

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Produzione e caratterizzazione di compositi a base geopolimerica
per l'assorbimento di anidride carbonica**

CANDIDATO

Davide De Pietri Tonelli

RELATORE

Prof. Patricia Benito Martin

CORRELATORI

Prof. Angelo Vaccari

Dott. Elena Landi
(CNR-ISTEC Faenza)

Dott. Elettra Papa
(CNR-ISTEC Faenza)

PAROLE CHIAVE

- Geopolimeri;
- Argille anioniche tipo idrotalcite;
- Materiali compositi;
- Adsorbimento di CO₂;

RIASSUNTO

In questo lavoro di Tesi sono stati studiati nuovi materiali compositi a base geopolimerica caricati con ossidi misti ottenuti per calcinazione a 500 °C di idrotalciti (HT) commerciali finalizzati all'adsorbimento della CO₂ nell'intervallo 200- 400 °C. Le HT sono già state studiate per il sequestro della CO₂ a temperature intermedie, ma essendo polveri richiedono l'aggiunta di leganti per migliorarne le proprietà meccaniche a detrimento di quelle chimiche e della capacità di adsorbimento. La base geopolimerica è stata scelta come matrice legante "verde" in quanto la sintesi avviene in fase acquosa e a bassa temperatura. Le HT commerciali utilizzate, gli ossidi misti ed i compositi sono stati caratterizzati in dettaglio, determinando la capacità di assorbimento della CO₂. È stato evidenziato come sia le HT che gli ossidi misti (Mg-Al-O) ottenuti per calcinazione differiscano a livello strutturale e composizionale; inoltre, la loro capacità di adsorbimento non si riflette in quella dei compositi dipendendo dall'interazione ossido misto - matrice geopolimerica, che può portare alla disattivazione dei siti coinvolti nell'adsorbimento. I compositi potenzialmente più promettenti sono quelli additivati con un 28 % (p/p) di Pural 50 e Pural 70 (Sasol, D) calcinate. In funzione delle maggiori dimensioni, le particelle di ossido misto si mantengono inalterate nella matrice geopolimerica conferendo al composito proprietà adsorbenti confrontabili con quelle delle HT calcinate, ma consentendo una facile formatura dei materiali ed elevate resistenze meccaniche alla compressione (23-25 MPa).

ABSTRACT

In this Thesis, new geopolymer composites loaded with mixed oxides obtained by calcination at 500 °C of commercial hydrotalcites (HTs) were studied for the adsorption of CO₂ in the temperature range 200 – 400 °C. The HTs have been already investigated for the CO₂ capture at intermediate temperatures, but being in a powdery form, they require the addition of binders to increase the mechanical properties, but worsening the chemical properties and the adsorption capacity. The geopolymeric mixture was chosen as a "green" bonding matrix since the synthesis is water-based and occurs at low temperature. The commercial HTs, the mixed oxides used as filler and the corresponding composites were fully characterized, determining also the CO₂ absorption capacity. It has

been shown that both HTs and mixed oxides (Mg-Al-O) obtained by calcination differ in term of structure and composition; furthermore, it was highlighted as the HT adsorption capacity did not remain unchanged in the composite materials, depending on the mixed oxide - geopolymer matrix interaction, that may cause a deactivation of the sites involved in the adsorption. The most promising composites resulted to be those loaded with 28 wt.% of calcined Pural 50 and Pural 70 (Sasol, D). Depending on the larger sizes, the mixed oxide particles remained unchanged within the geopolymeric matrix giving adsorption capacity values comparable with the calcined HT, furthermore allowing an easy casting of the materials and high compressive strength values (23-25 MPa).

Sommario

1	SCOPO DELLA TESI	8
1.1	BIBLIOGRAFIA	9
2	INTRODUZIONE.....	10
2.1	GEOPOLIMERI.....	11
2.1.1	<i>Materie prime per la Geopolimerizzazione.....</i>	<i>12</i>
2.1.1.1	Metacaolino	13
2.1.1.2	Attivatori	15
2.1.1.3	Cariche	16
2.1.2	<i>Sintesi dei geopolimeri.....</i>	<i>18</i>
2.1.3	<i>Struttura dei Geopolimeri</i>	<i>20</i>
2.1.4	<i>Applicazioni dei Geopolimeri</i>	<i>22</i>
2.2	IDROTALCITI	23
2.3	BIBLIOGRAFIA	25
3	MATERIALI E METODI	32
3.1	MATERIE PRIME.....	32
3.2	METODI DI PREPARAZIONE E COMPOSIZIONE CAMPIONI	32
3.3	METODI DI CARATTERIZZAZIONE.....	34
3.3.1	<i>Misura della densità tramite "Picnometro ad elio"</i>	<i>35</i>
3.3.2	<i>Misura della superficie specifica BET.....</i>	<i>35</i>
3.3.3	<i>Caratterizzazione microstrutturale mediante Microspia elettronica a scansione SEM.</i>	<i>36</i>
3.3.4	<i>Diffrazione ai raggi X (XRD)</i>	<i>40</i>
3.3.5	<i>Fluorescenza raggi X (XRF).....</i>	<i>42</i>
3.3.6	<i>Prove meccaniche di compressione</i>	<i>43</i>
3.3.7	<i>Analisi termogravimetrica e calorimetrica a scansione differenziale (TGA/DSC)</i>	<i>44</i>
3.3.8	<i>Spettrometria ATR-FT-IR.....</i>	<i>46</i>
3.4	BIBLIOGRAFIA.....	49
4	CARATTERIZZAZIONE DELLE POLVERI DI COMPOSTI HT	50
4.1	DETERMINAZIONE DEL RAPPORTO MG/AL	50
4.2	COMPORAMENTO IN FUNZIONE DELLA TEMPERATURA.....	50
4.3	DIFFRAZIONE AI RAGGI X.....	51
4.4	DENSITÀ ED AREA SUPERFICIALE	53
4.5	ANALISI MICROSTRUTTURALE MEDIANTE SEM	54
4.6	ANALISI ATR-FTIR.....	56

4.7	BIBLIOGRAFIA	58
5	CARATTERIZZAZIONE DEI COMPOSITI GEOPOLIMERO-HT	59
5.1	COMPORAMENTO IN FUNZIONE DELLA TEMPERATURA.....	59
5.2	ANALISI DIFFRATTOMETRICHE AI RAGGI X	60
5.3	DENSITÀ ED AREA SUPERFICIALE	61
5.4	ANALISI MICROSTRUTTURALE MEDIANTE MICROSCOPIO ELETTRONICO.....	65
5.5	PROVE MECCANICHE DI COMPRESSIONE	69
5.6	BIBLIOGRAFIA	70
6	CAPACITÀ ADSORBENTE NEI CONFRONTI DELLA CO₂	71
6.1	CAPACITÀ ADSORBENTE DEI COMPOSTI HT COMMERCIALI	71
6.2	CAPACITÀ ADSORBENTE DEI COMPOSITI	73
6.3	NATURA DELL'ADSORBIMENTO	75
6.4	BIBLIOGRAFIA	76
7	CONCLUSIONI	77

1 SCOPO DELLA TESI

L'effetto serra è un fenomeno atmosferico climatico che in condizioni normali permette la mitigazione del clima sulla terra, tuttavia la crescita esponenziale della quantità di gas serra presenti nell'atmosfera ha determinato negli ultimi decenni un incremento della temperatura terrestre con importanti e dannose ripercussioni ambientali. Per questo motivo si è resa necessaria l'adozione di drastiche misure per limitare le emissioni di anidride carbonica, uno dei più importanti e diffusi gas serra, nell'atmosfera. In anni recenti il sequestro della CO₂ a valle di un processo industriale è oggetto di indagini approfondite, focalizzate al miglioramento di importanti processi industriali come ad esempio la produzione di energia elettrica nelle centrali a carbone. L'assorbimento della CO₂ è di grande rilevanza anche per l'utilizzo diretto del biogas, dove il metano presente deve essere purificato prima di essere immesso nella rete di distribuzione, come alternativa rinnovabile al gas naturale di origine fossile [1].

Le zeoliti e le argille anioniche tipo idrotalciti (HT), note sia come adsorbenti che come catalizzatori o supporti eterogenei, presentano tuttavia carenze relative alla formatura, stabilità e resistenza meccanica, che possono essere sopperite dalla presenza di un'idonea matrice legante. Le matrici ed i compositi a base geopolimerica risultano essere una valida alternativa ai materiali utilizzati comunemente come filtri ad assorbimento fisico per processi industriali, presentando un'elevata selettività nell'assorbimento della CO₂ [2], possiedono buone proprietà meccaniche e sono facilmente formabili in strutture idonee all'impiego finale [3]. Oltre a questi vantaggi possono essere classificati come materiali "green" potendo essere prodotti a partire da rifiuti industriali come le ceneri del carbone, oltre che dai minerali naturali e dalle argille calcinate.

L'obiettivo di questa tesi sperimentale (LM) è stato quello di produrre un nuovo materiale composito con matrice geopolimerica, a basso costo di produzione ed in grado di adsorbire CO₂, in quantità maggiori ed in intervalli di temperatura superiori a quelli dei materiali a base geopolimerica caricati con zeoliti già riportati in letteratura [4, 5]. A questo scopo si è quindi deciso di abbinare il geopolimero con HT, materiali comunemente utilizzati per l'assorbimento di CO₂, con valori ottimali nell'intervallo di temperatura 200-400 °C.

1.1 *Bibliografia*

- [1] F. Bauer, T. Persson, C. Hulteberg, D. Tamm. Biogas upgrading – technology overview, comparison and perspectives for the future. *Biofuels Bioprod. Biorefining* 2013. **7**, 499–451.
- [2] M. Minelli, V. Medri, E. Papa, F. Miccio, E. Landi, F. Doghieri. Geopolymers as solid adsorbent for CO₂ capture, *Chem. Eng. Sci.* 2016. **148**, 267–274.
- [3] E. Landi, V. Medri, E. Papa, P. Benito, A. Vaccari. Alkali-bonded ceramics with hierarchical tailored porosity. *Appl. Clay Sci.* 2013. **73**, 56–64.
- [4] E. Papa, V. Medri, S. Amari, J. Manaud, P. Benito, A. Vaccari, E. Landi. Zeolite-geopolymer composite materials: Production and characterization, *J. Cleaner Product* 2018. **171**, 76-84.
- [5] M. Minelli, E. Papa, V. Medri, F. Miccio, P. Benito, F. Doghieri, E. Landi. Characterization of novel geopolymer – Zeolite composites as solid adsorbents for CO₂ capture, *Chem. Eng. J.* 2018. **341**, 505-515.

2 INTRODUZIONE

L'aumento dell'industrializzazione ed il concomitante aumento della deforestazione del pianeta hanno portato negli ultimi decenni all'incremento della concentrazione di CO₂ nell'aria aggravando il problema relativo all'effetto serra. A questo proposito i paesi aderenti all'UNFCCC hanno concordato attraverso il protocollo di Kyoto ed il successivo accordo di Parigi di attivare adeguati provvedimenti per ridurre l'emissione di CO₂ nell'atmosfera [1] ed il conseguente impatto ambientale. Le restrizioni imposte hanno portato numerose industrie ad ammodernare i loro processi, attivando la ricerca scientifica verso lo sviluppo di nuovi metodi per il sequestro della CO₂.

Le tipologie di cattura attualmente disponibili sono: i) l'adsorbimento chimico a secco, ii) l'adsorbimento chimico ad umido, iii) l'adsorbimento fisico, iv) la separazione mediante membrane [2-6]. La scelta della tipologia di cattura dipende dall'impatto del processo industriale, dall'efficienza dell'adsorbente e da fattori economici [7,8]. Nella maggior parte dei casi, l'adsorbente è utilizzato sotto forma di monoliti o granuli per favorirne la manipolazione e lo stoccaggio. Il materiale deve possedere un'elevata resistenza meccanica all'abrasione e sopportare i rapidi cambiamenti di temperatura e/o pressione in quanto i metodi rigenerativi dell'adsorbente con rilascio della CO₂ richiedono oscillazioni della pressione o della temperatura.

Zeoliti, carboni attivi e materiali di nuova concezione come i Metal Organic Frameworks (MOF) sono gli adsorbenti in granuli o monoliti più utilizzati [10,11]. Il parametro chiave per valutare la validità di un adsorbente è la capacità di adsorbimento specifica della CO₂ (moli di CO₂ per kg di materiale), che dipende dalla struttura molecolare, dalla morfologia del materiale, dalla temperatura e dalla pressione. La facilità di rigenerazione è un altro parametro importante, in quanto in campo industriale è fondamentale che l'adsorbente sia rigenerabile a basso costo, in modo da non incidere significativamente sul costo del processo.

Landi et al. [11] hanno mostrato come i geopolimeri, materiali amorfi tridimensionali ottenibili nell'intervallo 20-120°C mediante attivazione alcalina di alluminio-silicati [12], possiedano una capacità di adsorbimento della CO₂ di circa 0.6 mmol/g a pressione atmosferica, valore comparabile con quelli di molti altri adsorbenti solidi, anche se inferiori a quelli delle zeoliti o dei MOF più performanti [13]. I

geopolimeri presentano però una facilità di lavorazione superiore a quella degli altri materiali inorganici, è possibile controllarne la macroporosità mediante metodi di schiumatura [11] e possono essere ottenuti anche da rifiuti industriali contenenti allumino-silicati [14]. Di notevole importanza è quest'ultima proprietà in quanto la “green chemistry” punta ad una economia circolare, cioè ad utilizzare gli scarti derivanti da altri processi per creare nuovi materiali.

Geopolimeri caricati con zeoliti sono stati studiati in precedenza dal gruppo di ricerca presso il quale ho svolto la tesi di laurea; questi materiali presentano, a seconda della composizione, valori di assorbimento di CO₂ in un range da 1.1% a 3.1% a bassa temperatura, ma risultano inattivi a temperatura elevata in quanto le zeoliti alle alte temperature collassano strutturalmente. Si è pertanto pensato di aggiungere al geopolimero differenti argille anioniche tipo idrotalciti (HT), in quanto esse possiedono un adsorbimento elevato anche ad alta temperatura [16]. Se l'attività del materiale così ottenuto fosse comparabile con quella dei materiali commerciali, si potrebbe pensare di modificare la composizione dell'HT attivando una funzione catalitica per la produzione di nuove sostanze da gas di scarto.

Tabella 2.1. Capacità di assorbimento della CO₂ e selettività in funzione delle condizioni [15]

adsorbent	CO ₂ capacity		selectivity at 1 bar	
	0.1 bar	1 bar	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
K-G ₂	0.27	0.58	130	20
Na-G _{1,2}	0.60	1.7	44	16
K-G ₂ -Z1	0.59	1.1	120	22
K-G ₂ -Z2	0.75	1.6	120	21
Na-G _{1,2} -Z	1.1	2.5	61	21
zeolite Na13X	1.4	3.5	99	19
zeolite NaA	2.1	4.2	59	9.7
MOF-177	0.16	1.5	11	2.0
Mg ₂ -(dobdc)	5.0	7.7	72	16
CPO-27-Ni	2.7	5.8	38	9
ZIF-8	0.087	0.84	8.8	3.0
activated carbon	0.18	1.1	8.2	1.4
silicalite	0.25	1.2	17	3.2
PIM-1	0.14	1.1	15	2.2

2.1 Geopolimeri

Questi materiali appartengono alla più ampia categoria delle ceramiche consolidate per via chimica, in quanto la reazione tra una polvere di natura allumino-silicatica con

una soluzione acquosa di idrossidi o silicati alcalini porta ad un materiale allumino-silicatico alcalino amorfo o semicristallino definito geopolimero. Il termine geopolimero è stato utilizzato per la prima volta nel 1979 da Davidovits [17] per indicare i prodotti della sintesi per polimerizzazione di condensazione di un alluminosilicato con una soluzione alcalina o alcalina silicatica.

Davidovits ha coniato questo termine per enfatizzare gli aspetti principali di questi nuovi materiali: a) il prefisso geo evidenzia come questi materiali siano una perfetta imitazione di quelli naturali inorganici; gli atomi di silicio e alluminio reagendo formano molecole strutturalmente e chimicamente comparabili con quelle che costituiscono le rocce naturali, assumendo analoghe proprietà quali durezza, stabilità chimica e longevità pari a quella geologica [18,19]; b) il termine polimero indica una struttura analoga a quella dei polimeri organici, in quanto presentano lunghe catene nelle quali si susseguono le stesse unità strutturali $[\text{SiO}_4]$ e $[\text{AlO}_4]$, assimilabili con le unità monomeriche nei polimeri organici.

Il termine geopolimero è generalmente accettato per questa tipologia di materiali, anche se in letteratura alcuni ricercatori usano differenti terminologie come “vetro allumino silicato a bassa temperatura” [20], “cemento alcalino attivo” [21] o “idroceramico” [22]. I geopolimeri hanno una struttura bi o tri dimensionale, in funzione del rapporto atomico Si/Al, formata da legami tetraedrici Si-O-Al e Si-O-Si allocati in un network amorfo o semicristallino. Durante la geopolimerizzazione si forma una resina poliminerale che funge da collante per le materie prime non reagite e le eventuali cariche aggiunte, che possono funzionalizzare il materiale [23]. La tipologia della carica permette di ottimizzare le specifiche proprietà fisiche e meccaniche dei materiali in funzione delle applicazioni alle quali sono destinati. I geopolimeri possono essere utilizzati per l'isolamento termico, la resistenza alla fiamma, per il rafforzamento delle strutture, in campo automobilistico ed aereospaziale oltre che in settori a bassa tecnologia come il settore ceramico e quello dei cementi. [24]

2.1.1 Materie prime per la Geopolimerizzazione

Gli impasti geopolimerici devono contenere tre fondamentali tipologie di materie prime, come riportato in figura 2.2 [25].

1. La polvere allumino-silicatica reattiva nel processo di geopolimerizzazione, che

determina il tipo di applicazione in funzione delle sue caratteristiche morfologiche, chimico-composizionali e di reattività;

2. La soluzione acquosa di idrossidi e/o silicati alcalini, selezionata come pH e concentrazione sia in base alla reattività della polvere (cioè alla sua propensione all'idrolisi alcalina), che in base al catione alcalino (comunemente Na^+ o K^+ , ma anche Li^+ o Cs^+), che influisce sulle proprietà meccaniche e termiche;
3. Cariche e/o additivi di opportuna forma e natura chimica.



Figura 2.1. Rappresentazione schematica della sintesi di un geopolimero [25]

La tipologia delle polveri allumino-silicatiche ha un ruolo fondamentale nella formazione del geopolimero, per la quale devono essere usate materie prime ricche in silicio (come le ceneri volatili, le scorie d'alto forno o la pula di riso) e materie prime ricche in alluminio (per esempio argille come le caoliniti e le bentoniti). Possono essere utilizzate anche materie prime di sintesi estremamente pure e amorfe come la ρ -alumina o la silice pirogenica [26]. I metacaolini sono le materie prime più utilizzate per la produzione di geopolimeri, seguiti dalle ceneri delle centrali elettriche a carbone e dalle scorie d'altoforno [27]. Nel corso di questo lavoro di tesi, come materia prima allumino-silicatica è stato usato metacaolino.

2.1.1.1 Metacaolino

I metacaolini sono la materia prima più reattiva per il processo di geopolimerizzazione, in quanto sono facilmente attaccati dalle soluzioni alcaline in relazione alla loro particolare coordinazione cationica. La loro reattività dipende sia dalle caratteristiche intrinseche dei caolini di partenza (morfologia, composizione chimica e mineralogica) sia dal grado di deidrossilazione, di agglomerazione e dalla superficie

specifica, che dipendono dalla tecnologia di produzione (tipologia di forno utilizzato e temperatura di calcinazione) [24,28]. I metacaolini non reagiscono quindi tutti nella stessa maniera e neppure portano ai medesimi prodotti durante il processo di geopolimerizzazione. La deidrossilazione dei caolini inizia sopra i 500°C, formando i metacaolini, che hanno un intervallo di stabilità compreso tra 600 e 900 °C. La deidrossilazione può avvenire in due modi (Fig. 2.2) [24].

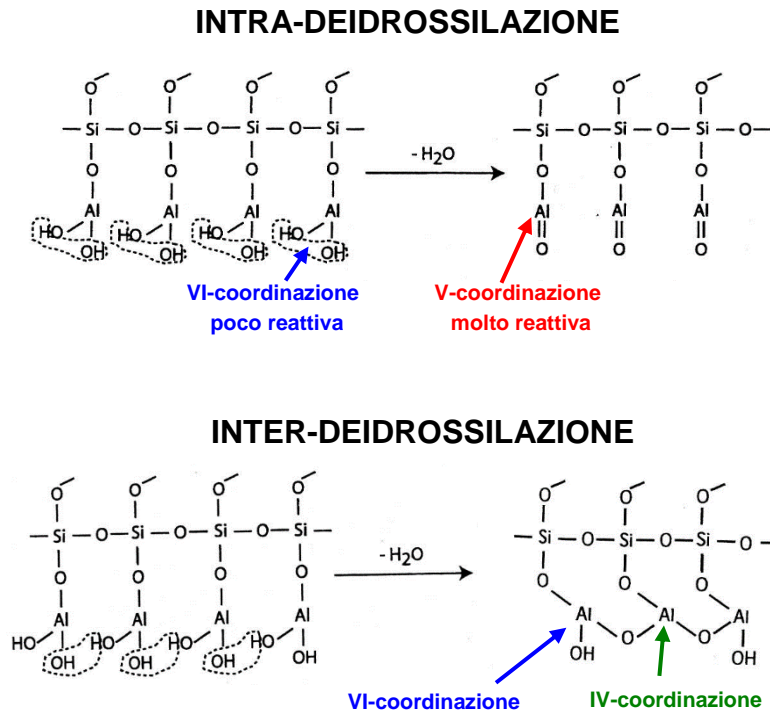


Figura 2.2. Meccanismi di deidrossilazione nella calcinazione dei caolini [25].

- 1 Con la intra-deidrossilazione si formano metacaolini con l'alluminio prevalentemente pentacoordinato [Al(V)], che è la coordinazione più reattiva ai fini della geopolimerizzazione.
- 2 La inter-deidrossilazione porta alla formazione di alluminio prevalentemente tetra-coordinato [Al(IV)]. Spesso la inter-deidrossilazione è incompleta e pertanto restano degli ossidrili legati all'alluminio esa-coordinato [Al(VI)], come nei caolini di partenza.

