

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 di sfere composite geopolimero – idrotalcite
e loro utilizzo nell’adsorbimento dei coloranti

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Stefano Bassi

RELATORE

Prof.ssa Patricia Benito Martin

CORRELATORE

Dott.ssa Valentina Medri (ISTEC-CNR Faenza)

Dott.ssa Elettra Papa (ISTEC-CNR Faenza)

Chiar.mo Prof. Angelo Vaccari

Scopo della tesi

Una tra le maggiori problematiche ambientali è la presenza di numerosi composti chimici nelle riserve e nei corsi d'acqua [1], che hanno un impatto molto dannoso sull'uomo, sulla flora e la fauna, con quantità che aumentano molto velocemente a causa della crescente industrializzazione. Un forte contributo deriva dai coloranti, che hanno un largo impiego dall'industria tessile a quella alimentare [2]; in letteratura sono riportate numerose metodologie di rimozione come lo scambio ionico, la filtrazione su membrana ed il trattamento elettrochimico o termico. Tra tutte, l'adsorbimento per scambio ionico risulta una delle più efficienti ed economiche metodologie, con l'impiego di differenti materiali.

In precedenti studi effettuati presso ISTECCNR (Faenza RA) è stata valutata la capacità adsorbente di sfere geopolimeriche ottenute mediante diverse tecnologie di processo, utilizzando blu di metilene come colorante modello di tipo cationico. L'utilizzo dell'adsorbente in forma di sfere con diametro di ca. 2 – 3mm, invece di polvere, ne favorisce l'applicabilità su scala industriale. Tuttavia, i geopolimeri assorbono prevalentemente i coloranti cationici, utilizzati per la colorazione delle fibre di acrilonitrile, la cui produzione mondiale rappresenta solo il 10% della produzione totale. Per estendere il campo di applicazione dei geopolimeri è necessario produrre compositi con l'aggiunta di cariche in grado di adsorbire altre specie chimiche. Ad esempio, l'idrotalcite viene utilizzata come adsorbente per specie anioniche, grazie alla sua elevata capacità di scambio [3].

Scopo del presente lavoro di tesi è stato l'ampliamento del campo di applicazione di adsorbenti geopolimero-idrotalcite, approfondendo preliminarmente la letteratura relativa ai processi di adsorbimento nei materiali geopolimerici, idrotalcitici e nei loro compositi. I compositi geopolimero-idrotalcite sono stati prodotti in forma sferica sfruttando la gelazione ionotropica dell'alginato di sodio [4], fornendo un composito ibrido organico (alginato)/inorganico (geopolimero). Dopo la formatura dei materiali compositi e la loro caratterizzazione chimico-fisica e morfologica, è stato studiato l'adsorbimento del Blu di metilene (MB, colorante cationico), dell'Acid Blue 9 (AB-9, colorante zwitterionico) e dell'Acid Black 194 (colorante anionico), per valutare la variazione della capacità di adsorbimento del geopolimero in seguito all'aggiunta di idrotalcite o la funzione adsorbente del composito nei confronti di coloranti cationici e anionici.

Bibliografia

- [1] Siyal, A. A., Shamsuddin, M. R., Khan, M. I., Rabat, N. E., Zulfiqar, M., Man, Z., Siame, J., and Azizli, K. A.: 2018, *Journal of Environmental Management* **224**, 327
- [2] Cheng, S., Zhang, L., Ma, A., Xia, H., Peng, J., Li, C., and Shu, J.: 2018, *Journal of Environmental Sciences* **65**, 92
- [3] Daud, M., Hai, A., Banat, F., Wazir, M. B., Habib, M., Bharath, G., and Al-Harhi, M. A.: 2019, *Journal of Molecular Liquids* **288**, 110989
- [4] Medri, V., Papa, E., Lizion, J., and Landi, E.: 2020, *Journal of Cleaner Production* **244**, 118844

Indice

1 Classi di materiali	1 -
1.1 Geopolimeri	1 -
1.1.1 Sintesi e principali proprietà dei geopolimeri	3 -
1.1.1.1 Sintesi dei materiali geopolimerici.....	3 -
1.1.1.2 Proprietà dei geopolimeri	8 -
1.1.2 Applicazioni chimico-ambientali dei geopolimeri	10 -
1.2 Idrotalciti	12 -
1.2.1 Sintesi e principali proprietà delle idrotalciti	13 -
1.2.2 Applicazioni chimico-ambientali delle idrotalciti.....	16 -
1.3 Materiali compositi geopolimero – idrotalcite	17 -
1.4 Metodi di sferificazione e proprietà principali	20 -
2 I Coloranti	22 -
2.1 Principali classi, proprietà e rilevanza economica	22 -
2.2 Problematiche ambientali	28 -
2.3 Adsorbimento di coloranti da parte delle argille anioniche	29 -
2.4 Adsorbimento da parte dei geopolimeri	38 -
Bibliografia	46 -
3 Materiali e metodi	52 -
3.1 Materiali	52 -
3.2 Metodi di preparazione	52 -
3.2.1 Preparazione della soluzione alcalina attivante.....	52 -
3.2.2 Preparazione degli impasti geopolimerici	52 -
3.2.3 Preparazione delle sfere geopolimeriche mediante gelazione ionotropica	52 -
3.3 Metodi di caratterizzazione	54 -
3.3.1 Valutazione dell'area superficiale BET	54 -
3.3.2 Porosimetro ad intrusione di mercurio	58 -
3.3.3 Picnometro ad elio.....	59 -

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

3.3.4 Microscopia elettronica a scansione (SEM).....	- 60 -
3.3.5 Spettroscopia UV – visibile.....	- 63 -
Bibliografia.....	- 67 -
4 Risultati e discussioni	- 68 -
4.1 Caratterizzazione morfologica e microstrutturale.....	- 68 -
4.2 Caratterizzazione picnometrica, porosimetrica e superficie specifica	- 72 -
4.3 Adsorbimento dei coloranti.....	- 76 -
4.3.1 Prove di adsorbimento per il colorante Blu di metilene (MB).....	- 76 -
4.3.2 Prove di adsorbimento per il colorante Acid Blue 9 (AB-9).....	- 78 -
4.3.3 Prove di adsorbimento per il colorante Acid Black 194 (AB-194).....	- 80 -
Bibliografia.....	- 83 -
Conclusioni.....	- 84 -
Bibliografia.....	- 88 -

1 Classi di materiali

1.1 Geopolimeri

Con il termine “geopolimero” si indica, generalmente, un materiale polimerico inorganico a base allumino-silicatica o fosfatica appartenente alla classe dei “Chemically Bonded Ceramics” (CBCs o materiali ceramici consolidati per via chimica). Dall’ambito scientifico fino a quello industriale, le proprietà di questi materiali hanno generato un enorme interesse in molteplici settori della chimica. Sono stati effettuati svariati studi anche nell’ambito della mineralogia e dell’ingegneria di processo [1]. I CBCs sono composti con caratteristiche ceramiche che vengono realizzati tramite reazioni chimiche a temperature minori rispetto alle ceramiche tradizionali. A livello sintetico, la differenza principale tra CBCs e ceramici, si riscontra nella mancanza di uno stadio di sinterizzazione, delineando una serie di aspetti molto interessanti:

- minori problemi di stress termico dovuto ai gradienti di temperatura;
- maggior stabilità dimensionale;
- possibilità di essere prodotti *in situ* [2];
- netto risparmio energetico con costi e tempi di produzione minori.

I geopolimeri sono, quindi, materiali sintetici che vengono consolidati a basse temperature (25 – 120°C), dalle eccellenti proprietà chimiche e fisiche e con un potenziale applicativo molto ampio [3, 4]. Il prefisso “geo” rimanda a materiali di origine naturale come, ad esempio, le argille. Gli atomi di alluminio (Al) e silicio (Si), infatti, reagiscono tra loro formando composti strutturalmente e chimicamente comparabili con le rocce naturali, come risulta evidente da una valutazione delle proprietà dei materiali geopolimerici (durezza, stabilità chimica, ecc.), che risultano molto simili a quelle delle rocce [5]. Ad oggi, i geopolimeri vengono suddivisi in nove principali classi di materiali [6]:

1. **Waterglass-based**, poli-(silossonato), silicato solubile, **Si/Al** = 1:0
2. **Caolinite/Hydrosodalite-based**, poli-(sialato) **Si/Al** = 1:1
3. **Metacaolino MK-750-based**, poli-(sialato-silosso) **Si/Al** = 2:1
4. **Calcium-based**, (Ca, K, Na)-sialato, **Si/Al** = 1, 2, 3
5. **Rock-based**, poli-(sialato-multisilosso) $1 < \mathbf{Si/Al} < 5$

6. **Silica-based**, sialato e silosso formano un poli-(silossonato), $\text{Si/Al} > 5$
7. **Fly ash-based**
8. **Phosphate-based**
9. **Organic/Mineral-based**

Davidovits avanzò l'ipotesi che i geopolimeri presentassero una struttura analoga a quella dei polimeri organici, stabilendo una terminologia idonea al fine di catalogare e descrivere le connessioni tridimensionali tra i tetraedri SiO_4 e AlO_4 , in base al rapporto atomico Si/Al . Secondo questo modello, i geopolimeri a base allumino-silicatica, si presentano come network tridimensionali composti da unità oligomeriche dette polysialati. Queste, a loro volta, sono costituite da unità SiO_4 e $m\text{AlO}_4^-$ (m indica il numero di atomi di Al vicinali), legati tra loro tramite condivisione di un atomo di ossigeno a formare catene o anelli. Il modello di Davidovits descrive la matrice come composta da tre unità strutturali in base al rapporto atomico Si/Al (Fig. 1.1).

