo VI e caratteristico di un meccanismo di adsorbimento a gradini. In contrasto le isoterme di tipo III e V rappresentano il comportamento di materiali idrofobici o debolmente idrofilici con scarso adsorbimento a bassi valori di p/p_0 e, in alcuni casi, adsorbimento moderato a p/p_0 intermedi seguito da un improvviso elevato adsorbimento per valori di p/p_0 che si approssimano all'unità.

Gli adsorbenti altamente idrofobici sono descritti dalle isoterme di tipo VII caratterizzate da un adsorbimento di acqua molto scarso nell'intero intervallo di valori di p/p_0 . Per questi materiali la capacità di adsorbimento finita è minore del volume poroso disponibile.

Nel seguito di questo capitolo le isoterme di adsorbimento/desorbimento di acqua sono riportate per diverse tipologie di materiali e si riferiscono a dati sperimentali ricavati dalla letteratura e generalmente misurati a 25°C se non diversamente indicato.

L'*uptake* di acqua è anche definito come quantità di acqua adsorbita o capacità di adsorbimento specifica ed è misurato in grammi (o cm^3) di acqua adsorbita per grammi di materiale adsorbente, g/g (o cm^3/g); l'*uptake* è riportato in funzione dell'umidità relativa p/p_0 (adimensionale), dove p_0 corrisponde alla pressione di saturazione del vapore d'acqua (*bulk*) alla temperatura di misura. L'uso della pressione relativa è molto utile perché consente di confrontare direttamente isoterme di adsorbimento misurate a temperature diverse.

I principali parametri che si possono ricavare dalle isoterme di adsorbimento e che saranno evidenziati per i materiali qui considerati sono la capacità di adsorbimento di acqua e pressione relativa $\alpha=p/p_0$ alla quale si raggiunge la metà della capacità di adsorbimento totale.

La capacità di adsorbimento, tranne che per i solidi microporosi altamente idrofobici, è direttamente correlata al volume poroso del solido adsorbente. Il parametro α cresce all'aumentare del livello di idrofobicità del solido poroso. Il vantaggio di utilizzare α come indicatore delle proprietà di adsorbimento di un materiale risiede nel fatto che i) α è indipendente dalla capacità di adsorbimento, ii) i valori di α sono normalizzati ($0 < \alpha < 1$), iii) α intercetta relativamente bene il valore della pressione relativa del punto di inflessione delle isoterme di adsorbimento sigmoidali d (tipo IV e V).

Altri parametri importanti si possono ricavare dall'analisi delle isoterme di adsorbimento tra cui il calore di adsorbimento e la costante di Henry che corrisponde alla pendenza della curva di adsorbimento a pressioni parziali di acqua molto basse cui l'ammontare d'acqua adsorbito aumenta linearmente con la pressione dell'acqua. Tuttavia questi dati si trovano raramente riportati in letteratura e quindi basarsi su questi non risulterebbe conveniente per confrontare diversi set di dati sperimentali.

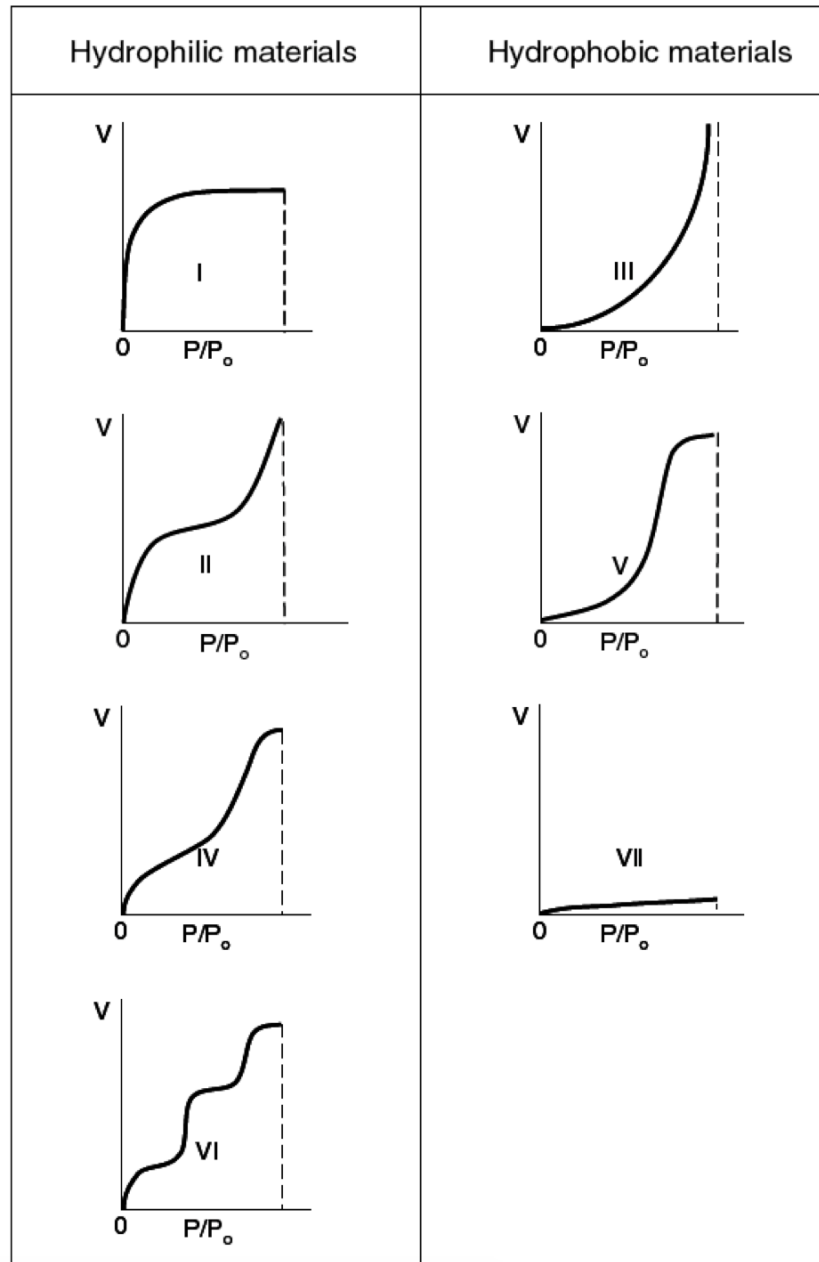


Figura 15. Isotherme di adsorbimento classificate secondo IUPAC. Tipo I – materiali altamente idrofilici; tipo II – materiali idrofilici; tipi III e V – materiali idrofobici o scarsamente idrofilici (interazione adsorbente- acqua debole); tipo IV – materiali idrofilici; tipo VI - materiali idrofilici con interazioni adsorbente – acqua multiple e adsorbimento a gradini; VII – materiali idrofobici.

3.1 Materiali fisi-sorbenti idrofili potenziali candidati per lo sviluppo di un sistema di efficientamento del sistema di essiccamento industriale della pasta

3.1.1 I carboni attivi

La caratteristica del carbone attivo che lo differenzia dalla maggior parte degli altri adsorbenti consiste nel fatto che la sua superficie è non polare o debolmente polare a causa della presenza di ossidi e impurità inorganiche superficiali. Queste caratteristiche conferiscono al CA una serie di proprietà tra cui: elevata capacità adsorbente di molecole organiche debolmente polari e non polari; valori del calore di adsorbimento generalmente bassi; basse temperature di rigenerazione del materiale. A dispetto di ciò il carbone attivo non è considerato idrofobico ed esiste un'ampia letteratura che riporta in merito alle buone proprietà dei CA nell'adsorbimento del vapore d'acqua.

In Figura 16 una tipica isoterma di adsorbimento di acqua per un carbone attivo è riportata in confronto a quelle di altri materiali con proprietà idrofiliche [25]. L'isoterma ha una forma sigmoideale a "S" di tipo V secondo la classificazione IUPAC. A basse pressioni di vapore, per $p/p_0 < 0.3-0.4$, a causa delle deboli interazioni di *van der Waals*, l'adsorbimento è nullo o molto scarso. Al crescere di p/p_0 , qualche molecola di acqua è adsorbita e s'innescano interazioni adsorbato-adsorbato che portano alla formazione di *cluster* e al riempimento dei pori attraverso legami a idrogeno o alla condensazione capillare nei micropori. Il meccanismo di adsorbimento dell'acqua sul CA è stato ampiamente studiato per la sua importanza scientifica e pratica. Infatti, proprio sfruttando che i composti organici e non polari o debolmente polari sono adsorbiti sulla superficie del CA in modo più forte di quanto non faccia l'acqua, i CA sono estesamente utilizzati anche in processi che comportano l'uso di miscele di gas umidi e soluzioni acquose. Una trattazione approfondita sul meccanismo di adsorbimento dell'acqua sul CA esula dagli scopi del presente rapporto e può essere trovata nella letteratura specifica [46-50].

Modificazioni chimiche del CA possono cambiarne significativamente il comportamento di adsorbimento; l'ossidazione e la riduzione notoriamente influiscono sull'idrofobicità dei carboni attivi. Ad esempio una serie di CA è stata ottenuta per ossidazione con acido nitrico o riduzione assistita da microonde, o mediante la combinazione di entrambe i trattamenti [51] le proprietà di alcuni dei materiali modificati sono riportate in Tabella 6. Si può notare che le energie di attivazione di desorbimento diminuiscono per i CA modificati con la riduzione dell'ammontare totale dei gruppi di superficie, mentre la capacità di adsorbimento di acqua è strettamente legata al volume poroso a indicare che le prestazioni dei carboni attivi possono essere efficacemente modulate agendo sui gruppi funzionali così come sulla porosità.

Un altro metodo per migliorare le capacità di adsorbimento consiste nel combinare i carboni attivi con sali igroscopici. In Tabella 7 sono riportate alcune proprietà texturali e caratteristiche di adsorbimento dell'acqua di compositi CA/sali igroscopici [52,53]. Per i CA impregnati con Na_2SiO_3 ad esempio, si trova un aumento della capacità adsorbente rispetto al materiale di partenza.

Altri autori riportano della sintesi di una serie di compositi ottenuti per impregnazione del CA con Na_2SiO_3 e CaCl_2 [53]. In tal modo si può ottenere una capacità di adsorbimento di acqua fino a 0.8 g/g a pressione atmosferica e nell'intervallo di temperatura 25-155°C. Inoltre gli autori dimostrano che circa l'80% del vapore adsorbito viene desorbito a temperatura di 55°C e che quindi il CA modificato può essere utilizzato in applicazioni di recupero di calore di scarto a temperature dell'ordine di 60°C.

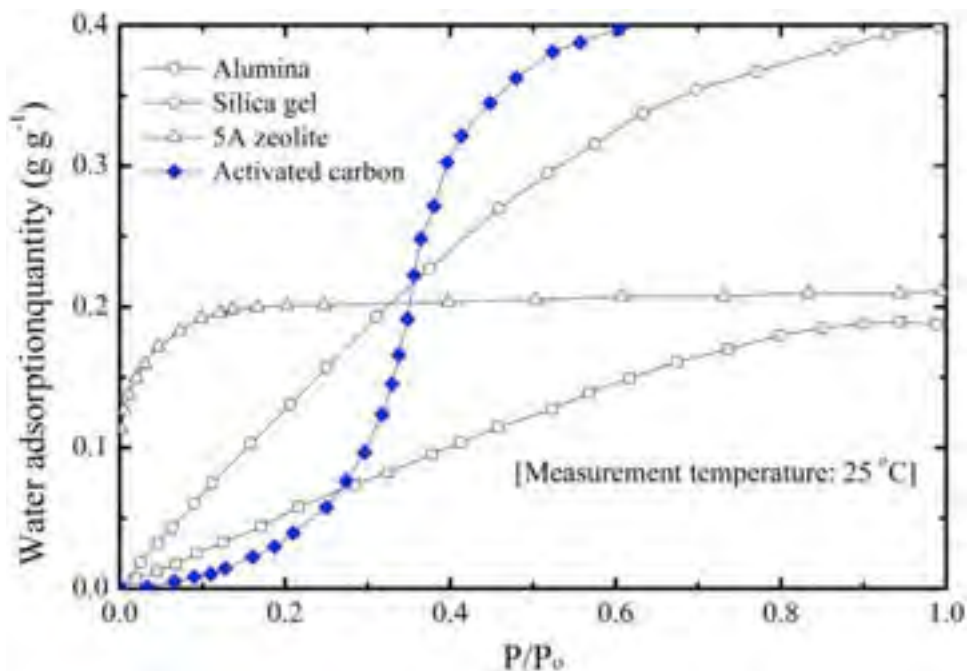


Figura 16. Isotherme di adsorbimento di vapore d’acqua dall’aria atmosferica a 25°C per un carbone attivo (simboli blu) e per differenti materiali usati come essiccanti.

Tabella 6. Proprietà di carboni attivi modificati.

Tipo di carbone attivo	Volume poroso (cm ³ /g)	Gruppi superficiali (mmol/g)	Energia di attivazione desorbimento (kJ/mol)	Capacità adsorbimento specifica di acqua a T=30°C; p/p ₀ =1 (g/g)
<i>tal quale</i>	0.6915	0.818	37.22	0.67
<i>ossidato</i>	0.5963	2.216	50.78	0.56
<i>ridotto in flusso di N₂</i>	0.6418	0.755	33.92	0.60
<i>ridotto in flusso di H₂</i>	0.6338	0.745	33.58	0.62
<i>ossidato+ ridotto in flusso di N₂</i>	0.7311	0.74	32.97	0.73
<i>ossidato + ridotto in flusso di H₂</i>	0.7686	0.701	28.60	0.76

Tabella 7. Proprietà texturali e caratteristiche di adsorbimento dell'acqua di composti CA/sali igroscopici.

Adsorbente	Concentrazione % (sale)	Area superficiale (m ² /g)	Volume Poroso (cm ³ /g)	Capacità di adsorbimento (g/g)	Possibile Temperatura Rigenerazione (°C)
AC1/Na ₂ SiO ₃	10 (Na ₂ SiO ₃)	690	0.23	0.17 (T=25°C; p/p ₀ = 0.8)	110-150
AC2/Na ₂ SiO ₃	10 (Na ₂ SiO ₃)	1080	0.31	0.23 (T= 25°C; p/p ₀ =0.8)	110-150
AC07/CaCl ₂	10 (Na ₂ SiO ₃) 46 (CaCl ₂)	83	0.06	0.85 (T=25°C)	55-100
AC12/CaCl ₂	10 (Na ₂ SiO ₃) 30 (CaCl ₂)	160	0.09	0.5 (T=25°C)	55-100

3.1.2 Le zeoliti

Come introdotto nel precedente capitolo, gli alluminosilicati cristallini (le zeoliti) e i setacci molecolari basati sugli alluminofosfati (zeolite-like) presentano caratteristiche di adsorbimento dell'acqua differenti.

Le zeoliti naturali sono altamente idrofiliche e mostrano isoterme di adsorbimento di tipo I con elevata capacità di adsorbimento di acqua a bassi valori di pressione relativa. I sistemi zeolite-like, generalmente, sono caratterizzati da minore uptake ma esibiscono isoterme sigmoidali di tipo V interessanti per le applicazioni di trasformazione di calore.

In questo paragrafo si riportano alcuni esempi, ricavati dalla letteratura allo stato dell'arte, sulla possibilità di modificare le proprietà di adsorbimento dell'acqua e le temperature di rigenerazione di questa classe di materiali e sulle caratteristiche di alcuni di questi materiali che sono disponibili in commercio.

Nel 2013 Wei *et al.* riportano sulle caratteristiche di una serie di alluminosilicati modificati a elevata superficie specifica e strutture ordinate esagonali che esibiscono capacità di adsorbimento maggiori in confronto a materiali di riferimento [54]. In Figura 17 sono riportate le isoterme di adsorbimento per i campioni modificati in confronto con quelle di materiali di riferimento quali la zeolite 3A e il gel di silice. In Tabella 8 sono riportate le proprietà texturali e le caratteristiche di adsorbimento e rigenerazione per gli stessi materiali. Rispetto alla zeolite microporosa commerciale 3A (a basso valore di Si/Al), gli alluminosilicati di sintesi - caratterizzati da valori di Si/Al compresi tra 6.7 e 8.7 - esibiscono maggiore capacità di adsorbimento di vapore d'acqua. A differenza della zeolite 3A la cui isoterma di adsorbimento è di tipo I, le isoterme di adsorbimento degli alluminosilicati di sintesi sono di tipo IV. Inoltre l'energia di attivazione per il desorbimento di vapore d'acqua riportata è bassa, inferiore a 20 kJ/mol, dello stesso ordine di grandezza del legame idrogeno nell'interazione intermolecolare H₂O-H₂O. In conseguenza di ciò, gli autori riportano temperature di rigenerazione <90°C.

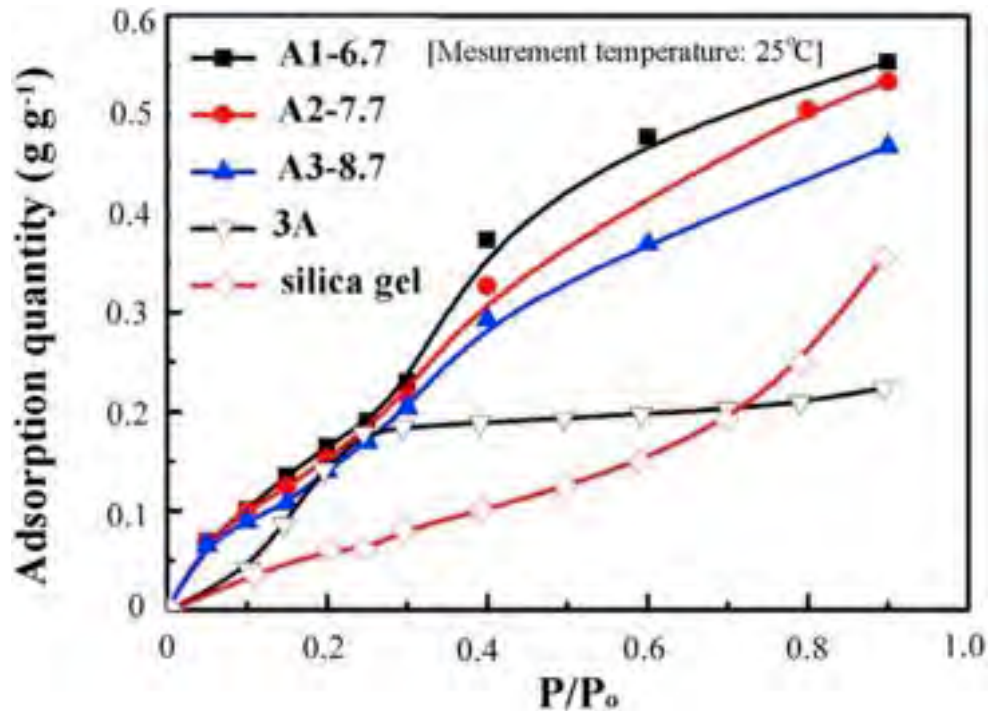


Figura 17. Isoterme di adsorbimento di vapore d’acqua a 25°C per alluminosilicati modificati con diversi rapporti Si/Al. Per confronto sono riportate le isoterme di adsorbimento di materiali di riferimento quali la zeolite 3A e il gel di silice.

Tabella 8. Proprietà texturali e caratteristiche di adsorbimento e rigenerazione per zeoliti modificate a diversi rapporti Si/Al.