Il grado ed il tipo di deidrossilazione possono essere identificati per risonanza magnetica nucleare allo stato solido (MAS-NMR), determinando la coordinazione dell'alluminio. Quando il picco dell'alluminio penta-coordinato è prevalente, si osserva

la massima reattività (intervallo di temperatura 700-800 °C). Le condizioni ritenute ideali per la intra-deidrossilazione sono una temperatura di 750 °C ed una bassa tensione di vapore. In questo lavoro di tesi si è utilizzato un metacaolino commerciale calcinato in forno flash [24,29]. I metacaolini calcinati in forno rotativo non sono utilizzabili per riprodurre i lavori effettuati in quanto il metacaolino ottenuto è un agglomerato e la deidrossilazione può essere incompleta [28].

2.1.1.2 Attivatori

Gli attivatori alcalini più utilizzati sono gli idrossidi (NaOH, KOH), i solfati (Na_2SO_4 , K_2SO_4), i carbonati (Na_2CO_3 , K_2CO_3) ed i silicati alcalini (K_2SiO_3 , Na_2SiO_3) [27]. I più utilizzati sono i silicati di sodio e di potassio in soluzione acquosa, con eventuale aggiunta dei relativi idrossidi o di silice, per modificare il rapporto molare $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$, in funzione del tipo di materia prima e del prodotto geopolimerico finale.

Le soluzioni commerciali di silicato alcalino hanno un pH elevato (10,9-13,5), derivante dalla concentrazione di M_2O e dall'elevata capacità tampone. Il pH è un parametro molto importante che determina la stabilità della soluzione e la tendenza a coagulare formando il gel; la stabilità del silicato aumenta con l'aumento del pH [24]. Il pH influenza anche il tempo richiesto per il consolidamento: un aumento del valore del pH provoca una diminuzione del tempo di consolidamento [30].

La sospensione è viscosa come un cemento a bassi valori di pH mentre a valori di pH più elevati la viscosità diminuisce e la lavorabilità migliora [31]. I silicati di potassio hanno una viscosità dieci volte inferiore rispetto ai silicati di sodio ed un pH più elevato, a parità di concentrazione e rapporto molare nella soluzione [24]. La bassa viscosità del silicato di potassio consente di ottenere miscele con una buona lavorabilità aggiungendo poca acqua. Poiché un eccesso di acqua può essere dannoso per le proprietà meccaniche (aumento della porosità), l'uso del silicato di potassio è preferito per ottenere geopolimeri più resistenti meccanicamente [25].

I cationi presenti nelle soluzioni attivanti influenzano l'idrolisi alcalina e la polimerizzazione durante il processo di geopolimerizzazione. I cationi più piccoli, con un'elevata densità di carica, favoriscono la dissoluzione della polvere allumino-silicatica, mentre la polimerizzazione e il consolidamento sono agevolati dalla presenza di cationi di maggiori dimensioni [32]. La microstruttura del geopolimero finale è influenzata

dall'attivatore alcalino utilizzato, infatti le soluzioni di silicato di potassio reagiscono più facilmente delle soluzioni di sodio, che formano microstrutture con dimensioni del precipitato più fini [33]. Questa differenza è probabilmente causata dalla diversa cinetica di dissoluzione di Al e Si sull'attivatore alcalino [34] o dai diversi raggi cationici di idratazione [35]. In questo lavoro di tesi scelto di utilizzare come attivatore silicato di potassio.

2.1.1.3 Cariche

L'uso di riempitivi negli impasti geopolimerici serve a dare una funzionalità specifica al materiale in funzione dell'applicazione finale. I riempitivi possono migliorare le proprietà meccaniche, prevenire il restringimento dovuto all'eliminazione dell'acqua durante il consolidamento e conferire un determinato grado di porosità.

La compatibilità termica con la matrice geopolimerica è l'aspetto più importante delle cariche, al fine di evitare stress termici durante la fase di consolidamento. Se la matrice geopolimerica tende a contrarsi, i riempitivi devono possedere una modesta dilatazione termica per impedire la formazione e la propagazione di cricche [36]. Cariche minerali come sabbia, quarzo, corindone, mullite, zircone, allumina, ecc. sono utilizzate per mantenere la stabilità dimensionale del composito durante il consolidamento, grazie all'effetto tampone sul ritiro lineare [25]. Inoltre, i riempitivi devono essere completamente o parzialmente inerti durante la geopolimerizzazione. La presenza di impurità metalliche può generare, in condizioni alcaline, reazioni redox con rilascio di gas e successiva formazione di schiume [25]. La forma del riempitivo influenza le proprietà meccaniche finali mentre la composizione chimica influenza le proprietà termiche e fisico-chimiche. Cariche metalliche, organiche, inorganiche, sintetiche o naturali possono essere impiegate per la produzione di geopolimeri compositi.

I geopolimeri soffrono di rotture fragili come la maggior parte delle ceramiche e per superare questo grande limite viene aggiunto un rinforzo in fibra per aumentare la resistenza meccanica. I rinforzi in fibra più comuni sono a base d'acciaio [37,38], carbonio [39,49], polipropilene (PP) [41] o poli-vinil-alcool (PVA) [42,43]. Negli ultimi anni per ottenere materiali più sostenibili, considerati i problemi citati nel capitolo precedente, le fibre naturali stanno sostituendo le fibre sintetiche. Indagini su fibre animali o vegetali naturali hanno rivelato effetti attendibili sulle proprietà meccaniche e

termiche. Una resina di geopolimero rinforzata con fibre di lana naturale mostra un miglioramento di circa il 40% nella resistenza a flessione rispetto alla sola matrice geopolimerica. [44]. Teixeira-Pinto et al. [45] hanno mostrato come le fibre di iuta siano efficaci nel miglioramento delle proprietà meccaniche dei composti geopolimerici. In Papa et al [46] e Minelli et al.[15] le zeoliti, sono state utilizzate per realizzare compositi combinando in maniera sinergica le proprietà della matrice geopolimerica e quelle della carica selezionata, per aumentare l'assorbimento di CO₂. Seguendo questo principio nel presente lavoro di ricerca si è aggiunta una carica di HT per funzionalizzare il materiale compositi per l'assorbimento della CO₂ a temperatura elevata.

Tabella 2.2. Differenze fra la sintesi di zeoliti e la geopolimerizzazione [49].

Synthesis of zeolite		Geopolymerization
Reactants	Al complexes solution + Si complexes solution	Al-Si solid source material + alkaline solution + silicates (solid or liquid)
Early stage of reaction	Nucleation in solution	Leaching of Al-Si solid into paste
Later stage of reaction	Crystal growth in solution	Diffusion and condensation of leached Al and Si complexes in paste
Temperature	90 –300 °C	Ambient
pH	6-11	14
Product	Crystalline zeolite	Mixture of gel and Al-Si solid source materials
Composition	Certain stoichiometric formula	No certain stoichiometric composition
Structure	Unique crystal	Mixture of amorphous to semi-crystalline gel and crystalline Al-Si source materials
Strength	Low	High

2.1.2 Sintesi dei geopolimeri

I geopolimeri sono considerati gli analoghi amorfi o i precursori delle zeoliti. [47,48]. La chimica della geopolimerizzazione è simile a quella della sintesi delle zeoliti (Tabella 2.2), ma i prodotti finali sono differenti sia per composizione che a livello strutturale. Le zeoliti possiedono una composizione stechiometrica definita ed una struttura cristallina, mentre i geopolimeri sono miscele di strutture amorse e semi-cristalline. La geopolimerizzazione è una geosintesi che riproduce la sintesi naturale dei

allumino-silicati [50]. La reazione di geopolimerizzazione può essere suddivisa in tre fasi principali:

- Dissoluzione del materiale allumino-silicato.
- Policondensazione di oligomeri di alluminosilicato in siti di nucleazione di precipitati
- Precipitazione di singole particelle di geopolimeri.

I vari stadi della reazione sono schematizzati in figura 2.2.

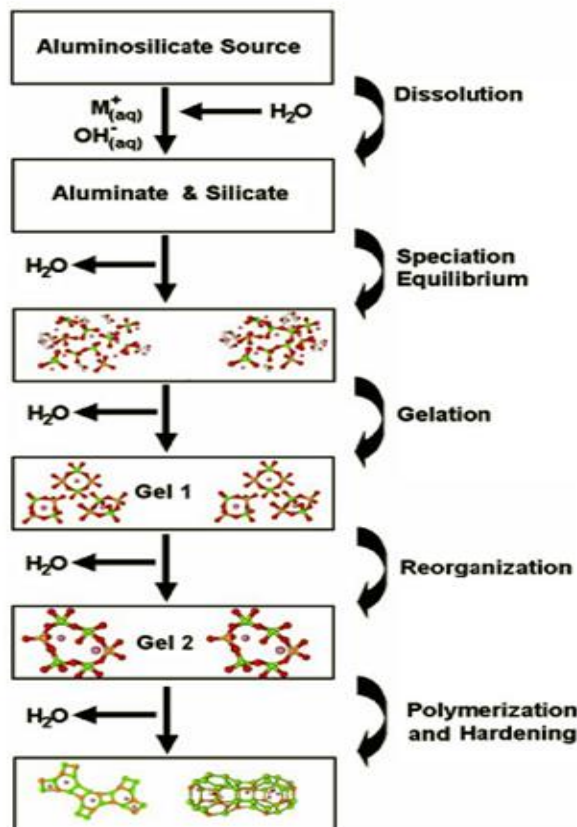


Figura 2.3. Schema degli stadi di formazione di un geopolimero [27]

La dissoluzione per idrolisi alcalina dell'alluminosilicato produce alluminato e silicati, consumando acqua. Le specie in soluzione sono incorporate nella fase acquosa, che contiene anche i silicati presenti nella soluzione attivante. Si forma una miscela complessa e sovrassatura di silicati, alluminati e alluminosilicati essendo l'idrolisi molto veloce a pH elevati. Il processo di gelificazione della soluzione rilascia l'acqua che era consumata nella dissoluzione con la formazione di oligomeri.

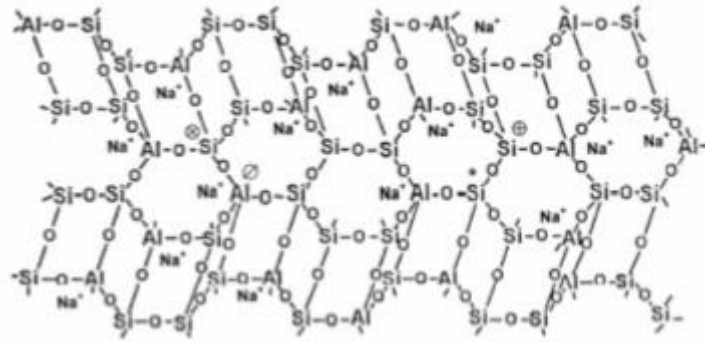


Figura 2.6. Visione concettuale dell'ordine geopolimerico a corto raggio [59].

2.1.4 Applicazioni dei Geopolimeri

I geopolimeri sono materiali interessanti in quanto hanno un basso costo delle materie prime e processi di produzione non dispendiosi in quanto si effettuano a bassa temperatura. I geopolimeri a seconda del rapporto Si/Al hanno numerose applicazioni (Fig. 2.7).

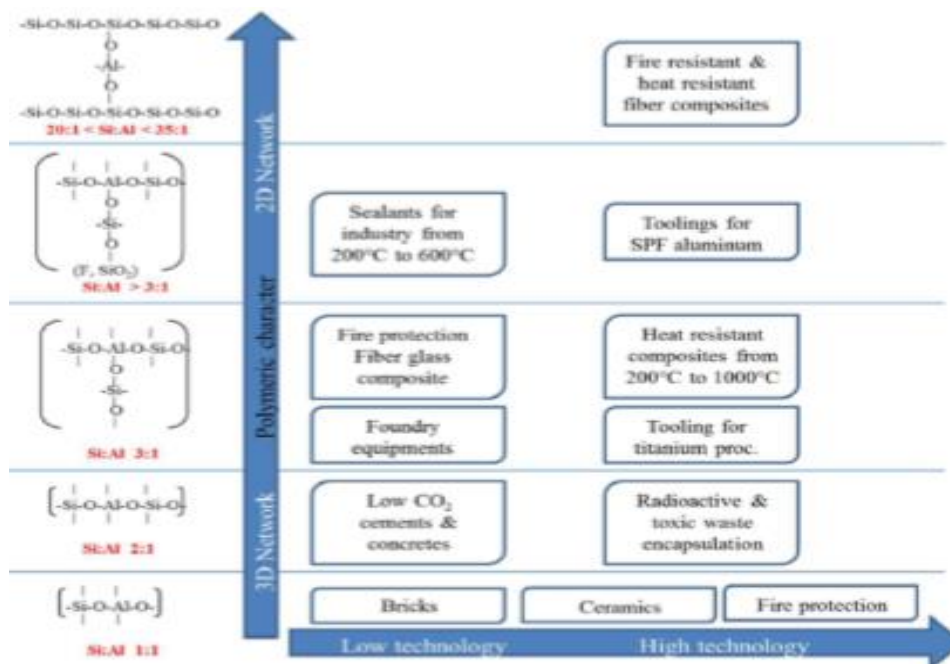


Figura 2.7. Applicazioni dei geopolimeri in funzione del rapporto Si:Al [64].

La figura 2.5 [64] mostra come l'utilizzo dei geopolimeri non sia limitato all'edilizia dove viene utilizzato come cemento "green"; questi materiali si presentano come una nuova matrice isolante ecologica che abbina potenzialmente i vantaggi dei

materiali inorganici ed organici, senza evidenziarne gli inconvenienti. Essendo in grado di resistere alle elevate temperature la loro applicazione può essere estesa al settore della filtrazione a caldo [60]. I geopolimeri sono stati anche studiati nell'adsorbimento e purificazione di acque contaminate [61, 62] o come sigillanti per i depositi di CO₂ [63].

Poiché la struttura geopolimerica permette l'incorporazione di cationi di transizione, essi possono fungere da centri attivi per reazioni catalitiche [65]. L'attività di questi catalizzatori (con ioni Fe, Co e Cu) è stata riportata nella riduzione catalitica selettiva degli NO_x con NH₃ e nell'ossidazione totale degli idrocarburi volatili (VOC). Occorre sottolineare come gli studi riguardanti la loro applicazione nel settore della catalisi eterogenea sono appena all'inizio, anche se i primi risultati promettente hanno stimolato numerose ricerche su questi nuovi materiali, anche in relazione alla possibilità di ottenerli da materie prime di scarto.

2.2 *Idrotalciti*

L'idrotalcite, [Mg₆Al₂(OH)₁₆] CO₃ x 4H₂O è un minerale della famiglia delle argille anioniche caratterizzato da una struttura lamellare ed è anche chiamato idrossido lamellare doppio (LDH). Da oltre 50 anni, materiali tipo idrotalcite (HT) sono stati oggetto di un intensa attività di ricerca per le loro numerose applicazioni come precursori di catalizzatori e supporti, adsorbenti, ritardanti di fiamma, additivi per medicinali, ecc in relazione alla relativamente semplice ed economica loro sintesi. [66,67]. Questi materiali sono utilizzati principalmente dopo calcinazione, in quanto gli ossidi misti che ne derivano hanno ottime proprietà chimico-fisiche, non ultima la capacità di adsorbimento della CO₂.

La loro struttura deriva da quella della brucite [Mg(OH)₂], nella quale il catione Mg²⁺ è coordinato in forma ottaedrica con 6 ossidrili, condividendo gli spigoli a formare strati, impilati gli uni sugli altri e tenuti insieme da legami tipo ponte a idrogeno. La parziale sostituzione del catione M²⁺ con un catione M³⁺ (Mg²⁺ e Al³⁺ nell'idrotalcite) con analogo raggio, introduce una carica positiva nello strato idrossilico. Questa carica netta viene bilanciata da anioni scambiabili (come ad esempio CO₃²⁻) presenti tra due strati brucitici (Fig. 2.6). Nelle regioni interstiziali si trova anche l'acqua di cristallizzazione.

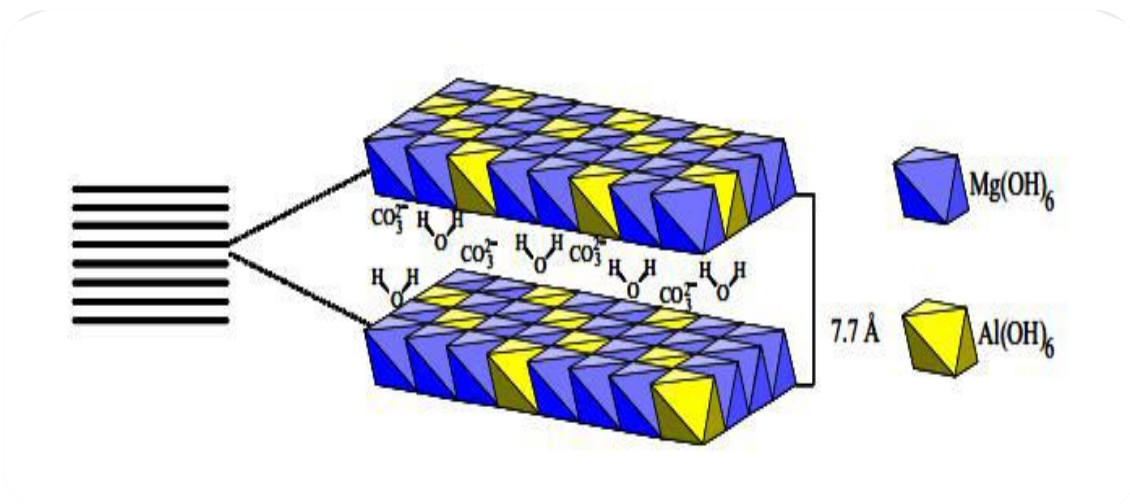


Figura 2.8. Struttura lamellare dell'idrotalcite Mg-Al-CO₃ [66]

I composti di sintesi tipo idrotalcite (HT) hanno formula generale:



dove M^{2+} è un catione bivalente (Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , etc.), M^{3+} è un catione trivalente (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , etc.) e $A^{n-b/n}$ è un anione (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , etc.). I composti HT hanno un valore di x compreso tra 0,1 e 0,5, con una maggiore facilità ad ottenerli puri per $0,2 \leq x \leq 0,33$. Il catione M^{3+} deve avere un raggio simile a Mg^{2+} per formare una fase HT, mentre il valore di M^{2+}/M^{3+} modifica il rapporto tra le quantità delle fasi tipo MgO e spinello ottenute dopo calcinazione.

Le proprietà più interessanti delle fasi HT sono: l'omogenea distribuzione dei cationi negli strati brucitici, la capacità di scambiare gli anioni ed un costo di preparazione contenuto. Dalla loro calcinazione si ottengono ossidi misti i quali hanno numerose interessanti proprietà [66-70]:

- Elevata area superficiale;
- Proprietà basiche;
- Formazione di cristalliti di piccole dimensioni e termicamente stabili;
- Effetto "memoria";

L'effetto "memoria di forma" è una caratteristica intrinseca dei composti HT calcinati a temperatura controllata, che permette di ricostruire, in condizioni blande la struttura originale HT per contatto con soluzioni di anioni. La calcinazione a temperatura controllata con conseguente evoluzione delle fasi HT a base di Mg e Al è considerato lo

stadio critico per sviluppare le proprietà adsorbenti nei confronti della CO₂. Sono stati condotti numerosi studi sperimentali sulla calcinazione delle fasi HT che hanno evidenziato come esse durante la calcinazione subiscano dapprima una disidratazione, seguita dalla deidrossilazione dei gruppi OH- e dal rilascio di CO₂ attraverso la superficie, con un effetto di “cratering” e senza riarrangiamento strutturale, con conseguente aumento di area superficiale e mantenendo un’ottima stabilità termica [66,71]. Reddy et al. [72] hanno mostrato come la temperatura di calcinazione ottimale risulti essere circa 500 °C.

La coprecipitazione [66,72] è il metodo più utilizzato per la preparazione di precursori HT. Una soluzione acquosa di nitrati dei cationi M²⁺ e M³⁺ viene addizionata ad una soluzione di carbonati/bicarbonati, mantenendo il pH = 10 per aggiunta di gocce di NaOH concentrata. Il rapporto M²⁺/M³⁺ può essere variato solo entro determinati valori limite, determinando una variabilità nella densità di carica degli strati. Un vantaggio di questo metodo di preparazione consiste nella possibilità di inserire all’interno della struttura lamellare dei precursori HT un’ampia varietà di specie anioniche. Affinché venga assicurata la simultanea precipitazione delle specie anioniche è necessario condurla ad un pH più elevato o uguale a quello a cui precipita l’idrossido più solubile tra quelli utilizzati [66].