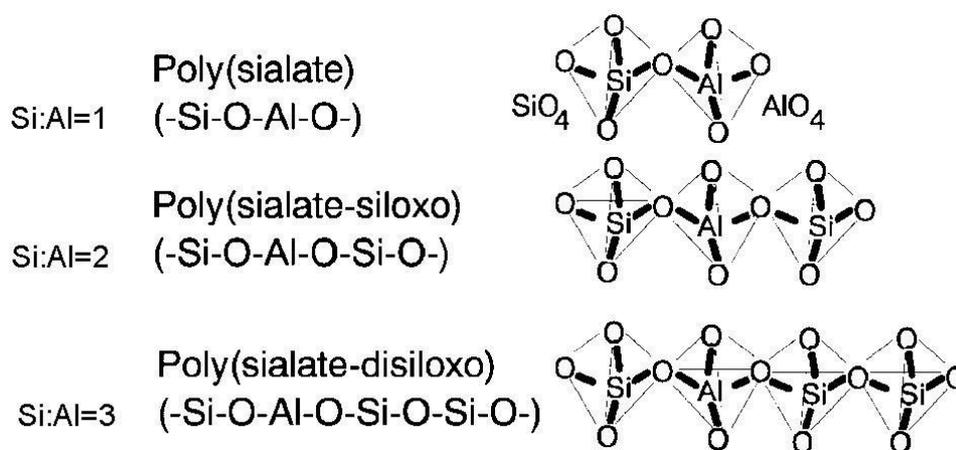


Figura 1.1 Rappresentazione delle unità oligomeriche secondo il modello di Davidovits [7]

Nella struttura geopolimerica sono, inoltre, presenti alcuni cationi alcalini o alcalinoterrosi, con lo scopo di bilanciare la carica negativa dell' AlO_4^- [4]; portando alla generica formula empirica:

$$M_p[(\text{SiO}_2)_z\text{AlO}_2]_p \cdot n \text{H}_2\text{O} \quad (1.1)$$

dove M è il catione monovalente, p rappresenta il grado di policondensazione, z il valore del rapporto Si/Al e n il grado d'idratazione del composto [8]. Come già detto, il modello di Davidovits si basa esclusivamente su legami Si-O-Si e Si-O-Al e, facendo riferimento alla regola di Lowenstein per cui sono altamente sfavoriti i legami Al-O-Al , esclude la possibilità

di queste connessioni [7, 9]. Tuttavia, questa regola è soddisfatta solo per rapporti Si/Al > 1 [8]; non tenendo in considerazione gli effetti delle possibili variazioni del rapporto Si/Al o l'azione di differenti cationi alcalini.

1.1.1 Sintesi e principali proprietà dei geopolimeri

1.1.1.1 Sintesi dei materiali geopolimerici

Per produrre un materiale geopolimerico, devono essere selezionate tre tipologie di materie prime, come riportato in figura 1.2 [10]:

1. **Polvere allumino-silicatica:** reattiva nel processo di geopolimerizzazione, determina il tipo di applicazione in funzione delle caratteristiche morfologiche, della composizione chimica e della reattività;
2. **Soluzione acquosa di idrossidi e/o silicati alcalini:** seleziona pH e concentrazione in funzione della facilità con cui la polvere è soggetta alla reazione di idrolisi alcalina. La tipologia di catione alcalino (generalmente Na^+/K^+ , più raramente Li^+/Cs^+) influisce sulle proprietà meccaniche e termiche del materiale;
3. **Cariche e /o additivi:** opportunamente selezionati rispetto a forma e natura chimica, servono a modificare determinate proprietà del materiale geopolimerico.



Figura 1.2 Rappresentazione schematica della sintesi di un geopolimero [10]

La geopolimerizzazione è un processo piuttosto complesso, ma può essere riassunto in quattro fasi:

1. Dissoluzione di Al e Si in una soluzione alcalina (idrolisi alcalina);
2. Diffusione delle specie dissolte nella soluzione;
3. Processo di policondensazione dei complessi di Al e Si con formazione del gel;
4. Consolidamento del gel e formazione del prodotto geopolimerico.

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

La polvere allumino-silicatica può essere sia naturale (es. caolino) che il risultato di processi industriali (es. fly ash, scorie d'altoforno). La possibilità di utilizzare queste materie prime mostra l'impegno nella formulazione di materiali eco-compatibili ed eco-sostenibili, puntando alla rivalorizzazione di materiali che altrimenti non troverebbero impiego e all'ottenimento di processi a basso impatto ambientale.

La polvere allumino-silicatica ricopre un ruolo fondamentale nella formazione del geopolimero, portando a selezionare materie prime ricche di silicio (come la fly ash) e di alluminio (come le caoliniti e le montmorilloniti). Meno frequentemente si fa utilizzo di sostanze pure come la ρ -allumina e la silice pirogenica che hanno lo scopo principale di modificare il rapporto Si/Al [11, 12]. In linea di principio, la selezione viene effettuata in base all'applicazione alla quale è destinato il materiale geopolimerico. In quest'ottica, è ragionevole pensare che il rapporto atomico Si/Al delle resine geopolimeriche varierà in funzione della materia prima selezionata [1]:

- **1 < Si/Al < 3**: polveri ricche di alluminio (metacaolini e fly-ash);
- **1 < Si/Al < 5**: minerali (feldspati, miche, caoliniti, ecc.) attivati in condizioni alcaline (generalmente presentano scarsa reattività);
- **5 < Si/Al < 25**: silice pirogenica o microsilice.

Le possibili applicazioni, rispetto al rapporto Si/Al sono riportate in figura 1.3.

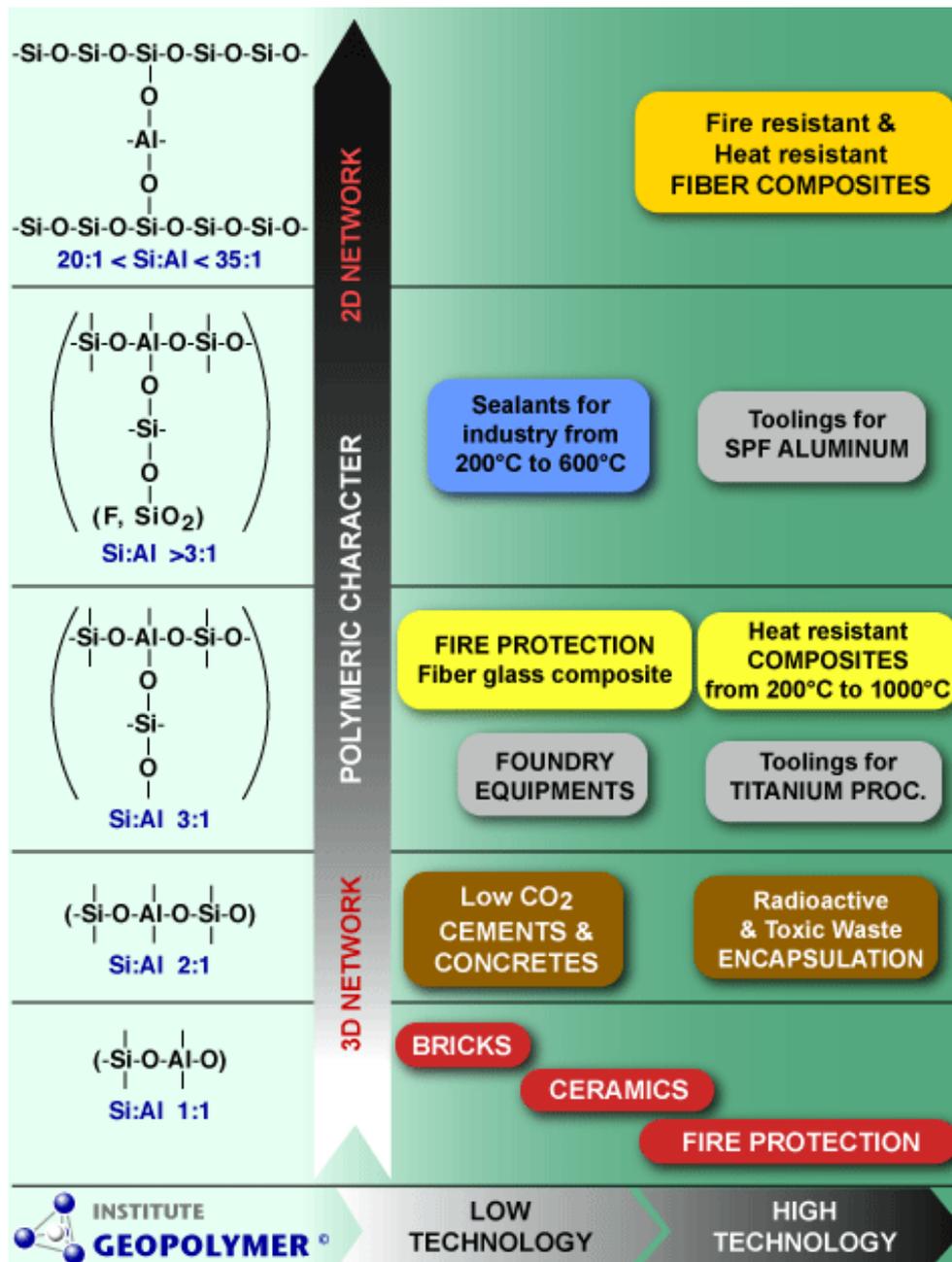
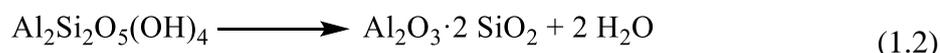


Figura 1.3 Potenziali applicazioni in funzione del rapporto Si/Al [6]

Nella produzione di geopolimeri il metacaolino è la materia prima più utilizzata grazie all'elevata superficie specifica [12]. Questo deriva dalla calcinazione del caolino, roccia detritica costituita da caolinite (minerale allumino-silicatico maggiormente presente) e da materiali secondari (impurezze), risultando fortemente reattivo grazie alla trasformazione della struttura da cristallina ad amorfa (maggiormente lisciviabile in ambiente alcalino), con reattività che dipende sia dalle caratteristiche intrinseche del caolino di partenza (composizione chimica, morfologia, ecc.) che dal suo grado di deidrossilazione e dalla superficie specifica, entrambe funzioni della tecnologia produttiva applicata (tipo di forno,

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

temperatura, ecc.) [13, 14]. Pertanto, a seconda del metacaolino impiegato e del modo in cui reagisce, i prodotti ottenuti saranno differenti. Le reazioni che possono presentarsi durante la calcinazione sono l'intra-deidrossilazione e l'inter-deidrossilazione [13]. La forma più reattiva di metacaolino si ottiene tramite la prima in quanto porta alla formazione dell'Al(V) metastabile e maggiormente reattivo (eq. 1.5) [13, 15].