Zeolite modificata Si/Al	Area superficiale (m ² /g)	Dimensioni pori (nm)	Volume poroso (cm ³ /g)	Temperatura di adsorbimento e p/p ₀	Capacità di adsorbimento specifica (g/g)	Possibile temperatura di rigenerazione (°C)
A1-6.7 Si/Al= 6.7	1010	3.26	0.82	25 °C 0.9	0.55	<90°c
A2-7.7 Si/Al=7.7	980	3.46	0.74		0.53	
A3-8.7 Si/Al=8.7	931	4.99	0.52		0.46	

Più recentemente, nel 2014, Herzog *et al.* hanno preparato delle zeoliti di tipo Y dealluminate per applicazioni di trasformazione di calore a bassa temperatura [55]. Il materiale di partenza NaY ha un rapporto Si/Al pari a 2.7 e una capacità massima di adsorbimento di acqua pari a circa 0.3 g/g. Il trattamento di dealluminazione è effettuato per diversi tempi in flusso di vapore a condizioni di temperatura selezionate nell’intervallo 600-1000K. In funzione delle condizioni di trattamento si ottiene una serie di campioni dealluminati con rapporto Si/Al compreso tra 3 e 6. Per i materiali dealluminati la capacità di adsorbimento rimane circa costante fino a valori di Si/Al di 3.2 e poi decresce all’aumentare del

rapporto Si/Al. La zeolite modificata con la migliore capacità di adsorbimento della serie, presenta un'isoterma sigmoideale con *uptake* massimo di 0.2 g/g nell'intervallo di pressione relativa p/p_0 0.01-0.3, contro una capacità di 0.1 g/g per la zeolite di partenza nello stesso intervallo. Questi risultati mostrano, da una parte, la possibilità di intervenire sulle proprietà adsorbenti delle zeoliti e, dall'altra, sulla necessità di operare con un buon controllo delle condizioni di processo.

Un'altra possibilità di modificare le proprietà adsorbenti delle zeoliti consiste nella funzionalizzazione mediante chemi-sorbimento di organo-silani. I silani sono una classe di composti organico-inorganici in cui l'atomo di silicio è legato ad alcuni gruppi idrolizzabili e a un gruppo radicale organico. La componente idrolizzabile della molecola di silano favorisce il legame chimico con i gruppi idrossilici superficiali della zeolite e la formazione di legami Si-O stabili. Il chemi-sorbimento dei silani ha un duplice ruolo, compensa parzialmente la carica della struttura influenzando il potenziale elettrostatico della zeolite e interagisce con la porosità della zeolite durante l'adsorbimento di acqua. Alcuni recenti studi riportano esempi di funzionalizzazione di zeoliti con organo-silani per applicazioni basate sull'adsorbimento di acqua [56,57].

In Figura 18 sono riportate le isoterme di adsorbimento di acqua per una zeolite di tipo A trattata con dimetossidimetil silano e una zeolite di tipo X trattata con propiltrimetossi silano, rispettivamente [57]. Le isoterme di adsorbimento dei materiali modificati subiscono una sostanziale modifica rispetto a quelle di tipo I dei materiali di partenza. Il chemi-sorbimento dei silani produce per i campioni trattati uno *shift* dei valori di p/p_0 per l'*uptake* di acqua verso pressioni relative maggiori. In conseguenza le zeoliti funzionalizzate mostrano maggiore idrofobicità e questo causa una trasformazione del tipo di adsorbimento che passa dal tradizionale tipo I delle zeoliti naturali a isoterme di tipo sigmoideale tipiche invece di sistemi alluminio fosfati zeolite-like. Per i campioni funzionalizzati non si osserva d'altra parte una diminuzione della capacità massima di adsorbimento di acqua. Questi recenti studi dimostrano la possibilità di utilizzare zeoliti opportunamente funzionalizzate in modo specifico per una data applicazione. Diversi tipi di funzionalizzazioni sono possibili e si possono considerare applicabili a patto di soddisfare alcuni requisiti minimi fondamentali quali un'alta stabilità strutturale dei materiali funzionalizzati e bassi costi dei materiali di partenza e dei metodi di preparazione [57,58].

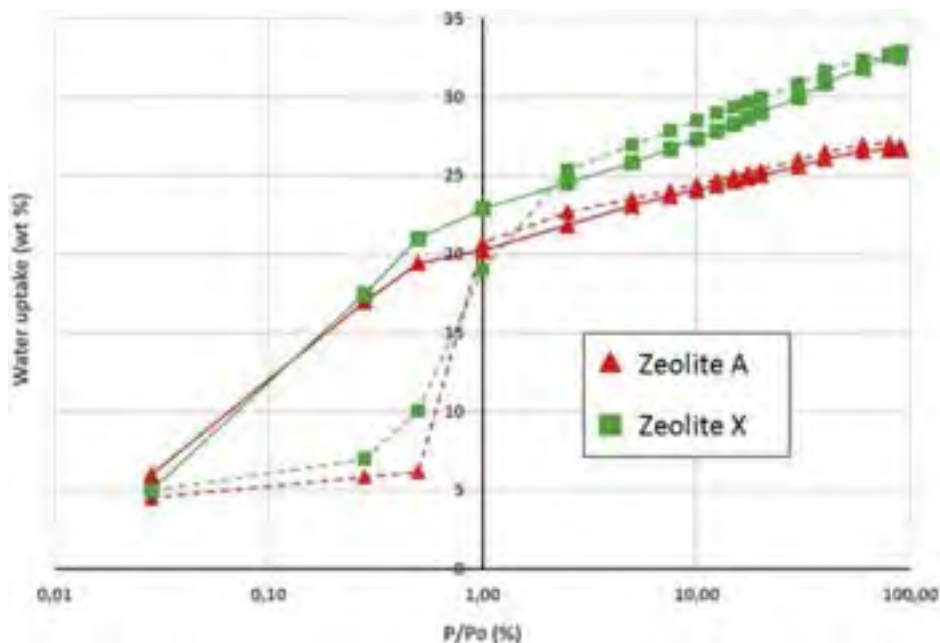


Figura 18. Isotherme di adsorbimento di acqua per zeoliti funzionalizzate con organo-silani (linee tratteggiate) in confronto con i materiali di partenza (linee continue).

I setacci molecolari basati sugli alluminio fosfati con strutture zeolite-like mostrano capacità di adsorbimento di acqua più elevate rispetto a molte zeoliti e inoltre esibiscono isoterme di adsorbimento sigmoidali interessanti per le applicazioni di trasformazioni di calore. Inoltre, in generale, questi sistemi sono caratterizzati da un'ottima stabilità idrotermale. Tuttavia essendo la stabilità rispetto al vapore d'acqua strettamente dipendente dalla struttura del materiale e dalla distribuzione dei componenti, per un dato tipo di materiale in funzione, ad esempio, del metodo di sintesi utilizzato, si possono avere sistemi più o meno stabili. Ad esempio il sistema SAPO-34 è stato dimostrato stabile [59] o instabile [60] a cicli di adsorbimento/desorbimento di acqua in dipendenza del metodo di sintesi utilizzato e questo effetto è stato attribuito al contenuto di silicio e alla sua distribuzione nella struttura.

Alcuni alluminio fosfati sono stati estesamente studiati per modularne le proprietà di adsorbimento alle condizioni operative richieste per specifiche applicazioni e sono stati sviluppati fino ad arrivare sul mercato commercializzati da Sortech [61] e Mitsubishi Plastics [62]. Tra questi, i materiali appartenenti alla famiglia dei cosiddetti FAM (*Functional Adsorbent Material Zeolite*, prodotti dalla Mitsubishi Plastics Inc.), basati sui setacci di tipo FAPO, costituiscono degli esempi tra i maggiormente consolidati e sono utilizzati sia in sistemi di trasformazione del calore per la deumidificazione sia come ricoprimenti di scambiatori di calore in pompe di calore per il condizionamento di aria. L'alto grado di sviluppo raggiunto li rende disponibili in sistemi filtranti commerciali di diversa configurazione caratterizzati da un'eccezionale stabilità dichiarata (fino a 200.000 cicli di adsorbimento/desorbimento).

In Figura 19 sono mostrate le isoterme di adsorbimento di acqua a temperatura ambiente per alcuni materiali della serie FAM in confronto con tipiche isoterme di carboni attivi, gel di silice e zeoliti naturali di tipo Y. Come si vede tutte le zeoliti di tipo FAM hanno isoterme a "S" con uptake massimo di circa 0.2 g/g per FAM-Z01 e FAM-Z05 e di circa 0.3 g/g per il sistema FAM-Z02, rispettivamente. Le temperature di rigenerazione raccomandate dal produttore sono basse, indicate generalmente inferiori a 100°C.

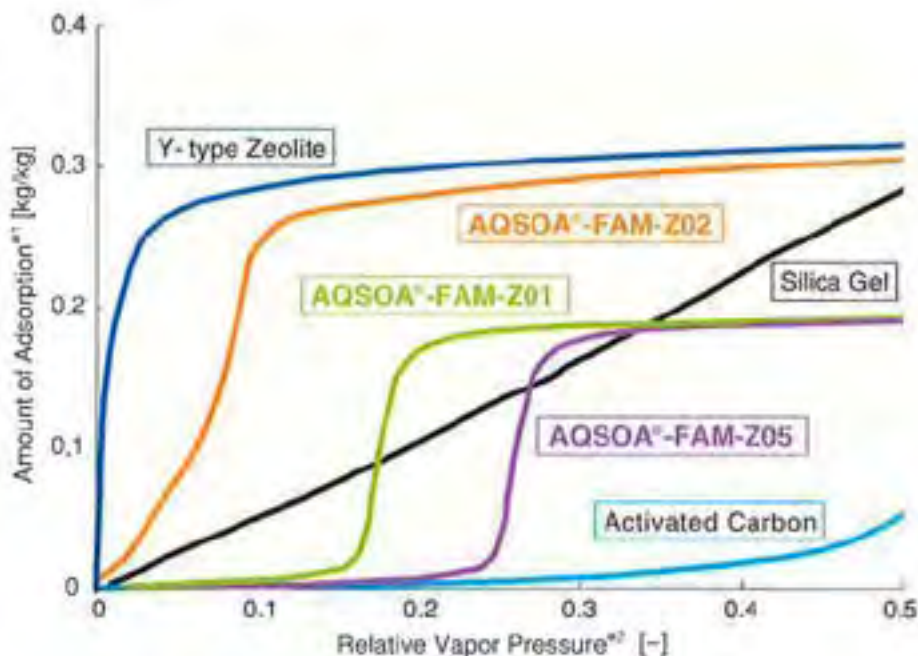


Figura 19. Isoterme di adsorbimento di vapore d'acqua a temperatura ambiente per sistemi di tipo commerciale (serie AQSOA, Mitsubishi Plastics Inc.) in confronto con tipiche isoterme di sistemi di riferimento quali la zeolite di tipo Y, il carbone attivo e il gel di silice (<http://www.aasaveenergy.com/>).

In Figura 20 è riportato l'andamento delle isoterme di adsorbimento/desorbimento di vapore di acqua a diverse temperature per i sistemi commerciali AQSOA come misurati da Goldsworthy [63]. Le isoterme di adsorbimento e desorbimento riportate sono state misurate a 60°C per AQSOA Z01 e Z05 e a 100°C per la Z02. I materiali mostrano isoterme di adsorbimento di acqua di tipo IV con un lieve effetto d'isteresi.

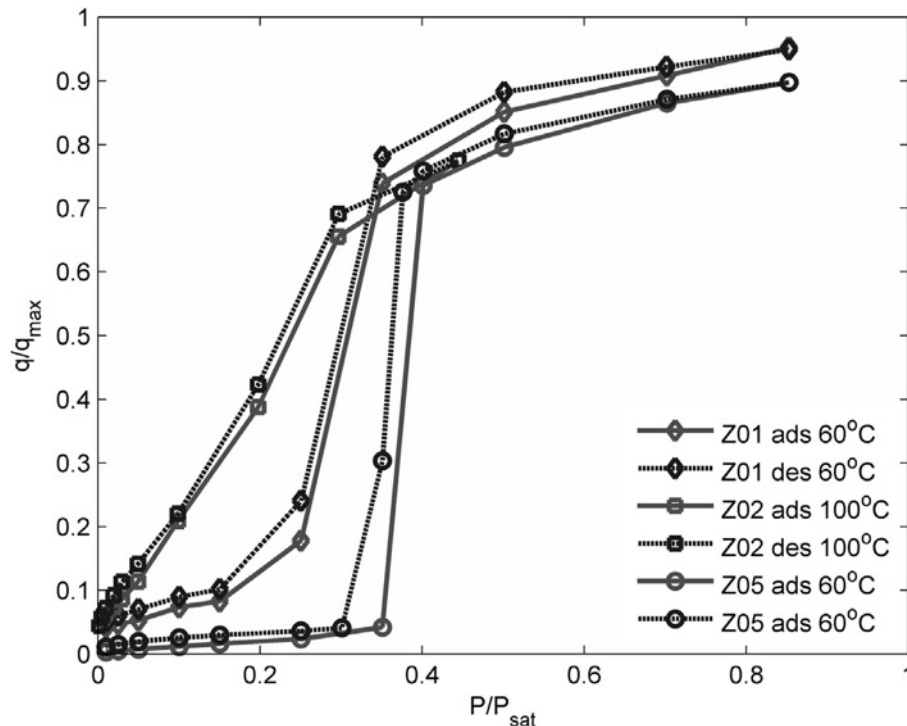


Figura 20. Isoterme di adsorbimento/desorbimento di acqua per i campioni della serie commerciale AQSOA (Mitsubishi Plastics Inc.) a 60°C (Z01, Z05) e 100°C (Z02), rispettivamente.

3.1.3 I silicati

Nonostante le molteplici differenze in termini di proprietà texturali e chimiche superficiali, tutti i tipi di gel di silice noti esibiscono bassa capacità di adsorbimento di acqua dell'ordine di 0.03-0.1 g/g. Questa caratteristica ai fini applicativi comporta l'utilizzo di unità adsorbenti di grandi dimensioni il che non sempre è compatibile con l'applicazione. Allo scopo di ottenere capacità di adsorbimento più alte, anche i gel di silice come i carboni attivi, sono utilizzati come matrici porose ospitanti sali igroscopici (quali ad esempio LiBr, LiCl, CaCl₂, Ca(NO₃)₂, LiNO₃, MgSO₄, Na₂SO₄).

In Tabella 9 sono riportate le proprietà texturali e le caratteristiche di adsorbimento per alcuni adsorbenti basati sul gel di silice e riportati nella letteratura allo stato dell'arte.

Rispetto ai singoli adsorbenti la maggior parte dei composti esibisce capacità di adsorbimento più elevate e temperature di rigenerazione generalmente basse, inferiori a 90°C. Costituiscono eccezione i sistemi caricati con CaCl₂ e LiBr che, invece, possono essere rigenerati a temperature di 150-200°C.

Gli aerogel sono materiali nanostrutturati porosi il cui volume è costituito per la maggior parte (90-99%) di aria e sono ottenuti mediante sintesi sol-gel e successiva essiccazione del gel. Hanno alta area specifica e porosità e sono impiegati come adsorbenti per il vapore d'acqua. Esistono diversi tipi di aerogel derivati da precursori quali allumina, titania, zirconia e carbone. Tra questi i sistemi aerogel basati su SiO₂, Al₂O₃ e

SiO₂/Al₂O₃ esibiscono capacità di adsorbimento elevata dell'ordine di 1.1-1.3 g/g, accoppiata a una temperatura di rigenerazione generalmente bassa (Tabella 9).

Dagli studi citati si può ricavare, inoltre, che le proprietà di adsorbimento dei compositi sviluppati sono suscettibili di variazione in base al metodo di fabbricazione scelto, alle possibili differenze delle strutture porose ospitanti e al tipo e all'ammontare dei sali igroscopici confinati. In conseguenza di ciò è ragionevole ipotizzare lo sviluppo di nuovi tipi di adsorbenti compositi con proprietà di adsorbimento predeterminate e basate sulla combinazione di opportune coppie matrice/sale con caratteristiche idonee rispetto all'obiettivo definito in relazione alle caratteristiche tecnologiche e alle condizioni operative dell'applicazione finale.

Tabella 9. Proprietà texturali e caratteristiche di adsorbimento e rigenerazione per adsorbenti basati su silicati.

Adsorbente composito	[Sale] % in peso	Area superficiale (m ² /g)	Dimensione media dei pori (nm)	Volume poroso (cm ³ /g)	Temperatura di adsorbimento e p/p ₀	Capacità di adsorbimento specifica (g/g)	Possibile temperatura di rigenerazione (°C)	ref
SG/LiBr	32	-	15	-	20 °C; 0.8	0.93	90-120	[64]
SG/LiCl	11	293	8.6	0.9	30°C ; 0.7	0.47	90	[65]
SG/LiCl	24	242	8.8	0.7	30°C ; 0.7	0.72	90	
SG/CaCl ₂	20	-	8-10	-	40°C; 0.6	0.35	90	[66]
SG/CaCl ₂	30	640	30-40	1.7	25°C; 0.8	1.20	150-200	[67]
SG*/CaCl ₂	34	350	15	1.0	50°C; 0.3	0.17	80-100	[68]
SBA-15/CaCl ₂	43	52	7	0.2	50°C; 0.3	0.47	65-85	
MCM-41/CaCl ₂	42	-	-	-	50°C; 0.3	0.41	80-100	
SiO ₂ aerogel	-	1065	10-20	6.3	20°C; 1.0	1.30	70	[69]
Al ₂ O ₃ aerogel	-	-	-	-	20°C; 1.0	1.20	70	
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ aerogel	-	620	10-15	1.1	20°C; 1.0	1.20	70	

SG= gel di silice

* gel di silice commerciale (KSK Reakim)

3.1.4 I Metal Organic Frameworks

In questo paragrafo si riportano le caratteristiche di alcuni tipi di MOFs con specifico riferimento alle proprietà di adsorbimento dell'acqua da valutare in vista dell'utilizzo come adsorbenti per l'applicazione di efficientamento selezionata.

Le proprietà di adsorbimento dei MOFs sono strettamente connesse al volume poroso specifico che, con il progredire delle ricerche, è passato da valori dell'ordine di $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ per sistemi tipo MOF-5, a valori maggiori di $2 \text{ cm}^3/\text{g}$ per sistemi tipo MIL-101 [70]. Parallelamente, notevoli sviluppi sono stati ottenuti in termini di aree superficiali con valori che arrivano fino a circa $5000 \text{ m}^2/\text{g}$ e anche maggiori. Un'altra caratteristica peculiare dei MOFs riguarda il comportamento di tipo flessibile trovato per alcuni sistemi. Questo effetto avviene durante l'adsorbimento delle molecole ospitate e consiste in una variazione reversibile della struttura e, in alcuni casi, addirittura delle proprietà fisiche del MOF. Questo comportamento detto anche di *breathing* è stato osservato per varie strutture e può comportare un adsorbimento dell'acqua di tipo *stepwise* in cui l'adsorbimento avviene, appunto, a gradini successivi man mano che la struttura respira offrendo più siti disponibili, oppure a un cosiddetto effetto *gate* (a cancello) secondo cui la struttura passa da una forma chiusa a una aperta accessibile all'adsorbato in corrispondenza di una specifica pressione. Per il sistema MIL-53, ad esempio, nel caso in cui le transizioni tra le varie forme della struttura siano indotte dall'interazione del MOF con l'acqua, si misurano isoterme di adsorbimento di tipo sigmoidale e vantaggiose per l'applicazione in studio [71]. Alcuni problemi sono altresì riportati in conseguenza delle ripetute espansioni e contrazioni del reticolo tra cui presenza d'isteresi o rottura di parte del reticolo.

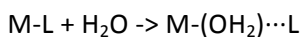
Rispetto ai sistemi tradizionalmente usati nelle applicazioni delle pompe di calore come le zeoliti o gli alluminio fosfati, i MOFs esibiscono una maggiore varietà di composizioni, porosità e topologie grazie alle innumerevoli possibilità di selezione delle combinazioni *cluster/linker* con cui la funzionalità chimica può essere modulata. D'altra parte, uno dei maggiori punti critici per l'impiego in applicazioni in cui il materiale è sottoposto a ripetuti cicli di lavoro è costituito dalla stabilità idrotermale del MOF che dipende essenzialmente dalla natura del legame *linker*-metallo. Infatti, la decomposizione della struttura di alcuni tipi di MOFs tra cui, ad esempio i sistemi a base zinco-carbossilato IR-MOFs (IR, *Iso Reticular*), MOF-5, DUT-4 (DUT, *Dresden University of Technology*), è associata sostituzione del *linker* con le molecole di acqua. Soprattutto a causa della presenza della componente organica, al contrario delle zeoliti che sono stabili fino a temperature molto elevate, le strutture reticolari MOFs ritengono una stabilità idrotermale a lungo termine per temperature che raramente superano i $200\text{-}250 \text{ }^\circ\text{C}$.