Dopo la coprecipitazione, possono seguire dei trattamenti di invecchiamento che hanno la funzione di aumentare la cristallinità dei precipitati amorfi o microcristallini. La coprecipitazione può essere realizzata in due differenti condizioni : a basso grado di sovrasaturazione o ad alto grado di sovrasaturazione, influenzando la morfologia del precipitato

2.3 Bibliografia

- [1] J.D. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. McIlvried, R.D. Srivastava. Advances in CO₂ capture technology—The U.S. Department of energy's carbon sequestration program. *Int. J. Greenh. Gas Control*. 2018. **2**, 9–20.
- [2] J.C. Abanades, B. Ariasa, A. Lyngfelt, T. Mattisson, D.E. Wiley, H. Li, E. Mangano, S. Brandani. Emerging CO₂ capture systems. *Int. J. Greenh. Gas Control*. 2015. **40**, 126–166

- [3] A.A. Olajire. CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications – A review. *Energy* **35**. 2018. 2610–2628.
- [4] J. Blamey, E.J. Anthony, J. Wang, P.S. Fennell. The calcium looping cycle for large-scale CO₂ capture. *Prog. Energy Combust. Sci.* 2010. **6**, 260–279.
- [5] A. Samanta, A. Zhao, G.K.H. Shimizu, P. Sarkar, R. Gupta. Post-combustion CO₂ capture using solid sorbents: a review. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. **51**, 1438–1463.
- [6] P. Luis, T. Van Gerven, B. Van der Bruggen. Recent developments in membrane based technologies for CO₂ capture. *Prog. Energy Combust. Sci.* 2012. **38**, 419–448.
- [7] R.S. Haszeldine. Carbon capture and storage: how green can black be? *Science*. 2009. **325**, 1647–1652.
- [8] M. Finkenrath. Carbon dioxide capture from power generation – status of cost and performance. *Chem. Eng. Technol.* 2012. **35**, 482–488.
- [9] Q. Wang, J. Luo, Z. Zhong, A. Borgna. CO₂ capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends. *Energy Environ. Sci.* 2011. **4**, 42–55.
- [10] F. Raganati, V. Gargiulo, P. Ammendola, M. Alfè, R. Chirone. CO₂ capture performance of HKUST-1 in a sound assisted fluidized bed. *Chem. Eng. J.* 2014. **239**, 75–86.
- [11] E. Landi, V. Medri, E. Papa, P. Benito, A. Vaccari A. Alkali-bonded ceramics with hierarchical tailored porosity. *Appl. Clay Sci.* 2013. **73**, 56–64.
- [12] J. Davidovits. Geopolymer: inorganic polymeric new materials. *J. Therm. Anal.* 1991. **37**, 1633–1656.
- [13] M. Minelli, V. Medri, E. Papa, F. Miccio, E. Landi, F. Doghieri, Geopolymers as solid adsorbent for CO₂ capture, *Chemical Engineering Science*. 2016. 267–274.
- [14] E. Papa, V. Medri, E. Landi, B. Ballarin, F. Miccio. Production and characterization of geopolymers based on mixed compositions of metakaolin and coal ashes. *Mater. Des.* 2014. **56**, 409–415.
- [15] M. Minelli, E. Papa, V. Medri, F. Miccio, P. Benito, F. Doghieri, E. Landi. Characterization of novel geopolymer – Zeolite composites as solid adsorbents for CO₂ capture, *Chemical Engineering Journal*. 2018. **341**, 505-515.
- [16] L. Parabello, F. Micheli, K. Gallucci, L. Rossi, P.U. Foscolo Studio e sperimentazione sulla cattura della CO₂ da miscele gassose tramite sorbenti, Report RdS/2013/179.

- [17] J. Davidovits, Polymere Mineral, French Patent Application FR 79.22041 (FR 2,464,227) and FR 80.18970 (FR 2,489,290); US Patent 4,349,386, Mineral polymer, 1979.
- [18] V.D. Glukhovskiy, G.S. Rostovskaya, G.V. Rumyna, 7th Intern. Congress on the Chemistry of Cement, *Montreal*, **Vol. 3**, p. 164.
- [19] J. Davidovits. Geopolymers: man-made rock geosynthesis and the resulting development of very early high strength cement. 1994. *J. Mat. Education* **16**, pp. 91-139.
- [20] H. Rahier, B. Van Mele, M. Biesemans, J. Wastiels, X. Wu, Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses, *J. Mater. Sci.* 1996. **31**, 71-79.
- [21] A. Palomo, J.I.L. de la Fuente, Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes: Part I. Stabilisation of boron, *Cem. Conc. Res.* 2003. **33**, 281-288.
- [22] D.D. Siemer, Hydroceramics, a "new" cementitious waste form material for U.S. defense-type reprocessing waste, *Mater. Res. Innov.* 2002. **6**, 96-104.
- [23] V. Medri, Geopolimeri: "Ceramiche" per uno sviluppo sostenibile. L'Industria dei Laterizi. gennaio- febbraio 2009. 115, 48-53, *Il Sole 24 Ore Business Media*, ISSN 11-23-8208.
- [24] J. Davidovits, *Geopolymer Chemistry and Applications*. Institut Géopolymère, Saint-Quentin (F). 2008.
- [25] V. Medri, Capitolo2: Materie Prime, in: *Geopolimeri: polimeri inorganici chimicamente attivati*, a cura di C. Leonelli e M. Romagnoli. Lulu.com. 2011. pp.23-42. ISBN 987-1-4477-1913-7.
- [26] R. A. Fletcher, K. J. D. MacKenzie, C. L. Nicholson, S. Shimada, The composition range of aluminosilicate geopolymers. *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**. 2005. 1471–77.
- [27] D. Khale, R. Chaudhary, Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review. *J. Mater. Sci.* **42**. 2007. 729–746.
- [28] V. Medri, S. Fabbri, J. Dedeczek, Z. Sobalik, Z. Tvaruzkova, A. Vaccari, Role of the morphology and the dehydroxylation of metakaolins on geopolymerization. *Appl. Clay Sci.* **50**. 2010. 538–45.

- [29] J. Sanz, A. Madani, J. M. Serratosa, J. S. Moya, S. Aza, Aluminium⁻²⁷ and Silicon⁻²⁹ magic-angle spinning nuclear magnetic resonance study of kaolinite-mullite transformation. *J. Am. Ceram. Soc.* **71**. 1988. C418-C421
- [30] A. Roy, P.J. Schilling, H.C. Eaton, Alkali activated class C fly ash cement, US Patent No. 5435843. 1996.
- [31] J.W. Phair, J.S.J. Van Deventer, Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers, *Miner. Eng.* 2001. **14**, 289-304.
- [32] X.U. Hua, J.S.J. Van Deventer, The geopolymerization of alumino-silicate minerals, *J. Mineral Process.* 2000. **59**, 247-266.
- [33] J.L. Bell, W.M. Kriven, A.P.R. Johnson, F. Caruso, Laser scanning confocal microscopic analysis of metakaolin-based geopolymers. In: *Developments in porous, biological and geopolymer Ceramics: Ceramic Engineering and Science Proceedings.* 2007. **28**, 273-282.
- [34] J.G.S. Van Jaarsveld, J.S.J. Van Deventer, Effect of the alkali metal activator on the properties of fly ash-based geopolymers, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999. **38**, 3932-3941.
- [35] C. Kuenzel, L.J. Vandeperre, S. Donatello, A.R. Boccaccini, C. Cheeseman, Ambient temperature drying shrinkage and cracking in metakaolin-based geopolymers, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2012. **95**, 3270-3277.
- [36] D.L.Y. Kong, J.G. Sanjayan, Damage behavior of geopolymer composites exposed to elevated temperatures, *Cement Concrete Comp.* 2008. **30**, 986-991.
- [37] S. Bernal, R. De Gutierrez, S. Delvasto, E. Rodriguez, Performance of an alkali-activated slag concrete reinforced with steel fibers, *Constr. Build. Mater.* 2010. **24**, 208-214.
- [38] Q. Zhao B. Nair T. Rahimian P. Balaguru, Novel geopolymer based composites with enhanced ductility, *J. Mater. Sci.* 2007. **42**, 3131-3137.
- [39] T. Lin, D. Jia, P. He, M. Wang, Thermal-mechanical properties of short carbon fiber reinforced geopolymer matrix composites subjected to thermal load, *J. Cent. South Univ. Technol.* 2009. **16**, 0881-0886.

- [40] D.H. Tran, D. Kroisová, P. Louda, O. Bortnovsky, P. Bezucha, Effect of curing temperature on flexural properties of silica-based geopolymercarbon reinforced composite, *JAMME* 2009. **37**, 492-497.
- [41] Z. Zhang, X. Yao, H. Zhu, S. Hua, Y. Chen, Preparation and mechanical properties of polypropylene fiber reinforced calcined kaolin-fly ash based geopolymer, *J. Cent. South Univ. Technol.* 2009. **16**, 49–52.
- [42] Y. Zhang, W. Sun, Z. Li, Impact behavior and microstructural characteristics of PVA fiber reinforced fly ash-geopolymer boards prepared by extrusion technique, *J. Mater. Sci.* 2006. **41**, 2787–2794.
- [43] Y. Zhang, W. Sun, Z. Li, X. Zhou, Eddie, C. Chau, Impact properties of geopolymer based extrudates incorporated with fly ash and PVA short fiber, *Constr. Build. Mater.* 2008. **22**, 370–383.
- [44] M. Alzeer, K.J.D. MacKenzie, Synthesis and mechanical properties of new fibre-reinforced composites of inorganic polymers with natural wool fibres, *J. Mater. Sci.* 2012. 6958–6965.
- [45] A. Teixeira-Pinto, B. Varela, K. Shrotri, R.S.P. Panandiker, J. Lawson, Geopolymer-jute composite: A novel environmentally friendly composite with fire resistant properties. *Developments in Porous, Biological and Geopolymer Ceramics: Ceramic Engineering and Science Proceedings* 2009. **28**, 337–346.
- [46] E. Papa, V. Medri, S. Amari, J. Manaud, P. Benito, A. Vaccari, E. Landi. Zeolite-geopolymer composite materials: Production and characterization. 2018. *Journal of Cleaner Production* **171**, 76-84.
- [47] J. Davidovits, Geopolymers - Inorganic polymeric new materials, *J. Therm. Anal.* 1991. **37**, 1633-1656.
- [48] J. Davidovits, Properties of geopolymer cements. First international conference on alkaline cements and concretes, Kiev, Ukraine, VIPOL StockCompany. 1994.
- [49] Comrie, D. C., & Kriven, W. M. Composite cold ceramic geopolymer in a refractory application. In N. P. Bansal, J. P. Singh, W. M. Kriven, & H. Schneider (Eds.), *Advances in Ceramics Matrix Composites IX, Proceedings*. 2004. **Vol. 153**, pp. 211-225. Ceramic Transactions.
- [50] J. Davidovits, Geopolymers: man-made rock geosynthesis and the resulting development of very early high strength cement, *J. Mater. Educ.* 1994. **16**, 91137.

- [51] P. Duxson , A. Fernández-Jiménez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo, J. S. J. van Deventer, Geopolymer technology: the current state of the art, *J. Mater. Sci.* 2007. **42**, 2917–2933.
- [52] R. Aiello, F. Crea, A. Nastro, B. Subotic´, F. Testa, Influence of cations on the physicochemical and structural properties of aluminosilicate gel precursors. Part 1. Chemical and thermal properties, *Zeolites* 1991. **11**, 767-775.
- [53] I.I. Ivanova, R. Aiello, J.B. Nagy, F. Crea, E.G. Derouane, N. Dumont, A. Nastro, B. Subotic´, F. Testa, Influence of cations on the physicochemical and structural properties of aluminosilicate gel precursors: II. Multinuclear magnetic resonance characterization, *Micropor. Mater.* 1994. **3**, 245-257.
- [54] P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, S.W. Mallicoat, W.M. Kriven, J.S.J. Van Deventer, Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties, *Colloid. Surf. A* 2005. 47-58.
- [55] P. Rovnanik, Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer, *Constr. Build. Mater.* 2010. 24.
- [56] J.W. Phair, J.D. Smith, J.S.J. Van Deventer, Characteristics of aluminosilicate hydrogels related to commercial “geopolymers”, *Mater. Lett.* 2003. 57.
- [57] W.M. Kriven, J.L. Bell, M. Gordon, Microstructure and microchemistry of fully-reacted geopolymers and geopolymer matrix composites, *Ceram. Trans.* 2004. 153, 227-250
- [58] P. Duxson, The structure and thermal evolution of metakaolin geopolymers, PhD thesis, Department of Chemical & Biomolecular Engineering, The University of Melbourne. 2006.
- [59] V.F.F. Barbosa, K.J.D. MacKenzie, C. Thaumaturgo, Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers, *Int. J. Inorg. Mater.* 2000. **2**, 309-317.
- [60] E. Kamseu, E. Landi, Capitolo 10, in: *Geopolimeri: polimeri inorganici chimicamente attivati*, I. Cer.S. Ed, Lulu.com. 2011. pp.197-221. ISBN 987-1-4477-1913-7
- [61] Y.J. Zhang, L.C. Liu, L.L. Ni, B.L. Wang. A facile and low-cost synthesis of granulated blast furnace slag-based cementitious material coupled with Fe₂O₃ catalyst for treatment of dye wastewater. 2013. *Appl. Catal. B: Environ.* 138–139, 9–16

- [62] L. Li, S. Wang, Z. Zhu. Geopolymeric adsorbents from fly ash for dye removal from aqueous solution. *J. Colloid Interfaces Sci.* 2016. **300**, 52–59.
- [63] M.C.M. Nasvi, P.G. Ranjith, J. Sanjayan. The permeability of geopolymer at down-hole stress conditions: application for carbon dioxide sequestration wells. *Appl. Energy* 2013. **102**, 1391–1398.
- [64] www.geopolymer.org
- [65] P. Sazama, O. Bortnovsky, J. Dedecek, Z. Tvaruzkova, Z. Sobalik. Geopolymer based catalyst-New group of catalytic materials. *Catal. Today* **164**. 2011. 92-99
- [66] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catal. Today*, **11**. 1991. 173-301.
- [67] J.I. Di Cosimo, V.K. Diez, M. Xu, E. Iglesia, C.R. Apesteguia, *J. Catal*, **178**. 1998. 499-510.
- [68] M.J. Cliement, A. Corma, S.Iborra, J. Primo, *J. Catal* **151**. 1995. 60-66.
- [69] K. Takehira, *Catal Surv. Japan* 6. 2003. 19-32.
- [70] Z. Yong, A. E. Rodrigues, “Hydrotalcite-like compounds as adsorbents for carbon dioxide”, *Energy ConserV. Mgmt*, **43**. 2002. 1865-1876.
- [71] R. M. K. Reddy, Z. P. Xu, G. Q. M. Lu, J. C. Diniz da Costa, “Layered Double Hydroxides for CO₂ Capture: Structure Evolution and Regeneration”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**. 2006. 7504-7509.
- [72] J. He, M. Wei, B. Li, Y. Kang, X. Duan, D. G. Evans, “Preparation of Layered Double Hydroxides”, *Layered Double Hydroxides*, X. Duan, D.G. Evans, Springer 2006.
- [73] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, “Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and application”, *Catal Today*, **11**. 1991. 173-301.

3 MATERIALI E METODI

3.1 Materie prime

Per questo lavoro di tesi sono state utilizzate le seguenti materie prime:

- A) Metacaolino Argical-M1200S, purezza 94 %, area superficiale 19 m²/g, D50=2µm, Imerys (F). La composizione e le caratteristiche del metacaolino commerciale utilizzato, calcinato in forno flash, sono riportate nella Tabella 3.1.

Tabella 3.1 Composizione del metacaolino commerciale M1200S

Composizione chimica, %								LOI	D50	ssa
Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	%	µm	m ² /g
39.71	53.55	1.50	1.40	0.92	0.00	0.09	0.15	2.7	1.7	19

- B) KOH perle, purezza 85 %, Sigma-Aldrich
C) Acqua distillata
D) Silice pirogenica, purezza 99.8%, area superficiale 255m²/g, Sigma Aldrich
E) Idrotalcite Pural MG50, Sasol (D)
F) Idrotalcite Pural MG61, Sasol (D)
G) Idrotalcite Sorbacid911, Clariant (D)
H) Idrotalcite Pural MG70, Sasol (D)

3.2 Metodi di preparazione e composizione campioni

La sintesi dei compositi geopolimero-HT richiede una polvere di partenza allumino-silicatica, una soluzione alcalina attivante ed una carica, composto HT per incrementare le proprietà adsorbenti del composito. La matrice geopolimerica di partenza, denominata G13 [1] e con rapporto molare Si/Al = 2, è stata ottenuta miscelando per 3 minuti a 900 rpm con un miscelatore orbitalico, Thinky mixer are-500ce, la polvere di metacaolino con una soluzione alcalina attivante, preparata sciogliendo le perle di KOH in acqua distillata ed aggiungendo sotto agitazione magnetica la silice pirogenica. La soluzione di disilicato di potassio è stata preparata con i seguenti rapporti molari SiO₂/K₂O = 2.0 e H₂O/K₂O = 13.5. Si è scelto di utilizzare una soluzione alcalina a base

di potassio poiché permette di ottenere strutture finali meccanicamente più resistenti, favorendo la policondensazione come riportato nel capitolo 2.

In questo lavoro di tesi sono stati prodotti diversi compositi aventi la stessa matrice geopolimerica G13, ma addizionati con differenti quantità e/o e tipologie di composti HT come riportato in Tabella 3.2. Alla soluzione viene successivamente aggiunta il composto HT mescolando dapprima a mano e poi omogeneizzando la soluzione con lo Share mixer per 4 minuti a 900 rpm e per un ulteriore minuto in funzione defoaming per eliminare le bolle d'aria residue.

Nel caso dei compositi contenenti la massima quantità di composto HT (il codice del campione riporta la lettera M) viene aggiunta la fase HT fino a quando la miscela risulta difficoltosa da mescolare ed impossibile da colare, a quel punto si rende colabile l'impasto aggiungendo la quantità minore possibile di acqua distillata.

Il materiale ottenuto viene colato negli appositi stampi in plastica e posto in stufa per 24 h a 80 °C e poi lasciato riposare per almeno 1 settimana all'aria. Al termine di questo periodo di riposo il campione viene calcinato a 500 °C per 5 h per trasformare la fase HT contenuta in ossido misto attivo nell'assorbimento di CO₂. In Figura 3.1. è riportato un esempio di campione dopo trattamento termico.



Figura 3.1. Campioni di G-HT70 dopo formatura e calcinazione 5 h a 500 °C

Composizione dei geopolimeri con il 28 % p/p di fase HT idrotalcite

- 15.0 g di metacaolino M1200S
- 22.8 g di soluzione di KSil13 con rapporto H₂O/K₂O = 13.5
- 10.5 g di fase HT
- Acqua distillata in quantità variabile

Composizione dei geopolimeri con la massima quantità di fase HT

- 10.0 g di metacaolino M1200S
- 15.2 g di soluzione di KSil13 con rapporto H₂O/K₂O = 13.5
- Quantità di fase HT variabile a seconda del composito
- Quantità di acqua distillata variabile per rendere la miscela colabile

Tabella 3.2. Composizione(p/p) dei compositi a base HT preparati prodotti.

Campione	Tipologia HT	Idrotalcite wt%	H ₂ O wt%
G-HT50	Pural 50	28	0
G-HT61	Pural 61	28	15
G-HT70	Pural 70	28	0
G-HT911	Sorbacid 911	28	10
G-HT50M	Pural 50	37	1
G-HT70M	Pural 70	35	1

3.3 *Metodi di caratterizzazione*

Le tecniche utilizzate per caratterizzare i compositi geopolimeri-HT sono state le seguenti:

- 1) Misura della densità utilizzando un picnometro ad elio
- 2) Misura della superficie specifica BET
- 3) Microscopia elettronica a scansione SEM
- 4) Diffrazione raggi X (XRD)
- 5) Fluorescenza raggi X (XRF)
- 6) Prove meccaniche di compressione
- 7) Analisi termogravimetrica e calorimetrica a scansione differenziale (TGA/DSC)
- 8) Spettrometria ATR-FT-IR

3.3.1 Misura della densità tramite “Picnometro ad elio”

Il picnometro ad elio Micrometrics Multivolume pycnometer 1305 è stato utilizzato per misurare la densità dei campioni, misurando il volume dei grani del campione in esame facendo espandere dell’elio nella cella. In figura 3.2 è riportato lo schema dello strumento, costituito da due celle calibrate V1 e V2 collegate fra loro tramite una valvola. L’elio è inizialmente contenuto nella cella di riferimento a pressione e volume noti, mentre la cella V2, che contiene il campione viene depressurizzata mediante una pompa a vuoto. Raggiunto il grado di vuoto impostato, si apre la valvola e si lascia espandere il gas verso la cella V2 di misura. Il sistema raggiunge un nuovo equilibrio termodinamico ed applicando la legge di Boyle ai due stadi si ottiene l’espressione [2]:

$$V_g = V_1 + V_2 - \frac{P_1 V_1}{P_2} \quad (3.3.1)$$

La densità del campione viene ricavata dal rapporto massa/volume, misurando la massa del campione prima della prova mediante una bilancia analitica.

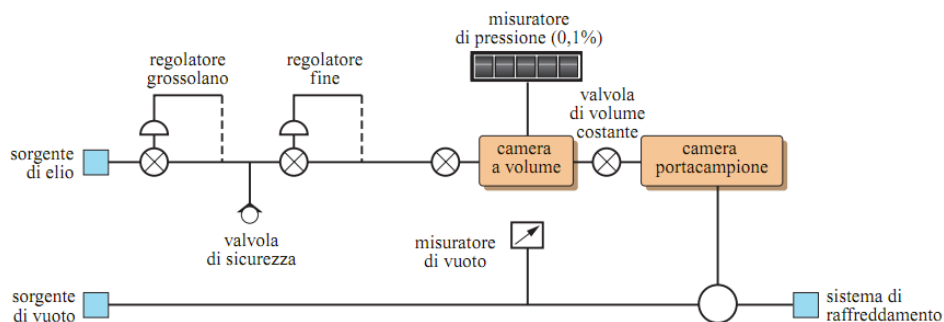


Figura 3.2. Schema di un picnometro ad elio a doppia camera [2]

3.3.2 Misura della superficie specifica BET

La superficie specifica dei composti HT e dei composti è stata determinata per fisiadsorbimento di azoto a -196°C utilizzando lo strumento Thermo ScientificTM Surfer instrument ed il metodo di Brunauer-Emmet-Teller (BET) [3]. Il campione prima della misura viene sottoposto ad un trattamento preliminare per eliminare le impurezze e l’acqua fisi-adsorbita in superficie, trattando il campione sotto vuoto e a 150°C , fino al raggiungimento di una pressione inferiore ai 4 Pa. Il campione viene quindi immerso in un bagno di azoto liquido (-196°C) determinando l’adsorbimento/desorbimento

dell'azoto. Lo strumento fornisce il dato di area superficiale del campione attraverso le equazioni 3.3.2 e 3.3.3.

L'equazione di BET è lineare in un intervallo di pressione relativa compreso tra 0,05 e 0,35, V_m e C vengono calcolati dalla pendenza ($C-1/V_mC$) e dall'intercetta della retta ($1/V_mC$) espressa dall'equazione 3.3.2. Infine, la superficie specifica (S_{BET} [m^2/g]) è stata calcolata utilizzando l'equazione 3.3.3.