L'attivazione avviene ad opera di idonei composti alcalini (NaOH, KOH, Na₂SO₄, K₂SO₄, Na₂CO₃, K₂CO₃ e silicati) [16], con scelta che dipende dalla tipologia di polvere reattiva impiegata e dai rapporti caratterizzanti del geopolimero che si vuole sintetizzare. I silicati sono la specie alcalina attivante maggiormente impiegata con i metacaolini, agendo da modulatori del rapporto Si/Al nel geopolimero. Questi composti tendono a non avere una stechiometria definita, risultando la combinazione tra ossidi metallici e silice (eq. 1.3):



dove **M** è un metallo alcalino (tipicamente Na, K o Li) e **x** rappresenta il rapporto molare tra la silice e l'ossido ($x = \text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$).

Infine, le cariche hanno lo scopo di modulare o conferire proprietà chimico-fisiche ai geopolimeri. Possono avere molteplice natura: metallica, organica o inorganica, con origine sia naturale che sintetica [10] e devono essere termicamente compatibili con la matrice geopolimerica, per ridurre gli stress termici che porterebbero ad un indebolimento del materiale, ed il più possibile inerti nel processo di geopolimerizzazione. Come per tutti i materiali compositi, la forma delle cariche influenza fortemente le proprietà meccaniche, mentre la natura chimica influenza le proprietà termiche e chimico-fisiche.

Il pH è il parametro che più influisce sulla reazione e sulle proprietà meccaniche del prodotto geopolimerico. Con valori bassi di pH, si ottengono impasti ad elevata viscosità e di difficile lavorazione. D'altra parte, valori elevati di pH portano a solubilizzare meglio la polvere reattiva (Fig. 1.4) ottenendo impasti a minor viscosità, di maggior lavorabilità e con tempi di consolidamento ridotti [17]. Lavorando con silicati generalmente si ha un pH = 10,0 – 13,0, il quale aumenta alla diminuzione del rapporto SiO₂/M₂O [18]. Tra gli altri parametri che influiscono sul processo di geopolimerizzazione bisogna ricordare la tipologia di cationi presenti, che può favorire la dissoluzione della polvere reattiva (caso dell'Na⁺) o facilitare il compimento della reazione con aumento delle proprietà meccaniche (caso del K⁺) [19, 20].

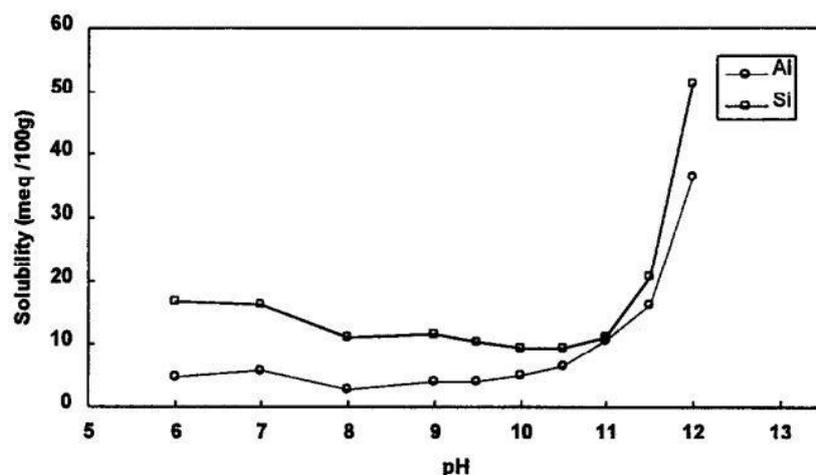


Figura 1.4 Dissoluzione di Al e Si da metacaolino in funzione del pH della soluzione alcalina attivante per 5h [17]

Nello sviluppo degli adsorbenti è necessario controllare la forma dei materiali. L'utilizzo di polveri, anche se presentano una maggior area superficiale, non è vantaggioso, portando ad un aumento dei costi di processo relativi alla difficoltà di impiego e alle tecnologie di separazione e rigenerazione del materiale. Con lo scopo di ottimizzare questi aspetti e di migliorarne altri, come la resistenza all'abrasione, la formatura diventa un passaggio fondamentale in seguito alla sintesi. La tipologia e le dimensioni dipendono strettamente dalle caratteristiche del processo, richiedendo molto tempo nella messa a punto. La scelta di conferire una forma sferica al geopolimero composito permette di facilitarne l'uso su scala industriale, mantenendo un'elevata area superficiale necessaria per il processo di adsorbimento.

Anche il controllo della porosità è richiesto nella sintesi dei materiali adsorbenti, in termini di dimensione, distribuzione, quantità e struttura dei pori (forma, morfologia ed orientamento), con lo scopo di migliorare le proprietà di adsorbimento. A questo proposito esistono diversi metodi per produrre una porosità indotta ben definita e controllata (Fig. 1.5), quali:

- **Foaming diretto:** l'impasto geopolimerico viene espanso tramite incorporazione di gas (agente schiumante);
- **Foaming indiretto:** si impiegano fasi sacrificali che sono rimosse dopo il consolidamento, mediante trattamento termico o lisciviazione [21];

- **Utilizzo di cariche:** l'aggiunta di cariche inerti o parzialmente inerti alla geopolimerizzazione rende possibile realizzare compositi porosi per applicazioni specifiche a seconda delle funzionalità richieste.

1) Foaming indiretto: uso di templanti sacrificali



2) Foaming diretto: aggiunta di agenti schiumanti



3) Compositi: aggiunta di cariche



Figura 1.5 Schematizzazione delle tecniche di realizzazione della porosità

1.1.1.2 Proprietà dei geopolimeri

I geopolimeri si presentano come materiali intrinsecamente mesoporosi, con microstruttura formata da nanoparticelle, di dimensioni comprese tra i 5 e i 15nm, separate da pori di 3 – 10nm [22]. Lo sviluppo dei pori è fortemente influenzato dalla quantità di acqua che resta intrappolata nella matrice geopolimerica. Durante la fase di policondensazione, l'acqua, non entrando in struttura, agisce da agente porizzante creando un impedimento sterico nella matrice geopolimerica che si sta consolidando. La mesoporosità intrinseca della matrice geopolimerica viene pertanto influenzata dalla quantità d'acqua presente nell'impasto, ovvero dalla diluizione iniziale della soluzione alcalina. Maggiore è la diluizione e maggiore sono la quantità e la dimensione media dei pori, a discapito della superficie specifica che tende a diminuire [23].

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

Ai fini applicativi, oltre alle note proprietà termiche (resistenza a temperature fino a 1200°C e alla fiamma), lo studio delle proprietà meccaniche dei geopolimeri è fondamentale. Le forze di compressione dei geopolimeri variano ampiamente a seconda della fonte allumino-silicatica e delle condizioni operative (tipo e concentrazione degli alcali utilizzati, temperatura e tempo di consolidamento), coprendo un ampio intervallo da 1,0MPa, per i prodotti macroporosi [24], fino a 110,0MPa per prodotti sintetizzati da fly-ash attivata con silicato di sodio e NaOH [25]. Analizzando la Tabella 1.1 si può notare come queste proprietà subiscano elevate variazioni anche partendo dalla medesima polvere reattiva o dalla stessa composizione nominale.

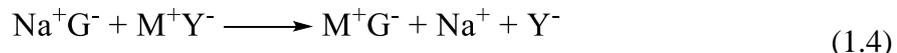
Tabella 1.1 Proprietà meccaniche per differenti composizioni di geopolimeri a base metacaolino [26]

	Foden (1999)	Welter and MacKenzie (2013)	Welter and MacKenzie (2013)	Kriven et al. (2003)	Lin et al. (2008)	He et al. (2010)
Alkali ion M	K ⁺	Na ⁺	Na ⁺	K ⁺	K ⁺	K ⁺
SiO ₂ :Al ₂ O ₃	n/a	3.0	3.6	4	4	3
M ₂ O:SiO ₂	n/a	0.36	0.30	0.3	0.3	0.33
H ₂ O:M ₂ O	n/a	6.1	11.3	11	11	11
Tensile strength ^a σ_t (MPa)	3.7	~4.4	~1.4	n/a	n/a	n/a
Compressive strength σ_c (MPa)	39	~79	~136	45	n/a	n/a
Flexural strength σ_f (MPa)	8.1	10.6	16.4	1.7	16.8	12.3
Flexural modulus E_f (GPa)	9.4	8.5	10.5	n/a	n/a	10.3
Flexural strain ϵ_f (%)	0.09	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a

Nella formulazione di materiali adsorbenti, il bilanciamento tra le proprietà meccaniche e la porosità è fondamentale per ottenere prodotti efficienti. Le sfere di geopolimero, come gli altri materiali geopolimerici, presentano una porosità intrinseca che dipende sia dai parametri citati precedentemente che dal metodo di formatura utilizzato. Tuttavia, non sono presenti molti studi in cui vengono effettuate prove per definire la resistenza meccanica di questi materiali. Un recente studio ha riportato valori di resistenza meccanica per materiali geopolimerici

sferici a base di metacaolino compresi tra 3,3MPa e 18,7MPa, a seconda del metodo di formatura impiegato [27]. L'aumento di resistenza meccanica è dovuto alla presenza dell'alginato che, tramite reticolazione, crea uno scheletro rigido collegato alla matrice geopolimerica. La sferificazione tramite ice – templating, invece, porta ad un aumento della porosità del materiale con conseguente diminuzione delle proprietà meccaniche. Nel confronto delle sfere di geopolimero con altri materiali adsorbenti, risulta evidente come queste presentino ottime proprietà meccaniche. Materiali adsorbenti come la zeolite 4A o il Li_4SiO_4 , con dimensioni delle sfere di 2 – 3mm, presentano resistenza a compressione che variano negli intervalli 2.28 – 8.34MPa e 0.62 – 2.12MPa, rispettivamente [28,29].