I suddetti aspetti sono stati chiari fin dall'avvio delle prime ricerche sulla possibilità di utilizzare i MOFs come adsorbenti innovativi nelle applicazioni di trasformazioni di calore. Sebbene l'alto potenziale di questa classe di materiali spinga fortemente l'aumentare degli studi nel campo, allo stato attuale di questo studio dati sperimentali specifici sulle isoterme di adsorbimento di acqua sono ancora scarsamente presenti e riguardano un intervallo limitato di condizioni operative (temperature, umidità relativa, condizioni per la rigenerazione, ecc.).

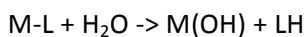
Nel seguito sono riportate le caratteristiche recuperate dalla letteratura disponibile per alcuni MOFs sui quali esistono studi sperimentali sulla stabilità idrotermale e le cui proprietà in termini di adsorbimento di acqua sono state individuate come interessanti per i sistemi di deumidificazione. Preliminarmente alla descrizione dei MOFs s'inserisce una breve nota sulla stabilità idrotermale.

Stabilità idrotermale

Per mantenere inalterate le proprietà di adsorbimento dell'acqua di un MOF nelle condizioni di processo è necessario che il MOF abbia un'elevata stabilità idrotermale e cioè che abbia un'elevata stabilità termica e, allo stesso tempo, un'elevata resistenza rispetto a una reazione irreversibile con l'acqua. In un MOF la reazione con l'acqua avviene al livello dei *cluster* di ossidi metallici e può comportare la sostituzione del *linker* e/o una reazione d'idrolisi. La sostituzione del ligando implica l'inserzione di una molecola d'acqua nel legame metallo-ligando:



Durante l'idrolisi il legame metallo-ligando si rompe e l'acqua dissocia in un anione idrossido e un protone. L'anione idrossido lega il metallo e il protone, il ligando a sua volta:



Generalmente i MOFs sono definiti stabili quando non esibiscono rottura o collasso strutturale in seguito all'esposizione all'acqua. Il criterio più generalmente utilizzato per determinare se la struttura di un MOF rimane stabile in certe condizioni di esposizione all'acqua consiste nel confronto tra le proprietà chimiche del materiale prima e dopo l'esposizione. A questo scopo tipicamente si considerano i profili di diffrazione a raggi X e la superficie specifica BET che danno indicazioni su variazioni della struttura e delle porosità eventualmente causate dall'esposizione a un certo contenuto di umidità.

Le strutture MOF più stabili rispetto all'interazione con l'acqua possiedono forti legami di coordinazione o un significativo ingombro sterico in grado di prevenire la reazione di idrolisi e la rottura dei legami metallo-linker.

Alcuni studi specifici sono riportati in letteratura su diversi approcci volti a stabilire la stabilità idrotermale di questi sistemi reticolari. Tra questi, ad esempio Low *et al.* affrontano il problema attraverso un approccio combinato di *modeling* molecolare e prove sperimentali per una serie di MOFs [72]. Gli autori utilizzano un modello a cluster basato su calcoli di meccanica quantistica per predire le energie di sostituzione del ligando e le energie di attivazione dell'idrolisi per differenti MOFs. I risultati del modello sono comparati con i valori di stabilità idrotermale misurati sperimentalmente. Il test di stabilità è stato condotto su un set di campioni inseriti in un *array* di reattori carichi con vapore d'acqua a diversa concentrazione e sottoposti a trattamenti termici programmati. Gli esperimenti sono condotti in modo da ripartire ogni *batch* di materiale tra diversi reattori programmati in condizioni differenti. Le condizioni sono scelte per coprire un intervallo di temperatura e un livello di concentrazione di vapore d'acqua quanto più ampio possibile in relazione alle caratteristiche di un dato materiale. Dopo i trattamenti, i materiali sono analizzati mediante XRD per valutare la cristallinità ed eventuali cambiamenti di fase. Nella Tabella 10 per i MOFs analizzati sono riportate le caratteristiche del sistema e le condizioni più severe per le quali non sono state osservate sperimentalmente perdite strutturali. Nella Figura 21 è riportata una mappa della stabilità idrotermale ottenuta sulla base dei dati calcolati e sperimentali riportati nella Tabella 10. La buona correlazione tra la teoria e la sperimentazione costituisce un'utile stima della stabilità idrotermale relativa del set di materiali. Questo studio discute come la composizione metallica e la coordinazione, la funzionalità del *linker* organico e le dimensioni del reticolo incidono sulla stabilità idrotermale relativa dei materiali studiati. In particolare suggerisce che la forza del legame tra il *cluster* ossido metallico e il *linker* ha un ruolo importante, forse più della flessibilità del reticolo, nel determinare la stabilità del MOF. Poiché i campioni non sono, ovviamente, reticoli infiniti perfetti ma, piuttosto, polveri di piccole cristalliti ad alta area superficiale e contenenti un certo ammontare di difetti, la stabilità della superficie e la presenza dei difetti stessi limitano la stabilità idrotermale.

Tabella 10. Integrità strutturale massima determinata sperimentalmente per alcuni MOFs.

MOF	Linker*	Cluster metallico	Condizioni più severe alle quali non si osserva perdita di proprietà strutturali	
			T (°C)	Vapore d'acqua (%)
MOF-69C	BDC	Zn, due catene coordinate 4- e una coordinata 6-	25	0
MOF-5	BDC	ZnO ⁶⁺	40	2
MOF-508B	BDC e 4-4'-bipiridina	(Zn ₂) ²⁺	100	5
MIL-110	Me ₃ BTC	Al ₈ [(OH) ₁₅] ⁹⁺	300	50
HKUST-1	BTC	(Cu ₂) ²⁺	325	50
Cr-MIL-53	BDC	Cr, catene ottaedriche <i>corner-sharing</i>	-	-
MIL-101	BDC	Cr ₃ OF ⁶⁺	325	50
MOF-74	di-idrossi-BDC	catene ottaedriche <i>edge-sharing</i>	325	50
Al-MIL-53	BDC	Al, catene ottaedriche <i>corner-sharing</i>	350 225	25 50
ZIF-8	Metil-imidazolato	Zn ²⁺	>350	50

*BDC, benzendicarbossilato; BTC, benzentricarbossilato

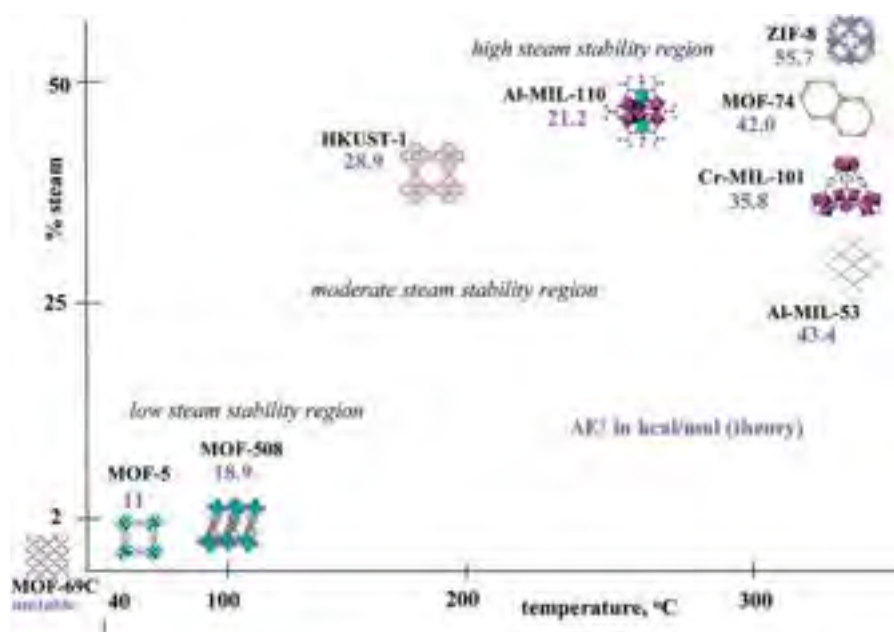


Figura 21. Mappa di stabilità al vapore d'acqua per i seguenti MOFs: MOF-69C, MOF-5, MOF-508, MIL-110, HKUST-1, Cr-MIL-53, MIL-101, MOF-74, Al-MIL-53, ZIF-8. La posizione della struttura di un dato MOF rappresenta la sua massima stabilità come verificata mediante misure XRD. Il valore (in magenta) dell'energia di attivazione per la sostituzione del ligando da parte di una molecola di acqua è ottenuto da calcoli di *modeling* molecolare ed è espresso in kcal/mol.

Con il progredire delle conoscenze sulla stabilità strutturale dei MOFs in sistemi contenenti acqua, il numero di pubblicazioni in questo campo sta aumentando molto velocemente e alcuni lavori di rassegna si stanno susseguendo con lo scopo di costituire un database sulle proprietà di stabilità idrotermale dei sistemi MOFs [73-76].

Ai fini della selezione rispetto all'applicazione selezionata in questo studio si descrivono nel seguito le caratteristiche di alcuni tipi di MOFs scelti tra quelli più studiati rispetto al comportamento nei confronti dell'acqua ed eventualmente già valutati rispetto all'uso in applicazioni di trasformazione del calore.

Il MOF Cu-BTC (HKUST-1)

Il MOF 3D- $\{[Cu_3(btc)_2(H_2O)_3] \cdot 10H_2O\}$ (btc = benzene-1,3,5-tricarboxylate), anche chiamato HKUST-1 o semplicemente Cu-BTC, è stato uno tra i primi sistemi porosi tridimensionali valutati per applicazioni di trasformazione del calore [59,77,78].

La struttura reticolare del Cu-BTC schematizzata in Figura 22 è formata da un'unità costituente di base contenente due ioni Cu^{2+} centrali coordinati da quattro molecole di trimesato mediante i gruppi carbossilato a formare una struttura di acetato di rame cosiddetta *paddle-wheel* $Cu_2(CH_3COO)_4(H_2O)_2$.

Questo sistema è stato ampiamente studiato per differenti applicazioni e utilizzato come sistema modello per studi di simulazioni sulle interazioni *guest-framework*. In particolare, in Figura 23 si mostrano le isoterme di adsorbimento di acqua di alcuni campioni Cu-BTC sintetizzati da diversi autori e dell'analogo sistema commerciale denominato Basolite™ C300 (BASF) misurate con metodi diversi [33].

Per i materiali di sintesi la capacità di adsorbimento specifica di acqua a $p/p_0 = 0.5$ assume valori compresi tra circa 0.25 e 0.5 g/g. Per l'analogo isostrutturale commerciale C300 le caratteristiche di adsorbimento sono simili con un ampio gradino di carico nell'intervallo di pressione relativa p/p_0 compreso tra 0.1 e 0.4 e con capacità di adsorbimento specifica misurata fino al valore massimo di circa 0.6 g/g.

Tuttavia, mentre i risultati di adsorbimento sono molto promettenti per l'uso di questo sistema in applicazioni per la trasformazione del calore, la stabilità idrotermale risulta molto scarsa. Come riportato in molti studi, infatti, questa struttura mostra delle variazioni strutturali irreversibili in seguito all'adsorbimento/desorbimento di acqua dopo pochi cicli [59,72,79,80].

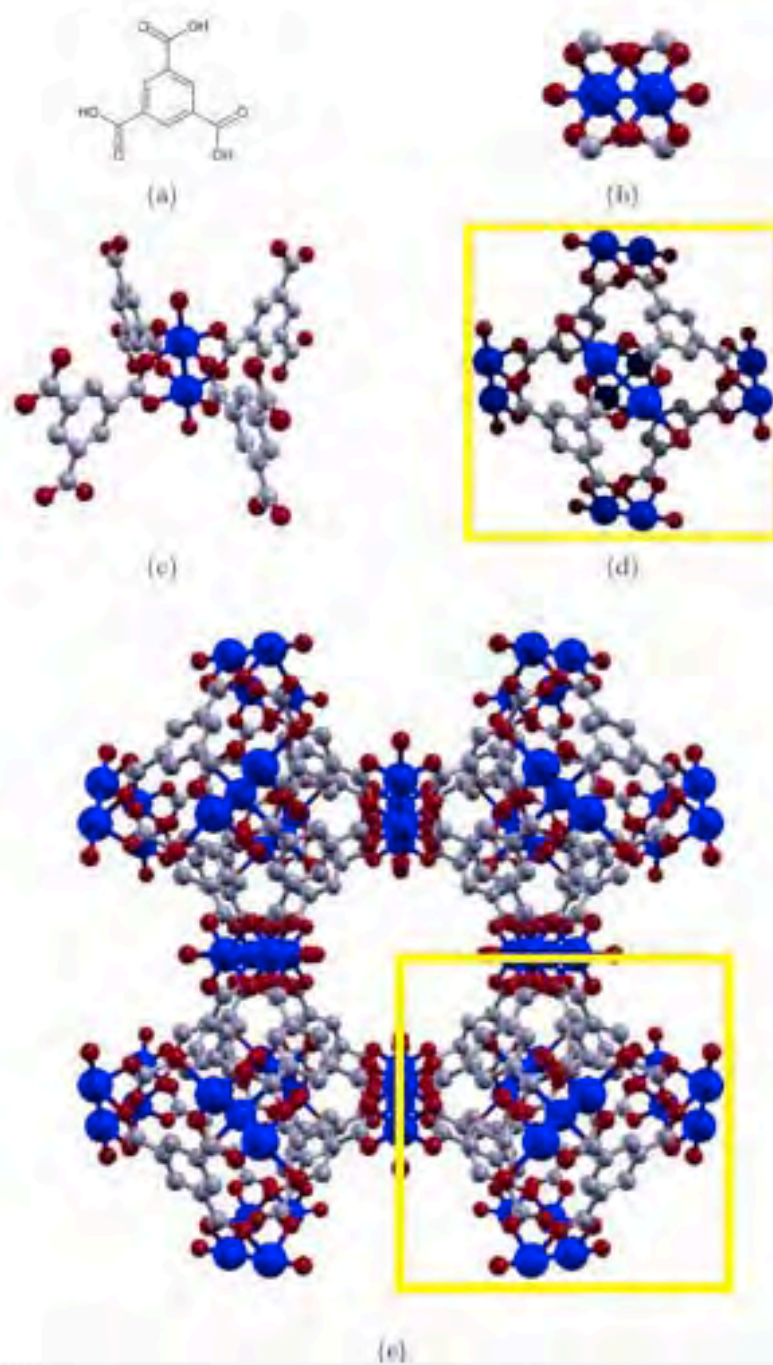
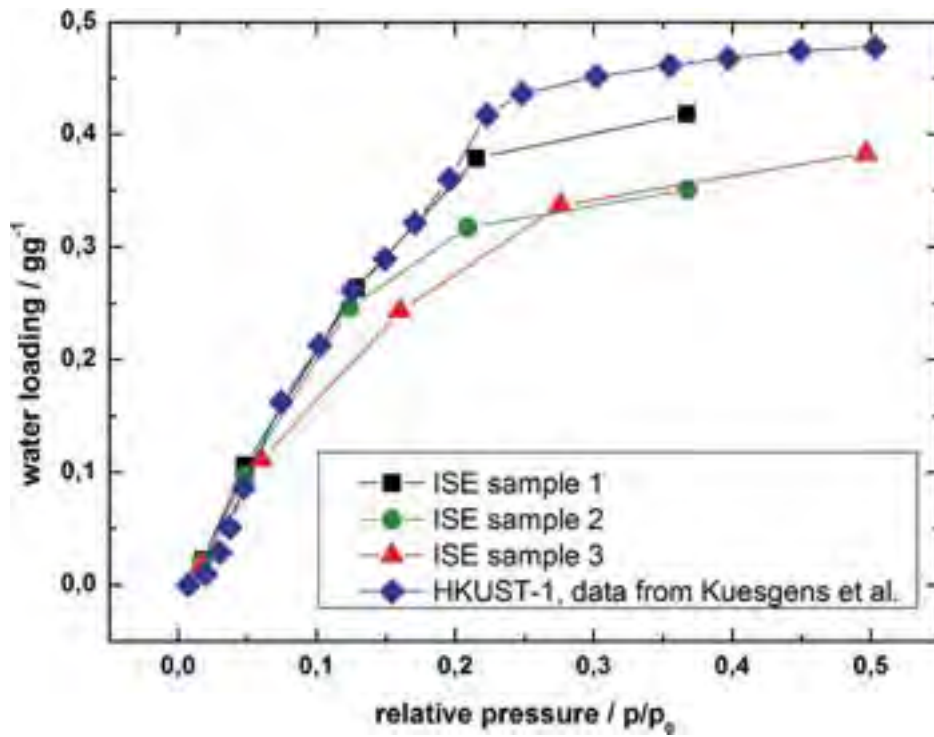


Figura 22. Rappresentazione dei componenti della struttura reticolare del MOF Cu-BTC: a) acido 1,3,5-benzen- tricarbossilico; b) la struttura *paddle-wheel* a base rame che costituisce il *cluster* metallico c) la struttura risultante dall'unione di sei *cluster* e quattro *linker*; d) la struttura reticolare cubica vista lungo l'asse (100); in blu gli atomi di rame, in rosso gli atomi di ossigeno, in grigio gli atomi di carbonio.

A



B

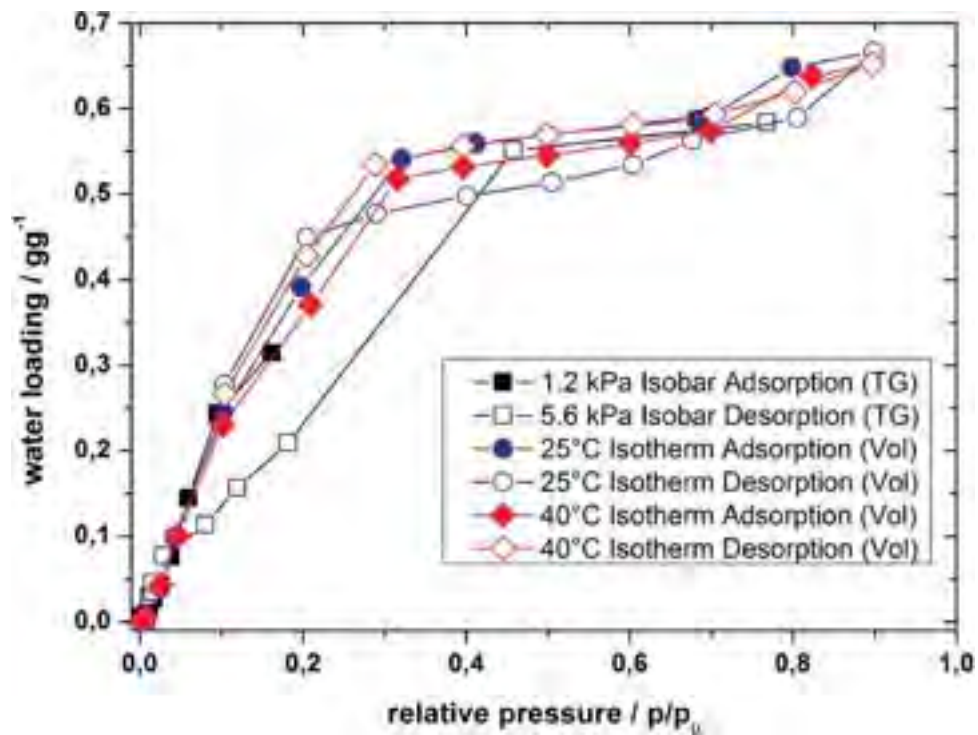


Figura 23. Isotherme di adsorbimento di acqua del MOF Cu-BTC (HKUST-1): A) materiali di sintesi; B) analogo sistema commerciale Basolite™ C300.

I MOFs MIL-100

I MOFs della tipologia MIL-100 sono stati sintetizzati a partire dal 2004, quando è stata riportata per la prima volta la struttura costituita da un *cluster* trimerico di cromo e dall'acido 1,3,5-benzen-tricarbossilico [81]. La formula di struttura di questo sistema è $M_3O(H_2O)2OH(C_6H_3COO)_2$, dove M è un atomo metallico (cromo, ferro o alluminio). La struttura reticolare, riportata in Figura 24, è caratterizzata da porosità con distribuzione bimodale; le porosità più piccole, con diametro di circa 6.5 Å, sono generate dal gruppo legato di quattro trimeri di rame con altrettanti *linkers* (b). La ripetizione di questi gruppi nello spazio forma delle strutture cave (d), caratterizzate da diametro compreso tra 25 e 30 Å e denominate super tetraedri. L'alternanza di queste strutture crea una struttura cristallografica a simmetria cubica caratterizzata da una cella unitaria con parametro reticolare di circa 70 Å (e).