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} * \frac{P}{P_0} \quad (3.3.2)$$

$$S_{BET} = \frac{V_m}{V_0} N_A \frac{k}{g_{CAT}} \quad (3.3.3)$$

Dove:

- $C = (E_1 - E_L/RT)$ è la costante di BET. E_1 è il calore di adsorbimento per il primo strato e E_L quello per gli altri strati, assunto pari al calore di liquefazione;
- P = pressione di equilibrio;
- P_0 = pressione di saturazione dell'adsorbato alla temperatura di adsorbimento;
- V = quantità di gas adsorbito;
- V_m = quantità di gas adsorbito dal monostrato;
- V_0 = volume molare del gas;
- N_A = numero di Avogadro ($6,022 * 10^{23} \text{ mol}^{-1}$);
- k = fattore di conversione che tiene conto della densità e del peso molecolare del gas adsorbito;
- g_{CAT} = peso del campione.

Il valore della superficie specifica del campione viene normalizzato in base al peso utilizzato per l'analisi.

3.3.3 Caratterizzazione microstrutturale mediante Microspia elettronica a scansione SEM.

Uno strumento per analizzare direttamente la composizione e la microstruttura di un campione è il Microscopio Elettronico a Scansione (SEM) [4-6], che consiste di:

- Una colonna elettro-ottica all'interno della quale viene formato il fascio di elettroni, mantenuta sotto alto vuoto;
- La camera di analisi, dove avviene l'interazione tra il fascio elettronico ed il solido in esame, perennemente sotto vuoto durante il funzionamento;
- Dei rivelatori per la gamma di segnali risultanti dall'impatto tra gli elettroni ed il campione;
- Un sistema di ricostruzione delle immagini.

MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE (SEM)

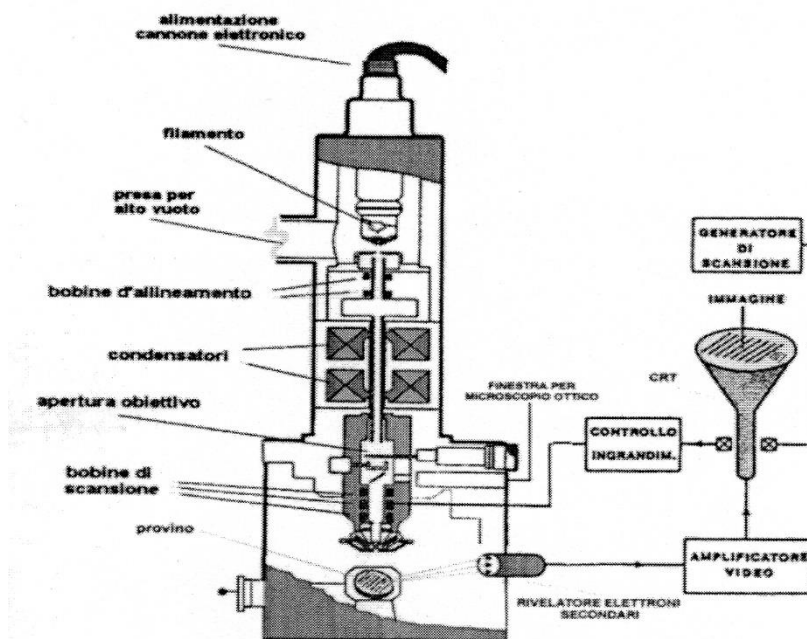


Figura 3.3. Rappresentazione schematica di un SEM [4]

L'analisi viene condotta utilizzando un fascio elettronico collimato sul campione in esame, ottenuto mediante gli elementi contenuti nella colonna elettro-ottica. Gli elementi più importanti di questa colonna sono il cannone elettronico nel quale il filamento di tungsteno emette elettroni, la curvatura del filamento a "V" dove sulla punta si ha la massima emissione di elettroni ed il cilindro polarizzato negativamente di Wehnelt nel quale è racchiuso il filamento.

Il fascio viene così accelerato e diminuito di raggio da diverse lenti elettroniche prima di farlo incidere sul campione in esame. La colonna è mantenuta sottovuoto per evitare la combustione del filamento. Il segnale prodotto dal campione è rivelato da uno

scintillatore, amplificato da un fotomoltiplicatore ed elaborato con l'intervento di sistemi di pulizia del segnale e di eliminazione dei fenomeni di aberrazione ottica.

L'interazione tra gli elettroni ed il campione può dare luogo a (Fig. 3.4):

- eventi elastici di retrodiffusione elettronica;
- eventi anelastici, tra i quali l'emissione di elettroni Auger, di elettroni secondari, di raggi X, di fotoni nella banda ottica (catodoluminescenza).

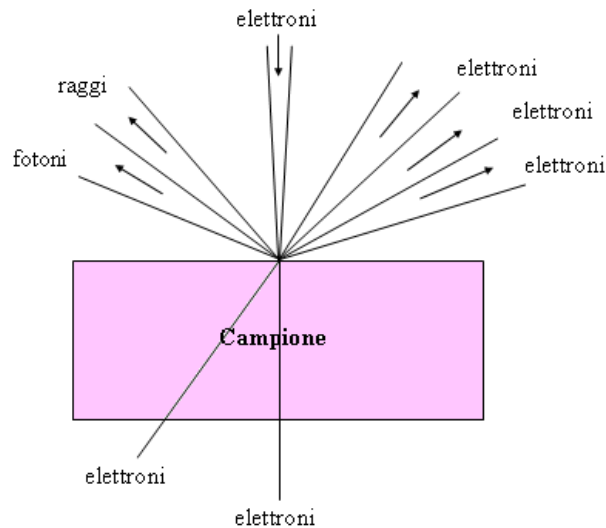


Figura 3.4. Interazioni tra il campione e gli elettroni

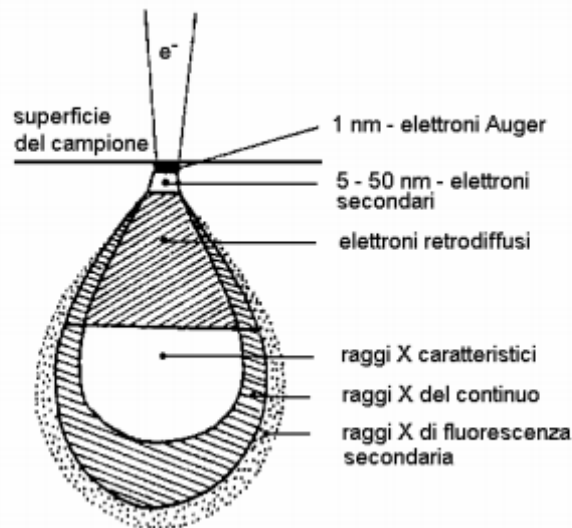


Figura 3.5. Pera di generazione ed intervallo di penetrazione R

I più utilizzati per creare immagini al SEM sono gli elettroni secondari, gli elettroni retrodiffusi ed i raggi X (Fig. 3.5):

- **Elettroni secondari (SE)**: provengono dallo strato superficiale del campione (circa 10 nm) e sono principalmente prodotti da eventi anelastici di ionizzazione degli orbitali atomici esterni da parte del fascio incidente. Vengono raccolti da un rivelatore e, una volta trasferiti sullo schermo come immagini, mostrano l'aspetto superficiale del campione. La bassa energia di uscita (da 0 a 50 eV) ne facilita la raccolta mediante uno scintillatore ed un fotomoltiplicatore in serie
- **Elettroni retro-diffusi (SBE)**: provengono da una zona più profonda del materiale (circa 1 μm) e sono chiamati retro-diffusi in quanto sono elettroni del fascio primario che penetrano nel campione, e vengono deviati e rimandati nella direzione di provenienza. Sono elettroni che in seguito a diffusioni multiple di tipo elastico o anelastico riemergono dal campione con un valore di energia variabile da zero a quello iniziale. Non danno informazioni sulle caratteristiche morfologiche, ma sul numero atomico medio dell'area analizzata e quindi sulla sua composizione chimica. Il rivelatore di elettroni retro-diffusi è un anello in silicio lungo la traiettoria del fascio primario. Una volta tradotte in immagine, le aree chiare sono associate ad un elevato numero di elettroni emessi e quelle scure ad un basso numero.
- **Raggi X**: si riferiscono ad uno strato ancor più profondo e permettono anche studi di tipo quali-quantitativo e di orientamento delle fasi presenti nel sistema. Le analisi chimiche sfruttano un rivelatore a dispersione di energia: infatti, i raggi X sono generati dallo scontro di un elettrone del fascio primario con un elettrone del campione. Viene utilizzata una microsonda a dispersione di energia (EDS), cioè un rivelatore a stato solido in grado di disperdere l'energia del fascio X con creazione di coppie elettrone-lacuna: il numero di queste ultime permette di ricavare l'energia del raggio X caratteristico e quindi la composizione atomica. Si deve notare come, tornando al concetto della pera di generazione (Fig. 3.5), l'intervallo di penetrazione sia $> 1 \mu\text{m}$: pertanto con i raggi X si analizza il materiale posto oltre 1 μm sotto la superficie.. Lo strumento in dotazione riconosce gli elementi con numero atomico compreso tra 5 e 92. Il rivelatore di raggi X è un monocristallo di

silicio drogato con litio, per eliminare i rumori di fondo, mantenuto a bassa temperatura da azoto liquido.

Se i campioni da analizzare non sono buoni conduttori, per la loro osservazione è necessario ricoprirne la superficie con un conduttore. In questo lavoro di tesi i campioni sono stati ricoperti con oro, miglior mezzo per analizzare la morfologia, mentre per l'analisi chimica sarebbe stato preferibile l'utilizzo della grafite che possiede un potere assorbente inferiore dei raggi X poiché più leggera. La ricopertura della superficie viene realizzata mediante sputtering sottovuoto.

Il SEM presenta alcuni vantaggi strumentali:

- é facile da usare (rapido accesso e preparazione dei campioni relativamente semplice);
- gli ingrandimenti sono facilmente selezionabili per la localizzazione di particolari microstrutturali;
- la profondità del fuoco è eccellente: anche se il campione ha una superficie irregolare si riescono a mettere a fuoco tutti i punti;
- si può effettuare manualmente un aggiustamento ottimale del contrasto
- vi è mutualità tra la visualizzazione di un punto e l'analisi chimica.

Le limitazioni del SEM riguardano invece l'alto vuoto richiesto nella colonna per generare e focalizzare il fascio elettronico e la necessità di campioni elettricamente conduttivi, stabili sottovuoto e sotto il fascio elettronico. In questo lavoro di tesi l'analisi è stata condotta utilizzando un Environmental Scanning Electron Microscopy (E-SEM FEI Quanta 200, FEI Co.) e un SEM con Field Emission Gun (SEM-FEG Zeiss) FE-SEM, SIGMA: Zeiss (D). Per rendere conduttivi i campioni è stato utilizzato lo strumento "Quorum Q150T ES".

3.3.4 Diffrazione raggi X (XRD)

La diffrazione dei raggi X è utilizzata per studiare la natura delle fasi e la loro struttura nei materiali cristallini, rivelando dettagli con dimensioni dell'ordine di 10^{-8} cm. [4,7]. I raggi X sono radiazioni elettromagnetiche con una lunghezza d'onda da 0.05 a 0.25 nm, quindi con maggior energia rispetto alla luce solare. Le sorgenti dello strumento differiscono tra loro per lunghezza d'onda emessa. Il catodo portato ad incandescenza dalla corrente elettrica emette elettroni (Fig. 3.6), i quali accelerati da una differenza di

potenziale colpiscono l'anodo provocando l'emissione dei raggi X. Il rivelatore è costituito da una camera di ionizzazione nella quale i raggi X a contatto con un gas producono una corrente elettrica che è funzione dell'intensità dei raggi X giunti al rivelatore.

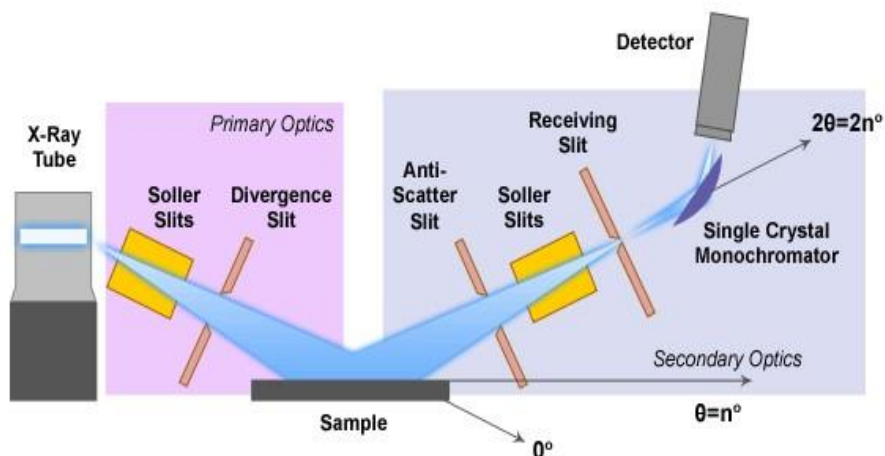


Figura 3.6. Schema di un diffrattometro per l'analisi XRD

Condizione necessaria per avere fenomeni di diffrazione è che la lunghezza d'onda della radiazione impiegata sia confrontabile con la distanza tra gli atomi o le molecole nella struttura da studiare. I picchi di un campione cristallino saranno ben definiti e distinti, mentre nel caso di campioni amorfi o liquidi i picchi avranno una conformazione a campana, non essendoci ordine a lungo raggio.

La diffrazione può essere considerata come la somma dei fenomeni di riflessione ed interferenza. L'interferenza si dice di tipo costruttivo quando si hanno onde in fase per cui l'intensità della luce diffratta è diversa da zero, o distruttiva, quando l'intensità della luce diffratta risulta uguale a zero (Fig. 3.7).

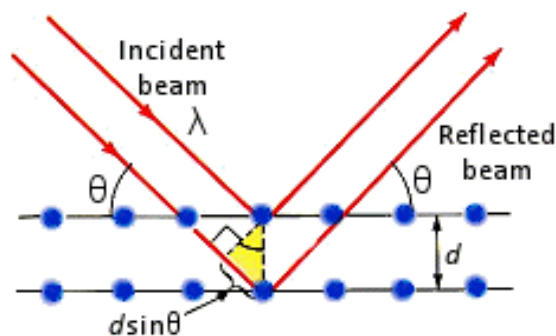


Figura 3.7. Schema di diffrazione dei raggi X.

I picchi presenti nei diffrattogrammi vengono identificati confrontando i valori di d calcolati, nota λ , utilizzando la legge di Bragg (equazione 3.3.4) con quelli riportati per le sostanze cristalline nelle tabelle di riferimento [8].

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3.3.4)$$

dove:

n = ordine di riflessione (numero intero);

λ = lunghezza d'onda della radiazione incidente;

d = distanza tra due piani cristallini;

θ = angolo di diffrazione

Dalla posizione dei picchi si risale alla disposizione spaziale degli atomi nella cella, mentre d da informazioni sulla geometria reticolare. Lo strumento utilizzato per condurre questa analisi è il Powder Diffractometer Bruker D8 Advance with $\text{CuK}\alpha$ radiation, Karlsruhe (D).

3.3.5 Fluorescenza raggi X (XRF)

Questa tecnica permette di effettuare un'analisi quali e quantitativa degli elementi presenti nel campione, a livello locale. Lo strumento analizza i raggi X secondari emanati dal campione secondo il fenomeno della fluorescenza, dopo essere stato sottoposto ad un fascio di raggi X emanati dalla sorgente (Fig. 3,8) . I raggi X vengono prodotti in appositi tubi radiologi, ampolle in vetro sotto-vuoto, nelle quali si applica un'elevata differenza di potenziale elettrico; gli elettroni generati colpiscono un metallo pesante che emette i raggi X che sono sparati contro il campione in esame. I raggi X incidenti sul campione eccitano a livello locale per effetto fotoelettrico gli stati elettronici degli atomi, gli elettroni eccitati passano ad un livello energetico superiore, ritornando al livello energetico iniziale rilasciano radiazioni X monocromatiche di energia caratteristica per ogni elemento. In questo lavoro di tesi l'analisi è stata condotta utilizzando lo strumento X-MET7500 Mining analyser, Oxford Instruments Industrial Analysis (UK).

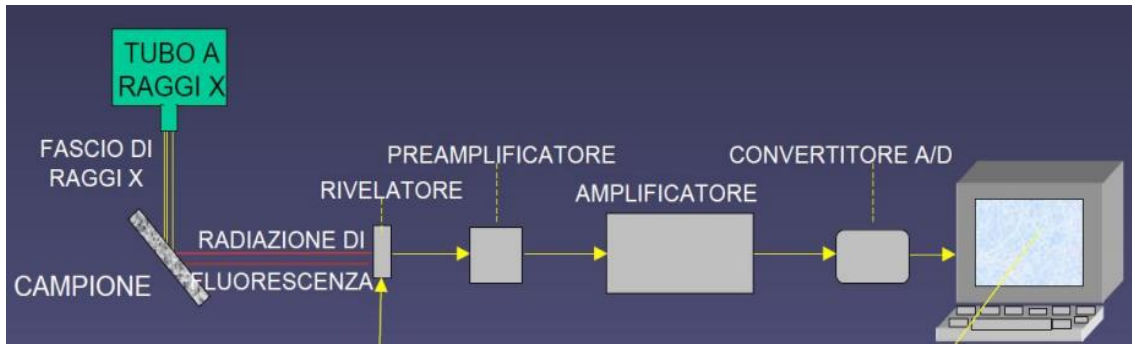


Fig. 3.8. Schema di uno spettrofotometro XRF [9].

3.3.6 Prove meccaniche di compressione

La prova di compressione, svolta secondo la Norma UNI 558 fa riferimento alle sollecitazioni statiche e consiste nello “schiacciare” tra due pesanti piastre un campione, ottenendo le caratteristiche di resistenza, elasticità e deformabilità. Queste prove sono utilizzate per studiare soprattutto materiali fragili, tra i quali i cementi, ma anche oggetti plastici nei quali si arriva alla deformazione dello 0.2% senza la rottura totale del campione. Posto il campione nello strumento viene applicato, tramite due piastre in parallelo, un carico uniforme fino alla rottura. Le provette dei campioni possono essere di forma cilindrica o prismatica ed i risultati vengono uniformati secondo un rapporto di proporzione:

$$L_0 = d_0 = 2a \quad (3.3.5)$$

Per queste prove è stato utilizzato lo strumento Zwick Z050, Ulm (D) che sulla base del grafico a rottura (Fig. 3.9 come esempio) fornisce i dati di resistenza del campione espressi in MPa.

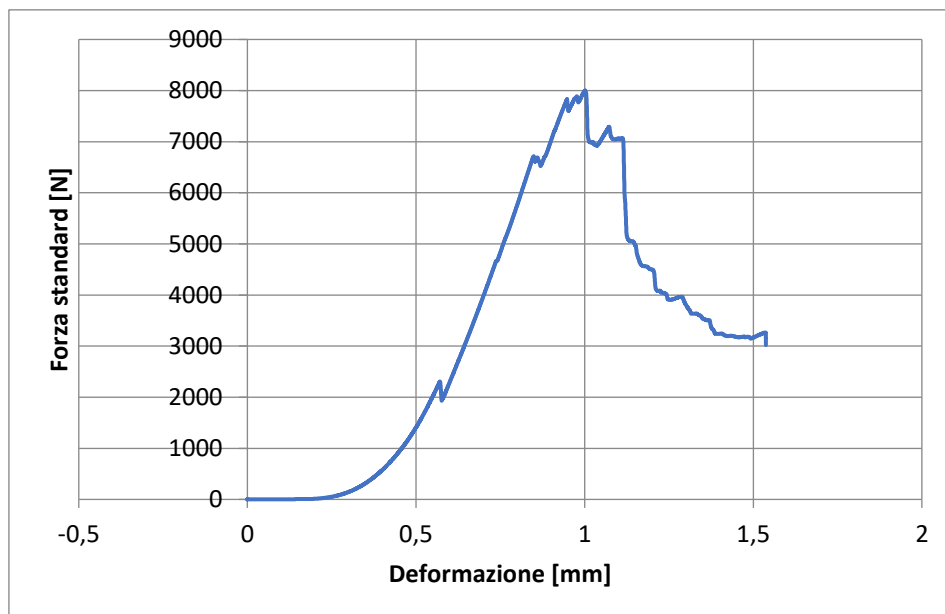


Fig. 3.9. Grafico sperimentale forza applicata/deformazione.

3.3.7 Analisi termogravimetrica e calorimetrica a scansione differenziale (TGA/DSC)

Le analisi TGA e DSC sono due delle principali tecniche di analisi termica che vengono solitamente eseguite su materiali solidi, inorganici o polimerici. Nello specifico la TGA permette di registrare le perdite di peso del campione in funzione dell'aumento della temperatura: Importante risulta la possibilità di variare l'atmosfera, aria azoto o altri gas, con la quale viene eseguita l'analisi.

La TGA nello strumento utilizzato era accoppiata all'analisi calorimetrica a scansione differenziale (DSC), che misura la differenza di flusso termico tra il campione in esame ed uno di riferimento, entrambi vincolati ad una temperatura variabile definita dal programma dello strumento. La misura differenziale del sistema è estremamente importante sia dal lato teorico che quello pratico, perché il segnale risultante può essere studiato indipendentemente dagli effetti termici esterni al sistema, che si ripercuotono in modo eguale sui due campioni permettendo di identificare il comportamento proprio del

materiale. In base alle informazioni termiche registrate dall'analisi DSC è possibile determinare se l'evento avvenuto sia esotermico o endotermico.