I geopolimeri presentano proprietà di adsorbimento e di scambio ionico simili a quelle delle zeoliti, permettendo la formulazione di un'ampia gamma di materiali utilizzabili come adsorbenti. Tutti gli ioni Na^+ (o K^+) che bilanciano gli atomi di Al della rete geopolimerica, potrebbero essere sostituiti da altre specie cationiche presenti in soluzione (es. NH_4^+ , Pb^{2+}). Per analogia con le zeoliti, ciò indica che gli atomi di Al sono accessibili attraverso anelli contenenti almeno otto atomi di Al e Si [30]. Lo scambio ionico può essere presentato tramite la seguente reazione (eq. 1.4):



dove M^+ è un catione presente in soluzione e Na^+ è il catione di bilanciamento delle cariche della struttura geopolimerica (G^-). Tra i fattori che influenzano questo processo, di fondamentale rilevanza sono la concentrazione e le dimensioni dei cationi presenti in soluzione, il loro grado di solvatazione, la quantità e le dimensioni dei siti attivi disponibili (dipendono dal rapporto Si/Al). Nel caso di scambiatori cristallini, come le zeoliti, la selettività è ben definita e viene modulata a dovere variando la struttura. In questo modo si riesce a controllare la selettività del materiale verso determinate specie

1.1.2 Applicazioni chimico-ambientali dei geopolimeri

L'aspetto chimico-ambientale ha trovato solo recentemente un vivido interesse ai fini applicativi, definendo la possibilità di impiegare i materiali geopolimerici come adsorbenti principalmente per contaminanti disciolti in acqua. La maggior parte degli studi presenti in letteratura valuta l'efficienza nell'adsorbimento di metalli pesanti come Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} facendo impiego di geopolimeri puri o composti sotto forma di polveri, membrane, monoliti e sfere. Gli adsorbenti a membrana sono tipicamente utilizzati nel trattamento

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

continuo dell'acqua contenente metalli pesanti, tuttavia non si ha un totale impiego dei siti attivi di adsorbimento a causa del contatto limitato tra la membrana e la soluzione, con conseguente bassa capacità di adsorbimento. Gli adsorbenti in polvere, al contrario, presentano grandi capacità di adsorbimento grazie alle loro elevate superfici, ma i processi di separazione e recupero sono particolarmente difficili portando ad un limitato impiego di questa alternativa [31]. Sono stati ottenuti, invece, ottimi risultati per materiali monolitici e sferici. Lo studio di adsorbimento per monoliti geopolimero – zeolite [32], ha portato a definire un aumento di affinità che segue l'ordine $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cr^{3+}$. L'ordine riportato può essere dovuto a molti fattori, come l'attività degli ioni metallici e la dimensione dello ione idratato. Inoltre, una quantità eccessiva di filler potrebbe portare ad una variazione nei siti attivi, maggiormente selettivi, e nella distribuzione della dimensione dei pori sulla superficie del geopolimero. L'analisi delle sfere ibride geopolimero – alginato [33], ha mostrato che ad un aumento della quantità di alginato corrisponde un calo della capacità di adsorbimento per il Cu^{2+} . La diminuzione di prestazioni è stata ricondotta ad un'eccessiva solidificazione dello scheletro di alginato, con conseguente diminuzione del fenomeno diffusivo verso i pori della matrice geopolimerica.

Nonostante la capacità di adsorbimento risulti minore, a causa della minore area superficiale, l'utilizzo dei geopolimeri nel campo dell'adsorbimento presenta una serie di vantaggi rispetto a materiali comunemente usati, come i carboni attivi. I carboni attivi, infatti, presentano notevoli limitazioni rispetto ai geopolimeri per via degli elevati costi di produzione, della scarsa selettività [34, 35] e della mancanza di metodi economici per la rigenerazione dell'adsorbente e il recupero dell'adsorbato. La rigenerazione può portare ad una perdita in massa fino al 15%, oltre che a problemi di inquinamento per emissione di CO e CO₂ [36]. Per quanto riguarda la rigenerazione degli adsorbenti geopolimerici non sono presenti molti studi in letteratura. Gli articoli che affrontano questo aspetto, riportano criticità riguardo il deterioramento della struttura geopolimerica in seguito a lavaggi con acidi per rimuovere i cationi adsorbiti [37], mostrando un'ulteriore analogia con le zeoliti.

Altre applicazioni per cui sono largamente studiati i geopolimeri sono l'incapsulamento di scorie radioattive e l'adsorbimento per contaminanti gassosi. Le proprietà di scambio ionico possono essere impiegate anche nella preparazione di catalizzatori eterogenei [38]. Inoltre, le proprietà adsorbenti dei geopolimeri hanno recentemente suscitato un forte interesse nella rimozione dei coloranti cationici dalle acque di scarto industriale (questo argomento viene affrontato in dettaglio nel Capitolo 2).

1.2 Idrotalciti

Le idrotalciti (HT) sono minerali appartenenti alla classe delle argille anioniche. Questi vengono anche chiamati “Layered Double Hydroxides”, raggruppando sia le idrotalciti naturali che quelle sintetiche. La struttura dell’HT si basa su unità ottaedriche $M(OH)_6$ che condividono i bordi per costruire strati tipo brucite. Queste unità ottaedriche contengono cationi metallici sia bivalenti che trivalenti; gli strati risultano, quindi, caricati positivamente con densità di carica dipendente dal rapporto $x = M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$. L’intera struttura è costituita dall’impilamento di questi strati, intercalati con specie anioniche, al fine di bilanciare la carica, e molecole d’acqua come mostrato in figura 1.6 [40 – 43]. Parametri come: la natura del catione, la tipologia di anione intercalato, la quantità di acqua presente nella zona interstrato, oltre che la dimensione e la morfologia delle particelle, possono essere efficacemente modulate per arrivare a produrre materiali con specifiche proprietà [41, 44]. La formula generica dell’idrotalcite può essere scritta come segue (eq. 1.5):



dove $M^{2+} = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$; $M^{3+} = Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cr, Ga$; $n =$ carica netta dell’anione.

I raggi ionici sono nell’intervallo 0,65 – 0,80 Å per i cationi divalenti e 0,62 – 0,69 Å per quelli trivalenti. L’utilizzo di cationi metallici di raggio maggiore, come nel caso di Ca^{2+} (0,99 Å), Cd^{2+} (0,97 Å), Sc^{3+} (0,723 Å) e La^{3+} (1,172 Å), non consente il riarrangiamento della struttura con formazione di strati tipo brucite.

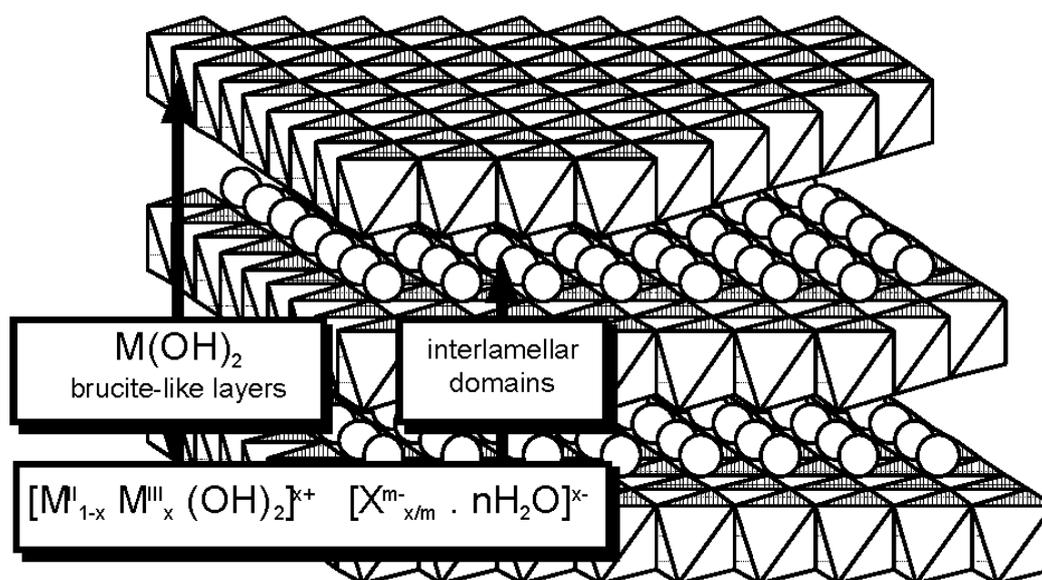


Figura 1.6 Visione schematica della struttura dell’idrotalcite e formula generale [43]

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

Nella maggior parte dei casi, le interazioni che vengono a crearsi tra la struttura a doppio strato e gli anioni intercalati sono deboli, anche se più forti di quelle presenti nelle argille cationiche. Una grande varietà di specie anioniche può posizionarsi tra gli strati durante la formazione della struttura dell'idrotalcite, o mediante un successivo fenomeno di scambio anionico. Il numero, la dimensione e l'orientamento degli anioni, oltre la forza dei legami tra gli anioni e i gruppi idrossili degli strati tipo brucite, determinano lo spessore dell'interstrato [41]. Le classi principali di anioni che possono essere presenti nell'interstrato delle idrotalciti sono:

- **Alogenuri:** fluoruro (F^-), cloruro (Cl^-), ecc.;
- **Ossi-anioni:** carbonato (CO_3^{2-}), nitrato (NO_3^-), ecc.;
- **Osso e poliosso–metallati:** cromato (CrO_4^{2-}), decavanadato ($[V_{10}O_{28}]^{6-}$), ecc.;
- **Anioni organici:** carbossilati, fosfonati, ecc.

Negli ultimi anni, è stato dimostrato come le idrotalciti siano adsorbenti altamente efficienti per la rimozione di sostanze anioniche dalle acque reflue, grazie alla loro elevata capacità di scambio ionico e alla loro densità di carica [45, 46].