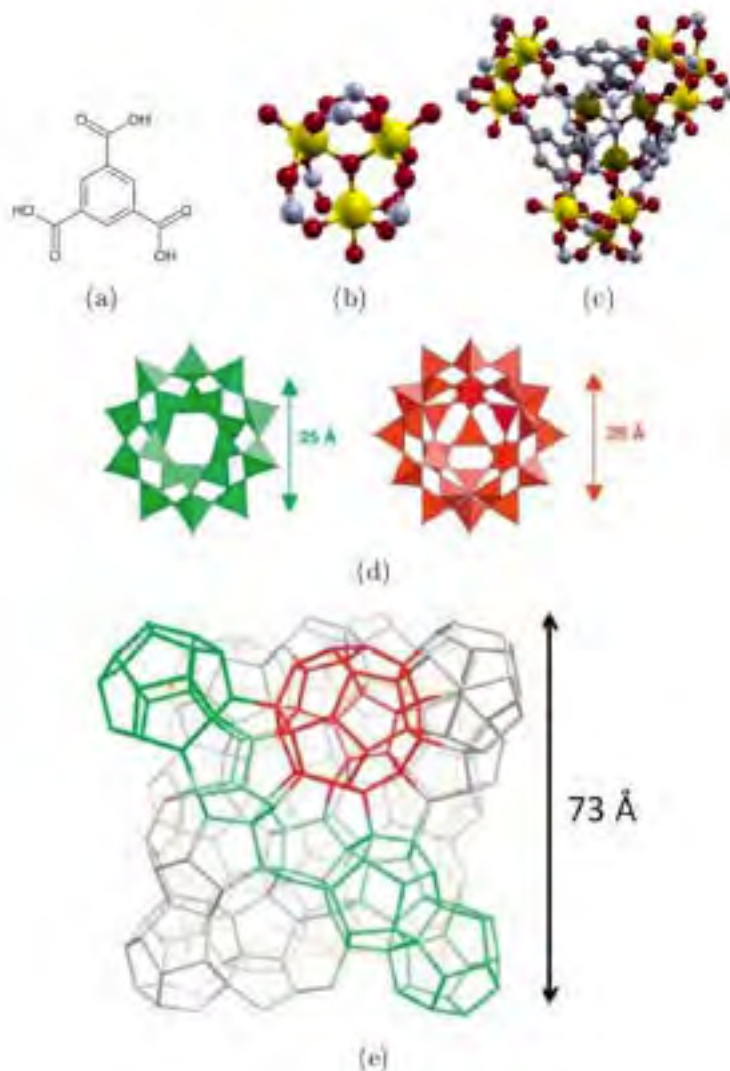


Figura 24. Rappresentazione schematica dei componenti della struttura reticolare del MOF MIL-100(Fe): a) acido 1,3,5-benzen- tricarbossilico; b) il *cluster* metallico trimerico, in giallo gli atomi di ferro, in grigio gli atomi di carbonio, in rosso gli atomi di ossigeno; c) la struttura risultante dall'unione di quattro *cluster* e quattro *linker*, in giallo gli atomi di ferro, in grigio gli atomi di carbonio, in rosso gli atomi di ossigeno. d) i due tipi di super-tetraedri generati dai gruppi (c), gruppi raffigurati in verde ed in rosso; (e) la cella elementare schematizzata come ripetizione dei super-tetraedri.

Questo MOF, nelle sue diverse forme contenenti Cr, Fe e Al, è stato studiato come sistema adsorbente per l'acqua. In Figura 25 sono mostrate a confronto le isoterme di adsorbimento di acqua per i sistemi a base cromo e ferro sintetizzati da diversi autori [33]. Per entrambe le strutture, l'andamento è in sostanza coincidente con una capacità di adsorbimento di acqua pari a circa 0.8 g/g per p/p_0 0.9. L'andamento delle isoterme è costituito da più gradini. Per $p/p_0 < 0.25$ le molecole di acqua sono adsorbite in multistrato principalmente sui siti metallici idrofilici. Per $p/p_0 > 0.25$ si osserva una condensazione capillare in due *step* successivi in cui le molecole d'acqua vengono adsorbite prima nelle porosità più piccole e poi in quelle più grandi, rispettivamente. A seguire si ha un *plateau* di adsorbimento a pressione relativa di circa 0.5.

Per questo sistema Akiyama *et al.* hanno effettuato dei test di stabilità al ciclaggio dimostrando che non si osservano effetti detrimentali la capacità di adsorbimento di acqua [82]. Risultati nella stessa direzione sono stati ottenuti successivamente da Jeremias *et al.* [19] che confrontando i sistemi MIL-100 a base Fe e Al ne confermano la buona stabilità al ciclaggio: entrambe i sistemi mostrano minime perdite della capacità di adsorbimento di acqua e della porosità e nessuna variazione strutturale rivelabile ai raggi x. Quantitativamente le perdite riscontrate risultano dello stesso ordine di grandezza di quelle trovate per il sistema MIL-101(Cr) che è considerato altamente stabile all'interazione con il vapore d'acqua [72] ma che è più idrofobico dei MIL-100(Al, Fe) e, contenendo un metallo pesante potenzialmente critico come il cromo, non è stato preso in considerazione ai fini del presente studio.

In Figura 26 sono riportate le isoterme di adsorbimento e desorbimento dei sistemi MIL-100(Fe) e MIL-100(Al) misurate a 25°C (a) e 40°C (b), rispettivamente [19]. Le isoterme del sistema a base ferro sono in accordo con i dati di Küsgens descritti in precedenza e mostrati in Figura 25. Il ramo di desorbimento mostra un'isteresi in corrispondenza dei mesopori più grandi e costituisce un potenziale svantaggio per l'applicazione poiché riduce la capacità di carico utilizzabile. Al contrario, il sistema a base alluminio che mostra isoterma di adsorbimento analoga, presenta un'isteresi minore di circa il 30% rispetto a quella presentata dal MIL-100(Fe). Un'altra differenza nell'adsorbimento dei due sistemi è costituita dalla capacità di adsorbimento che per il MOF-100(Al) risulta minore rispetto al sistema a base ferro.

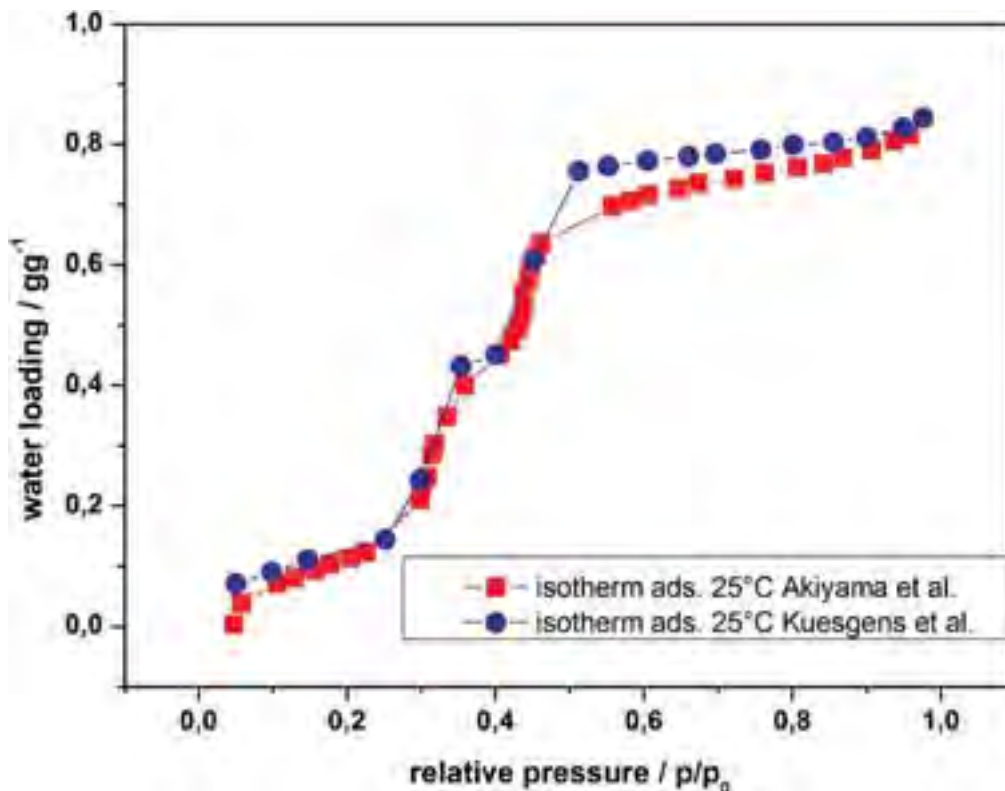


Figura 25. Confronto tra le isoterme di adsorbimento di acqua misurate a 25°C per i sistemi isostrutturali MIL-100 (Cr) (simboli rossi) e MIL-100(Fe) (simboli blu), sintetizzati da diversi autori.

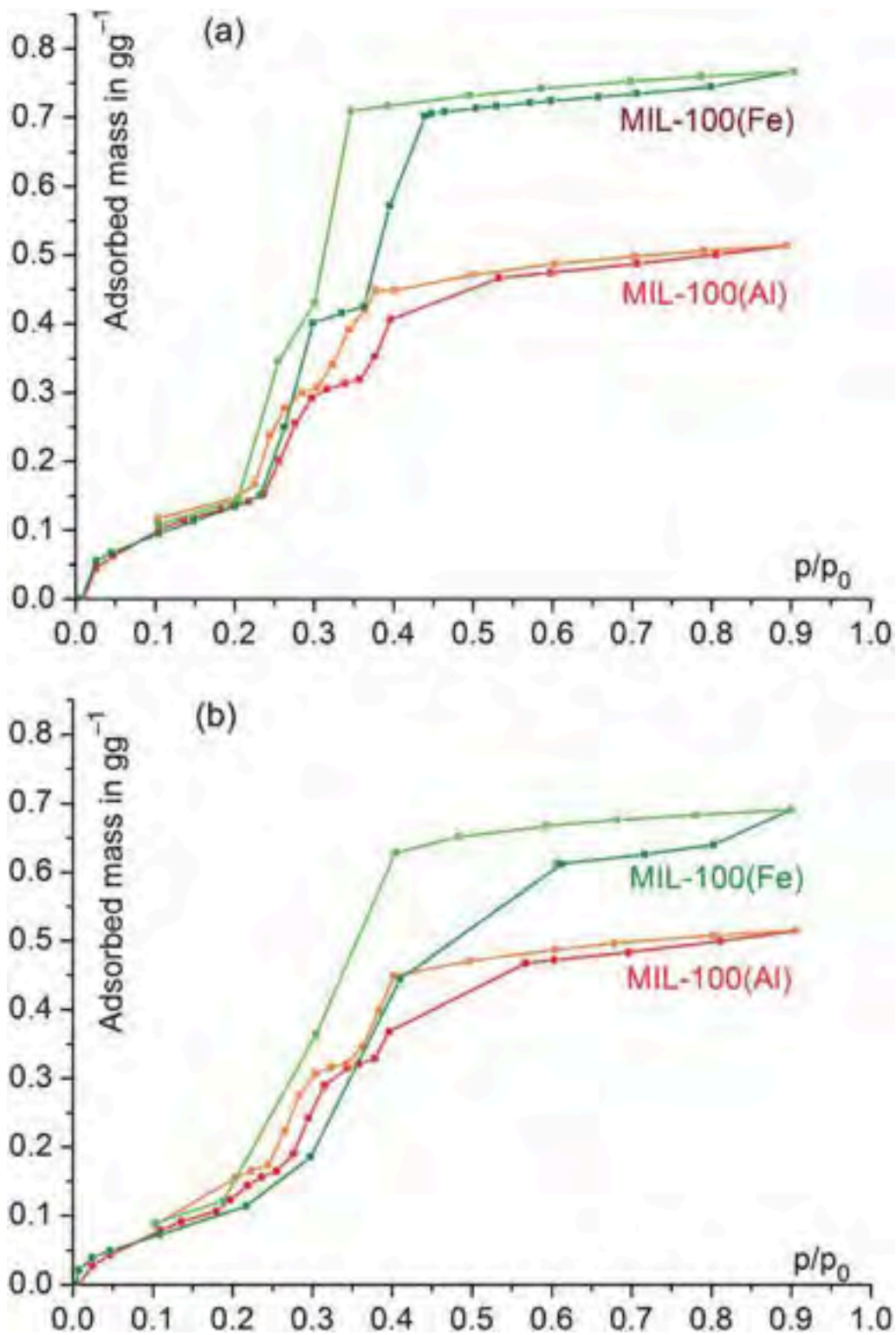


Figura 26. Isotherme di adsorbimento (verde scuro, rosso) e desorbimento (verde chiaro, arancione) di acqua per i MOF MIL-100 (Fe, Al) misurate a 25°C (a) e 40°C (b).

I MOFs con reticolo flessibile

La maggior parte dei sistemi MOFs adsorbono l'acqua secondo meccanismi simili a quelli tipici di altri materiali porosi comuni (zeoliti, carboni attivi,...). Come anticipato sopra, un caso particolare è costituito da alcuni MOFs per i quali il meccanismo di adsorbimento dell'acqua è direttamente correlato alla flessibilità del reticolo. Con il termine *breathing* s'intende quel comportamento che si osserva quando un materiale presenta una trasformazione strutturale reversibile da una conformazione iniziale a un nuovo stato prima di ritornare nuovamente alla sua forma originale. La flessibilità di un reticolo non può essere stabilita solo dall'analisi della sua isoterma di adsorbimento poiché la presenza di gradini di adsorbimento caratteristici o d'isteresi pronunciate che potrebbero essere indicativi della flessibilità, potrebbero anche essere dovuti a variazioni di impaccamento dell'adsorbato (adsorbimento in forma di mono strato o multistrato). Pertanto, in quest'ambito, sono considerati flessibili quei sistemi per i quali esistono evidenze cristallografiche dirette che indicano una transizione strutturale del reticolo indotta dall'adsorbimento dell'acqua.

I MOFs della serie MIL-53, sono i sistemi più studiati tra quelli che esibiscono un comportamento di tipo *breathing*. Per tali materiali *host* fissata la molecola *guest* ad esempio l'acqua, è stato evidenziato che il fenomeno dipende fortemente dal tipo di metallo, dalle dimensioni e dalla funzionalità delle molecole *linker* e dalla temperatura. In funzione di questi parametri si osserva una forma con pori grandi (*large pore* LP) o stretti (*narrow pore* NP) e la trasformazione è accompagnata da una corrispondente riduzione del volume poroso che può arrivare fino al 40%. I principali MOFs di questa serie sono i sistemi metallo-benzendicarbossilato M-BDC, con M: Cr, Al, Fe, V, Ga, In.

La struttura del MIL-53 contiene catene ottaedriche *corner-sharing* di $M^{III}O_4(OH)_2$ connesse tra loro da *linker* 1,4-BDC [83]. In Figura 27 come rappresentativa dei sistemi MIL-35(M^{III}) è riportata una raffigurazione della struttura tridimensionale del MIL-53(Al) [85].

Serre *et al.* per la prima volta nel 2002 hanno riportato indicazioni sul fenomeno del *breathing* per il sistema MIL-53(Cr) [83]. Il MIL-53 (Cr) sintetizzato si presenta, dopo calcinazione, in una forma con pori grandi LP e dopo esposizione a temperatura ambiente all'acqua presente nell'atmosfera si modifica in una forma a pori stretti NP. La trasformazione è reversibile, il materiale ritorna alla sua condizione iniziale dopo rimozione dell'acqua adsorbita. In Figura 28 è schematizzata l'evoluzione strutturale del sistema *host-guest* MIL-53(Cr) studiato per diverse molecole *guest* tra le quali l'acqua [84]. L'effetto di *breathing* presenta due aspetti principali legati alle transizioni non poroso/poroso e alle transizioni strutturali tra varie fasi porose che possono avvenire in uno o più *steps*. Bourrelly *et al.* hanno ulteriormente indagato il comportamento del MIL-35 (Cr) mediante misure di adsorbimento gravimetrico. In Figura 29 sono riportate le isoterme di adsorbimento e desorbimento per il MIL-53 (Cr) misurate con metodo gravimetrico mediante l'introduzione continua di vapore d'acqua a 25°C [84]. Per pressioni relative fino a 0.1 si osserva uno scarso adsorbimento di acqua indice d'interazioni relativamente deboli quando il MOF è nella forma *empty*, cioè così come sintetizzato e calcinato. Per valori di p/p_0 maggiori di 0.1 l'adsorbimento cresce e raggiunge un plateau a 0.9. Per pressioni relative maggiori di 0.9, verso la saturazione, l'*uptake* cresce molto rapidamente nella regione in cui si ha la liquefazione.

In questo caso del MIL-53(Cr), data la presenza dei due step di adsorbimento, l'isoterma potrebbe essere considerata di tipo IV secondo IUPAC. In realtà questa classificazione non descrive alcune caratteristiche presentate da questo sistema: la parte iniziale ($p/p_0 < 0.1$) altamente idrofobica dell'isoterma è dovuta al fatto che il MIL-53(Cr) si trova nella forma con porosità grande. I pattern XRD misurati a differenti pressioni di vapore confermano che i plateau sui rami di adsorbimento corrispondono alla saturazione del materiale nelle sue forme con pori stretti e larghi, rispettivamente. Dall'analisi dei dati XRD gli autori ricavano che la posizione delle molecole d'acqua nel MIL-53(Cr) con pori stretti indica l'esistenza di due tipi di interazioni *host-guest* intermolecolari in questa conformazione: il legame a idrogeno tra gli atomi di ossigeno dell'acqua e gli atomi di idrogeno dei gruppi μ_2 -OH del reticolo e tra i protoni dell'acqua e gli atomi di ossigeno dei gruppi carbossilato del ligando.

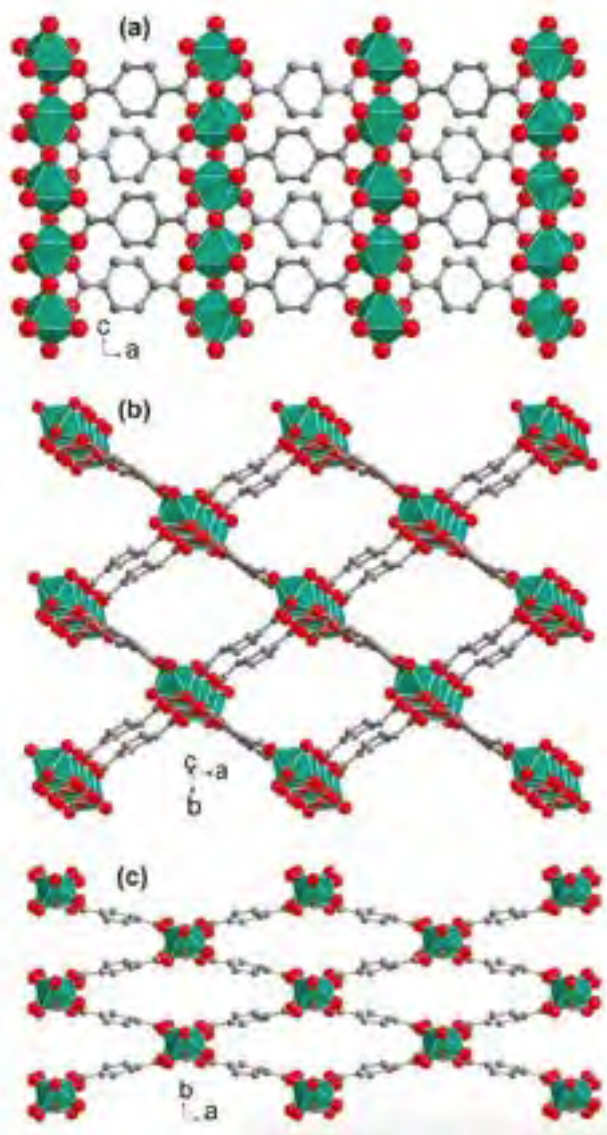


Figura 27. Rappresentazione della struttura 3D del MIL-53 (Al); gli atomi di Al sono rappresentati da ottaedri (Al, verde; C, grigio; O, rosso). (a) Catene infinite di unità $[AlO_4(OH)_2]$ *corner-sharing* ottaedriche interconnesse da *linker* BDC; (b, c) Forma *large pore* (LP) e *narrow pore* (NP) del reticolo vista lungo l'asse cristallografico c. Per migliore chiarezza atomi d'idrogeno e molecole *guest* sono omessi.