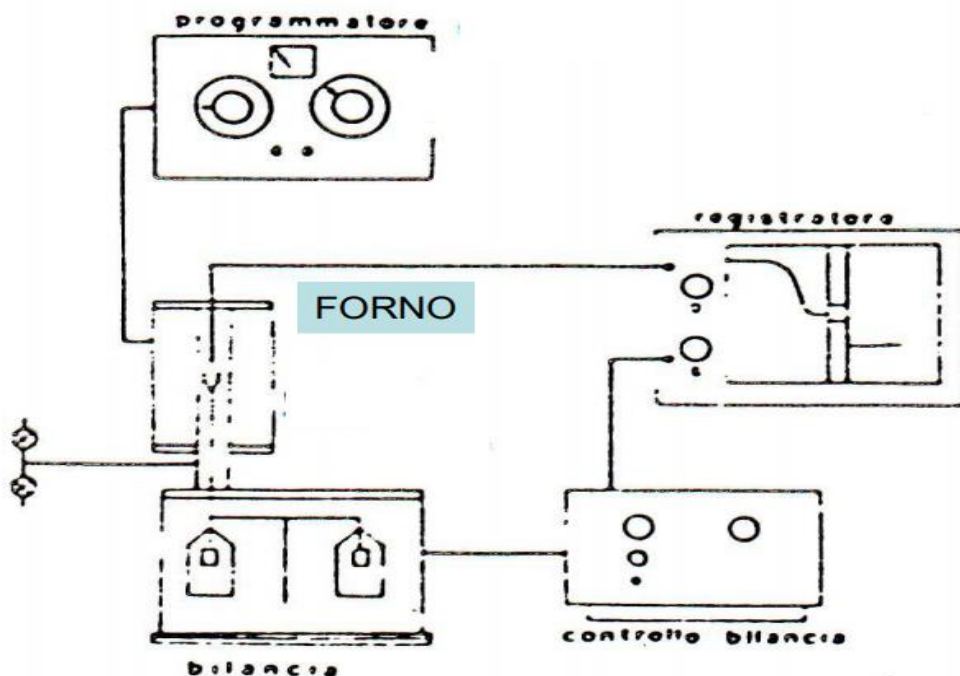


Fig. 3.10. Schema dello strumento TGA/DSC [10].

L'analisi simultanea TGA-DSC è stata condotta con un analizzatore Netzsch STA499 Jupiter equipaggiato con un sistema di controllo dei gas L40/2053. Questo strumento è stato impiegato sia per la caratterizzazione dei materiali prima della calcinazione che per lo studio delle prove di assorbimento/desorbimento in presenza di CO₂. Nella caratterizzazione sono state impiegate le polveri essiccate, impostando una rampa termica di 10 °C/min fino a 800 °C in Argon.

Nei cicli di assorbimento/desorbimento è stato inviato un flusso di Argon nella fase di riscaldamento e/o rigenerazione ed un flusso di CO₂ una volta raggiunte le condizioni isoterme. I cicli di adsorbimento e desorbimento sono stati condotti a 200 °C con uno stadio di rigenerazione a 500 °C.

I programmi termici impostati nei due casi sono i seguenti:

- **per singolo assorbimento:**
 - 10 °C/min fino a 500 °C in flusso di Ar;
 - 60 min a 500 °C in flusso di Ar;

- raffreddamento a 10 °C/min fino a 200 °C in flusso di Ar;
- 60 min a 200 °C in flusso di CO₂;
- 10 °C/min fino a 500 °C in flusso di Ar;
- 30 min a 500°C in flusso di Ar;
- **per i cicli di assorbimento/desorbimento:**
 - 10 °C/min fino a 500 °C in flusso di Ar;
 - 60 min a 500 °C in flusso di Ar;
 - raffreddamento a 10 °C/min fino a 200 °C in flusso di Ar;
 - 30 min a 200°C in flusso di CO₂;
 - 10 °C/min fino a 500°C in flusso di Ar;
 - 30 min a 500°C in flusso di Ar;
 - raffreddamento a 10°C/min fino a 200°C in flusso di Ar;
 - 30 min a 200°C in flusso di CO₂;
 - 10°C/min fino a 500°C in flusso di Ar;

Per queste prove sono state utilizzate quantità minime di campione, confrontabili con la massa di riferimento strumentale. Sono state registrate curve di correzione (bianco) dei dati acquisiti sui campioni nelle medesime condizioni di analisi (programmi di temperatura ed i flussi di gas impiegati) al fine di annullare gli effetti strumentali dovuti ai flussi ed alle variazioni di temperatura.

3.3.8 Spettrometria ATR-FT-IR

Questa tecnica di analisi si basa sull'assorbimento di radiazioni infrarosse (IR), con lunghezza d'onda compresa fra 0,78 e 100 micron [6, 11-13], legato alla capacità delle radiazioni IR di provocare variazioni nelle vibrazioni dei legami, quando la radiazione possiede una frequenza uguale o multipla di quella naturale del legame. Le vibrazioni dei legami possono essere di vari tipi (Fig. 3.11) [14]. Per esempio, lo stretching è una variazione della lunghezza dei legami, e può essere simmetrico o asimmetrico. D'altra parte il bending è una variazione degli angoli di legame e può essere nel piano o fuori dal piano: il bending nel piano può essere scissoring o docking, mentre quello fuori dal piano può essere twisting o wagging. Affinché una radiazione IR possa essere assorbita, è necessario che essa provochi una variazione del momento di dipolo della molecola.

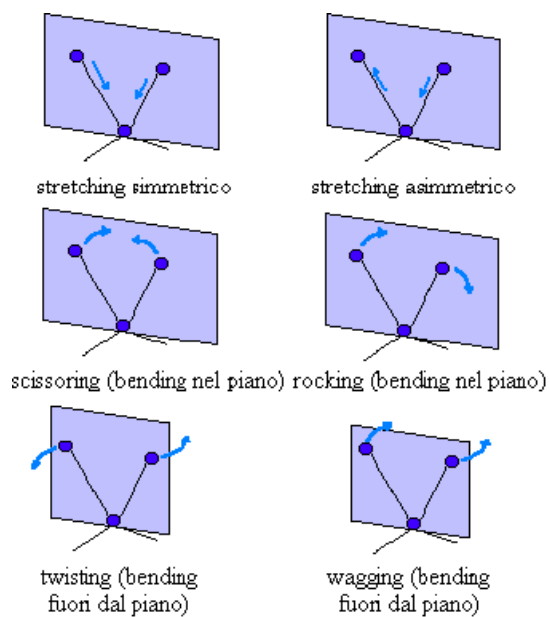


Figura 3.11. Possibili vibrazioni dei legami

Uno spettrofotometro in trasformata di Fourier (FT-IR), al contrario di quelli a dispersione, non possiede monocromatore, ma sfrutta un dispositivo meccanico chiamato interferometro di Michelson formato da tre specchi: uno centrale semitrasparente (SS), uno fisso (SF) e uno mobile (SM) (Fig. 3.12).

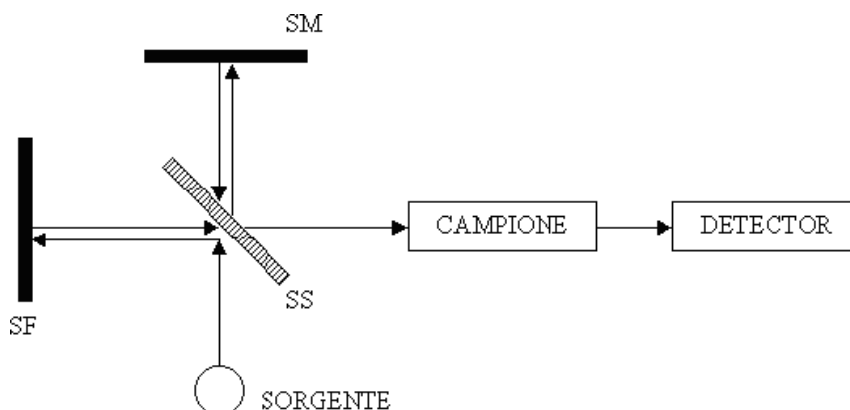


Figura 3.12. Schema di funzionamento di uno spettrofotometro FT-IR

La radiazione policromatica emessa dalla sorgente arriva allo specchio semitrasparente, dove viene divisa in due parti: una va allo specchio fisso e l'altra allo specchio mobile, che si muove avanti e indietro a velocità costante. Quando le due radiazioni riflesse si riuniscono avvengono fenomeni di interferenza costruttiva o distruttiva, avendo percorso cammini ottici diversi. Poiché la posizione dello specchio mobile, e quindi il cammino ottico di una delle radiazioni, varia nel tempo, varieranno nel tempo anche l'interferenza fra le radiazioni e la trasmittanza del campione. Il grafico che riporta la trasmittanza del campione in funzione del tempo si chiama interferogramma, ma poiché esso è di difficile interpretazione si ricorre ad un operatore matematico (trasformata di Fourier) che lo trasforma in spettro.

La spettroscopia ATR-IR è usata per analisi della superficie dei materiali ed è anche utile per la caratterizzazione di materiali con alto spessore o fortemente assorbenti da poter essere analizzati in spettroscopia IR in trasmissione. Per materiali solidi o film spessi non si richiede nessuna preparazione del campione per l'analisi ATR. Nella spettroscopia ATR-IR la radiazione infrarossa passa attraverso un cristallo trasparente all'IR con alto indice di rifrazione che permette alla radiazione di essere riflessa all'interno molte volte. La superficie di campionamento è pressata sulla superficie superiore del cristallo (ZnSe o Ge o diamante), quindi la radiazione IR dallo spettrometro entra nel cristallo, si riflette attraverso il cristallo e penetra all'interno del campione di una quantità finita per ciascuna riflessione attraverso la cosiddetta onda evanescente. Dopo svariate riflessioni, l'intensità dell'onda viene raccolta all'uscita dal cristallo in direzione opposta al fascio incidente ed analizzata. Affinchè la tecnica abbia successo devono essere soddisfatti i seguenti requisiti:

- Il campione deve essere in diretto contatto con il cristallo affinché l'onda evanescente o bolla si estende al di là del cristallo di $0,5 \mu\text{m}$.
- L'indice di rifrazione dei cristalli deve essere significativamente maggiore rispetto a quello del campione (È lecito ritenere che la maggior parte dei solidi e dei liquidi hanno indici di rifrazione più bassi).

Le misure ATR-FTIR sono state registrate utilizzando uno spettrometro FTIR Thermo Scientific Nicolet iS5 con accessorio iD7 ATR e cristallo di diamante. Ogni spettro possiede un range di acquisizione da $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ ed è stato ottenuto da 32 misurazioni individuali.

3.4 Bibliografia

- [1] E. Papa, V. Medri, E. Landi, B. Ballarin, F. Miccio. Production and characterization of geopolymers based on mixed compositions of metakaolin and coal ashes. *Mater. Des.* **56**. 2014. 409–415.
- [2] www.treccani.it
- [3] J.S. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface area and Porosity*. New York (USA) 1982.
- [4] P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, 5th ed. Oxford University Press, Oxford (UK), 1995.
- [5] A. Ammiragliato, U. Valdrè, *Microscopia elettronica a scansione e microanalisi*, Lo Scarabeo, Bologna (I), 1980.
- [6] B. Imelnik, J.C. Vedrine, *Les Techniques Physiques d' Etude des Catalyseurs*, Technip, Paris (F), 1988.
- [7] H.P. Klug, L.E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures*, Wiley, New York (USA), 1974.
- [8] Powder Diffraction Files – Inorganic Phases, International Centre for Diffraction Data, JCPDS, Swarthmore PA (USA), 1991.
- [9] G. Bianchini. *Metodi analitici*. Georisorse. Dipartimento di fisica e scienze della terra. Università di Ferrara.
- [10] www.polymertechnology.it
- [11] www.cem.msu.edu
- [12] K. Klier, *Catal. Rev.* 1 (1967) **207**
- [13] N. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectroscopy of Inorganic Compounds*, 3rd ed., Wiley, New York (USA), 1978.
- [14] N. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectroscopy of Inorganic Compounds*, 3rd ed., Wiley, New York (USA), 1978.

4 CARATTERIZZAZIONE DELLE POLVERI DI COMPOSTI HT

I composti HT sono stati scelti come carica poiché precedenti studi avevano evidenziato una loro capacità di assorbimento della CO₂ anche a temperature superiori ai 200 °C. Le polveri commerciali utilizzate sono state quattro: Pural 50, Pural 61, Pural 70 e Sorbacid 911, che differivano per il metodo di preparazione ed il rapporto Mg/Al. I vari composti HT sono stati aggiunti alla matrice geopolimerica G13.

4.1 Determinazione del rapporto Mg/Al

Per determinare il rapporto Mg/Al delle fasi HT si è utilizzata la tecnica XRF, ottenendo valori sperimentali confrontabili con quelli riportati nelle schede tecniche delle case produttrici (Tabella 4.1).

Tabella 4.1. Rapporto Mg/Al ottenuto mediante analisi XRF

Idrotalcite	Rapporto Mg/Al
Pural 50	1.4
Pural 61	2.2
Pural 70	3.1
Sorbacid 911	2.4

4.2 Comportamento in funzione della temperatura

I composti HT sono stati sottoposti all'analisi TGA/DSC, riscaldando fino a 800 °C. Come riportato in letteratura [1, 2] i composti HT presentano quattro transizioni caratteristiche all'aumentare della temperatura (Fig. 4.1): la prima corrisponde alla perdita in peso dovuta alla rimozione dell'acqua debolmente adsorbita sulla superficie (20-90 °C) e alla disidratazione degli interstrati che procede fino a ≈ 180 °C.

Successivamente, ha luogo un processo complesso in più fasi di deossidrilazione tra 180 e 600 °C, con la distruzione dello strato ossidrilico ed il rilascio della stessa quantità di acqua [2]. La prima deidrossilazione è evidenziata da un picco endotermico centrato a 220-240 °C, mentre i picchi a 260-400 °C e ≥ 400 °C sono attribuibili alla residua deidrossilazione accompagnata dalla decarbonatazione, con l'eliminazione

dell'eventuale CO_2 dagli interstrati delle fasi HT. L'eliminazione dell' H_2O e della CO_2 avviene attraverso crateri sulla superficie, senza alcun riarrangiamento strutturale, garantendo un'elevata area superficiale.

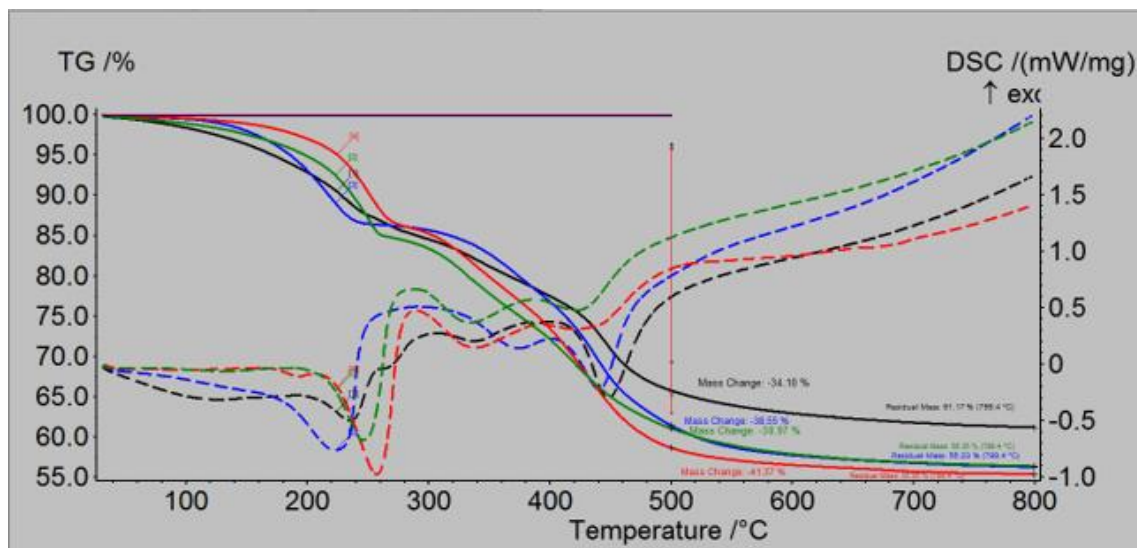


Figura 4.1. Diagrammi TGA/DSC in flusso di Ar dei composti HT utilizzati. Linea continua valori di TGA, linea tratteggiata di DSC. –(nero) Pural 50, –(verde) Pural 61, –(blu) Pural 70, –(rosso) Sorbacid 911

Le differenze nella posizione e intensità dei picchi, per le diverse fasi HT sono dovute ai diversi rapporti Mg/Al ed alla natura e interazione degli anioni nell'interstrato. La perdita di peso risulta quasi completa a $500\text{ }^\circ\text{C}$ per tutti i campioni, pertanto questa temperatura è stata selezionata come ottimale per il processo di calcinazione, al fine di ottenere la struttura ad ossidi misti, attiva nel processo di adsorbimento della CO_2 , evitando riarrangiamenti strutturali e segregazioni, che potevano inibire il processo di ricostruzione della struttura per “effetto memoria”.

4.3 Diffrazione ai raggi X

La struttura cristallina dei composti HT sé stata determinata mediante analisi diffrattometrica dei raggi X (XRD) (Fig. 4.2). In generale, i patterns di diffrazione dei campioni presentano i picchi caratteristici di fasi HT [3]. La posizione dei riflessi basali dei piani (003), (006), (009) e la riflessione del piano (110) sono tipici idrotalciti Mg-Al- CO_3 [4]. Lo spostamento dei picchi è funzione del rapporto Mg/Al, mentre l'allargamento dei picchi è dovuto alla formazione di cristalliti più piccoli e/o strutture meno ordinate. Su queste basi, la Pural 50 (preparata per idrolisi di alcossidi) presenta una struttura meno

ordinata rispetto alla Sorbacid 911 (preparata per coprecipitazione) che evidenzia picchi molto stretti caratteristici di una struttura cristallina ordinata.

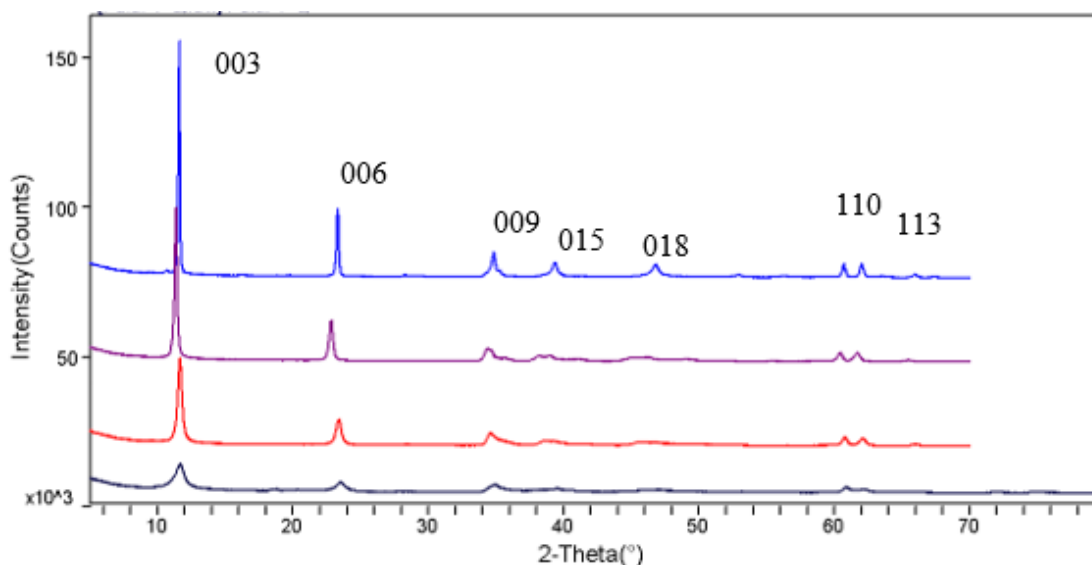


Figura 4.2. Analisi XRD per i composti HT utilizzati, -(blu scuro) Pural 50, -(rosso) Pural 61, -(viola) Pural 70 e -(blu elettrico) Sorbacid 911.

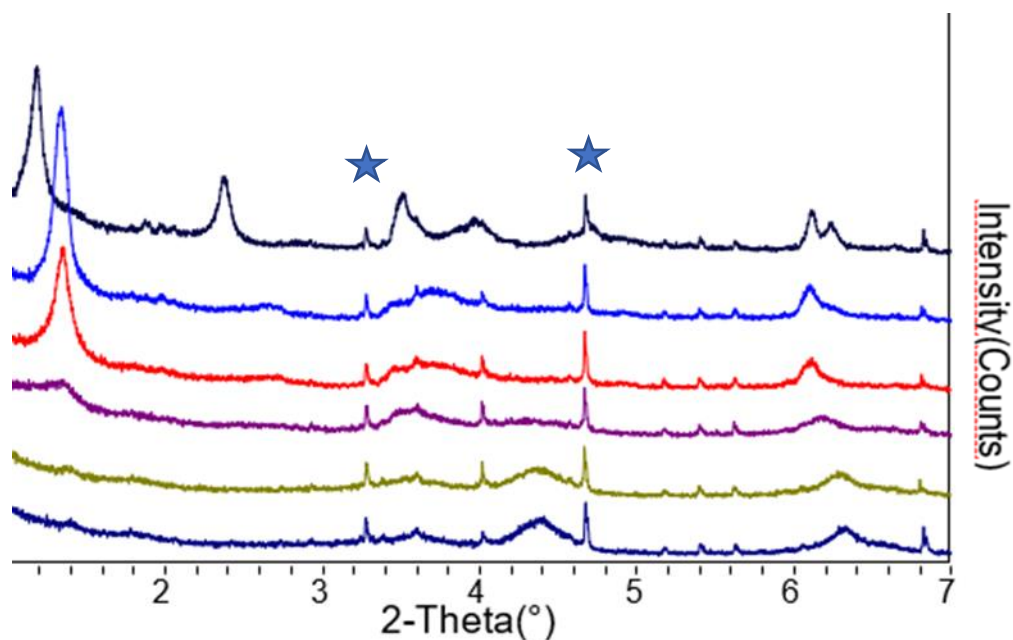


Figura 4.3. Analisi XRD in temperatura per il campione Pural 50.

In figura. 4.3 vengono riportati i diffrattogrammi del campione Pural 50 al variare della temperatura di analisi; questi dati sono rappresentativi del comportamento di tutti i campioni. Aumentando la temperatura il picco (003) si sposta verso destra, scomparendo progressivamente a 500 °C. Questo spostamento è attribuibile all'espansione termica

della cella unitaria ed alle modifiche legate al desorbimento dell'acqua ed al collasso degli interstrati [5]. Le modifiche evidenziate negli spettri ci confermano la trasformazione della struttura di partenza da semicristallina ad amorfa, quest'ultima compatibile con quella degli ossidi misti Mg/Al. Sono evidenti anche gli effetti della decarbonatazione con l'aumentare della temperatura. I picchi marcati da un asterisco (*), rimasti invariati, sono dovuti al porta campione di platino. La combinazione dei risultati ottenuti mediante le analisi termogravimetriche e XRD, conferma che 500 °C risulta essere la temperatura ottimale per ottenere ossidi misti con idonee proprietà.