1.2.1 Sintesi e principali proprietà delle idrotalciti

In letteratura sono riportati diversi metodi di sintesi delle idrotalciti [40 – 42, 47]. Il metodo più impiegato è quello di coprecipitazione partendo dai sali degli elementi selezionati, aggiunti a pH basico controllato dalla soluzione contenente l'anione. In seguito alla sintesi, è possibile modificare la composizione dell'interstrato effettuando una calcinazione del materiale che porta all'eliminazione del carbonato (anione più comunemente presente nell'interstrato). Successivamente, mettendo a contatto il materiale calcinato con una soluzione contenente l'anione desiderato si forma nuovamente la struttura a doppio strato con un differente anione presente nell'interstrato [42, 43]. In figura 1.7 è schematizzato il processo di calcinazione e ricostruzione per l'idrotalcite Mg–Al–CO₃. Il limite maggiore del metodo di coprecipitazione riguarda l'ampia distribuzione delle dimensioni delle particelle. Un metodo alternativo, per ottenere una distribuzione più uniforme, utilizza l'urea come base. In questo caso la specie anionica che occuperà l'interstrato viene prodotta tramite idrolisi dell'urea. Questo metodo viene usato per la produzione di particelle monodisperse con dimensioni di 1 – 20µm [48].

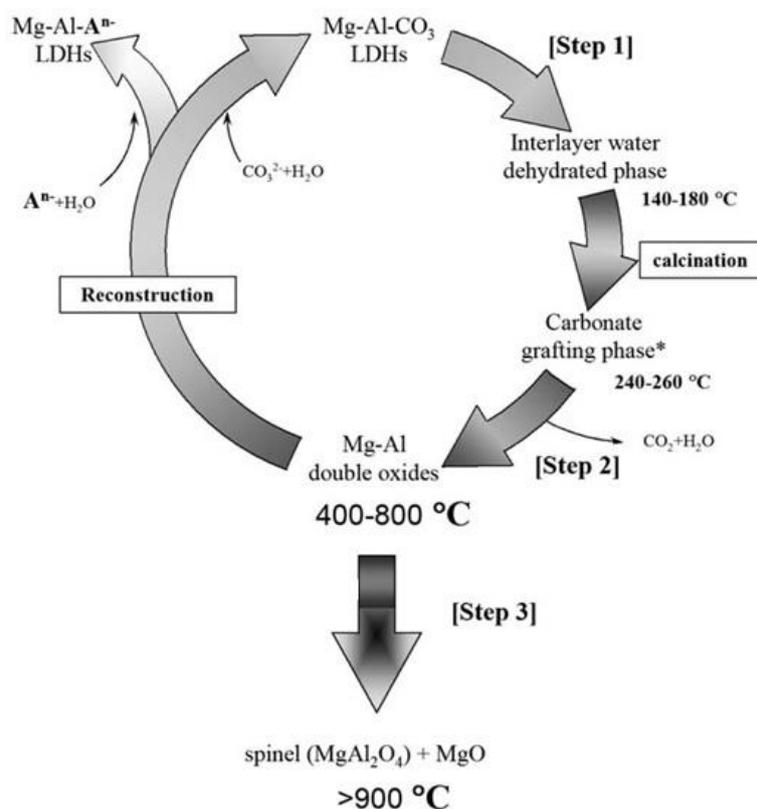


Figura 1.7 Schematizzazione del processo di decomposizione di Mg–Al–CO₃ mediante calcinazione e ricostruzione del materiale calcinato in soluzione acquosa [48]

La stabilità termica delle argille anioniche è stata ampiamente studiata, in quanto i prodotti derivanti dalla decomposizione sono di particolare interesse nell'ambito catalitico. L'evoluzione termica è caratterizzata da due transizioni endotermiche a 100 – 300°C e 400 – 900°C, che corrispondono rispettivamente alla perdita dell'acqua nell'interstrato ed alla condensazione dei gruppi ossidrilici (OH⁻) dello strato cationico, con contemporanea eliminazione dell'anione [47, 48]. Nel corso della prima trasformazione si evidenzia una diminuzione della dimensione dell'interstrato, mentre la seconda trasformazione porta alla definizione di un'elevata porosità e di un'area superficiale di 100 – 300m²/g, dovute all'eliminazione della CO₂ e dell'acqua senza un riarrangiamento strutturale [47]. La temperatura alla quale avviene l'eliminazione della specie anionica interstrato, dipende strettamente dalla natura di quest'ultimo. L'eliminazione può avvenire sia a temperature relativamente basse, come nel caso dei carbonati, che a temperature più o meno elevate, come nel caso di fosfati e osso – metallati [42, 43]. È stato riportato che la stabilità termica aumenta nell'ordine Co – Al < Zn – Al ≈ Cu – Al < Mg – Fe ≈ Ni – Al < Mg – Al ≈ Mg – Cr. La massima temperatura di decomposizione è di ca. 400 °C per le idrotalciti Mg – Al e Mg – Cr,

mentre la temperatura più bassa di decomposizione è 220°C per la combinazione Co–Al [48]. In figura 1.8 sono riportate tre diverse evoluzioni termiche relative ad idrotalciti Mg–Al–CO₃ con differenti rapporti Mg/Al.

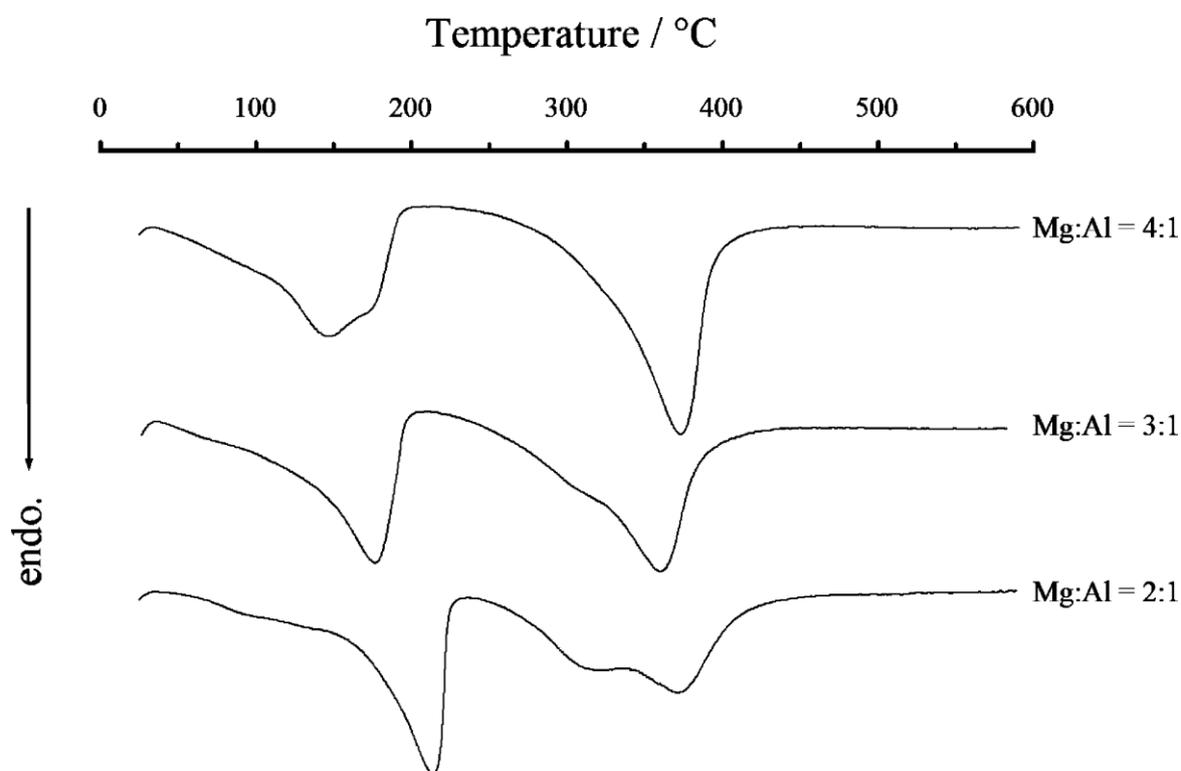


Figura 1.8 Curve DTA di idrotalciti Mg–Al–CO₃ a diversi rapporti atomici Mg/Al [48]

La stabilità chimica è importante per molte applicazioni pratiche in cui l'idrotalcite è presente. Nelle applicazioni geochimiche, ad esempio, la stabilità dell'HT è valutata in termini di solubilità in acqua. La stabilità delle idrotalciti aumenta nel seguente modo:

- Cationi bivalenti: $\text{Mg}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Co}^{2+} \approx \text{Ni}^{2+} < \text{Zn}^{2+}$;
- Cationi trivalenti: $\text{Al}^{3+} < \text{Fe}^{3+}$.

È stato anche evidenziato come la solubilità delle idrotalciti fosse fortemente influenzata dagli anioni presenti nell'interstrato. Effettuando un confronto con il carbonato, specie chimiche come silicato e borato diminuiscono la solubilità, mentre il nitrato e il solfato l'aumentano.

1.2.2 Applicazioni chimico-ambientali delle idrotalciti

La particolare struttura chimica e l'elevata facilità con cui le idrotalciti possono essere modificate, ha portato a definire diversi campi di applicazione per questa classe di composti. In letteratura sono presenti numerosi casi in cui questi materiali trovano un largo impiego, ad esempio, come materiali adsorbenti, catalizzatori o come additivi per polimeri. Nell'ambito ambientale le idrotalciti stanno trovando un sempre più ampio impiego principalmente grazie alla loro capacità adsorbente e di scambio anionico [49]. La distinzione tra le due possibilità risiede nel tipo di interazione che intercorre tra l'idrotalcite e il componente da rimuovere [50]:

- L'adsorbimento si basa sull'interazione, generalmente di natura elettrostatica, tra la superficie dell'idrotalcite e il materiale da adsorbire. L'efficienza nell'adsorbimento dipende dall'elevata superficie specifica, dalla porosità e dal numero di siti attivi disponibili;
- Lo scambio ionico si basa sulla possibilità che la specie anionica presente nell'interstrato possa essere ceduta alla soluzione trattata o sostituita da un'altra presente nella soluzione acquosa.