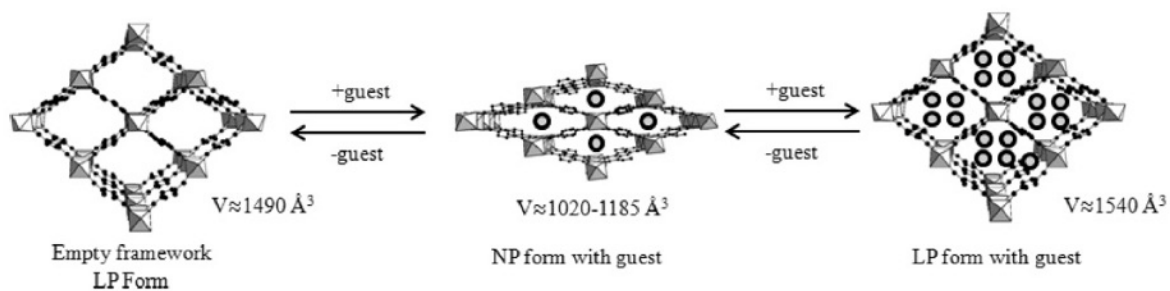


Figura 28. Evoluzione strutturale del MIL-53(Cr) per adsorbimento di molecole ospiti (*guest*).

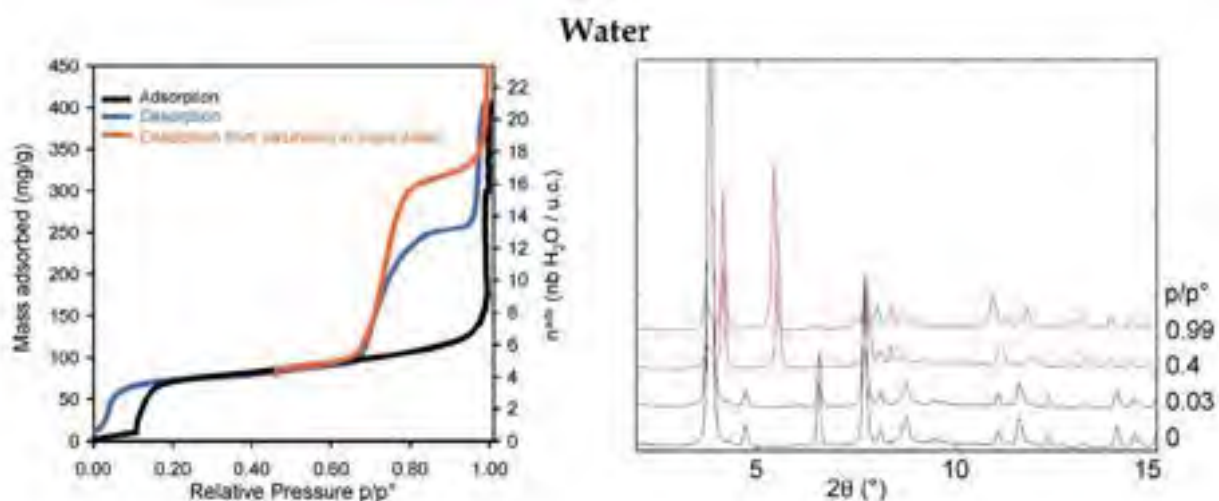


Figura 29. Sistema MIL-53(Cr). Sinistra: Isotherme di adsorbimento (nero) e desorbimento (blu) di vapore d’acqua in funzione della pressione relativa misurate a 298 K; la seconda isoterma di desorbimento (arancione) è ottenuta dal desorbimento del solido saturato in eccesso di acqua. Destra: diffrattogrammi XRD ex-situ a 298 K ottenuti per campioni trattati a diversi valori di pressione parziale di vapore.

Nel 2004 Loiseau *et al.* hanno descritto un comportamento di tipo flessibile reversibile per il MIL-53(Al) in presenza di acqua [86]. Anche in questo caso l’adsorbimento di acqua a temperatura ambiente induce una trasformazione strutturale reversibile del MIL-53(Al) dalla sua forma con porosità grandi LP alla forma con porosità stretta NP. La trasformazione è accompagnata da una riduzione del volume dei pori. La dimensione dei canali del materiale evacuato è pari a $8.5 \times 8.5 \text{ \AA}^2$ e dopo l’adsorbimento di una molecola d’acqua per atomo di alluminio, si riducono alla forma NP avente dimensioni $2.6 \times 13.6 \text{ \AA}^2$. Le interazioni *host-guest* tra l’acqua e le parti idrofiliche del reticolo sono di tipo legame a idrogeno e, analogamente al caso del MIL-53(Cr), stabilizzano il materiale nella forma NP.

Prendendo spunto dalle caratteristiche vantaggiose dei MOFs basati sull’alluminio e dall’interesse sui sistemi flessibili MIL-53, Biswas *et al.* hanno introdotto sul MIL-53(Al) cinque differenti gruppi funzionali per modularne le proprietà di porosità e superficie e per studiarne gli effetti di *breathing* in presenza di acqua [85]. Utilizzando i *linkers* BDC-X (X: Cl, Br, CH₃, NO₂, (OH)₂) gli autori hanno sintetizzato una serie di sistemi MIL-53(Al)-X funzionalizzati. I composti funzionalizzati mostrano tutti elevata stabilità termica nella loro forma NP nell’intervallo di temperatura 325-500°C. In Figura 30 sono riportate le isoterme di adsorbimento di azoto misurate a 77K per i campioni funzionalizzati in confronto con le isoterme dei sistemi MIL-53(Al) e MIL-53(Al)-NH₂, rispettivamente. Ad eccezione del sistema con X=(OH)₂, le isoterme di adsorbimento ottenute per i campioni funzionalizzati e attivati (purificazione post-sintesi) sono di tipo I e presentano isteresi. I volumi microporosi derivati dalle isoterme di adsorbimento di azoto e riportati nella Tabella 11 risultano inferiori rispetto ai materiali di riferimento non funzionalizzati MIL-53(Al) e MIL-53(Al)-NH₂. Il volume microporoso accessibile all’azoto misurato a $p/p_0=0.9$ decresce per i campioni funzionalizzati secondo la sequenza X: NO₂ > Cl = CH₃ > Br > (OH)₂.

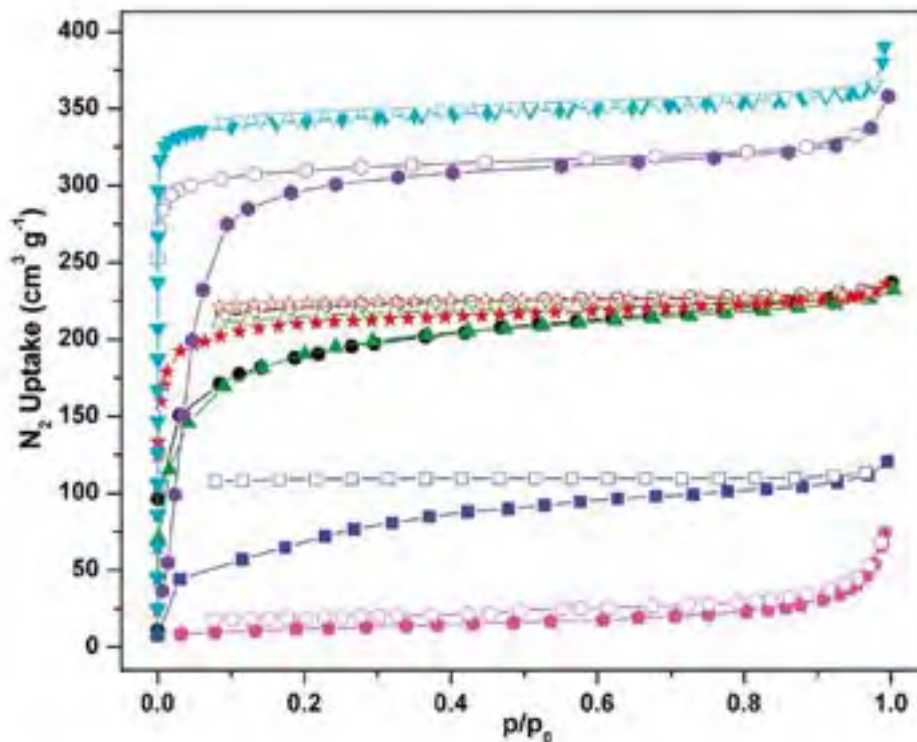


Figura 30. Isotherme di adsorbimento (simboli pieni) e desorbimento (simboli vuoti) di azoto a 77K misurate per i sistemi MOFs MIL-53(Al)-X attivati termicamente. X: Cl (nero, cerchi), Br (blu, quadrati), CH₃(verde, triangoli), NO₂ (rosso, stelle), (OH)₂ (magenta, pentagoni), MIL-53(Al)-NH₂ (viola, esagoni), MIL-53(Al) (ciano triangoli capovolti).

Tabella 11. Volume microporoso dei sistemi MIL-53(Al)-X determinato dalle isoterme di adsorbimento di azoto e acqua.

MOF	Volume microporoso (cm ³ /g)	
	N ₂	H ₂ O
<i>Al-MIL-53-(Cl)</i>	0.32	0.14
<i>Al-MIL-53-(Br)</i>	0.14	0.11
<i>Al-MIL-53-(CH₃)</i>	0.32	0.11
<i>Al-MIL-53-(NO₂)</i>	0.34	0.12
<i>Al-MIL-53-(OH)₂</i>	0.07	0.42
<i>Al-MIL-53</i>	0.54	-
<i>Al-MIL-53-NH₂</i>	0.44	0.10

In Figura 31 sono riportate le isoterme di adsorbimento di acqua misurate a 25°C [85]. Il volume microporoso accessibile all'acqua misurato a $p/p_0 = 0.9$ decresce secondo la sequenza X: (OH)₂ > Cl > NO₂ > Br = CH₃. L'andamento dell'uptake di acqua è opposto a quello trovato dalle misure d'adsorbimento di azoto (e anche di CO₂, dati non mostrati) a indicare che più che il volume microporoso accessibile all'adsorbimento, sono le interazioni acqua-reticolo (legami a idrogeno) ad avere un ruolo chiave nel determinare l'adsorbimento dell'acqua. Da notare in particolare il comportamento del sistema

funzionalizzato con il gruppo $(OH)_2$ per il quale si trova un'importante fenomeno d'isteresi. L'adsorbimento di acqua per tale sistema procede in due *steps*: per valori $p/p_0 < 0.1$ si osserva un primo adsorbimento molto veloce di una molecola di H_2O per unità di formula, quindi l'isoterma raggiunge un primo *plateau* tra 0.1 e 0.4 seguito dall'adsorbimento di altre 5 molecole di H_2O per unità di formula per valori di p/p_0 compresi tra 0.4 e 0.9. Questo tipo di fenomeno può essere interpretato ipotizzando che dopo l'iniziale adsorbimento di acqua il sistema rimanga nella forma NP. All'aumentare della pressione di vapore, il reticolo si apre verso una nuova forma LP e adsorbe altre molecole di acqua. Gli autori, in conclusione, stabiliscono che come aspettato dagli studi sul MOF MIL-53(Al), anche i cinque reticoli funzionalizzati ritengono la loro flessibilità strutturale durante il processo di deidratazione/idratazione. Tuttavia, una combinazione complessa *guest*-reticolo insieme a possibili interazioni (legami idrogeno) intra-reticolari dovute ai gruppi funzionali porta a differenti tipi di comportamento *breathing* in cui l'apertura dei pori è selettiva e può essere vantaggiosamente sfruttata in diversi tipi di applicazioni.

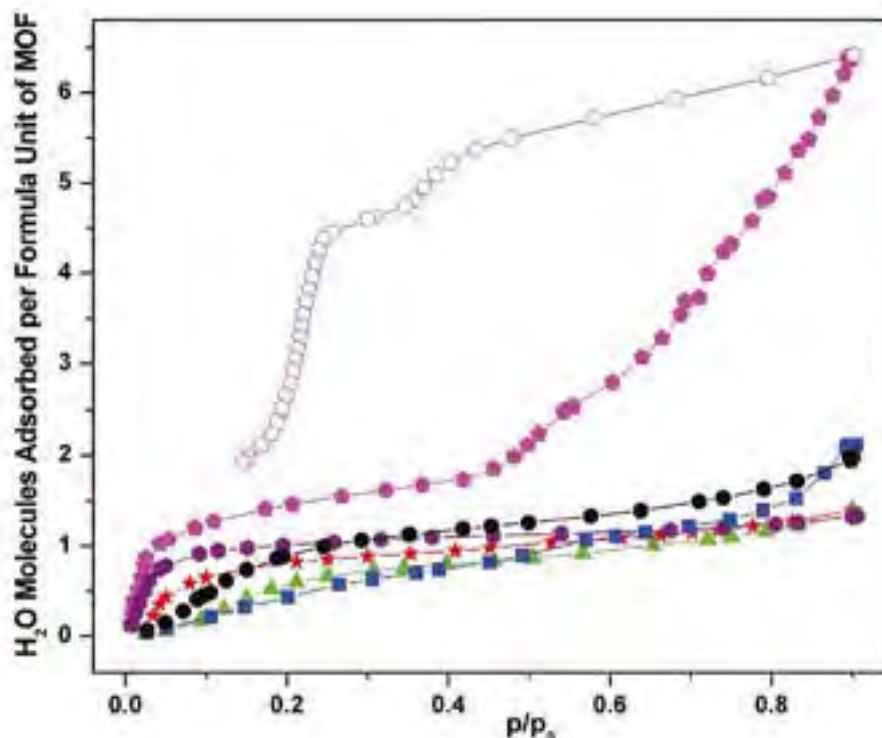


Figura 31. Isotherme di adsorbimento (simboli pieni) e desorbimento (simboli vuoti) di acqua a 25°C misurate per i sistemi MOFs MIL-53(Al)-X attivati termicamente. X: Cl (nero, cerchi), Br (blu, quadrati), CH_3 (verde, triangoli), NO_2 (rosso, stelle), $(OH)_2$ (magenta, pentagoni), MIL-53(Al)- NH_2 (viola, esagoni), MIL-53(Al) (ciano, triangoli capovolti). Le isoterme di desorbimento dei sistemi con X: Cl, Br, CH_3 , NO_2 sono omesse per chiarezza.

Una via alternativa per funzionalizzare il sistema MIL-53(Al) è stata utilizzata da Reimer *et al.* che mediante modifiche post sintesi hanno ottenuto il sistema MIL-53(Al)-COOH con gruppi acidi carbossilici non coordinanti e con un alto grado di flessibilità simile alla struttura di partenza [87]. Il MIL-53(Al)-COOH assume la forma NP dopo l'adsorbimento di acqua a temperatura ambiente e poi ritorna alla forma LP in condizioni di saturazione o per attivazione. Tale comportamento è stato evidenziato dagli autori mediante misure XRD in funzione della temperatura e mediante adsorbimento di vapore d'acqua a 25°C. Il comportamento di tale sistema all'adsorbimento di H_2O è del tipo caratteristico a due *steps* con il primo *uptake* fino a $p/p_0=0.5$ in cui il materiale nella forma NP adsorbe una molecola di acqua per ogni poro e per pressioni maggiori l'*uptake* aumenta e il materiale si porta nella forma idrata LP.

Tra i MOFs che esibiscono un comportamento flessibile, di tipo *breathing*, ci sono i sistemi di tipo CAU-10 (CAU, *Christian-Albrechts-Universität*), che sono basati sull'alluminio, sintetizzati in solvente acquoso utilizzando come ligando l'acido isoftalico e funzionalizzati con diversi gruppi tra cui $-CH_3$, $-OCH_3$, $-OH$ e altri. Questi sistemi sono caratterizzati da una generale buona stabilità idrotermale, con variazioni a seconda del gruppo funzionale ed esibiscono un adsorbimento/desorbimento di tipo *breathing* accompagnato da una variazione strutturale completamente reversibile. Alcuni MOFs della serie CAU sono stati recentemente valutati per l'applicazione come adsorbenti in sistemi di trasformazione del calore [88]. Le isoterme di adsorbimento di acqua per questi materiali sono mostrate in Figura 32, [90]. Il CAU-1 che contiene *cluster* $[Al_8(OH)_4(OCH_3)_8]^{12+}$ connessi con *linker* di acido 2-amminotereftalico mostra un'isoterma di forma a "S" con una capacità di dsorbimento piuttosto bassa per $p/p_0 < 0.35$. Variando il *linker* con l'acido 2-5 idrossitereftalico si ottiene il sistema CAU-1-OH₂ per il quale l'adsorbimento è maggiore ma la pendenza dell'isoterma è meno ripida e di conseguenza la temperatura di desorbimento sarà più alta rispetto a quella del sistema CAU-1. Il sistema CAU-8 consiste in catene di $[Al-OH]^{2+}$ connesse tramite *linker* di acido 4,4'-benzofenonedicarbossilico e presenta un comportamento di adsorbimento dell'acqua particolare con un'isoterma composta da due isoterme di tipo III separate con valori di *uptake* molto bassi e quindi di poco interesse ai fini delle applicazioni d'interesse. Il sistema CAU-10-H costituito da catene di $[Al-OH]^{2+}$ connesse da *linker* di acido isoftalico presenta un'isoterma caratterizzata da un gradino di adsorbimento molto ripido e questo lo rende molto interessante per le applicazioni di trasformazione del calore. Funzionalizzando questo MOF con gruppi amminici o idrossilici si ottengono isoterme di adsorbimento con gradini meno ripidi. Gli autori, indicano il MOF CAU-10-H come molto promettente oltre che per l' isoterma di tipo IV, per l'assenza di isteresi e la buona capacità di *uptake* anche per la sua elevata stabilità idrotermale e per il basso calore di adsorbimento.

Più recentemente Frolich *et al.* hanno testato la stabilità idrotermale del CAU-10-H al ciclaggio in condizioni isobariche (5.6 kPa di vapore d'acqua) nell'intervallo di temperatura 4-140°C. Gli autori confermano le ottime caratteristiche di stabilità mostrate precedentemente, riportando che dopo circa 10.000 cicli non si osserva degrado delle proprietà di adsorbimento di acqua [89].

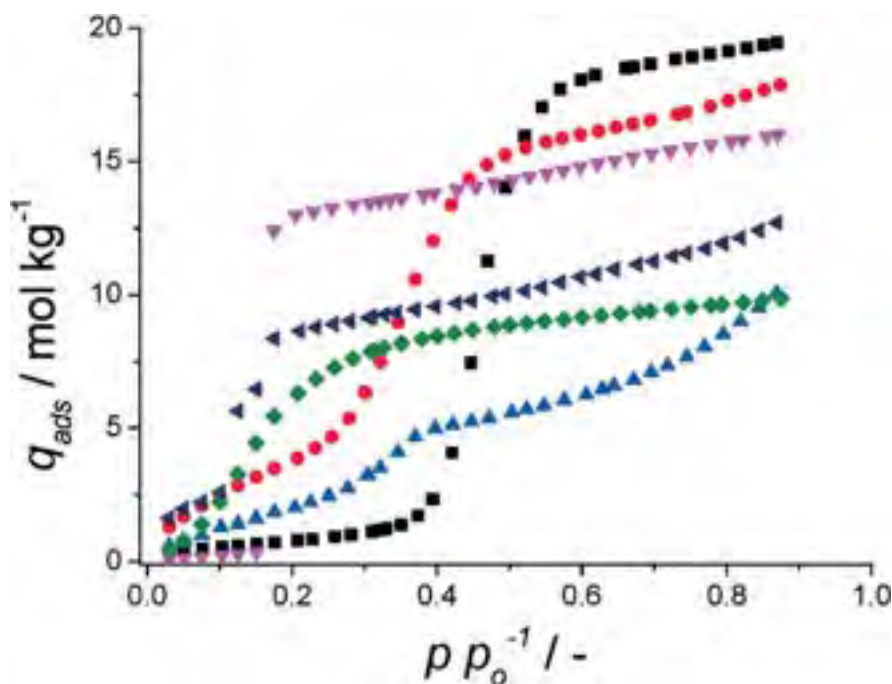


Figura 32. Isoterme di adsorbimento di acqua misurate a 25°C per i MOFs: CAU-1 (nero), CAU-1-(OH)₂ (rosso), CAU-8 (blu), CAU-10-H (magenta), CAU-10-NH₂ (verde) and CAU-10-OH (viola).