4.4 Densità ed area superficiale

Per le idrotalciti Pural 50, Pural 61, Pural 70 e Sorbacid 911 è stata calcolata la densità, utilizzando il picnometro ad elio, prima e dopo trattamento a 500°C per 5h (Tabella 4.2).

Tabella 4.2. Densità dei campioni Pural 50, Pural 61, Pural 70 e Sorbacid 911 tramite picnometro ad elio

Idrotalcite	Densità T.Q. (g cm ⁻³)	Densità dopo 5h 500°C (g cm ⁻³)
Pural 50	2.09	2.88
Pural 61	2.26	2.92
Pural 70	2.10	2.98
Sorbacid 911	2.10	2.91

Dai valori ottenuti si può notare come dopo calcinazione la densità aumenti, in accordo con il collasso della struttura HT e la formazione di quella più compatta dell'ossido misto, nella quale gli spazi interstiziali vengono meno. È inoltre possibile osservare come la densità sia influenzata dal rapporto Mg/Al, aumentando all'aumentare di questo parametro.

Le medesime polveri sono state sottoposte all'analisi BET per determinare la loro area superficiale, prima e dopo calcinazione a 500 °C per 5 h (Tabella 4.3).

Tabella 4.3. Area superficiale BET dei campioni Pural 50, Pural 61, Pural 70 e Sorbacid 911.

Idrotalcite	SBET T.Q. (m ² g ⁻¹)	SBET dopo 5h a 500°C (m ² g ⁻¹)
Pural 50	10	127
Pural 61	53	38
Pural 70	17	101
Sorbacid 911	9	205

Dai valori di area superficiale dei campioni Pural 50, Pural 70 e Sorbacid 911 si può come dopo calcinazione si osservino valori di area superficiale di un ordine di grandezza maggiore rispetto ai materiali di partenza, in accordo con il meccanismo di evoluzione dei prodotti gassosi attraverso la superficie. Questo aumento di area superficiale migliora la capacità di assorbimento della CO₂ che ha una maggiore superficie di contatto e quindi una maggiore possibilità di incontrare un sito basico con il quale reagire. La Pural 61 presenta invece un comportamento anomalo rispetto alle altre fasi HT, ancora sotto indagine sperimentale,

4.5 *Analisi microstrutturale mediante SEM*

I composti HT prima e dopo calcinazione a 500 °C per 5 h sono stati osservate mediante SEM per evidenziare la loro microstruttura iniziale e le modifiche in seguito alla calcinazione. In generale si può osservare come le fasi HT analizzate possiedano una distribuzione dimensionale non omogenea, con l'eccezione della Sorbacid 911, differenza attribuibile al differente processo di sintesi industriale.

La polvere Pural 50 (Fig. 4.4 a,b) si presenta con una struttura lamellare a rosa del deserto; dopo calcinazione la struttura viene modificata ed i granuli sembrano aprirsi. Il campione Pural 61 (Fig. 4.4 c,d) si presenta, prima della calcinazione in sfere di varie dimensioni, senza lamelle sulla superficie (come nella Pural 50) o cavità (come nella Pural 70). La peculiarità della Pural 61 è che dopo calcinazione essa venga sfaldata e rimangano visibili solo le sfere più grandi; questa distruzione strutturale dopo calcinazione potrebbe giustificare la diminuzione di area superficiale osservata nell'analisi BET. La Pural 70 (Fig. 4.4 e,f) è caratterizzata da particelle lisce cave, che

rimangono inalterate dopo calcinazione. Infine, la Sorbacid 911 (Fig. 4.4 g,h) si presenta molto più omogenea rispetto agli altri campioni, con granuli di dimensioni inferiori e non subisce variazioni rilevanti dopo calcinazione

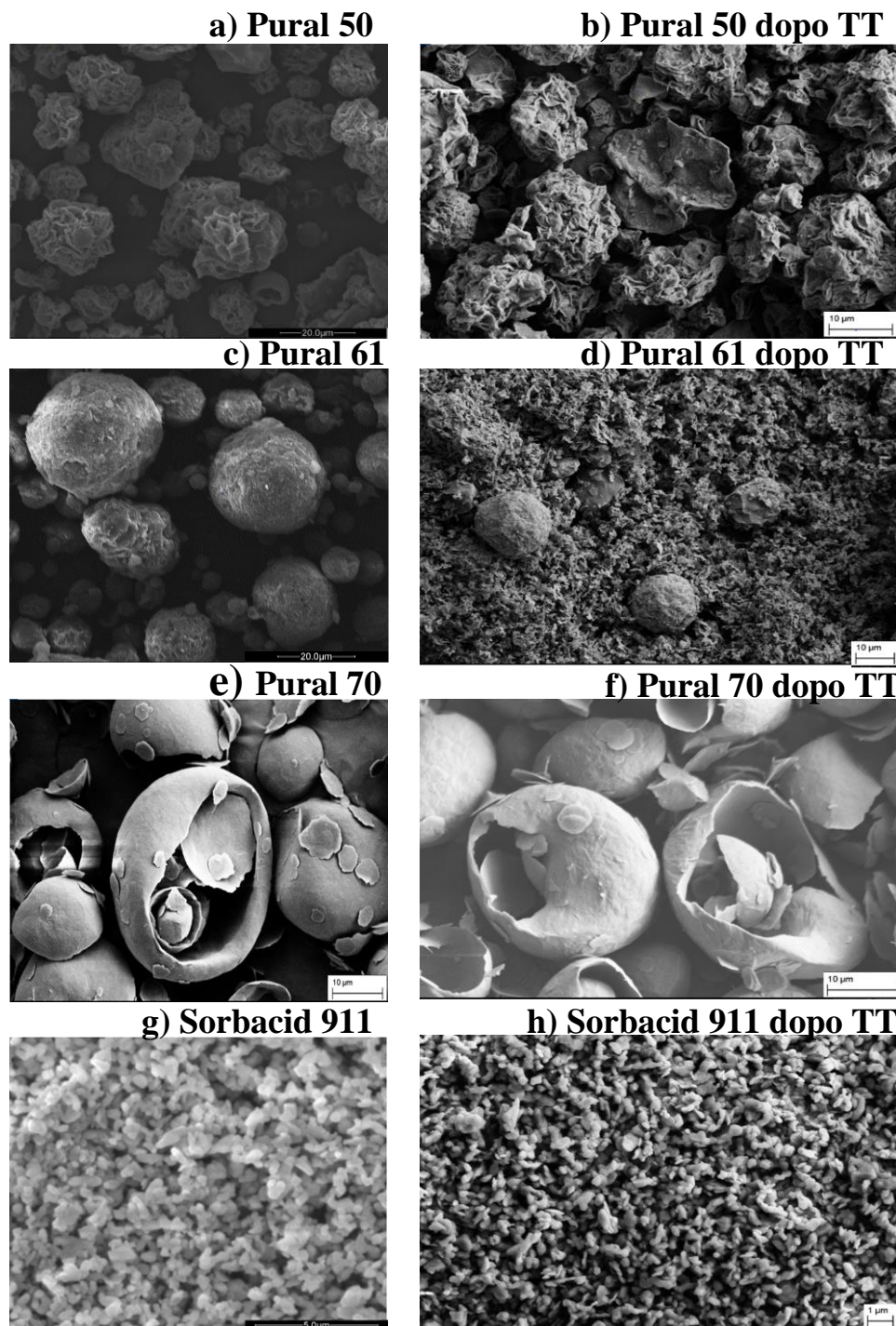


Figura 4.4. Immagini SEM dei composti HT prima e dopo calcinazione

4.6 *Analisi ATR-FTIR*

Le caratteristiche generali delle fasi HT, prima e dopo il trattamento termico, sono confermate dall'analisi ATR-FTIR (Fig. 4.5 e 4.6).

Le vibrazioni caratteristiche delle idrotalciti, riportate negli spettri, possono essere approssimativamente associate a quelle delle unità costituenti, cioè gli anioni interstrati, i gruppi ossidrilici (vibrazioni molecolari) e gli strati ottaedrici (vibrazioni reticolari) [6]. La natura dello strato di idrossido di questi composti è visibile nelle vibrazioni dell'idrogeno identificate intorno a $3400\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ (stretching) e $950\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ (bending) [6].

Inoltre, la modalità di stretching cade a frequenze vibrazionali più alte, aumentando il rapporto Mg:Al nelle idrotalciti (Tab. 4.1); spiegabile con la diminuzione dello spazio tra gli strati con l'aumento della sostituzione dell'alluminio [6].

Un altro aspetto importante è la larghezza a metà altezza del picco correlata a questo picco, infatti una minore mezza larghezza riflette una distribuzione di cationi più ordinata [6]; possiamo osservare una minore mezza larghezza per la Sorbacid 911, in accordo con la struttura ordinata evidenziata dagli spettri XRD (Fig.4.2) . La presenza di carbonato nell'interstrato è indicata dalla banda a 1360 cm^{-1} corrispondente alla vibrazione di carbonato più sensibile (modalità vibrazionale ν_3) [6]. Bande ampie a circa 554 cm^{-1} , 788 cm^{-1} e 947 cm^{-1} possono essere attribuite allo stretching dei legami Al-O [7]. Dopo trattamento termico si ha una diminuzione di intensità del segnale dei picchi dovuti allo stiramento dell'ossidrilico, a 3400 cm^{-1} ed a 1640 cm^{-1} , a causa della rimozione dell'acqua presente nell'interstrato delle idrotalciti. (Fig. 4.3)

Inoltre, c'è una diminuzione delle vibrazioni correlate ad Al a 554 , 788 e 947 cm^{-1} , che diventano ampie e difficili da identificare.

Oltre a questo, sono stati osservati anche cambiamenti nelle vibrazioni del carbonato con una diminuzione dell'intensità del picco a 1360 cm^{-1} .

Figura 4.5. Analisi ATR-FTIR prima della calcinazione. **–(rosso)** Pural 50, **–(rosa)** Pural 70, **–(giallo)** Pural 61 e **–(verde)** Sorbacid 911

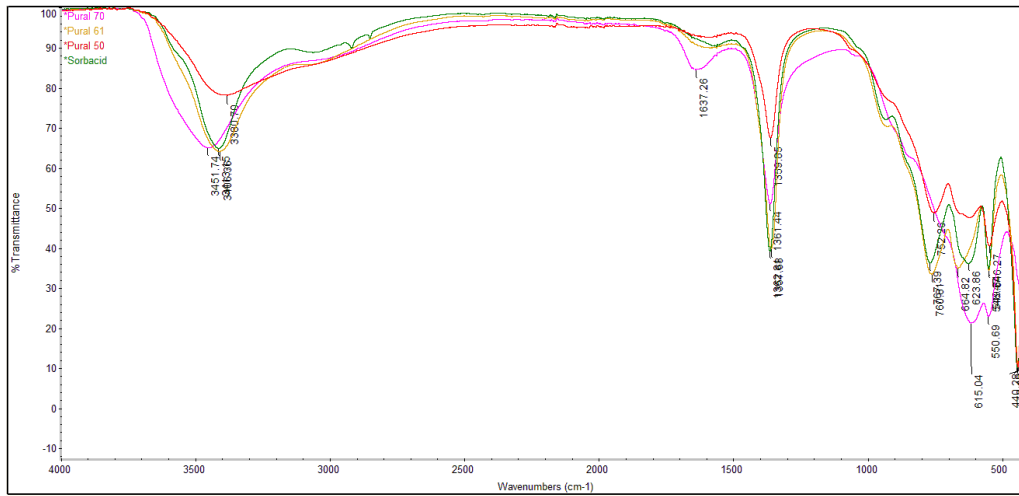
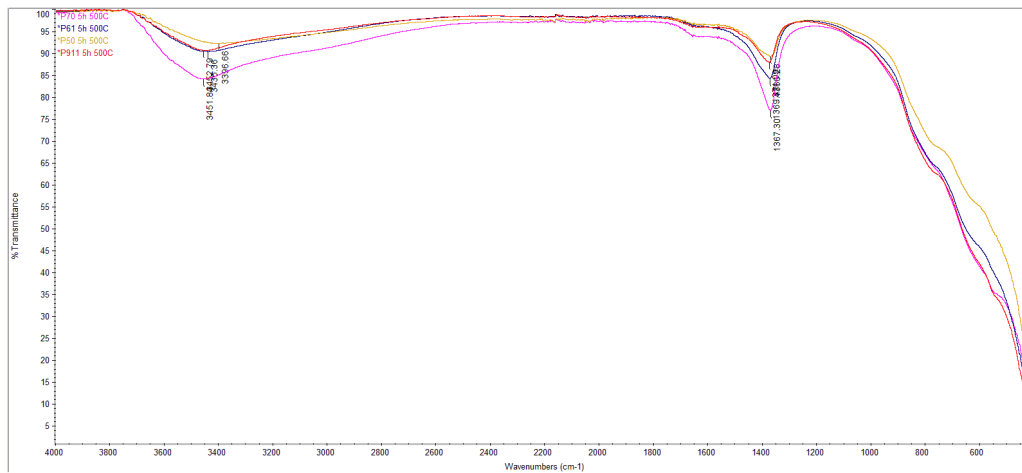


Figura 4.6. Analisi ATR-FTIR dopo calcinazione a 500°C per 5h. **–(giallo)** Pural 50, **–(rosa)** Pural 70, **–(blu)** Pural 61 e **–(rosso)** Sorbacid 911



4.7 Bibliografia

- [1] R. Devi, P. Begum, P. Bharali, R.C. Deka, Comparative Study of Potassium Salt Loaded MgAl Hydrotalcites for the Knoevenagel Condensation Reaction, ACS Omega. 2018. **3**, 7086-7095.
- [2] T.S. Stanimirova, N. Piperov, N. Petrova, G. Kirov, Thermal Evolution of Mg-AlCO₃ Hydrotalcites, Clay Miner. 2004. **39**, 177-191.
- [3] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications., Catal. Today. 1991. Vol. **11**, 2, 173-301.
- [4] Q. Wang, H.H. Tay, Z. Guo, L. Chen, Y. Liu, J. Chang, Z. Zhong, J. Luo, A. Borgna, Morphology and composition controllable synthesis of Mg-Al-CO₃ hydrotalcites by tuning the synthesis pH and the CO₂ capture capacity, Appl. Clay Sci. 2012. Vol. **55**, 18-26.
- [5] N.D. Hutson, S. a. Speakman, E.A. Payzant, Structural Effects on the High Temperature Adsorption of CO₂ on a Synthetic Hydrotalcite, Chem. Mater. 2004. **16**, 4135-4143.
- [6] M.J. Hernandez-Moreno, M.A. Ulibarri, J.L. Rendon, C.J. Serna, IR c c characteristics of hydrotalcite-like compounds, Phys. Chem. Miner. 1985. Vol. **12**, 1, 34-38
- [7] M.K.R. Reddy, Z.P. Xu, G.Q. Lu, J.C.D. Da Costa, Layered double hydroxides for CO₂ capture: Structure evolution and regeneration, Ind. Eng. Chem. Res. 2006. **45**, 7504-7509.

5 CARATTERIZZAZIONE DEI COMPOSITI GEOPOLIMERO-HT

I compositi geopolimero-HT ultimato il processo di consolidamento sono stati caratterizzati utilizzando le tecniche analitiche riportate nel capitolo 3. I compositi avevano cariche difasi HT differenti per quantità e tipologia. I due campioni preparati con il quantitativo massimo di fase HT vengono distinti con la lettera finale M, gli altri quattro compositi possiedono una percentuale di carica pari al 28 % (p/p) e sono stati preparati utilizzando ognuno una fase HT commerciale differente (vedi Tabella 3.2).

5.1 Comportamento in funzione della temperatura

I compositi sono stati sottoposti all'analisi TGA/DSC riscaldando il materiale dalla temperatura ambiente fino a 800 °C, determinando il comportamento del composito all'aumentare della temperatura (Fig. 5.1). Come evidenziato nelle analisi TGA/DSC delle sole fasi HT sono visibili le perdite caratteristiche dovute alla carica, ovvero perdita di acqua, idrossili e carbonati, già illustrate descritte nel paragrafo 4.2. Inoltre si nota una perdita consistente di acqua fino a 100 °C dovuta alla matrice geopolimerica, evidenziata dal segnale endotermico nella curva DSC .

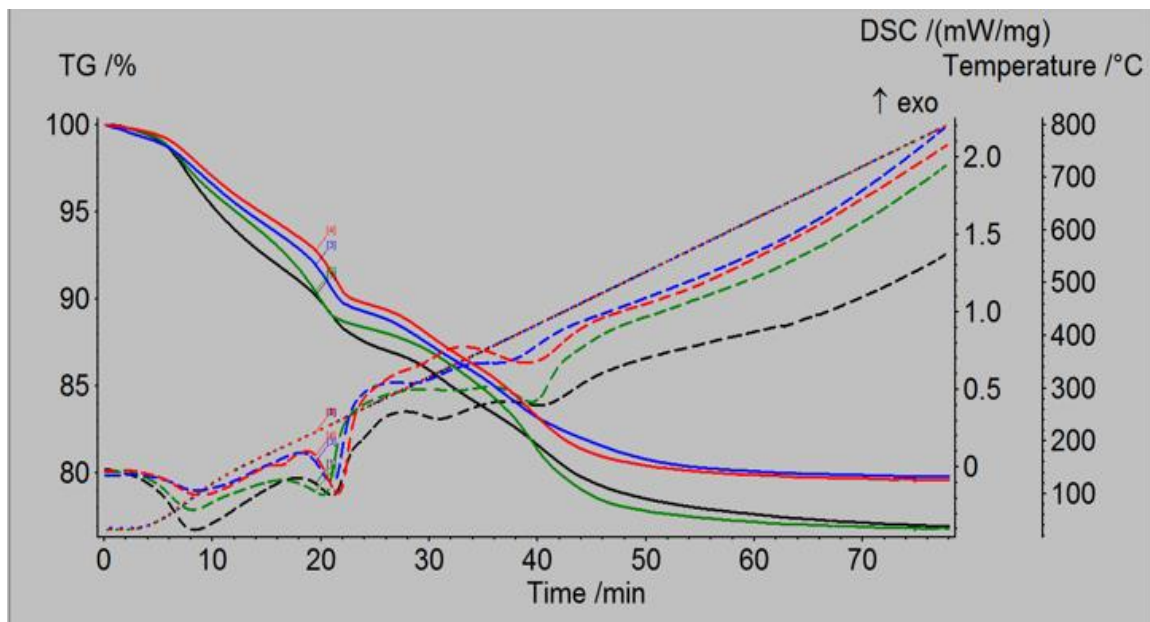


Fig. 5.1. Diagrammi TGA/DSC in flusso di Ar delle fasi HT commerciali utilizzate. Linea continua curve TGA, linea tratteggiata curve DSC. -(nero) G-HT50, -(verde) G-HT70, -(blu) G-HT61, -(rosso) G-HT911

5.2 Analisi diffrattometriche ai raggi X

L'analisi XRD effettuata sui compositi, prima della calcinazione 500 °C per 5 h, fornisce informazioni utili sulla struttura del composito. Confrontando i diffrattogrammi delle sole fasi HT idrotalciti riportati nel capitolo precedente (Fig. 4.2), con quelli di figura 5.2, si nota la presenza dei picchi caratteristici dei composti HT (003), (006), (009), (110), seppure con un'intensità ridotta, evidenziando come le fasi HT siano state inglobate nella resina geopolimerica, senza essere modificate strutturalmente. È inoltre osservabile a 27 ° di 2 θ la presenza di una gobba dovuta alla presenza della matrice geopolimerica amorfa. Gli altri picchi di fasi cristalline presenti nei diffrattogrammi dei compositi sono attribuibili ad impurezze presenti nel metacaolino di partenza (quarzo, illite, anatasio e muscovite).

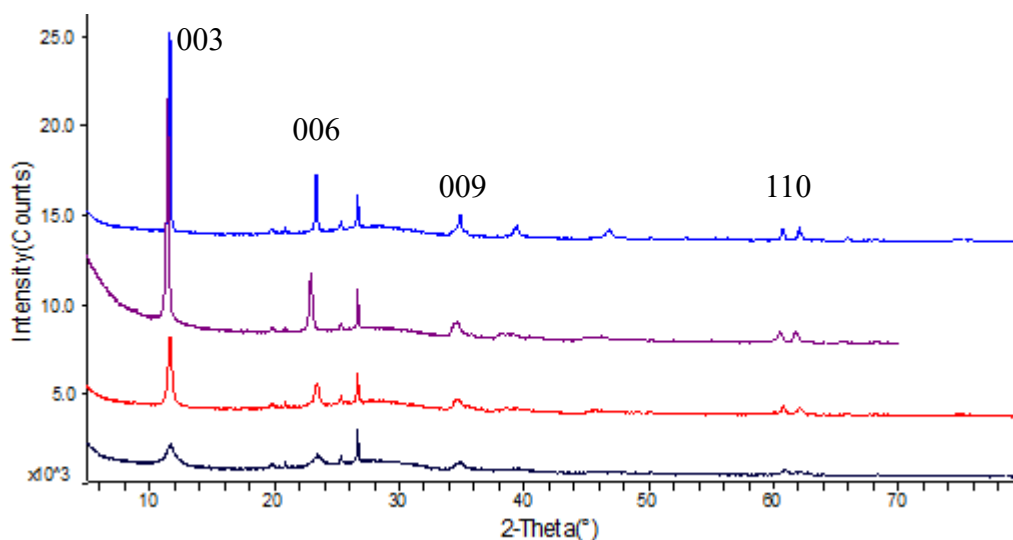


Fig. 5.2. Analisi XRD dei compositi con il 28 % p/p di ogni tipologia di fase HT commerciale. –(blu scuro) G-HT50, –(viola) G-HT70, –(rosso) G-HT61 e –(blu elettrico) G-HT911.

Come nel capitolo precedente, vengono riportati, a titolo di esempio, i diffrattogrammi raccolti a temperatura crescente per il campione G-HT50, contenente il 28 % (p/p) di Pural 50 (Fig. 5.3), come esempio rappresentativo dei fenomeni che avvengono con la temperatura per tutti i compositi.