L'applicazione come adsorbente viene quindi impiegata per rimuovere contaminanti di varia natura, come specie anioniche inorganiche [51, 52] e coloranti anionici (trattata nel Capitolo 2) [53, 54], mentre la capacità da scambiatore anionico può essere impiegata nella formulazione di tecnologie a rilascio controllato da impiegare in ambito agricolo [50]. Le idrotalciti, in analogia ai materiali geopolimerici, possono essere impiegate pure o sotto forma di compositi, ampliando notevolmente la gamma di specie in grado di essere adsorbite [49, 50].

Tra le possibili applicazioni citate precedentemente, l'adsorbimento di specie inorganiche è quella che ha suscitato maggior interesse in passato. In letteratura sono presenti molti studi in cui si fa utilizzo di idrotalciti per la rimozione di metalli come l'As(V) [55] o il Cr(VI) [56], sotto forma di osso-anioni. In questi lavori è riportato un calo della capacità di adsorbimento dovuto alla formazione di cariche negative sulla superficie dell'idrotalcite, portando ad una repulsione tra questa e le specie da adsorbire, e a concentrazioni troppo elevate di OH^- che competono per l'interazione con il sito attivo. Oltre a questi aspetti, è necessario conoscere la speciazione del metallo da rimuovere, in quanto anch'essa è fortemente dipendente dal pH. La presenza di più specie anioniche dello stesso metallo può

andare ad influire negativamente sulla capacità di adsorbimento. Prendendo in considerazione il Cr(VI), è riportato un calo di adsorbimento per valori di pH > 8,8. L'ipotesi avanzata è che la specie HCrO_4^- venga sostituita dalla specie CrO_4^{2-} per via della maggior carica netta, con conseguente diminuzione della quantità adsorbita [56].

La rimozione di cationi metallici, invece, avviene tramite la formulazione di materiali ibridi organico – idrotalcitici [49]. Questi vengono sintetizzati, nella maggior parte dei casi, tramite processi di ricostruzione (metodo migliore per limitare la competizione del carbonato), o tramite scambio anionico partendo da idrotalciti con anioni intercalati facilmente scambiabili come Cl^- o NO_3^- . Il materiale risultante avrà una capacità adsorbente dipendente dal tipo di molecola organica intercalata, mentre la disposizione di quest'ultima nell'interstrato dipenderà dalla carica dello strato dell'idrotalcite, oltre che dalla dimensione della molecola stessa. In letteratura, tuttavia, non sono riportati molti casi di materiali simili impiegati nell'adsorbimento di specie cationiche.

Riassumendo, le idrotalciti presentano ottime qualità come materiali adsorbenti per specie anioniche, determinando una potenziale applicazione come filler per matrici geopolimeriche con lo scopo di ampliarne il campo di applicazione come scambiatore solido.

1.3 Materiali compositi geopolimero – idrotalcite

In letteratura sono presenti solo due casi di materiali compositi idrotalcite-geopolimero. In entrambi i casi è stata valutata la possibilità di usare questi materiali come adsorbenti per contaminanti presenti in fasi liquide [57] o in fasi gassose [58].

Nel primo esempio, il materiale composito è stato sintetizzato utilizzando un metodo in soluzione, aggiungendo ad una soluzione contenente il geopolimero (sintetizzato precedentemente tramite metodo sol – gel) i precursori dell'idrotalcite (nitrati di Mg e Al). Prima di effettuare i test di adsorbimento, sono state determinate le proprietà del materiale composito e confrontate con quelle dell'idrotalcite e del geopolimero, in termini di caratteristiche strutturali e morfologiche. Tramite la caratterizzazione del materiale è stato possibile affermare che l'idrotalcite si è depositata in modo uniforme sulla superficie del geopolimero, contribuendo all'aumento dell'area superficiale. In corrispondenza di questo aumento, tuttavia, è stato evidenziato un calo del volume dei pori rispetto al geopolimero puro (Tabella 1.2).

Tabella 1.2 Composizioni elementari e superfici specifiche di geopolimero, idrotalcite e composito [57]

Sample	Si/Al molar ratio ^a	Mg/Al molar ratio ^a	LDH (wt %)	GEO (wt %)	Exchanged NO ₃ ⁻ (mmol/g) ^b	S _{BET} (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)
GEO	1.52	-	-	100	-	122.6	1.391
LDH	-	2.21	100	-	2.946	59.2	0.428
LDH/GEO	0.88	1.14	46.02	53.98	1.612	134.1	0.848

^a Calculated based on ICP analysis results

^b Ion chromatographic analysis was performed by exchanging the interlayer anion with 0.1 M Na₂CO₃.

Per quanto concerne gli studi di adsorbimento, è stato notato un diverso comportamento a seconda della specie ionica adsorbita. Nel caso del catione Cs⁺ l'adsorbimento non risente dell'idrotalcite presente sulla superficie del materiale (Fig. 1.9 – a). Il risultato ottenuto è stato attribuito alla possibilità che gli ioni Cs⁺ siano in grado di diffondere attraverso canali irregolari creati dalla connessione dei tetraedri SiO₄ e AlO₄ nel geopolimero. Al contrario, la capacità di adsorbimento di SeO₄²⁻ sul composito, normalizzata rispetto all'idrotalcite (0,90mmol g⁻¹), risulta comunque inferiore a quella ottenuta dall'idrotalcite pura (1,21mmol g⁻¹). Questa discrepanza potrebbe essere spiegata da una parziale compensazione della carica dovuta all'interazione tra il geopolimero e l'idrotalcite, con diminuzione dei siti attivi (Fig. 1.9 – b).

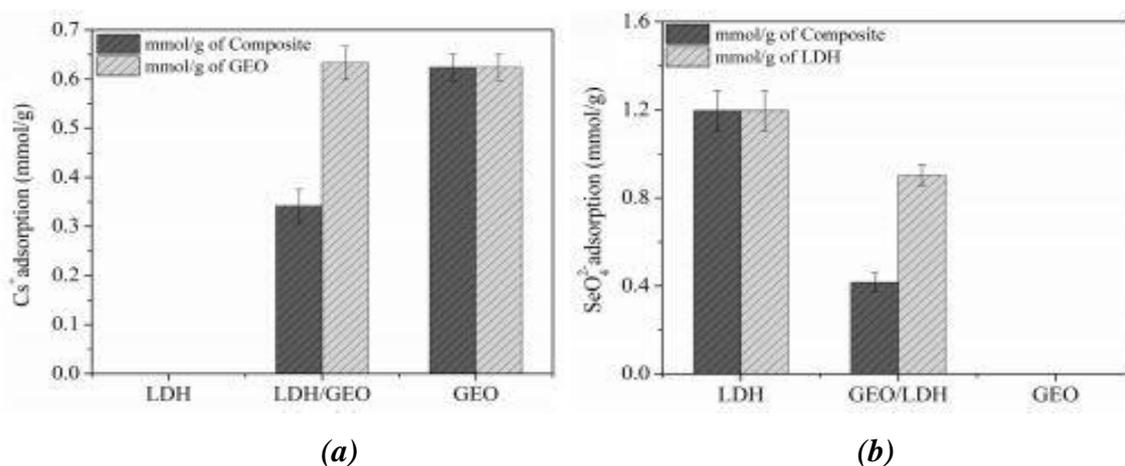


Figura 1.9 Assorbimento di Cs⁺(a) e SeO₄²⁻ (b) su geopolimero, idrotalcite e composito [57]

A differenza del caso precedente, i compositi utilizzati per l'adsorbimento di inquinanti gassosi (CO₂) [58] sono stati ottenuti miscelando le idrotalciti commerciali con un

impasto geopolimero caratterizzato da un rapporto molare Si/Al = 2.0. La quantità di acqua da aggiungere all'impasto è stata valutata tramite prove successive, in modo da non compromettere le proprietà meccaniche dei materiali e da massimizzare la quantità di idrotalcite inglobata, ottenendo comunque un impasto facilmente lavorabile. Come filler sono state usate le seguenti idrotalciti, caratterizzate da differenti rapporti molari Mg/Al: Pural®50 (Mg/Al = 1,4), Pural®70 (Mg:Al = 3,1), Pural®61 (Mg/Al = 2;2) e Sorbacid®911 (Mg/Al = 2,4); aggiunte in quantità pari al 28% w/w. Una volta effettuato il consolidamento dei campioni (T = 80°C, 24h), sotto forma di monoliti, questi sono stati calcinati per convertire l'idrotalcite nella fase amorfa mista di ossidi di Mg e Al.

La capacità di adsorbimento (Tabella 1.3) delle idrotalciti, della matrice geopolimerica e dei compositi è stata valutata su due cicli consecutivi di adsorbimento/desorbimento, esponendo i campioni in polvere ad una miscela contenente il 50% (v/v) di CO₂ e, successivamente, ad un flusso di Ar puro per misurare la CO₂ adsorbita fisicamente (il contributo dato dal fisisorbimento è stimato intorno al 50% della quantità adsorbita per i compositi). La fase di rigenerazione del materiale è stata effettuata esponendo i campioni ad un trattamento termico (T = 500°C) in flusso di Ar. I valori ottenuti sono compresi tra 0,375 e 0,461 mmol g⁻¹ per le idrotalciti e tra 0,109 e 0,145 mmol g⁻¹ per i compositi.