Il MOF-74 (CPO-27)

Tra i sistemi ritenuti maggiormente stabili per interazione con l'acqua, il MOF -74, noto anche come CPO-27, ha una struttura cristallina a nido d'ape che può essere ottenuta utilizzando gli ioni metallici Ni^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} e Zn^{2+} . Le intersezioni del nido d'ape sono formate da ottaedri di coordinazione metallo-ossigeno connessi cis-edge a formare catene elicoidali monodimensionali; i canali formati hanno diametro accessibile di circa 1.1 nm.

Le isoterme di adsorbimento di acqua di sistemi microporosi MOF-74 basati su diversi *cluster* metallici sono state misurate da diversi autori. Ad esempio per i MOFs Ni-CPO-27 [91] Mg-CPO-27 [92], le isoterme hanno un andamento di tipo I con un elevato *uptake* di acqua a bassi valori di pressione relativa p/p_0 e un lungo *plateau* di saturazione. Per capacità di adsorbimento (maggiore per il sistema a base magnesio, rispetto al MOF a base nichel), questi solidi porosi sono tra i sistemi adsorbenti fisisorbenti maggiormente idrofilici.

Il MOF ZIF-8

Il sistema ZIF-8 appartiene alla serie dei MOF cosiddetti ZIF (*Zeolitic Imidazolate Frameworks*) ed è costituito da unità di ZnN_4 tetraedriche connesse da ligandi imidazolati che formano una struttura a gabbie. Anche questo sistema è risultato un sistema ad elevata stabilità idrotermale per il quale non si osservano fino a 300°C variazioni delle proprietà strutturali e di superficie in condizioni di esposizione a un flusso contenente vapore d'acqua al 50%. L' isoterma di adsorbimento per questo MOF è di tipo III, il sistema è altamente idrofobico con capacità di adsorbimento molto scarsa.

I MOFs basati su ioni metallici tetravalenti Zr^{4+} e Ti^{4+} (es. UiO-66, UiO-67, MIL-125)

Fin dai primi sviluppi dei MOFs basati sullo ione tetravalente Zr^{4+} sono state predette buone proprietà di stabilità idrotermale grazie all'elevata carica e e affinità con l'ossigeno che porta alla formazione di unità secondarie $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12+}$ molto stabili e a forti legami metallo-*linker*. Per questi sistemi sono state preparate anche forme isostrutturali con *linker* organici modificati che portano gruppi idrofilici aggiuntivi quali ad esempio (H_2N -). Lo stesso tipo di considerazioni possono essere estese ai sistemi omologhi basati sui cationi più leggeri di Ti^{4+} . Le isoterme di adsorbimento dei MOFs UiO-66, H_2N -UiO-66 e UiO-67 basati su cationi Zr^{4+} e del sistema H_2N -MIL-125 basato su Ti^{4+} sono riportate in Figura 33, [93]. Il sistema H_2N -UiO-66 grazie all'alta idrofilicità del suo gruppo funzionale comincia a adsorbire acqua a pressioni relative di $p/p_0 = 0.2$ minori rispetto al analogo sistema UiO-66 non funzionalizzato per il quale l'adsorbimento comincia a $p/p_0 = 0.3$. L'*uptake* massimo di acqua è simile per i due sistemi dell'ordine di 0.38-0.40 g/g. Il MOF UiO-67 è scarsamente idrofilico con il massimo carico di acqua di 0.18 g/g intorno a $p/p_0 = 0.5-0.65$; il sistema a base di titanio H_2N -MIL-125 è il più idrofilico dei quattro sistemi con un gradino di adsorbimento che comincia a p/p_0 circa 0.2 e un *uptake* massimo di 0.37 g/g. Da questi dati risulta che tra i sistemi a basati su cationi di Zr e Ti, i MOFs H_2N -UiO-66 e H_2N -MIL-125 funzionalizzati con gruppi amminici presentano le caratteristiche più interessanti da valutare per l'adsorbimento di acqua in sistemi di trasformazione di calore.

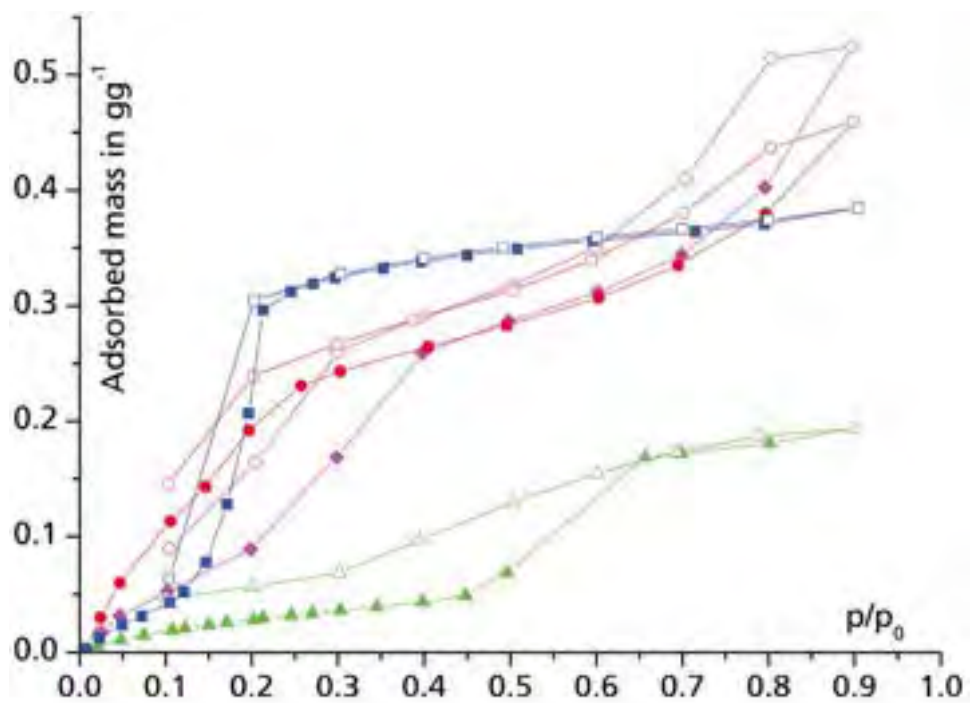


Figura 33. Isotherme di adsorbimento (simboli pieni) e desorbimento (simboli vuoti) di acqua misurate a 25°C per i MOFs: UiO-66 (magenta), H₂N-UiO-66 (rosso), UiO-67 (verde) and H₂N-MIL-125 (blu).

Il MOF Al-fumarate

Il sistema MOF noto come Al-*fumarate* è strutturalmente simile al MIL-53 descritto in precedenza e consiste in catene Al-OH-Al connesse da *linker* di acido fumarico che risultano in una struttura tridimensionale $\text{Al}(\text{OH})(\text{O}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2)$ con canali romboedrici.

Tale MOF si distingue specialmente perché può essere preparato mediante un approccio sintetico economico e pulito basato su un metodo di precipitazione in ambiente acquoso. Grazie a ciò inoltre il materiale presenta un'intrinsecamente alta stabilità nei confronti dell'interazione con l'acqua. Questo, infatti, è uno dei pochi MOF disponibili in commercio e prodotto su larga scala con il nome commerciale di Basolite™ A520 [94,95] e il suo utilizzo è già stato proposto per diversi tipi di applicazioni quali la separazione di gas, l'accumulo d'idrogeno o metano.

In Figura 34 sono riportate le isoterme di adsorbimento e desorbimento di acqua a diverse temperature e pressioni di saturazione ottenute per il MOF Al-*fumarate* da sintesi acquosa [96]. Le isoterme presentano una forma sigmoideale con un gradino piuttosto ripido nell'intervallo 0.2-0.3 di p/p_0 una capacità di adsorbimento massima pari a circa 0.45 g/g per $p/p_0 = 0.9$ e un'isteresi contenuta e minore di quella riportata per sistemi idrofilici simili come ad esempio MIL-100 (Al, Fe).

Utilizzando questo materiale in *bulk* gli autori hanno sviluppato un metodo per realizzare su un substrato metallico un ricoprimento di materiale adsorbente altamente stabile da utilizzare in applicazioni di trasformazione del calore. Miglioramenti delle caratteristiche di adsorbimento sono ipotizzabili e aspettati grazie alla natura chimica versatile del legame C=C del *linker* fumarato. Modifiche post-sintesi di questo sistema potranno essere sviluppate per ridefinirne le proprietà sulla base di specifiche condizioni operative definite dall'applicazione.

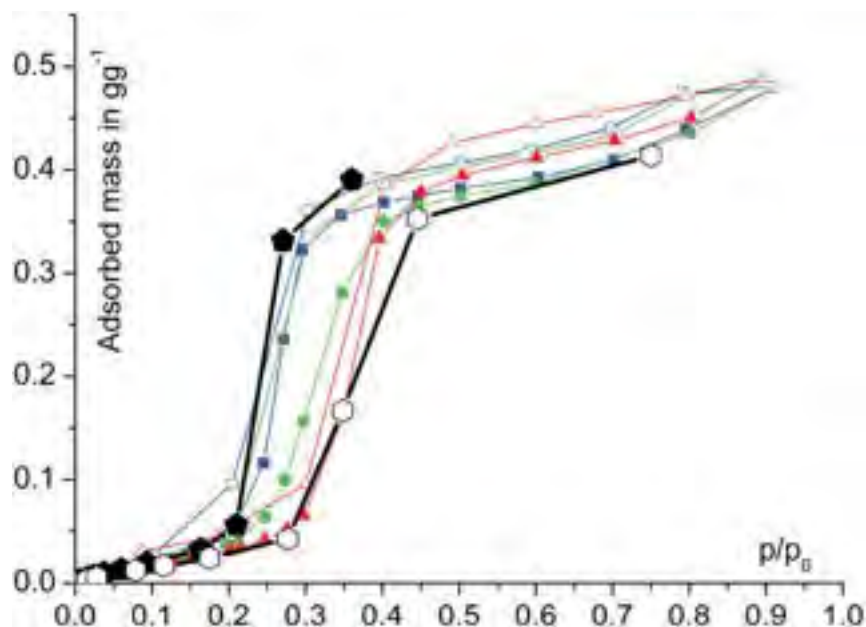


Figura 34. Isoterme di adsorbimento (simboli pieni) e desorbimento (simboli vuoti) di acqua per il MOF Al-*fumarate* acquisiti in funzione della temperatura e della pressione di saturazione dell'acqua: 25°C e $p_0 = 3.17$ kPa (blu); 40°C e $p_0 = 7.39$ kPa (verde); 60°C e $p_0 = 19.95$ kPa (rosso); isobare a 1.2 kPa (nero pieno) e 5.6 kPa (nero vuoto).

Oltre al MOF Al-*fumarate*, altri tipi di MOFs sono disponibili in commercio e sono stati valutati da alcuni autori in termini delle proprietà di adsorbimento di acqua e di stabilità. Nella seguente Tabella 12 sono riassunte le principali caratteristiche per alcuni di questi sistemi commerciali potenzialmente interessanti da valutare per applicazioni di trasformazione di calore d'interesse specifico di questo studio.

Tabella 12. Proprietà di adsorbimento di acqua di alcuni MOFs commerciali prodotti da Sigma Aldrich.

MOF nome commerciale	Area specifica* (m ² /g)	Capacità adsorbimento specifico (g/g)	Temperatura di adsorbimento e p/p ₀	Ref.
<i>Basolite™ C300</i>	1500-2100	0.6	25°C; 0.7	[33]
		0.5	20°C; 0.9	[97]
<i>Basolite™ A100</i>	1100-1500	0.2	25°C; 0.8	[33]
<i>Basolite™ F300</i>	1300-1600	0.3	25°C; 0.4	[33]
		0.4	20°C; 0.9	[97]

*da <http://www.sigmaaldrich.com>

3.2 Selezione dei materiali potenzialmente utilizzabili per il recupero energetico nel processo di essiccamento industriale della pasta

In questo paragrafo è riportato quanto elaborato sui materiale adsorbenti in relazione alle caratteristiche chimiche e termofisiche connesse alle necessità operative del ciclo termico ideato. Sulla base delle evidenze sperimentali riportate in letteratura, sono state individuate le principali caratteristiche nell'ambito applicativo. La correlazione di tali informazioni con i parametri di funzionamento e i vincoli del ciclo termico ad adsorbimento, permettono di selezionare alcuni materiali che sulla carta appaiono presentare le caratteristiche più promettenti, valutando anche sia la possibilità di acquisizione sul mercato, quando disponibile, sia le possibilità di facile sintesi diretta. Infine, sono individuate le principali criticità di quanto selezionato con particolare attenzione agli sviluppi implementativi futuri.

Lo schema di efficientamento proposto potrebbe prevedere la possibilità di intervenire con materiali differenti su ognuna delle quattro fasi di essiccamento. Tale soluzione, tuttavia, sebbene di maggior efficienza da un punto di vista dei singoli *step* applicativi, risulterebbe estremamente onerosa dal punto di vista implementativo, in quanto richiederebbe l'utilizzo di quattro diversi letti essiccanti. Per tale motivo la scelta impiantistica individuata consiste nell'utilizzare un solo materiale essiccante. Questo comporta la selezione di un singolo materiale in grado di adsorbire acqua efficacemente nell'intero intervallo 40-80°C e, contemporaneamente, desorbire la stessa senza degradarsi (ove necessario) anche a temperature dell'ordine di 160°C.

Sebbene in una prima fase sia stato potenzialmente preso in considerazione un più ampio numero di materiali in previsione dell'implementazione di un possibile sistema di recupero a ciclo chiuso, la selezione dell'applicazione ha necessariamente indirizzato l'attività di studio verso materiali adsorbenti con caratteristiche idrofile.

Per quanto riguarda i materiali idrofili fisisorbenti lo studio si è concentrato su alcune classi di materiali sia di tipo tradizionale sia innovativo. Tra i primi i carboni attivi, i gel di silice, gli aerogel, le zeoliti e loro compositi (sali igroscopici in matrice porosa), mentre per i secondi è stata presa in esame una classe di

materiali emergenti estremamente versatile, consistenti in particolari composti metallorganici, i *Metal Organic Frameworks* (MOFs).

Si elencano di seguito i requisiti minimi individuati per la selezione:

1. Compatibilità alimentare: il materiale adsorbente è impiegato in un sistema di essiccamento in ambito agroalimentare e pertanto non deve contenere elementi tossici né incompatibili con l'uso alimentare (anche prevedendo un eventuale filtraggio di materiale degradato dal filtro adsorbente);
2. Stabilità chimica rispetto all'acqua;
3. Stabilità termica e idrotermale: il materiale adsorbente deve essere stabile almeno fino a 160°C anche in presenza di vapore d'acqua;
4. Il materiale deve mostrare capacità di adsorbimento specifica sufficiente nelle condizioni operative (40-80°C) e le temperature di rigenerazione devono essere sufficientemente elevate ($T_{des} > 90^\circ\text{C}$);
5. Il materiale deve mostrare un adsorbimento con curva isoterme a "S" (approssimandosi ai tipi di adsorbimento IV o V secondo IUPAC) con valori di α (p/p_0 nel passaggio materiale desorbito \leftrightarrow materiale adsorbito) che siano al di sotto di 0.6 in adsorbimento e al di sopra di 0.2 in desorbimento, rispettivamente⁴.

Tali requisiti non sono esaustivi, in quanto altri criteri necessari riguardano caratteristiche dei materiali che non sono comunemente reperibili nella letteratura tecnico-scientifica e che saranno oggetto di mirate indagini sperimentali, da condurre nel prosieguo dell'attività. Tra questi risultano centrali le caratteristiche cinetiche di adsorbimento/desorbimento, isteresi trascurabile o comunque contenuta, durabilità al ciclaggio nelle condizioni operative. La necessità di un approfondimento sperimentale, unita alla notevole variabilità dei dati presenti in letteratura, non permette di individuare un singolo materiale già ottimizzato per l'applicazione ma permette la selezione di più materiali candidati, sui quali impostare in seguito uno specifico studio sperimentale da portare a termine nelle successive annualità.

Alcuni tipi di carboni attivi trattati mediante processi chimici di ossidazione e di riduzione o mediante l'incorporazione sulla superficie di sali igroscopici mostrano proprietà idrofile e adsorbono efficacemente l'acqua. I materiali chimicamente modificati sono caratterizzati da temperature di desorbimento generalmente basse non compatibili con i criteri definiti per l'applicazione in studio; i composti costituiti da carboni attivi impregnati presentano rischi legati al possibile rilascio nell'essiccatore del materiale adsorbito, generalmente costituito da sali inorganici con caratteristiche non adeguate per una applicazione alimentare. Quindi, nonostante l'uso di questi materiali sia già consolidato in alcuni sistemi di essiccamento e nonostante esistano diverse possibilità di migliorarne le prestazioni in termini di capacità di adsorbimento specifica i carboni attivi sono da escludere nella selezione per il sistema in studio.

Le zeoliti naturali di tipo A, X e Y hanno un'alta affinità con l'acqua e presentano un'isoterma di adsorbimento di acqua di tipo I caratterizzata da *uptake* molto ripido a valori molto bassi di p/p_0 , il più delle volte inferiori a 0.1. A causa del forte legame tra le molecole d'acqua e i gruppi Al^{3+} questi materiali possono essere rigenerati a temperature maggiori di 200°C, valore che può essere alterato modulando il rapporto Si/Al, con la possibilità di ottenere zeoliti che possono essere rigenerate a temperature inferiori. Tuttavia, i bassi valori di α portano a escludere la maggior parte di questi materiali dalla selezione per l'applicazione in studio.

⁴I valori di α sono necessariamente valutati a temperatura ambiente, in assenza di dati a temperature differenti

Tra i materiali zeolite-like i setacci molecolari basati sugli alluminio fosfati, i silico alluminio fosfati e i ferro alluminio fosfati presentano isoterme di adsorbimento di acqua a "S" di tipo V e per sono molto interessanti in campo applicativo. Tra questi, la famiglia dei FAM (*Functional Adsorbent Material Zeolite*, prodotti dalla Mitsubishi Plastics Inc.) a base di ferro alluminio fosfati FAPO, sono impiegati in sistemi di deumidificazione per il condizionamento di aria. Questi materiali mostrano caratteristiche di adsorbimento interessanti, con uptake di 0.18, 0.3, 0.21 g/g a $p/p_0 = 0.5$ per FAM-Z01, FAM-Z02 e FAM-Z05, rispettivamente, ma desorbono a bassa temperatura, indicata generalmente inferiore a 100°C. E tuttavia, considerando l'alto grado di sviluppo di questi materiali (sono disponibili sistemi filtranti commerciali di diversa configurazione), e un'eccezionale stabilità dichiarata (fino a 200.000 cicli di adsorbimento/desorbimento) si ritiene utile effettuare su questi ulteriori indagini mirate in condizioni specifiche per l'applicazione selezionata (che non opera mai in condizioni di assenza di umidità del flusso d'aria e che potrebbe eventualmente operare anche a pressioni superiori a quella atmosferica). In particolare, le caratteristiche delle isoterme di adsorbimento dei materiali AQSOA prodotti dalla Mitsubishi Plastics Inc. forniscono indicazioni per l'inclusione della zeolite FAM-Z05 all'interno dei materiali selezionati.

Tra i silicati esistono numerosi tipi di gel di silice che a seconda della proprietà texturali e chimiche della superficie esibiscono un diverso grado di affinità con l'acqua; tuttavia, per tutti i tipi di gel di silice noti la capacità di adsorbimento di acqua è bassa con valori che vanno da circa 0.03 g/g fino a circa 0.1 g/g. Questa caratteristica ai fini applicativi comporta l'utilizzo di unità adsorbenti di grandi dimensioni il che non sempre è compatibile con l'applicazione. Come per i carboni attivi, alcuni gel di silice sono utilizzati come matrici porose ospitanti sali igroscopici quali ad esempio LiBr, LiCl, CaCl₂, Ca(NO₃)₂, LiNO₃, MgSO₄, Na₂SO₄. La maggioranza di questi materiali presenta temperature di rigenerazione basse, e comunque inferiori a 90°C, e pertanto è esclusa dalla scelta in questa sede. Costituiscono eccezione i sistemi caricati con CaCl₂ e LiBr che possono essere rigenerati a temperature dell'ordine di 150-200°C e che tuttavia si decide di escludere per i rischi legati alla possibilità di trascinamento della fase impregnante.