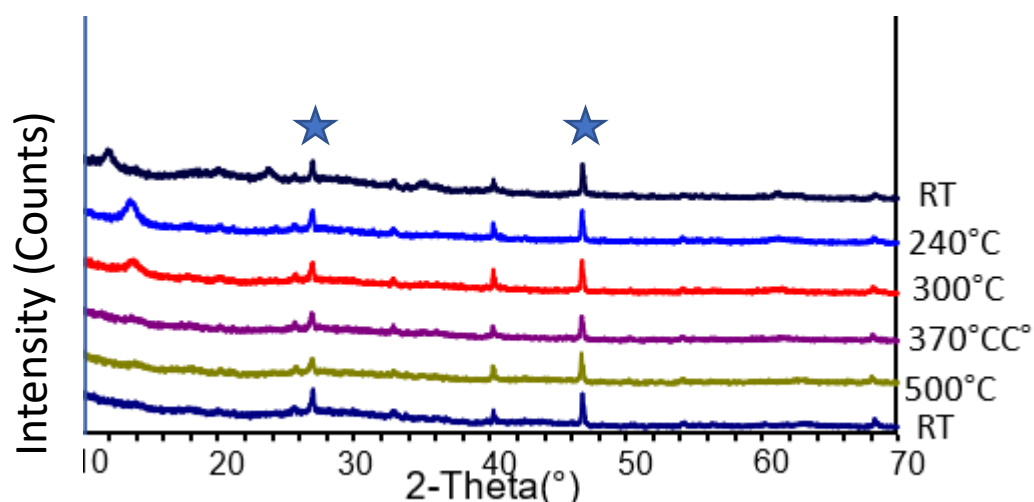


Fig. 5.3. Analisi XRD a differenti temperature per il composito G-HT50.

Nei compositi, le fasi HT subiscono le stesse modifiche con la temperatura precedentemente evidenziate per le fasi HT pure (paragrafo 4.3). Si può osservare come il picco (003), caratteristico delle fasi HT si sposti verso valori di 2θ più elevati all'aumentare della temperatura fino a 370 °C, per poi tendere a scomparire a 500 °C. Anche in questo caso i cambiamenti strutturali dovuti alla disidratazione e decarbonatazione, modificano la distanza interstrato nella fase HT con conseguente spostamento del picco (003). Aumentando ancora la temperatura (500 °C) la struttura della fase HT evolve in quella di un ossido misto ed il picco scompare.

Questo andamento conferma che il geopolimero non influenza il comportamento fasi HT, permettendo la loro trasformazione da semicristallina ad amorfa. Viceversa, la matrice geopolimerica rimane invariata fino a 500 °C; infatti gobba amorfa centrata a $2\theta = 27^\circ$ rimane costante al variare della temperatura. I picchi marcati con una stella sono dovuti al Pt del porta campione.

5.3 *Densità ed area superficiale*

Utilizzando il picnometro ad elio si è determinata la densità dei compositi G-HT50, G-HT61, G-HT70, G-HT911, G-HT50M e G-HT70M prima e dopo la calcinazione a 500 °C per 5 h. (Tabella 5.1).

Tabella 5.1. Valori di densità ottenuti con il picnometro ad elio per i differenti compositi.

Campione	Densità dei compositi tal quali (g cm ⁻³)	Densità dei compositi dopo calcinazione per 5 h a 500 °C (g cm ⁻³)
G-HT50	2.22	2.48
G-HT61	2.25	2.43
G-HT911	2.22	2.48
G-HT70	2.21	2.44
G-HT50M	2.21	2.50
G-HT70M	2.20	2.46

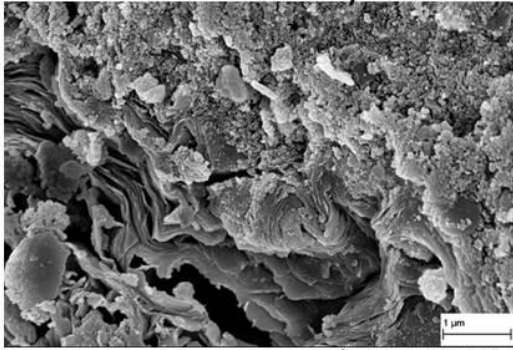
Le misure di densità dei compositi mostrano come l'aggiunta delle fasi HT (valori di densità presenti nella Tabella 4.2) incrementi un poco la densità nel composito, tenendo conto che; la matrice geopolimerica presenta una densità di 2.20 g cm⁻³. I materiali dopo trattamento termico a 500°C esibiscono un incremento di densità dovuto alla perdita di acqua ed anioni dalla struttura, con conseguente suo collasso topotattico.

I compositi dopo trattamento termico a 500 °C, sono stati analizzati per determinare l'area superficiale BET; i valori riportati in Tabella 5.2, mostrano valori per i compositi inferiori quelli delle sole fasi HT. In particolare, i compositi contenenti Pural 61 o Pural 70 presentano valori inferiori rispetto a quelli contenenti Pural 50 e Sorbacid 911.

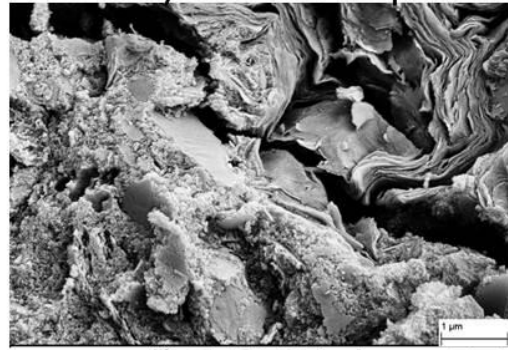
Tabella 5.2. Valori dell'area superficiale BET per i compositi calcinati a 500 °C per 5 h .

Campione	Area superficiale BET dopo calcinazione a 500 °C per 5 h (m ² g ⁻¹)
G-HT50	73.87
G-HT61	33.37
G-HT911	72.45
G-HT70	35.33
G-HT50M	52.26
G-HT70M	32.23

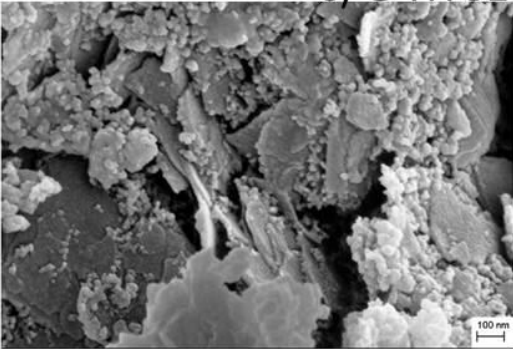
a) G-HT50



b) G-HT50 dopo TT



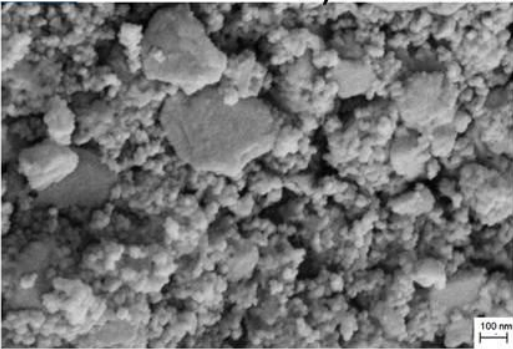
c) G-HT61



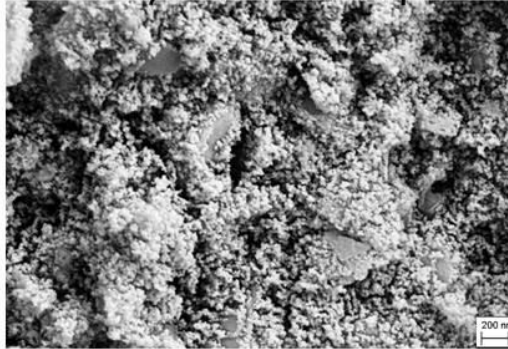
d) G-HT61 dopo TT



e) G-HT911



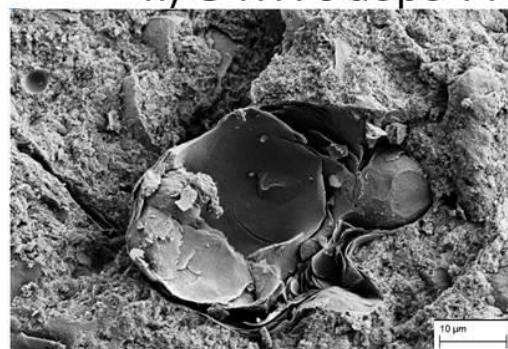
f) G-HT911 dopo TT



g) G-HT70



h) G-HT70 dopo TT



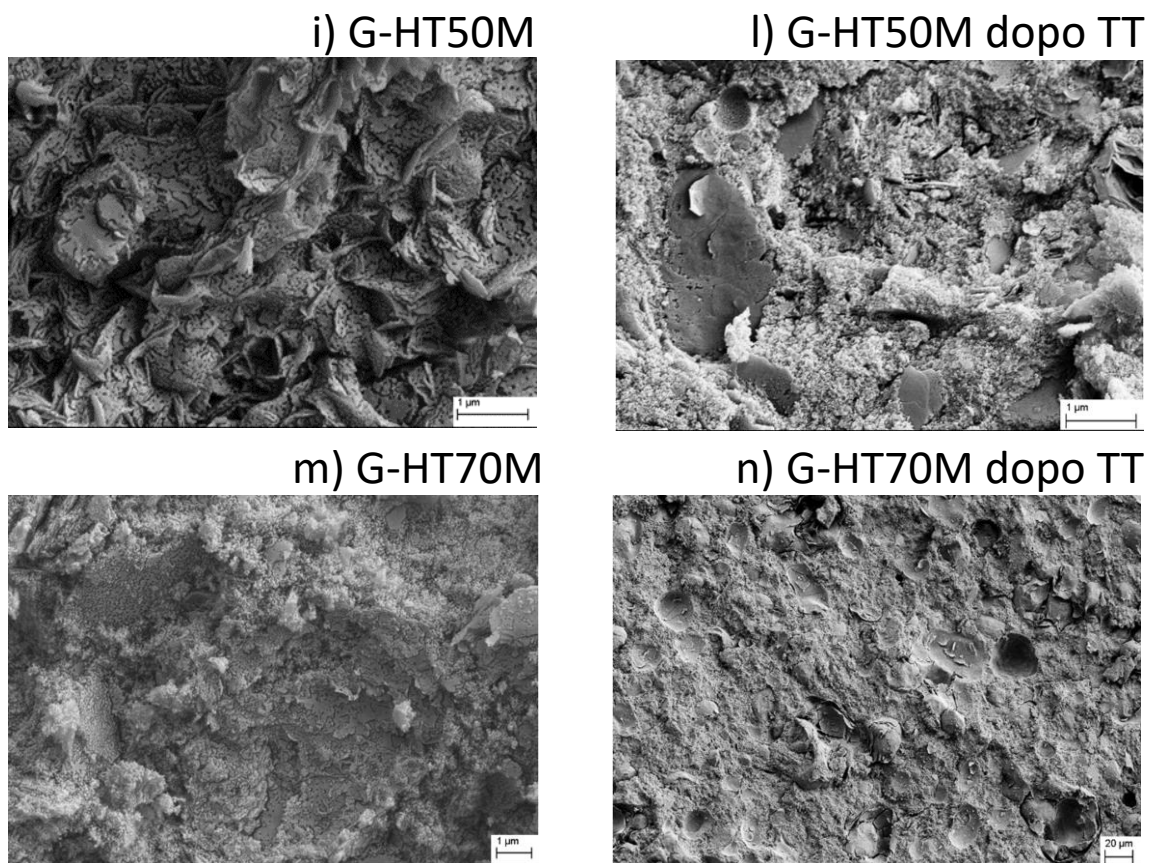


Fig. 5.4. Immagini SEM dei compositi prima e dopo calcinazione

5.4 *Analisi microstrutturale mediante microscopio elettronico*

I compositi, prima e dopo calcinazione a 500 °C per 5 h, sono stati analizzati mediante SEM, per identificare la microstruttura iniziale e le modifiche causate dalla calcinazione. Si può osservare come il geopolimero avvolga le particelle di fase HT preservandone la struttura. In tutti i compositi sono presenti i caratteristici nanoprecipitati della matrice geopolimerica.

I campioni ottenuti con l'aggiunta di un quantitativo di acqua maggiore (Tabella 3.2) G-HT61 e G-HT911, presentano una microstruttura meno compatta, in quanto la maggiore quantità di acqua nella miscela iniziale rallenta la reazione di geopolimerizzazione e la crescita dei nanoprecipitati, che tendono ad agglomerarsi per un tempo prolungato di setting. Le osservazioni SEM evidenziano anche come la struttura delle particelle di fase HT sia preservata all'interno del composito.

Il composito G-HT50 (Fig. 5.4 a,b) presenta una struttura HT avvolta da

nanoprecipitati di geopolimero, che non sembra subire modifiche dopo calcinazione. Nel caso del composito G-HT61 (Fig. 5.4 . c,d) la struttura di partenza è caratterizzata da fogli di fase HT avvolti nella matrice geopolimerica. Tuttavia, come avveniva per la sola Pural 61, dopo calcinazione questa struttura evidenzia uno sfaldamento.

Il composito contenente la Sorbacid 911 (Fig. 5.4 e,f) presenta una struttura più omogenea e le peculiarità della struttura di partenza della fase HT utilizzata rimangono marcate, senza alcuna variazione strutturale dopo calcinazione. Le immagini relative al composito G-HT70 (Fig. 5.4 g,h) mostrano le caratteristiche particelle lisce e cave della Pural 70, che rimangono invariate anche dopo calcinazione.

Il composito G-HT50M ripropone, nell'immagine prima del trattamento termico (Fig. 5.4 i,l) la struttura a rosa del deserto della Pural 50 (presente in maggiore quantità rispetto ai precedenti campioni), già illustrata nel capitolo precedente, che sembra aprirsi in seguito alla calcinazione. Nella immagine dopo calcinazione sono facilmente individuabili i nanoprecipitati di geopolimero. Infine, le immagini dell'altro composito contenente un eccesso di fase HT (G-HT70M) (Fig. 5.4 m,n) mostrano la struttura HT ricoperta da nanoprecipitati di geopolimero, mentre l'immagine dopo calcinazione riconduce alla struttura caratteristica della Pural 70.

La presenza di particelle di fase HT può essere evidenziata tramite mappatura EDS (Fig. 5.5) del magnesio e del silicio. Le zone più luminose sulla mappa relativa al Mg corrispondono alle zone più scure della mappa relativa al Si, evidenziando la presenza delle particelle di fase HT (contenente Mg) e di geopolimero (contenente Si). La presenza delle particelle di una fase HT appare chiaramente nei compositi G-HT50 (Fig.5.5 a), G-HT70 (Fig. 5.5 b) e G-HT61 (Fig. 5.5 c), mentre è più incerta nel composito G-HT911 (Fig. 5.5 d). Questa osservazione è in accordo con il fatto che Pural 50, 61 e 70 presentano particelle di dimensioni maggiori e variabili rispetto a HT911, che è formata da particelle più fini e di dimensioni uniformi, come mostrato in figura 4.4.

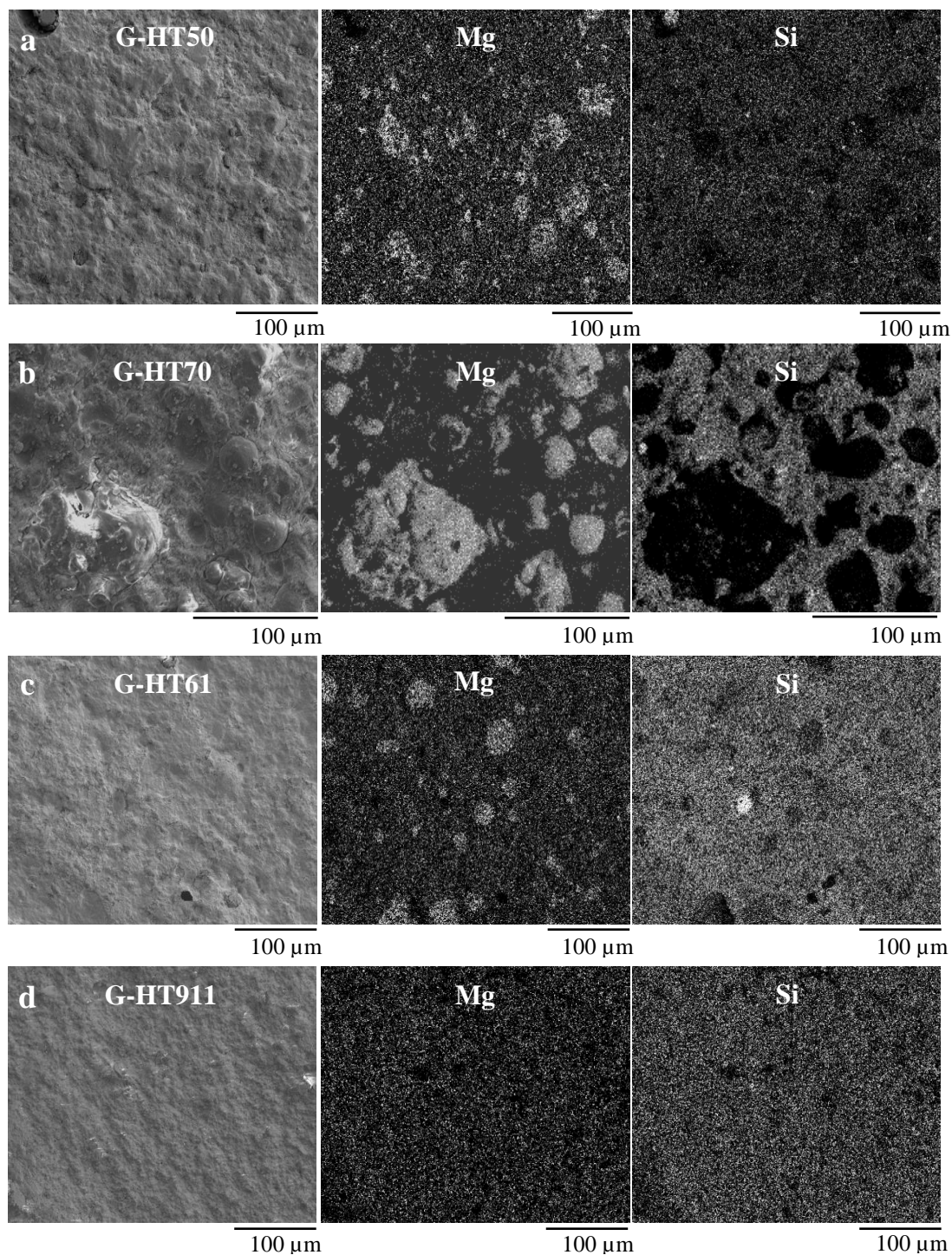


Fig. 5.5. Mappa degli elementi Mg e Si ottenuta mediante EDS dei compositi: a) G-HT50, b) G-HT70, c) G-HT61 and d) G-HT911.

Le immagini TEM del campione G-HT50 prima e dopo calcinazione a 500 °C per 5 h sono riportate in figura 5.6, confrontandole con quella della corrispondente fase HT commerciale. Si conferma la presenza dei nanoprecipitati geopolimerici, di strutture lamellari attribuibili ad impurezze non reagite del metacaolino (illite ecc.), mentre

l'idrotalcite non calcinata tende a modificarsi sotto il fascio elettronico in conseguenza del surriscaldamento e la conseguente perdita in situ di acqua.

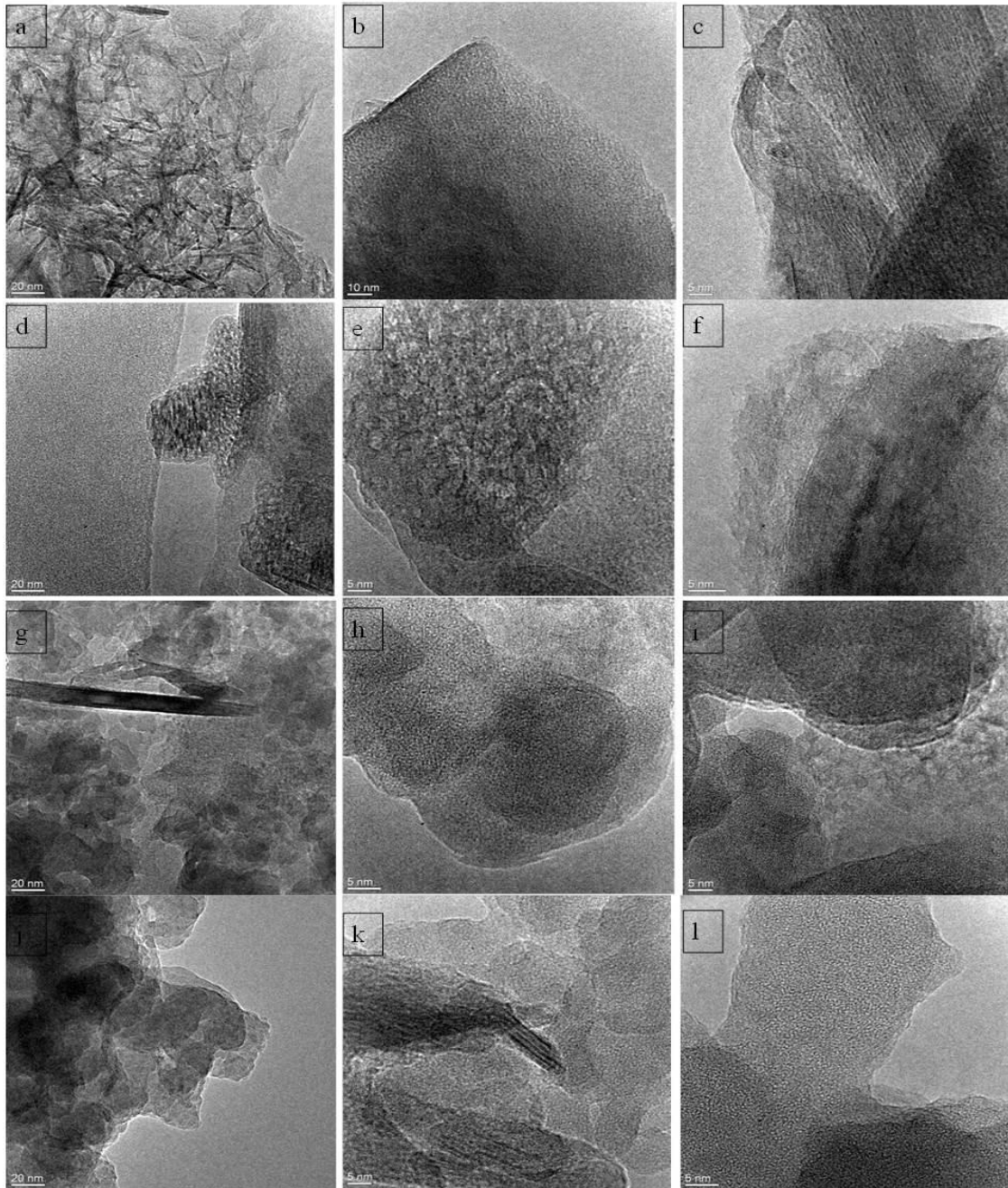


Fig. 5.6. Micrografie TEM della HT Pural 50 prima (a-c) e dopo calcinazione a 500 °C per 5 h (d-f). .
Micrografie TEM del composito G-HT50 prima (g-i) e dopo (j-l) calcinazione.