Tabella 1.3 Capacità di adsorbimento della CO₂, adsorbimento fisico e chimico di CO₂ e decadimento di adsorbimento in due cicli consecutivi di adsorbimento e rigenerazione [58]

Sample code	1°cycle				2°cycle				CO ₂ decay (%)
	CO ₂ ads. mmol g ⁻¹	ΔW/Wo (%)	Physi-ads ΔW/Wo (%)	Chemi-ads ΔW/Wo (%)	CO ₂ ads. mmol g ⁻¹	ΔW/Wo (%)	Physi-ads ΔW/Wo (%)	Chemi-ads ΔW/Wo (%)	
HyT50	0.375	1.65	0.80	0.85	0.329	1.45	0.72	0.73	12
HyT70	0.423	1.86	0.94	0.92	0.379	1.67	0.86	0.81	10
HyT61	0.441	1.94	1.13	0.81	0.366	1.61	0.98	0.63	16
HyT911	0.461	2.03	1.14	0.89	0.389	1.71	1.00	0.71	18
GHyT911	0.123	0.54	0.30	0.24	0.086	0.38	0.21	0.17	30
GHyT50	0.109	0.48	0.24	0.24	0.089	0.39	0.18	0.21	18
GHyT70	0.114	0.50	0.25	0.25	0.091	0.40	0.20	0.20	20
GHyT61	0.145	0.64	0.33	0.31	0.116	0.51	0.25	0.26	20
G	0.052	0.23	0.23	-	0.041	0.18	0.18	-	21

Facendo riferimento al lavoro precedentemente svolto presso l'istituto ISTECC – CNR di Faenza (RA) nella sintesi di materiali sferici a base geopolimerica per l'adsorbimento di coloranti, nel presente lavoro di tesi si sono sintetizzati i compositi geopolimero – idrotalcite sfruttando la reazione di gelazione ionotropica di biopolimeri organici come l'alginato.

1.4 Metodi di sferificazione e proprietà principali

Come già indicato (cfr. par. 1.1.1.1), la fase di formatura è fondamentale al fine di rendere di più facile utilizzo i materiali adsorbenti. I processi con cui è possibile ottenere materiali sferici sono molteplici. Nel presente lavoro di tesi, si è deciso di approfondire la sintesi dei materiali compositi tramite formatura per gelazione ionotropica. In questo metodo le sfere di geopolimero vengono prodotte con un metodo one – pot partendo dalla matrice geopolimerica e dall’alginato di sodio, mediante reticolazione dell’alginato con CaCl_2 e successivo consolidamento del geopolimero [61].

L’alginato (Fig. 1.10) puro è scarsamente impiegato come adsorbente, per via delle limitazioni dovute alla densità troppo elevata, alla porosità inadatta e alla bassa capacità di adsorbimento [37]. Per questi motivi, in letteratura sono presenti numerosi casi in cui questo composto organico viene utilizzato per la formulazione di materiali compositi o è soggetto a modifiche strutturali per definire una maggior capacità di adsorbimento [60].

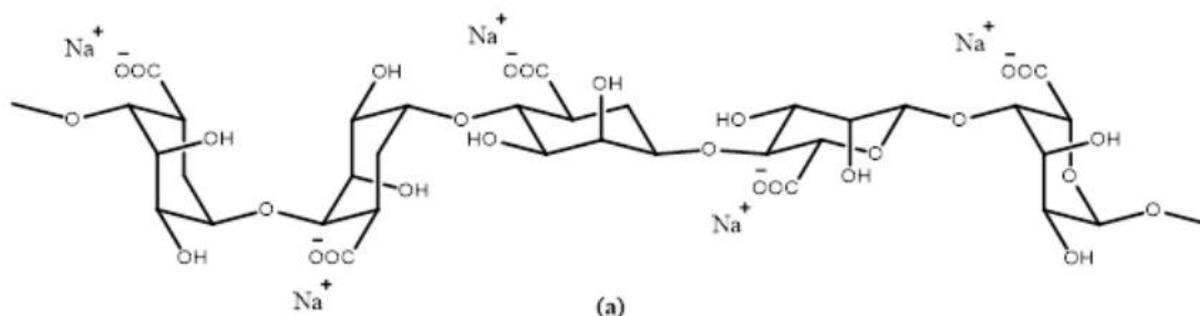


Figura 1.10 Struttura chimica dell’alginato di sodio

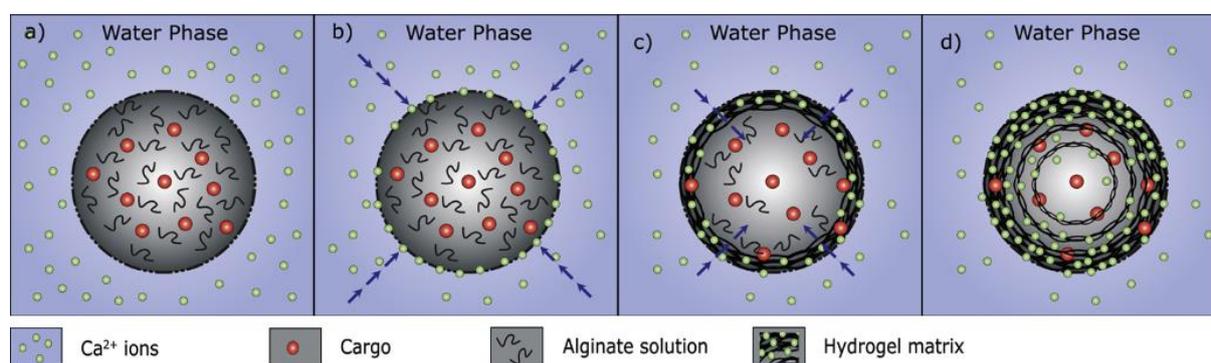


Figura 1.11 Meccanismo di gelazione esterna per la formazione di sfere: (a) sfera di alginato a contatto con la soluzione di Ca^{2+} , (b) diffusione verso l'interno degli ioni Ca^{2+} , (c) gelazione interna delle sfere e (d) gelazione completa [61]

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

Il meccanismo più utilizzato per la reazione di gelazione è quello della gelazione esterna (Fig. 1.11). In questo processo, le gocce di alginato vengono messe a contatto con una soluzione gelificante contenente il catione Ca^{2+} , avviando la reazione di reticolazione dell'alginato (coordinazione del catione con i gruppi funzionali delle catene di alginato). Ciò si traduce nella formazione iniziale di una membrana semisolida che racchiude la sfera con il nucleo liquido. L'immersione prolungata nel bagno indurente consente un'ulteriore diffusione del Ca^{2+} nella sfera, portando alla solidificazione del nucleo. Di conseguenza, si forma una sfera solida di alginato in cui il "carico", in questo caso il composto geopolimero – idrotalcite, è disperso casualmente all'interno della matrice reticolante. Dato che la reticolazione procede dagli strati superficiali verso l'interno, le catene polimeriche di alginato saranno maggiormente presenti sulla superficie della sfera. Al procedere della reazione, quindi, la quantità di catene polimeriche all'interno della sfera si diluisce nel tempo, portando ad ottenere una disomogeneità del gel formato. Questa disomogeneità può limitare l'applicazione delle sfere come adsorbenti, inibendo lo scambio con l'esterno. Nonostante questa limitazione, la gelatura esterna rimane il metodo maggiormente usato grazie al suo processo semplice ed economico.

2 I Coloranti

I coloranti sono composti di natura generalmente organica caratterizzati da un adsorbimento nella zona del visibile, legata alla presenza di particolari gruppi detti cromofori [62]. I coloranti (generalmente organici) operano in soluzione a differenza dei pigmenti (generalmente inorganici) che operano in sospensione. L'applicazione delle specie coloranti spazia dal tessile alla cosmetica, trovando un forte utilizzo anche nel settore alimentare e nella produzione di inchiostri e tempere. Le rilevanti problematiche ambientali legate al loro utilizzo hanno spinto le istituzioni internazionali a definire apposite metodologie e legislazioni per regolamentare l'utilizzo dei coloranti, in modo da ridurre l'impatto ambientale e la tossicità sugli organismi viventi [63, 64].

2.1 Principali classi, proprietà e rilevanza economica

La prima distinzione che può essere fatta nella classificazione dei coloranti è tra composti naturali o sintetici. Attualmente sono conosciute più di 100 000 diverse specie di coloranti, la maggior parte di origine sintetica, con una produzione di ca. $9,9 \times 10^6$ t, complessivamente tra coloranti e pigmenti, per un valore complessivo di $26,53 \times 10^9$ US\$ [65]. La richiesta sempre maggiore di specie ad elevate prestazioni ha portato ad un forte sviluppo della sintesi di coloranti, confinando quelli naturali quasi esclusivamente al settore alimentare [66, 67]. La classificazione dei coloranti sintetici può essere effettuata rispetto a diversi fattori, come la struttura chimica (tipologia del cromoforo) o l'applicazione. Effettuare una classificazione chimica risulta molto difficile a causa delle strutture complesse dei coloranti, pertanto viene preferita una classificazione in funzione dell'applicazione [63, 67 – 69]. Facendo riferimento al principale campo applicativo dei coloranti, ossia all'industria tessile, la suddivisione porta alla definizione di sei classi principali.

Reactive dyes: in questa classe di coloranti, il cromoforo (tipicamente azocomposti o ftalocianine) contiene uno o più sostituenti in grado di reagire con il substrato. I gruppi reattivi, inoltre, definiscono l'elevata solubilità di questi coloranti come specie anioniche. I gruppi più utilizzati sono la triazina e il vinilsolfone per via della loro elevata reattività [70, 71]; essi sono collegati al cromoforo attraverso gruppi a ponte come: NH, CO e SO₂. Inoltre, essi sono in grado di reagire, in ambiente alcalino, con i gruppi ossidrilici del substrato formando legami covalenti [63, 67]. Un esempio di Reactive dyes è mostrato in figura 2.1 – a.

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

Questi coloranti hanno buone proprietà di stabilità (mantenimento della brillantezza del colore) sia per esposizione al sole che per lavaggio in acqua, grazie ai legami covalenti con la fibra. Più comunemente utilizzati nella tintura di fibre di cellulosa, come cotone o lino, questi coloranti trovano impiego anche con la lana e la seta, sebbene con prestazioni inferiori [72]. Nonostante il costo di produzione relativamente basso, i coloranti reattivi hanno un basso grado di utilizzo rispetto ad altri tipi di coloranti, poiché il gruppo funzionale può facilmente essere soggetto ad idrolisi [67 – 69].