Altri tipi di silicati impiegati come adsorbenti per il vapore d'acqua sono gli aerogel, materiali nano strutturati porosi derivati da precursori quali allumina, titania, zirconia e carbone e caratterizzati da alti valori di area specifica e porosità. Tra questi, gli aerogel basati su SiO₂, Al₂O₃ e SiO₂/Al₂O₃ esibiscono capacità di adsorbimento di acqua elevata che raggiunge valori dell'ordine di 1.1-1.3 g/g. Tuttavia, come per i gel di silice, gli aerogel sono caratterizzati da basse temperature di rigenerazione e questo ne determina l'esclusione ai fini della presente selezione.

Focalizzando l'attenzione sulla selezione tra i MOFs adsorbenti acqua, il primo criterio di scelta esposto porta a eliminare tutti quei materiali che contengano elementi con caratteristiche sicuramente incompatibili con l'uso alimentare. Pertanto sono esclusi i sistemi con *cluster* metallici contenenti Cr, Ni, Co, V, Hf, Ga, In, Zr, Ti. Pertanto sono esclusi dalla selezione materiali quali MIL-53(Cr), MIL-100(Cr) e MIL-101(Cr), UiO-66(Zr) e UiO-67(Zr), MIL-125(Ti). Per quanto riguarda la parte non metallica sono ancora da escludere i sistemi sui quali sono state eseguite modificazioni mediante aggiunta di gruppi funzionali specifici, del tipo -NO₂, -NH₂, -SO₃H etc., che per il primo criterio non accettiamo come compatibili con gli usi in campo alimentare.

Tra i rimanenti sistemi MOFs si sceglie di prendere in considerazione quei sistemi contenenti *cluster* metallici a rischio trascurabile o comunque contenuto in caso di contatto accidentale con gli alimenti (Cu, Al, Fe, Mg, Zn). Tra questi i sistemi Cu-BTC, MIL-100, MIL-110, MIL-53, CAU-10, MOF-74 e ZIF-8 e sistemi per i quali esistono analoghi commerciali. Questa scelta deriva anche da una notevole variabilità dei dati recuperati dalla letteratura allo stato dell'arte. Infatti, molto spesso, per uno stesso tipo di materiale sono riportate caratteristiche sensibilmente differenti.

Passando ai singoli materiali, il Cu-BTC mostra una buona capacità di adsorbimento (0.5 g/g) e tuttavia, come altri MOF contenenti *cluster* a base rame con struttura tipo *paddle-wheel*, è scarsamente stabile in acqua e di fatto degrada dopo pochi cicli di adsorbimento con una perdita sostanziale delle caratteristiche strutturali e di superficie. Pertanto tale sistema è escluso dalla selezione.

Della serie dei MIL-100 consideriamo i due materiali isostrutturali MIL-100(Fe) e il MIL-100(Al). Per entrambi i sistemi, differenti studi riportano una buona stabilità idrotermale con minime perdite di capacità di adsorbimento e porosità in condizioni di ciclaggio in pressione di vapore e temperature fino a 140-150°C. Essendo i materiali isostrutturali, le isoterme di adsorbimento presentano andamento simile, con isoterme di tipo a "S" e valori di α riportati superiori al limite inferiore di 0.2 fissato dal nostro criterio di selezione 5). Le caratteristiche dei sistemi MIL-100 come riportate allo stato dell'arte corrispondono ai requisiti del ciclo termico in oggetto, inoltre i materiali sono ottenuti mediante precursori non costosi e non pericolosi per l'ambiente con buone potenzialità rispetto all'utilizzo in scala d'impianto. Per tali motivi si ritiene di considerare questi materiali come potenzialmente adeguati agli scopi.

I MOFs della serie MIL-53 esibiscono un comportamento di tipo *breathing*. Di questa serie di MOFs consideriamo i sistemi metallo-benzendicarbossilato Al-BDC e Fe-BDC ed escludiamo il sistema analogo a base cromo per problematiche di potenziale incompatibilità con gli alimenti dovuti alla presenza di un elemento nocivo come il cromo. Entrambe i materiali MIL-53 (Al, Fe) sono riportati come tra i sistemi MOFs maggiormente stabili rispetto all'acqua. I requisiti termofisici definiti per il ciclo termico proposto non appaiono corrispondere alle caratteristiche di letteratura evidenziati per questi MOFs. Tuttavia l'introduzione di diversi tipi di gruppi funzionali ha permesso di modularne le proprietà caratteristiche, e conseguentemente le proprietà di adsorbimento in presenza di acqua. Nel caso in esame, anche considerando che le ricerche nel campo sono in rapida e continua evoluzione, si ritiene comunque interessante valutare la possibilità di sfruttare il fenomeno del *breathing* per ottenere l'adsorbimento del vapore d'acqua negli intervalli di pressione d'interesse. Pertanto sistemi delle serie MIL-53 funzionalizzati appositamente allo scopo, potranno essere acquisiti se disponibili e/o sintetizzati in laboratorio e caratterizzati nelle condizioni d'uso.

Il materiale MIL-110(Al) è stato valutato stabile fino a 300°C in umidità relativa fino al 50% di acqua. Il sistema è in grado di adsorbire acqua fino 0.35 g g⁻¹ a $p/p_0 \approx 0.9$ e mostra una isoterma di adsorbimento d'acqua prevalentemente di tipo I. La forma dell'isoterma non lo rende adatto allo scopo della presente applicazione.

Tra i MOFs con reticolo flessibile ci sono anche i sistemi CAU-10 basati sull'alluminio e funzionalizzati con diversi gruppi. Esibiscono un adsorbimento/desorbimento di tipo *breathing* accompagnato da una variazione strutturale completamente reversibile. Sono caratterizzati da isoterme a "S" con valori di p/p_0 tipicamente compresi tra 0.15 e 0.25 in adsorbimento. Sebbene la capacità di adsorbimento non sia in generale particolarmente elevata, il MOF CAU-10-H ha mostrato ottime caratteristiche di stabilità per elevato numero di cicli. Pertanto si ritiene che di questa famiglia di materiali il MOF CAU-10-H possa essere adeguato da valutare per l'applicazione al sistema in oggetto.

Tra i sistemi cosiddetti ZIF, il MOF ZIF-8 è un sistema di stabilità idrotermale elevata. Tuttavia possiede una forma caratteristica delle isoterme di adsorbimento di acqua di tipo III che lo porta ad essere escluso dalla presente selezione.

Anche il MOF-74 è risultato strutturalmente stabile rispetto all'esposizione al vapore fino alla temperatura di 100°C. Tuttavia ha un'isoterma di tipo I con un grande *uptake* di acqua a pressioni relative molto basse e non risulta utilizzabile nell'applicazione selezionata.

Il MOF Al-*fumarate* è un materiale a struttura simile al sistema MIL-53(Al) precedentemente menzionato. Il materiale mostra stabilità idrotermale ed esibisce una curva di adsorbimento di acqua a "S" di tipo IV con α pari a 0.2-0.3. Queste caratteristiche, unitamente a una discreta capacità di adsorbimento dell'ordine di 0.45 g/g a $p/p_0 = 0.9$, lo rendono idoneo quale materiale adsorbente da valutare nelle successive fasi di sviluppo del processo di efficientamento proposto.

Nella seguente Tabella 13 sono schematizzati in via conclusiva i risultati della selezione dei materiali da utilizzare come adsorbenti per lo sviluppo di un sistema di efficientamento del processo di essiccamento industriale della pasta. Per i 6 tipi di materiali selezionati, di cui 5 MOFs di tipo innovativo e un materiale zeolitico già utilizzato in applicazioni tradizionali di deumidificazione, sono riportate le principali caratteristiche chimico-fisiche e alcune criticità individuate rispetto all'applicazione. Oltre alla zeolite

AQSOA-FAM-Z05, alcuni dei materiali considerati sono anche sintetizzati e commercializzati industrialmente. Nella valutazione delle effettive caratteristiche applicative dei materiali individuati si terrà prioritariamente conto dell'esistenza dei prodotti commerciali, che potranno risultare più consolidati in termini di proprietà caratterizzanti e più convenienti da un punto di vista economico.

Tabella 13. Materiali candidati per lo sviluppo di un sistema di recupero di calore a ciclo misto nel processo di essiccamento industriale della pasta.

classe	materiale adsorbente	componenti	area specifica BET (m ² /g)	volume poroso (cm ³ /g)	$\alpha (p/p_0)$ a T= 25°C		capacità di adsorbimento a T=25°C; p/p ₀ =0.9		T _{des} a p _{H2O} =1atm (°C) ^c	note
					ads	des	q _{max} (g _{H2O} /g _{ads})	Dq ^b (g _{H2O} /g _{ads})		
MOF	MIL-100 (Fe)	Fe; 1,3,5benzen- tricarbossilato	1500-1900	0.8-1.0	0.31- 0.34 ^a	0.31- 0.29 ^a	0.7-0.8	0.7	80*	<ul style="list-style-type: none"> analogo sistema commerciale facile sintesi meccano-chimica
	MIL-100 (Al)	Al; 1,3,5benzen- ricarbossilato	1800-2000	1.0-1.1	0.32- 0.34 ^a	0.30- 0.29 ^a	0.4-0.5	0.4	70*-140	<ul style="list-style-type: none"> analogo sistema commerciale
	MIL-53 (Al)	Al; 1,4-benzen- dicarbossilato	1000-1250	0.5-0.6	0.60- 0.70	0.22- 0.20	0.1-0.3	0.3	100-120	<ul style="list-style-type: none"> analogo sistema commerciale; valutare sistemi funzionalizzati, in particolare MIL-53(Al)(OH)₂
	Al-fumarato	Al; fumarato	1000-1300	0.5	0.21- 0.25	0.20- 0.22	0.4-0.5	0.4	100-120	<ul style="list-style-type: none"> analogo sistema commerciale; sintesi ad alta resa in H₂O
	CAU-10-H	Al; 1,3-benzen- dicarbossilato	500-600	0.2-0.3	0.15- 0.20	0.19- 0.17	0.3-0.4	0.3	140*	<ul style="list-style-type: none"> critico dal punto di vista commerciale; sintesi onerosa
Zeolite	AQSOA- FAM Z05	AIPO-5	210-330	-	0.38 ^d	0.28 ^d	0.2	0.2	-	<ul style="list-style-type: none"> materiale commerciale; non note le isoterme di adsorbimento H₂O a T>60°C e p>1atm

^a Calcolato come media dei valori relativi ai due gradini di adsorbimento; ^b Differenza tra la capacità di adsorbimento stimata per p/p₀=0.6 e p/p₀=0.2 (ove non disponibili le curve di desorbimento i valori sono stimati dall'adsorbimento); ^c Temperature ipotetiche stimate da letteratura in condizioni isobare; ^d Valori a 60°C; *Valori di letteratura caratterizzati da un elevato grado di incertezza

4 Conclusioni

Avendo per obiettivo la realizzazione di un sistema innovativo per l'efficientamento energetico del processo di produzione industriale della pasta, in particolare della fase di essiccamento, è stato definito, in collaborazione con l'Università di Tor Vergata, un ciclo termico misto di deumidificazione e recupero termico mediante l'utilizzo di substrati solidi adsorbenti. Le caratteristiche del ciclo ideato impongono la selezione di materiali adsorbenti con opportune proprietà, non direttamente riconducibili ai sistemi di utilizzo tradizionale. Per tale motivo è stato effettuato uno studio di letteratura che ha permesso di individuare le diverse classi di materiali adsorbenti potenzialmente utilizzabili nella deumidificazione industriale proposta. Per le differenti classi di materiali, sono state analizzate le caratteristiche chimico-fisiche, le potenzialità e i limiti applicativi in relazione al caso selezionato. I risultati dell'analisi, propedeutica alla successiva sperimentazione sia di laboratorio (per il completamento conoscitivo delle caratteristiche chimico fisiche), che in condizioni applicative simulate su banco (volta ad evidenziare eventuali discostamenti dei comportamenti in *bulk*), hanno portato a selezionare sei tipi di materiali di cui cinque di tipo altamente innovativo appartenenti alla classe dei MOFs e un materiale di tipo zeolite già utilizzato in applicazioni commerciali di deumidificazione.

Nel seguito dell'attività si procederà con l'acquisizione dei materiali adsorbenti selezionati e l'analisi sperimentale delle loro caratteristiche sia in relazione alla variabilità riscontrata nei dati di letteratura che all'acquisizione di dati sperimentali specifici per l'applicazione e non presenti in letteratura. Parallelamente si provvederà alla progettazione di massima di un impianto scala banco semplificato adeguato all'ottenimento dei parametri essenziali di processo, propedeutico alla successiva progettazione di un impianto pilota per l'essiccamento industriale della pasta basata sull'impiego di materiali adsorbenti.

L'obiettivo finale della presente linea consisterà, infine, nella realizzazione e *testing* dell'impianto pilota per dimostrarne l'efficacia e valutare sperimentalmente i risparmi energetici ottenibili mediante il ciclo innovativo ideato e la possibilità di estendere quanto sperimentato ad altri processi di essiccamento.

5 Appendice

Il coefficiente di conducibilità termica λ (W/mK) è un parametro di fondamentale importanza nella valutazione del comportamento di un letto di materiale adsorbente poiché influenza direttamente la distribuzione della temperatura all'interno del letto stesso in condizioni di esercizio. Infatti, i processi di adsorbimento/desorbimento sono sempre accompagnati da scambio di calore e la trasmissione di calore all'interno del materiale stesso avviene solo in presenza di un gradiente termico, pertanto per una data potenza termica da smaltire, a minori valori del coefficiente λ corrispondono maggiori gradienti termici.

In presenza di gradienti termici elevati i processi di adsorbimento/desorbimento dell'adsorbato risultano però sfavoriti in quanto il processo non avviene in maniera distribuita su tutto il materiale, ma tende ad arrestarsi nelle parti dello stesso che, proprio a causa di questi gradienti, tendono a raggiungere una temperatura sempre più prossima a quella di equilibrio alla pressione di lavoro. Più nello specifico durante l'adsorbimento il calore rilasciato nel passaggio di fase vapore-condensato fa crescere localmente la temperatura del materiale incrementando la pressione di equilibrio e quindi rallentando il processo, parimenti nella fase di desorbimento il passaggio inverso condensato-vapore assorbe calore con conseguente riduzione locale della temperatura e quindi della pressione di equilibrio sempre con il medesimo risultato di rallentamento del processo.

Va, infatti, ricordato che a ogni temperatura del materiale adsorbente corrisponde una pressione di equilibrio del vapore dell'adsorbato e che la *driving force* del processo, sia esso di adsorbimento o di desorbimento, è sostanzialmente legata alla lontananza dalle condizioni di equilibrio, intese come la differenza tra la pressione dell'adsorbato (in fase vapore) sovrastante l'adsorbente e la pressione di saturazione dell'adsorbente stesso alla temperatura in cui esso localmente si trova.

Nei sistemi a ciclo chiuso, durante un processo di adsorbimento la produzione di energia termica avviene all'interno del letto, e dovrà quindi essere trasmessa efficientemente alla superficie del contenitore che a sua volta scambierà termicamente con un fluido termovettore (aria/acqua) affinché il processo possa essere mantenuto lontano dall'equilibrio. Nella fase di desorbimento i flussi energetici sono opposti ma le esigenze in termini di scambio termico sono le medesime. Date queste condizioni, è ben evidente che gli scambi termici sono il principale parametro di regolazione del processo attraverso il mantenimento delle condizioni di non equilibrio e rappresentano in generale il vero limite all'applicazione industriale dei materiali adsorbenti, a causa dei bassi valori dei coefficienti di conducibilità termica che normalmente li contraddistinguono, e degli elevati valori della resistenza termica di contatto esistente tra il materiale e le pareti del contenitore. È possibile dimostrare che anche per potenze termiche specifiche basse, per bassi valori del coefficiente di conducibilità ($\lambda < 2$ W/mK) del materiale adsorbente, s'instaurano gradienti di temperatura anche per i piccoli raggi che possono rivelarsi totalmente incompatibili con il funzionamento di un sistema reale.

La situazione migliora nettamente nel caso dei sistemi a ciclo aperto, in quanto è lo stesso gas (nel caso in esame, aria umida) che fluisce sul materiale che scambia termicamente con il solido adsorbente, mediante processi in prima approssimazione isoentalpici. È del tutto evidente, tuttavia, che avere valori adeguati del coefficiente di conducibilità termica ($\lambda > 2$ W/mK) permette di migliorare le performance energetiche del letto garantendo una temperatura di lavoro uniforme.

Allo scopo di valutare la conducibilità termica dei materiali selezionati, quindi, si è acquisito uno strumento dedicato alla misura delle proprietà termiche di trasporto, specificatamente il sistema Hot Disk TPS 500s della casa produttrice svedese Hot Disk AB. Tale strumento consente di misurare la conducibilità e la diffusività termica e la capacità termica specifica per materiali in forma di solidi, polveri, paste, gel. In particolare è possibile misurare la conducibilità termica in un ampio intervallo di valori (0.03-100 W/mk) anche molto bassi come sono quelli tipici dei sistemi adsorbenti oggetto di questo studio. Il sistema Hot Disk usa un principio basato sulla tecnica a piano transiente su sensore a forma di spirale che consente la misura su aree e non solo puntiforme (come ad esempio la tecnica a filo caldo che invece misura solo in

modo puntiforme). Il metodo è di tipo assoluto e non richiede calibrazioni preliminari, è non distruttivo e ha bisogno solo di una minima preparazione del campione. La resistenza di contatto tra il campione e il sensore non influenza la misura e non è necessario l'uso di mezzi di accoppiamento poiché la rugosità superficiale del campione non incide sui risultati. La misura è effettuata ponendo il sensore tra due campioni identici (*double-side mode*) e risulta molto accurata e applicabile a campioni di diverse forme e geometrie consentendo di analizzare, al contrario di altre tecniche simili, anche campioni disponibili in piccole quantità/dimensioni minime. Inoltre le misure sono molto rapide e le tre proprietà di trasporto sono misurate contemporaneamente in un singolo transiente. Per la conversione dei dati grezzi in un'informazione di conducibilità termica, diffusività termica e calore specifico, è fatto uso di algoritmi implementati nel software di gestione.

Il sistema è equipaggiato con sonde di misura di diverse dimensioni da scegliere in base al tipo e alla dimensione del campione in esame. Questo risulta vantaggioso nel nostro caso in cui è necessario valutare le caratteristiche di materiali sia in forma polvere sia nelle forme consolidate che saranno sviluppate per implementare i letti adsorbenti del dispositivo prototipale da realizzare nel corso delle successive annualità. Infine il sistema è dotato di diversi sistemi porta campione che consentono di effettuare le misure nell'intervallo di temperature da -100°C a 300°C .