5.5 Prove meccaniche di compressione

I materiali compositi preparati per poter essere utilizzati come monoliti o granuli, devono possedere proprietà termostrutturali adeguate alla specifica applicazione; in particolare devono possedere una buona resistenza a compressione. E' stata effettuata una valutazione preliminare su campioni monolitici (altezza ≈ 26.5 mm, diametro ≈ 16.7), sottoponendoli a prove meccaniche di compressione, sia a temperatura ambiente che alla temperatura di calcinazione (500 °C). I risultati delle prove condotte sono riportati in Tabella 5.3, dove i valori sono mediati su quattro prove a temperatura ambiente e su tre nelle prove a 500 °C.

Tabella 5.3. Valori prove di compressione a temperatura ambiente e a 500 °C.

Campione	Resistenza alla compressione a temperatura ambiente (MPa)	Resistenza alla compressione a 500 °C (MPa)
G-HT50	34.85	23.18
G-HT61	9.96	10.13
G-HT911	7.45	15.13
G-HT70	25.87	25.09
G-HT50M	25.54	24.97
G-HT70M	27.41	27.16

Nei compositi a temperatura ambiente, i campioni G-HT61 e G-HT911 possiedono proprietà meccaniche nettamente inferiori rispetto ai compositi contenenti Pural 50 e Pural 70. Questo fenomeno è collegabile al quantitativo di acqua aggiunto nella composizione iniziale: più acqua il campione contiene, più aumenta la porosità [1] a scapito della sua resistenza meccanica.

I valori di resistenza alla compressione ottenuti a 500°C sono comparabili a quelli ottenuti a temperatura ambiente, evidenziando come un rapido riscaldamento così come la temperatura di calcinazione dei campioni non modifichi negativamente la struttura dal punto di vista della resistenza meccanica. Il materiale possiede adeguate proprietà

strutturali in fase operativa ($t_{\max} = 500\text{ °C}$ in rigenerazione e negli sbalzi termici da 200 a 500 °C), anche se queste prove non tengono conto degli effetti di ricicli ripetuti.

5.6 *Bibliografia*

[1] E. Landi, V. Medri, E. Papa, P. Benito, A. Vaccari. Alkali-bonded ceramics with hierarchical tailored porosity. *Appl. Clay Sci.* 2013. **73**, 56–64.

6 CAPACITÀ ADSORBENTE NEI CONFRONTI DELLA CO₂

In questo capitolo sono riportati i risultati relativi all'adsorbimento della CO₂ da parte dei composti HT commerciali e dei relativi composti geopolimero-HT. Le analisi sono state condotte utilizzando lo strumento Netzsch STA499 Jupiter, già utilizzato per la caratterizzazione TGA/DSC delle fasi HT commerciali e dei composti, utilizzando come gas di trasporto Argon, con una concentrazione di CO₂ nel flusso nel momento dell'analisi del 50%.

La capacità totale e la reversibilità dell'assorbimento/desorbimento della CO₂, dei composti HT commerciali e dei composti sono state determinate ad elevata temperatura effettuando prove a 200 °C su due cicli consecutivi, previa calcinazione del materiale a 500 °C.

6.1 Capacità adsorbente dei composti HT commerciali

Le prime analisi sono state focalizzate a determinare la capacità adsorbente dei composti HT commerciali, valutando il decadimento percentuale della capacità adsorbente (Fig. 6.1 e Tabella 6.1).

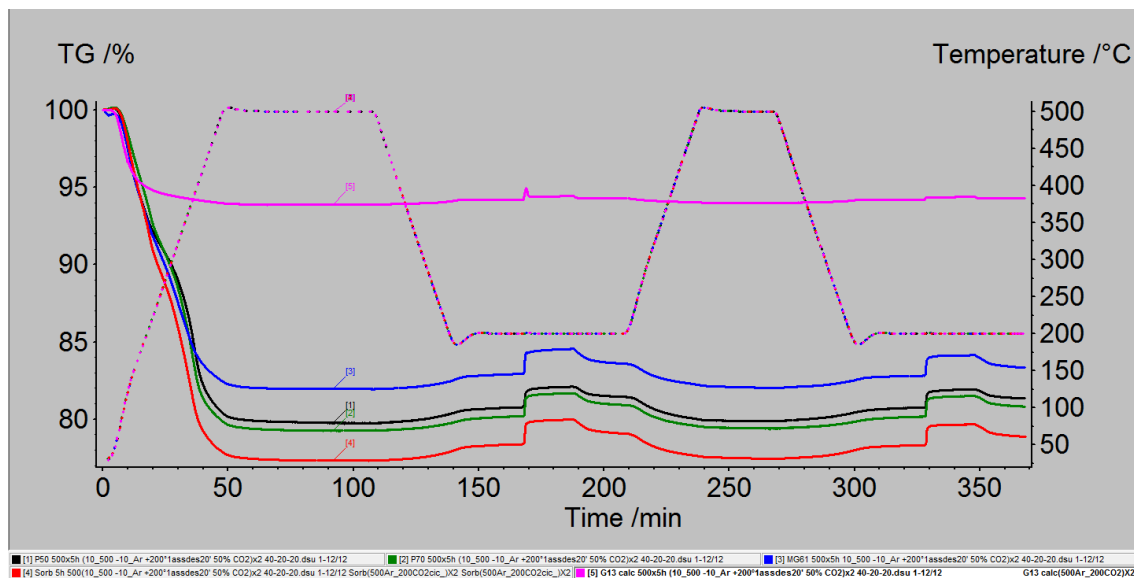


Fig. 6.1. Curve TGA in flusso al 50% (v/v) di CO₂ in Ar dei composti HT commerciali utilizzati. Linea continua valori di TGA, linea tratteggiata valori di temperatura. –(nero) Pural 50, –(verde) Pural 70, –(blu) Pural 61, –(rosso) Sorbacid 911, –(rosa) G13.

Tabella 6.1. Capacità di adsorbimento della CO₂ nel primo e secondo ciclo di analisi e relativo decadimento per i composti HT commerciali.

Campioni	1° Adsorbimento (mmol/g)	2° Adsorbimento (mmol/g)	Decadimento (%)	Mg/Al
Pural 50	0.38	0.33	12	1.4
Pural 70	0.42	0.38	10	3.1
Pural 61	0.44	0.37	17	2.2
Sorbacid 911	0.46	0.39	16	2.4

I valori ottenuti ci confermano come gli ossidi misti ottenuti per calcinazione a 900 °C per 5 h di fasi HT commerciali siano validi adsorbenti della CO₂, con una capacità di adsorbimento ed un decadimento prestazionale che variano in funzione della tipologia di materiale utilizzato. Il rapporto Mg/Al gioca un ruolo importante nel determinare le capacità di adsorbimento della CO₂ in relazione alla basicità determinata dal contenuto di Mg, mentre l'Al presente all'interno della struttura aumenta la densità di carica degli strati brucitici e, di conseguenza, l'interazione fra essi e gli interstrati riducendo la capacità di ricostruzione della struttura HT. Pertanto, occorre determinare il rapporto Mg/Al ottimale in grado di massimizzare l'adsorbimento della CO₂.

L'ossido misto ottenuto dal composto HT commerciale Sorbacid 911 mostra le migliori prestazioni nell'adsorbimento della CO₂ attribuibili all'elevato rapporto Mg/Al ed all'alto valore di area superficiale specifica (Tabella 4.3). La presenza di anioni CO₃²⁻ nell'interstrato.

favorisce l'adsorbimento della CO₂ dopo l'attivazione termica rispetto alle fasi HT contenenti in maggioranza OH⁻ (Pural). Considerando che l'anione carbonato è più grande dello ione idrossido, si può ipotizzare che dopo calcinazione l'interstrato possa essere più flessibile ed ospitare una maggiore quantità di CO₂ [1]. Questa ipotesi non giustifica però l'anomalia della Pural 61 che evidenzia una elevata capacità di adsorbimento nonostante la presenza di OH⁻ nell'interstrato ed una bassa superficie specifica.

Pural 61 e Sorbacid 911 mostrano valori elevati di decadimento della capacità sorbente, che possono essere ricondotti alla distruzione delle strutture osservate al SEM dopo calcinazione (Fig. 4.4), con la presenza di particelle di dimensioni ridotte che potrebbero sfavorire la fase di rigenerazione ed il successivo ciclo di adsorbimento.

Viceversa, Pural 50 e Pural 70 presentano valori di decadimento inferiori probabilmente dovute alla differente struttura evidenziata al SEM, dove la presenza di particelle di dimensioni più elevate e con strutture di tipo lamellare sembra favorire il processo di rigenerazione.

6.2 Capacità adsorbente dei compositi

In figura 6.2 sono riportati i grafici dell'analisi termogravimetrica condotta sui compositi, mentre la Tabella 6.2 riporta i valori di adsorbimento relativi a due cicli consecutivi ed il relativo decadimento percentuale.

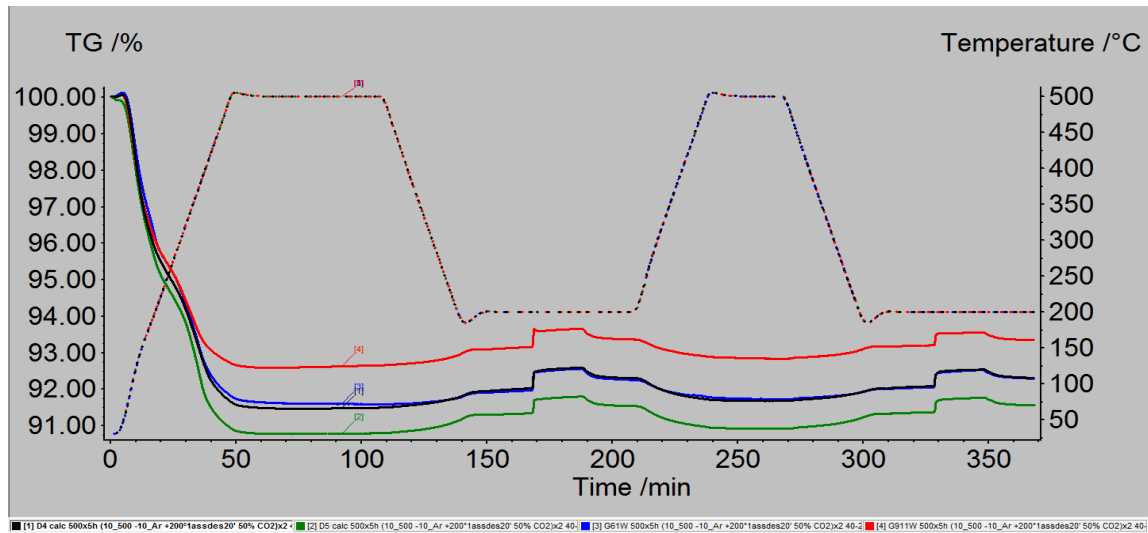


Figura 6.2. Curve TGA in flusso al 50% CO₂ in Ar dei compositi. Linea continua valori di TGA, linea tratteggiata valori di temperatura. -(nero) G-HT50M, -(verde) G-HT70M, -(blu) G-HT61, -(rosso) G-HT911.

Tabella 6.2. Valori di adsorbimento della CO₂ dei compositi e decadimento delle prestazioni al susseguirsi dei cicli.

Campioni	1° Adsorbimento (mmol/g)	2° Adsorbimento (mmol/g)	Decadimento (%)
G-HT50	0.109	0.089	19
G-HT61	0.145	0.116	20
G-HT911	0.123	0.086	30
G-HT70	0.114	0.091	20
G-HT50M	0.141	0.114	19
G-HT70M	0.114	0.098	14

Gli assorbimenti dei compositi impongono alcune riflessioni in quanto i compositi con maggiore adsorbimento non sono quelli attesi sulla base del comportamento delle fasi HT presenti. Queste differenze sono attribuibili a diversi fattori: il tipo di Fase HT utilizzata, il valore di area superficiale dell'ossido misto ottenuto per calcinazione, la quantità di siti basici disponibili e la morfologia sviluppata dal materiale HT per calcinazione. Il composito G-HT911 contenente la Sorbacid 911 presenta valori di assorbimento inferiori rispetto a quelli attesi associati a più elevati decadimenti: Questi comportamenti possono essere attribuiti ad una miglior dispersione dell'idrotalcite nella matrice geopolimerica, con una conseguente minore accessibilità dei siti attivi della fase HT calcinata (occlusione e/o disattivazione).

Il composito G-HT61 possiede un'elevata capacità di adsorbimento nonostante la sua bassa area superficiale, suggerendo la presenza di particelle di ossido misto disperse nella matrice, di dimensioni tali da essere accessibili in quanto non completamente ricoperte dal geopolimero. I compositi G-HT50 e G-HT70 mostrano valori di adsorbimento paragonabili ed inferiori agli altri compositi, con decadimenti simili a quello del campione G-HT61.

Si può ipotizzare che l'adsorbimento dei compositi sia sostanzialmente determinato dalla percentuale di fase HT aggiunta alla matrice geopolimerica. Pur avendo tutti un contenuto percentuale di fase HT pari al 28%, i compositi G-HT50 e G-HT70 risultano facilmente colabili a differenza di quelli contenenti Sorbacid 911 e Pural 61, che richiedono l'aggiunta di acqua per essere colabili, peggiorando le prestazioni meccaniche.

E' stato quindi valutato l'effetto di un incremento del contenuto di HT Pural 50 e 70 nella matrice geopolimerica. Nel composito G-HT50M (37% p/p di HT) l'adsorbimento è più elevato rispetto all'analogo composito G-HT50 (28% p/p HT), mentre la percentuale di decadimento della capacità adsorbente rimane. Diversamente, nel composito G-HT70M (37% p/p di HT) le prestazioni di adsorbimento si mantengono costanti, ma si osserva un aumento delle prestazioni al secondo ciclo rispetto a G-HT70 (28% p/p HT) evidenziando un minore decadimento prestazionale.

6.3 *Natura dell'adsorbimento*

I dati sono stati ottenuti esponendo le polveri dei campioni ad una miscela secca contenente il 50 % (v/V) di CO₂ in Ar per 20 min per calcolare la capacità totale di adsorbimento della CO₂ (espressa come dW / W_0). Successivamente era fatta fluire una corrente di solo Ar per misurare la CO₂ adsorbita fisicamente e determinare, per differenza, la CO₂ adsorbita chimicamente. Durante la fase isoterma a 200 °C il desorbimento osservato è dovuto alla rimozione della CO₂ adsorbita fisicamente, mentre la CO₂ residua adsorbita chimicamente è rimossa durante la rigenerazione a 500 °C in flusso di Ar puro.

In generale, l'adsorbimento della CO₂ determinato per le fasi HT calcinate è la risultante di interazioni sia fisiche che chimiche, con un contributo dell'adsorbimento fisico compreso tra il 49 e il 58% rispetto al totale (Tabella 6.3). Quindi solo una parte della curva relativa allo stadio di adsorbimento rappresenta la capacità di lavoro dell'adsorbente applicabile ai processi di adsorbimento rigenerativo. Per i compositi è stato valutato un contributo del 50% per il fisi-adsorbimento e il chemi-adsorbimento (Tabella 6.3).

L'adsorbimento fisico si basa sull'interazione della CO₂ con siti creati dalla decomposizione della struttura HT durante la calcinazione senza alcuna correlazione tra la basicità della superficie e la capacità di fisi-adsorbimento, mentre il chemi-adsorbimento irreversibile può essere attribuito alla carbonatazione dei cationi Mg²⁺ con conseguente ricostruzione della struttura HT per "effetto memoria" [2]. I valori di chemi-adsorbimento relativi alle singole fasi HT commerciali calcinate a 500 °C riportati in Tabella 6.3 sono in accordo con i maggiori contenuti di Mg nei campioni Sorbacid 911 e Pural 70. Per i compositi (Tabella 6.3) i dati di adsorbimento dipendono anche dal

grado di accessibilità delle particelle di ossido misto Mg-Al-O disperse nella matrice geopolimerica

Tabella 6.3. Valori di adsorbimento fisico e chimico in funzione dei composti analizzati. Le prove sono state effettuate su campioni precedentemente calcinati.

Campioni	1°Adsorb. $\Delta W/W_0$ %	Adsorb. fisico $\Delta W/W_0$ %	Adsorb. chimico $\Delta W/W_0$ %	2°Adsorb. $\Delta W/W_0$ %	Adsorb. fisico $\Delta W/W_0$ %	Asdsorb. chimico. $\Delta W/W_0$ %
Pural 50	1.65	0.80	0.85	1.45	0.72	0.73
Pural 70	1.86	0.94	0.92	1.67	0.86	0.81
Pural 61	1.94	1.13	0.81	1.61	0.98	0.63
Sorbacid 911	2.03	1.14	0.89	1.71	1.00	0.71
G-HT911	0.54	0.30	0.24	0.38	0.21	0.17
G-HT50	0.48	0.24	0.24	0.39	0.18	0.21
G- HT50M	0.62	0.30	0.32	0.50	0.25	0.25
G- HT70M	0.50	0.28	0.22	0.43	0.22	0.21
G-HT70	0.50	0.25	0.25	0.40	0.20	0.20
G-HT61	0.64	0.33	0.31	0.51	0.25	0.26

6.4 Bibliografia

- [1] Z. Yong, V. Mata, E. Rodrigues. Adsorption of Carbon Dioxide onto Hydrotalcite-like Compounds (HTLcs) at High Temperatures, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001. **Vol 40**, 1, 204-209
- [2] K. Coenen, F. Gallucci, P. Cobden, E. Van Dijk, E.J.M. Hensen, M.V.S. Annaland. Chemisorption of H₂O and CO₂ on Hydrotalcites for sorption enhanced Water-gas-Shift Processes, *Energy Procedia*, 2017. **Vol. 114**, 2228-2242.

7 CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi sono stati studiati alcuni materiali compositi a base geopolimerica caricati con composti tipo idrotalcite (HT) commerciali. I compositi sono stati caratterizzati dal punto di vista termico, meccanico, microstrutturale e compositivo, valutandone la capacità di adsorbimento della CO₂.

I composti HT sono comunemente utilizzati nei processi industriali per il sequestro della CO₂ a temperature intermedie (200-400 °C). Comunemente questi materiali si presentano come polveri, richiedendo l'utilizzo di additivi e leganti per migliorarne le proprietà meccaniche richieste, determinando un peggioramento delle proprietà chimiche ed un aumento dei costi di produzione. Nell'ottica della ricerca di nuovi materiali "green", i geopolimeri sono stati selezionati come matrice legante della carica funzionale, in quanto la loro sintesi avviene in mezzo acquoso e a bassa temperatura. Inoltre la sintesi geopolimerica (o geopolimerizzazione) consente una facile formatura del materiale (near net shaping), per esempio tramite un semplice processo di colaggio in stampo. La matrice geopolimerica è risultata un legante green a basso costo, adatto a conferire al materiale composito la forma finale desiderata unitamente ad adeguate proprietà micro- e macrostrutturali e meccaniche. Sono stati infatti ottenuti monoliti compositi con resistenza meccanica alla compressione compresa nell'intervallo 10 - 27 MPa.

Gli studi di caratterizzazione effettuati su alcune fasi HT commerciali calcinate a 500 °C per 5 h hanno evidenziato significative differenze a livello strutturale e composizionale che determinano il valore dell'adsorbimento di CO₂, che a 200 °C prevede un contributo di tipo fisico ed uno di tipo chimico. L'andamento della capacità di assorbimento degli ossidi misti non si mantiene inalterato nei sistemi compositi, dove l'adsorbimento è determinato da vari fattori come la tipologia dell'ossido misto o l'interazione ossido misto - matrice geopolimerica. Per esempio la fase HT Sorbacid 911 calcinata, più fine, omogenea e con il miglior adsorbimento di CO₂ come tale, introdotta nel materiale composito presenta, a parità di percentuale in peso, un adsorbimento inferiore rispetto agli altri compositi. Questo comportamento è attribuibile all'interazione matrice-ossido misto con una sensibile disattivazione dei siti attivi nell'assorbimento. Al contrario, le altre tre fasi HT calcinate presentano particelle di maggiori dimensioni che si mantengono inalterate nella matrice geopolimerica conferendo al materiale composito proprietà adsorbenti confrontabili con quelle degli ossidi misti originali.

L'incremento del contenuto fase HT Pural 50 e 70 determina nel composito G-HT50M (37 % p/p HT) un aumento della capacità di adsorbimento, mentre le prestazioni si mantengono simili nel composito G-HT70M (37 % p/p HT). Prove di adsorbimento ripetute su più cicli hanno evidenziato una migliore stabilità prestazionale per il composito G-HT70M rispetto agli altri compositi.

Sulla base dei risultati ottenuti in questo studio preliminare, i compositi potenzialmente più promettenti sono risultati il G-HT50 ed il G-HT70, che presentano un'elevata resistenza meccanica alla compressione (23-25 MPa) ed una migliore formatura, non richiedendo l'aggiunta di acqua. Una maggiore quantità di ossido misto risulta svantaggioso, con un miglioramento delle prestazioni trascurabile a fronte di una maggiore difficoltà nella formatura ed un maggior costo. Ulteriori studi sono necessari per confermare i risultati ottenuti, effettuando le prove su scala più ampia e con concentrazioni di CO₂ analoghe a quelle delle più comuni correnti industriali di scarico.