Figura 35. Sistema HotDisk TPS500S installato presso i laboratori ENEA. Setup sperimentale per le misure di conducibilità termica

6 Riferimenti bibliografici

1. M. Pilloni, M. Bellusci, G. Ennas, M. Pentimalli, S. Lai, F. Sini, F. Padella, "Ball milling synthesized MOFs for effective removal of organosulfur compounds from liquid fuels: synthesis and characterization" Proceeding of the 10th of the National Conference of Nanophase Materials, 6-8 Settembre, 2011, Bologna, Italia.
2. M. Pilloni, F. Padella, G. Ennas, S. Lai, M. Bellusci, E. Rombi, F. Sini, M. Pentimalli, C. Delitala, A. Scano, V. Cabras, I. Ferino, "Liquid-assisted mechanochemical synthesis of an iron carboxylate Metal Organic Framework and its evaluation in diesel fuel Desulfurization", *Microporous and Mesoporous Materials* 213 (2015) 14-21.
3. M. Pentimalli, M. Bellusci, F. Padella, "High-Energy Ball Milling as a general tool for nanomaterials synthesis and processing", *Handbook of mechanical nanostructuring*, 2 (2015) 663-679, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.
4. M. Bellusci, A. Camponi, P. Guglielmi, A. La Barbera, A. Masi, F. Padella, M. Pentimalli, "Mechanochemical Synthesis of Iron-based Metal-Organic Framework: A Fast, Facile and Clean Approach to Produce High Surface Area Structures Useful in Biomedical Field", *Proceedings of Fourth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials (Hybrid Materials 2015)* 9-13 Marzo 2015, Sitges, Spagna.
5. R. Critoph, Y. Zhong, "Review of trends in solid sorption refrigeration and heat pumping technology", *Proc. Inst. Mech. Eng. Part E* 219 (2005) 285-300.
6. R.E. Critoph, "Solid sorption cycles: A short history", *Int. J. Refrig.* 35 (2012) 490-493.
7. R. Plank, J. Kuprianoff, "die Kleinkältemaschine", (1948) Springer-Verlag, New York.
8. G. Hulse, "Freight car refrigeration by an adsorption system employing silica gel", *Refrig. Eng.* 17 (1929) 41-54.
9. E. Miller, "The development of silica gel refrigeration", *Am. Soc. Refrig. Eng.* 17 (1929) 103-108.
10. "Handbook for the Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer, 7th ed. (2006) U.N.E.P., Nairobi, Kenya.
11. F. Meunier, "Solid sorption: An alternative to CFCs", *Heat Recovery Syst. CHP* 13 (1993) 289-295.
12. M.F. de Lange, K.J.F.M. Verouden, T.J.H. Vlugt, J. Gascon, F. Kapteijn, "Adsorption driven heat pumps - The potential of Metal-Organic Frameworks", *Chem. Rev.* 115 (2015) 12205-12250.
13. F. Meunier, "Adsorption heat powered heat pumps", *Appl. Therm. Eng.* 61 (2013) 830-836.
14. Book of Abstracts of the 1st Int. Symposium on Innovative Materials for Processes in Energy Systems, October 28-31, 2007, Kyoto, Japan.
15. Y. I. Aristov, "Challenging offers of material science for adsorption heat transformation: A review" *Appl. Therm. Eng.* 50 (2013) 1610-1618.
16. T. Núñez, W. Mittelbach, H.-M. Henning, "Development of an adsorption chiller and heat pump for domestic heating and air conditioning applications", *Appl. Therm. Eng.* 27 (2007) 2205-2212.
17. L. Gordeeva, A. Grekova, T. Krieger, Y. Aristov, "Composite binary salts in porous matrix", *Appl. Therm. Eng.* 50 (2013) 1633-1638.
18. S.K. Henninger, F. Jeremias, H. Kummer, P. Schossig, H.-M. Henning, "Novel Sorption Materials for Solar Heating and Cooling", *Energy Procedia* 30 (2012) 279-288.
19. F. Jeremias, A. Khutia, S.K. Henninger, C. Janiak, "MIL-100(Al, Fe) as water adsorbent for heat transformation purposes - A promising application", *J. Material Chemistry* 22 (2012) 10148-10151.

20. S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers", *J. Am. Chem. Soc.* 60 (2) (1938) 309–319.
21. E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances", *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1) (1951) 373–380.
22. F. M. Nelsen, F.T. Eggertsen, "Adsorption Measurements by a Continuous Flow Method", *Anal. Chem.* 2 (1958) 1387- 1390.
23. J.H. Atkins, "Measurements of surface areas of solids" US Patent 3211007 (1965).
24. L. W. Wang, R. Z. Wang, R. G. Oliveira, "A review on adsorption working pairs for refrigeration", *Renewable Sustainable Energy Rev.* 13 (2009) 518–534.
25. R.T. Yang, "Adsorbents: fundamentals and applications". Hoboken, (2003) New Jersey, John Wiley & Sons, Inc.
26. Y. Yonezawa, et al., "Adsorption Refrigeration System", US Patent N4881376 (1989).
27. S.R. Batten, N.R. Champness, X.M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Ohrstrom, et al. "Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC recommendations 2013)", *Pure Appl. Chem.* 85(8) (2013) 1715-1724.
28. H. Li, M. Eddaouadi, M. O'Keeffe, et al. "Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework", *Nature* 402 (1999) 276-279.
29. S.S. Kaye, A. Dailly, "Impact of preparation and handling on the hydrogen storage properties of Zn₄O (1, 4-benzenedicarboxylate) 3 (MOF-5)", *J. Am. Chem. Soc.* 3 (2007) 14176-14177.
30. S.S.-Y. Chui, S.M.-F. Lo, J.P.H. Charmant, A.G. Orpen, I.D. Williams, "A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n", *Science* 283(5405) (1999) 1148-1150.
31. M. Schlessinger, S. Schulze, M. Hietscholde, et al. "Evaluation of synthetic methods for microporous metal-organic frameworks exemplified by the competitive formation of [Cu₂(btc)₃(H₂O)₃] and [Cu₂(btc)(OH)(H₂O)]", *Microporous Mesoporous Mater.* 132(1-2) (2010) 121-127.
32. O.K. Farha, I. Eryazici, N.C. Yeong, B.G. Hauser, C.E. Wilmer, A.A. Sarejant, R.Q. Snurr, S.T. Nguyen, A.O. Yazaydin, J.T. Hupp, "Metal-Organic Framework Materials with Ultrahigh Surface Areas: Is the Sky the Limit?" *J. Am. Chem. Soc.* 134(36) (2012) 15016-15021.
33. S.K. Henninger, F. Jeremias, H. Kummer, C. Janiak, "MOFs for Use in Adsorption Heat Pump Processes", *European Journal of Inorganic Chemistry* (16) (2012) 2625-2634.
34. Y. Zhong, R.E. Critoph, R.N. Thorpe, Z. Tamainot-Telto, Y.I. Aristov, "Isothermal sorption characteristics of the BaCl₂-NH₃ pair in a vermiculite host matrix", *Appl. Therm. Eng.* 27(14–15) (2007) 2455–2462.
35. Y. Kato, M. Yamada, T. Kanie, Y. Yoshizawa, "Calcium oxide/carbon dioxide reactivity in a packed bed reactor of a chemical heat pump for high-temperature gas reactors", *Nucl. Eng. Des.* 210(1) (2001) 1-8.
36. Y. Kato, Y. Sasaki, Y. Yoshizawa, "Magnesium oxide/water chemical heat pump to enhance energy utilization of a cogeneration system", *Energy* 30(11–12) (2005) 2144–2155.
37. Y.I. Aristov, "New family of solid sorbents for adsorptive cooling: material scientist approach", *J. Eng. Thermophys.* 16(2) (2007) 63-72.
38. L. Gordeeva, Y.I. Aristov, "Composites 'salt inside porous matrix' for adsorption heat transformation: a current state-of-the-art and new trends", *Int. J. Low-Carbon Technol.* 7(4) (2012) 288-302.
39. X. Zheng, T.S. Ge, R.Z. Wang, "Recent progress on desiccant materials for solid desiccant cooling systems", *Energy* 74 (2014) 280-294.
40. B.B. Saha, I.I. El-Sharkawy, A. Chakraborty, S. Koyama, Study on an activated carbon fiber–ethanol adsorption chiller. Part I. System description and modelling", *Int. J. Refrig.* 30(1) (2007) 86–95.

41. M. Li, H.B. Huang, R.Z. Wang, L.L. Wang, W.D. Cai, W.M. Yang, "Experimental study on adsorbent of activated carbon with refrigerant of methanol and ethanol for solar ice maker", *Renewable Energy* 29(15) (2004) 2235–2244.
42. N.C. Srivastava, I.W. Eames, "A review of adsorbents and adsorbates in solid–vapour adsorption heat pump systems", *Appl. Therm. Eng.* 18 (1998) 707–714.
43. M. Kanamori, M. Hiramatsu, K. Katsurayama, F. Watanabe, H. Matsuda, M. Hasatani, "Production of Cold Heat Energy by Alcohol/Activated Carbon Adsorption Heat Pump with a Disk- Module-Type Adsorber", *J. Chem. Eng. Jpn.* 30 (1997) 434–439.
44. H. Demir, M. Mobedi, S. Ülkü, "A review on adsorption heat pump: Problems and solutions", *Renewable Sustainable Energy Rev.* 12 (2008) 2381–2403.
45. B. Saha, I. El-Sharkawy, A. Chakraborty, S. Koyama, "Study on an activated carbon fiber–ethanol adsorption chiller: Part I–system description and modelling", *Int. J. Refrig.* 30 (2007) 86–95.
46. H. Jankowska, A. Swiatkowski, J. Choma, "Active Carbon" (1991) Ellis Harwood, New York, NY.
47. F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, "Adsorption by Powders and Porous Solids", (1999) Academic Press, San Diego, CA.
48. C.A. Leon y Leon, J.M. Solar, V. Calemma, L.R. Radovic, "Evidence for the protonation of Basal Plane Sites on Carbon", *Carbon* 30 (1992) 797–811
49. E. Rodriguez–Reinoso, M. Molina-Sabio, M.A. Munecas, "Effect of microporosity and oxygen surface groups of activated carbon in the adsorption of molecules of different polarity", *J. Phys. Chem.* 96(1992) 2707– 2713.
50. E. Carrasco-Marin, A. Mueden, I.A. Centeno, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, "Water adsorption on activated carbons with different degrees of oxidation" *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 93(12) (1997) 2211- 2215.
51. X. Li, X. Chen, Z. Li, "Adsorption equilibrium and desorption activation energy of water vapor on activated carbon modified by an oxidation and reduction treatment", *J. Chem. Eng. Data* 55(9) (2010) 3164-3169.
52. H. Huang, T. Oike, F. Watanabe, Y. Osaka, N. Kobayashi, M. Hasatani, "Development research on composite adsorbents applied in adsorption heat pump", *Applied Thermal Engineering* 30(10) (2010) 1193-1198.
53. C.Y. Tso, C.Y.H. Chao, "Activated carbon, silica-gel and calcium chloride composite adsorbents for energy efficient solar adsorption cooling and dehumidification systems", *Int. J. Refrig.* 35(6) (2012) 1626-1638.
54. X. Wei, W. Wang, J. Xiao, L. Zhang, H. Chen, J. Ding, "Hierarchically Porous Aluminosilicates as the Water Vapor Adsorbents for Dehumidification", *Chemical Engineering J.* 228 (2013) 1133.
55. T.H. Herzog, J. Janchen, E.M. Kontogeorgopoulos, W. Lutz, "Steamed zeolites for heat pump applications and solar driven thermal adsorption storage", *Energy Proced.* 48 (2014) 380-383.
56. A. Freni, B. Dawoud, L. Bonaccorsi, S. Chmielewski, A. Frazzica, L. Calabrese, G. Restuccia "Characterization of Zeolite-based Coatings for Adsorption Heat Pumps", *Briefs in Applied Science and Technology*, (2015) Springer, Cham, DOI 10.1007/978-3-319-09327-7.
57. L. Bonaccorsi, L. Calabrese, E. Proverbio, "Organosilanes functionalization of alumino-silica zeolites for water adsorption applications", *Micropor. Mesopor.Mater.* 234 (2016) 113-119.
58. S.K. Henninger, S.J. Ernst, L. Gordeeva, P. Bendix, D. Fröhlich, A. D. Grekova, L. Bonaccorsi, Y. Aristov, J. Jaenchen, "New materials for adsorption heat transformation and storage", *Renewable Energy* 2016, in press (<http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2016.08.041>).
59. S.K. Henninger, F.P. Schmidt, H.M. Henning, "Water adsorption characteristics of novel materials for heat transformation applications", *Appl. Therm. Eng.* 30 (13) (2010) 1692-1702.
60. H.E. Robson, "Verified Syntheses of Zeolitic Materials", second ed., (2001) Elsevier, Amsterdam, New York.

61. J. Bauer, R. Herrmann, W. Mittelbach, W. Schwieger, "Zeolite/aluminum composite adsorbents for application in adsorption refrigeration", *Int. J. Energy Res.* 33 (13) (2009) 1233-1249.
62. S. Shimooka, K. Oshima, H. Hidaka, T. Takewaki, H. Kakiuchi, A. Kodama, M. Kubota, H. Matsuda, "The evaluation of direct cooling and heating desiccant device coated with FAM", *J. Chem. Eng. Japan/JCEJ* 40 (13) (2007) 1330-1334.
63. M.J. Goldsworthy, "Measurements of water vapour sorption isotherms for RD silica gel, AQSOA-Z01, AQSOA-Z02, AQSOA-Z05 and CECA zeolite 3A", *Microporous and Mesoporous Materials* 196 (2014) 59-67.
64. H. Shi, "Organic template-free synthesis of SAPO-34 molecular sieve membranes for CO₂-CH₄ separation", *RSC Adv.* 5 (48) (2015) 38330-38333.
65. N. Yu, R. Wang, Z. Lu, L. Wang, "Development and characterization of silica gel-LiCl composite sorbents for thermal energy storage", *Chemical Engineering Science* 30 (2014) 1633-1638.
66. X. Bu, L. Wang, Y. Huang, "Effect of pore size on the performance of composite adsorbent", *Adsorption* 19(5) (2013) 929-935.
67. J. Mrowiec-Białon, A.B. Jarzebski, A.I. Lachowski, J.J. Malinowski, Y.I. Aristov, "Effective inorganic hybrid adsorbents of water vapor by the sol-gel method", *Chemistry of materials* 9(11) (1997) 2486-2490.
68. I. Ponomarenko, I. Glaznev, A. Gubar, Y.I. Aristov, S. Kirik, "Synthesis and water sorption properties of a new composite CaCl₂ confined into SBA-15 pores", *Microporous and Mesoporous Materials* 129(1) (2010) 243-250.
69. Z. Knez, Z. Novak, "Adsorption of water vapor on silica, alumina, and their mixed oxide aerogels", *J. Chem. Eng. Data* 46(4) (2001) 858-860.
70. S. Kaskel, "Metallorganische Gerüstverbindungen " *Chemie Ing. Tech.* 82(7) (2010) 1019-1023.
71. D. S. Coombes, F. Cora, C. Mellot-Draznieks, R. G. Bell, " Sorption induced breathing in the flexible metal organic framework CrMIL-53: force field simulation and electronic structure analysis", *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 544-552.
72. J.J. Low, A.I. Benin, P. Jakubczak, J.F. Abrahamian, S.A. Faheem, R.R. Willis, "Virtual High Throughput Screening Confirmed Experimentally: Porous Coordination Polymer Hydration", *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 15834-15842.
73. N.C. Burtch, H. Jasuja, K.S. Walton, "Water Stability and Adsorption in Metal-Organic Frameworks" *Chem. Rev.* 114 (2014) 10575-10612.
74. J. Canivet, A. Fateeva, Y. Guo, B. Coasne, D. Farrusseng, "Water adsorption in MOFs: fundamentals and applications", *Chem. Soc. Rev.*, 43 (2014) 5594-5617.
75. A.J. Howarth, Y. Liu, P. Li, Z. Li, T. C. Wang, J.T. Hupp, O.K. Farha, "Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal-organic frameworks", *Nature Reviews Materials*, 1 (2016) 15018.
76. C. Wang, X. Liu, N.K. Demir, J.P. Chen, K. Li, "Applications of water stable metal-organic frameworks", *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 5107-5134.
77. S. K. Henninger, PhD Thesis, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 2007.
78. S.S.-Y. Chui, S.M.-F. Lo, J.P.H. Charmant, A.G. Orpen, I.D. Williams, "A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n", *Science* 283(5405) (1999) 1148-1150.
79. P. Küsgens, M. Rose, I. Senkowska, H. Fröde, A. Henschel, S. Siegle, S. Kaskel, "Characterization of metal-organic frameworks by water adsorption", *Microporous Mesoporous Mater.* 120 (2009) 325-330.
80. S.K. Henninger, G. Munz, K.-F. Ratzsch, P. Schossig, "Cycle stability of sorption materials and composites for the use in heat pumps and cooling machines", *Renewable Energy* 36 (2011), 3043-3049.
81. Gérard Férey et al. "A hybrid solid with giant pores prepared by a combination of targeted chemistry, simulation, and powder diffraction", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 43-46 (2004) 6296-6330.
82. G. Akiyama, R. Matsuda, S. Kitagawa, "Highly Porous and Stable Coordination Polymers as Water Sorption Materials", *Chem. Lett.* 39 (2010) 360-361.

83. C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, S.M. Nogue, G. Marsolier, D. Louër, G. Férey, "Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium(III)-Based Solids: MIL-53 or $\text{CrIII(OH)}\cdot\{\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\}\cdot\{\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}\}_x\cdot\text{H}_2\text{O}_y$ ", *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 13519–13526.
84. S. Bourrelly, B.A. Moulin, A. Rivera, G. Maurin, S. Devautour-Vinot, C. Serre, T. Devic, P. Horcajada, A. Vimont, G. Clet, M. Daturi, J.-C. Lavalley, S. Loera-Serna, R. Denoyel, P.L. Llewellyn, G. Férey, "Explanation of the Adsorption of Polar Vapors in the Highly Flexible Metal Organic Framework MIL-53(Cr)", *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 9488–9498.
85. S. Biswas, T. Ahnfeldt, N. Stock, "New Functionalized Flexible Al-MIL-53-X (X = -Cl, -Br, -CH₃, -NO₂, -(OH)₂) Solids: Syntheses, Characterization, Sorption, and Breathing Behavior", *Inorg. Chem.* 50 (2011) 9518–9526.
86. T. Loiseau C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, "A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration", *Chem. - Eur. J.* 10 (2004) 1373–1382.
87. N. Reimer, B. Gil, B. Marszalek, N. Stock, "Thermal post-synthetic modification of Al-MIL-53-COOH: systematic investigation of the decarboxylation and condensation reaction", *Cryst. Eng. Comm.* 14 (2012) 4119–4125.
88. M.F. de Lange, C.P. Ottevanger, M. Wiegman, T.J. H. Vlugt, J. Gascon, F. Kapteijn, "Crystals for sustainability – structuring Al-based MOFs for the allocation of heat and cold", *Cryst. Eng. Comm.* 15-17 (2015) 281–285.
89. D. Fröhlich, E. Pantatosaki, P.D. Kolokathis, K. Markey, H. Reinsch, M. Baumgartner, M. A. van der Veen, D.E. De Vos, N. Stock, G.K. Papadopoulos, S. K. Henninger, C. Janiak, "Water adsorption behaviour of CAU-10-H: a thorough investigation of its structure–property relationships", *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 11859–11869.
90. H. Reinsch, M.A. van der Veen, B. Gil, B. Marszalek, T. Verbiest, D. de Vos, N. Stock, "Structures, Sorption Characteristics, and Nonlinear Optical Properties of a New Series of Highly Stable Aluminum MOFs", *Chem. Mater.* 25 (2013) 17–26.
91. J. Liu, Y. Wang, A. I. Benin, P. Jakubczak, R.R. Willis, M.D. Le Van, "CO₂/H₂O adsorption equilibrium and rates on metal-organic frameworks: HKUST-1 and Ni/DOBDC", *Langmuir* 26 (2010) 14301–14307.
92. P.M. Schoenecker, C.G. Carson, H. Jasuja, C.J.J. Flemming, K.S. Walton, "Effect of Water Adsorption on Retention of Structure and Surface Area of Metal–Organic Frameworks", *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 6513–6519.
93. F. Jeremias, V. Lozan, S.K. Henninger, C. Janiak, "Programming MOFs for water sorption: Amino-functionalized MIL-125 and UiO-66 for heat transformation and heat storage applications", *Dalton Trans.* 42 (2013) 15967–15973.
94. C. Kiener, U. Muller, M. Schubert, Germany Patent WO2007/118841 A2 (2007).
95. M. Gaab, N. Trukhan, S. Maurer, R. Gummaraju, U. Muller, "The progression of Al-based metal organic frameworks – From academic research to industrial production and application", *Microporous Mesoporous Mater.* 157 (2012), 131–136.
96. F. Jeremias, D. Frohlich, C. Janiak, S.K. Henninger, "Advancement of sorption-based heat transformation by a metal coating of highly-stable, hydrophilic aluminium fumarate MOF", *RSC Adv.*, 4 (2014) 24073–24082.
97. A. Rezk, R. Al-Dadah, S. Mahmoud A. Elsayed, "Characterisation of metal organic frameworks for adsorption cooling", *International J. Heat Mass Transf.* 55(25-26) (2012) 7366–7374.