Direct dyes: La presenza di gruppi solfonici (SO_3^-) impartisce a questi coloranti un'elevata idrosolubilità. Inoltre, sono in grado di tingere direttamente sia le fibre cellulosiche che quelle proteiche, senza richiedere l'azione di un mordente. La superficie della fibra può essere facilmente colorata, anche se è generalmente difficile per questi coloranti penetrarne all'interno a causa del loro elevato peso molecolare. Questi coloranti presentano un'elevata sensibilità alle specie acide ed una loro aggiunta può provocarne la precipitazione, compromettendone l'applicazione [67].

I direct dyes sono per lo più sali di sodio di composti aromatici; i principali intermedi di molte varietà di questi coloranti sono la benzidina e i suoi derivati. Sono stati identificati come sostanze cancerogene all'inizio degli anni '70 del 1900, con una forte diminuzione della loro produzione a livello mondiale [68, 69]. Secondo la struttura chimica, i cromofori più impiegati sono: mono/poliazolo, stilbene, ftalocianina e dioxazina, di cui il tipo azo (Fig. 2.1 – b) è il più importante [67].

I direct dyes sono tuttora utilizzati per il loro semplice metodo di produzione, l'elevata gamma cromatica, l'applicazione facile ed a basso costo. In seguito al processo di tintura, le fibre subiscono spesso trattamenti successivi con lo scopo di migliorare la stabilità del colorante, in generale basse a causa delle elevate dimensioni delle molecole. Uno dei metodi più utilizzati prevede una reazione di complessazione con cationi di metalli di transizione come Cu e Cr [67].

Disperse dyes: non presentando sostituenti ionizzabili nella struttura, sono definiti anche come non ionici. L'assenza di gruppi sensibili alla variazione di pH comporta una bassa o nulla solubilità in ambiente acquoso. Vengono utilizzati principalmente per la tintura di fibre acriliche o nylon, per dispersione in soluzione. Inoltre, non necessitano di un mordente per il fissaggio al substrato. Le loro piccole dimensioni, ne permettono un'elevata diffusione nel substrato, conferendo un'ottima stabilità in seguito al lavaggio o all'esposizione alla luce [68, 73].

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

La struttura chimica della maggior parte di questi coloranti appartiene al tipo monoazo ($R-N=N-R$), rappresentando circa l'80% della produzione di disperse dyes (Fig. 2.1 – d). L'utilizzo dell'antrachinone come cromoforo, invece, ne rappresenta circa il 15%. Nonostante l'antrachinone porti ad ottenere coloranti chimicamente più stabili rispetto al tipo monoazo, grazie alla struttura aromatica planare fortemente delocalizzata, i monoazo sono preferiti perché portano a colorazioni molto più intense. Infine, il restante 5% è legato all'utilizzo di altri tipi di strutture [73].

Basic dyes: vengono chiamati anche “cationic dyes” perché quando sono ionizzati, il catione responsabile della colorazione è associato alla parte cromofora della molecola. È sempre presente un anione, che normalmente ha un modesto effetto sulle proprietà di tintura, ma che può variare in modo importante la solubilità del colorante. Questi coloranti vengono utilizzati principalmente per la tintura di fibre acriliche [68, 69].

Allo stato solido si presentano come sali di basi organiche o composti cloridrati. Generalmente presentano una scarsa solubilità in acqua, migliorabile per aggiunta di acido acetico; sono invece molto solubili in alcol. Nella maggior parte dei casi, la struttura è costituita da di/trifenilmetano (Fig. 2.1 – c), polimetini ed i rispettivi derivati, mentre meno frequentemente si utilizzano composti mono o diazotati. Altre strutture impiegate nella sintesi dei basic dyes sono: xantene, acridina, azine, oxazine e tiazine, sebbene attualmente meno utilizzate a causa dell'elevata tossicità [74]. La carica positiva è dovuta alla presenza di ammine primarie, secondarie o terziarie nella struttura del colorante, permettendo di distinguerli in funzione della loro localizzazione [75]:

- **Catione pendente (carica non risonante):** sono strutturalmente simili ai coloranti dispersi, tranne che per l'aggiunta della carica cationica isolata dal cromoforo, consentendo al colorante di essere assorbito dalle fibre. Presentano un'elevata resistenza alla luce ed al lavaggio. Le loro proprietà di tonalità, resistenza e stabilità sono simili a quelle dei coloranti dispersi dai quali derivano, mentre l'impossibilità di delocalizzare la carica porta ad una minore brillantezza del colore.
- **Carica positiva delocalizzata (carica risonante):** i coloranti cationici portatori di una carica positiva delocalizzata sono i più brillanti. I coloranti derivanti da trifenilmetano o da polimetini, presentano dei sistemi fortemente coniugati in grado di delocalizzare efficacemente la carica sull'intera struttura. La

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

delocalizzazione, tuttavia, porta ad una diminuzione della stabilità e della resistenza.

- **Sali amminici (cationi formati per protonazione in condizioni acide):** la maggior parte delle fibre acriliche sono tinte in condizioni acide, potendosi utilizzare anche coloranti che non contengono una carica positiva formale, se non per trattamento con una soluzione acida. In condizioni neutre o alcaline questi prodotti si comportano come coloranti dispersi.

Acid dyes: il nome deriva dal processo che viene effettuato in soluzione acida (pH compreso tra 2,0 e 6,0). Detti anche “anionic dyes”, questi coloranti comprendono molti composti con più sistemi cromoforici, accumulati dalla presenza di sostituenti ionici idrosolubili. Tendenzialmente si presentano come sali sodici di acidi solfonici di azocomposti, antrachinoni e trifenilmetani (Fig. 2.1 – e). La ragione principale dell'utilizzo di gruppi solfonici è che si possono facilmente introdurre nella struttura e risultano completamente dissociati nell'intervallo di pH utilizzato nel processo di tintura [76]. Questi coloranti sono quindi anionici in soluzione. In analogia ai Reactive dyes, i coloranti anionici possono essere utilizzati per tingere fibre che presentano gruppi cationici, come la lana o la seta [67 – 69]; le fibre proteiche, infatti, contengono gruppi amminici che a pH = 5,0 risultano ionizzati come $R-NH_3^+$. La tintura comporta lo scambio dell'anione associato allo ione ammonio nella fibra con un anione colorante a maggiore affinità per il substrato. Il colorante è quindi legato alla fibra non solo per attrazione elettrostatica, ma anche per affinità. Gli acid dyes possono essere suddivisi in tre categorie [76]:

- **Strong acid dyes:** vengono utilizzati in bagni a pH < 4,0 e sono caratterizzati da strutture molecolari piccole, che conferiscono un'elevata solubilità e colorazioni molto brillanti. Presentano un'elevata affinità per le fibre (specialmente la lana) portando spesso alla formazioni di interazioni ioniche. Nonostante siano in grado di penetrare facilmente all'interno del substrato, presentano stabilità non molto elevata.
- **Weak acid dyes:** sono molecole più complesse e con dimensioni maggiori, se comparate agli strong acid dyes. La minor presenza di gruppi solfonici ne riduce la solubilità in ambiente acquoso con conseguente minor affinità verso la fibra creando, principalmente, interazioni deboli. Le loro proprietà di resistenza e stabilità sono abbastanza elevate (soprattutto al lavaggio), anche se l'omogeneità

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

del colore risulta minore rispetto alla classe precedente. Vengono utilizzati in bagni a $\text{pH} = 5,0 - 7,0$.

- **Neutral acid dyes:** la presenza di catene alchiliche lunghe rende questi coloranti anionici molto idrofobici, limitandone la diffusione all'interno della fibra. L'aumento della temperatura del bagno può, in parte, migliorare la migrazione delle molecole, rendendo più omogeneo il colore in seguito all'adsorbimento. Presentano una buona resistenza al lavaggio e ottima stabilità alla luce. Sono impiegati in condizioni analoghe ai weak acid dyes.

Dato che la stabilità degli Acid dyes rientra nella media, spesso vengono effettuati trattamenti successivi (es. coordinazione con metalli di transizione) in modo da migliorarne le caratteristiche chimiche.

Oltre all'ambito tessile, parte degli Acid dyes trova impiego anche nel campo alimentare. Negli ultimi anni il mercato dei coloranti alimentari sintetici si è ampliato considerevolmente, arrivando a coprire il 41% della richiesta, per un valore di mercato stimato di ca. $7,79 \times 10^9$ US\$ nel 2020 [77]. Per poter essere utilizzati in questo specifico ambito, i coloranti devono essere sottoposti ad uno studio approfondito volto a valutarne i possibili effetti collaterali sull'uomo. Alcuni esempi di coloranti alimentari sintetici molto impiegati sono il Food Yellow 13 (Acid yellow 3), il Food Green S (Acid green 50) e il Food Blue 5 (Acid blue 3).

Vat dyes: vengono chiamati "vat" a causa del metodo con cui sono applicati ai tessuti, che utilizza un secchio o una vasca. Sono caratterizzati da un'elevata insolubilità in ambiente acquoso. Per poter essere utilizzati è necessario effettuare un trattamento in soluzione alcalina con la presenza di $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Nonostante i costi elevati di produzione e le colorazioni non particolarmente brillanti, in passato hanno trovato largo impiego nella colorazione delle fibre derivanti dalla cellulosa (principalmente il cotone) per via della loro elevata stabilità alla luce e al lavaggio [69]. La struttura principale di questa classe di coloranti è l'antrachinone (Fig. 2.1 – f), presentando molti derivati amminici, acilici, azoici e immidici. La mancanza di gruppi idrofili, o la loro scarsa presenza, rende queste strutture insolubili in acqua. Il trattamento con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ha lo scopo di ridurre l'antrachinone al corrispondente antraidrochinone, che è solubile in acqua e presenta un'elevata affinità con le fibre cellulosiche, riuscendo a colorarle in modo omogeneo. Dopo la colorazione, la struttura viene sottoposta ad una reazione d'ossidazione per tornare alla forma originale, conferendo al colorante l'elevata stabilità già citata [78].

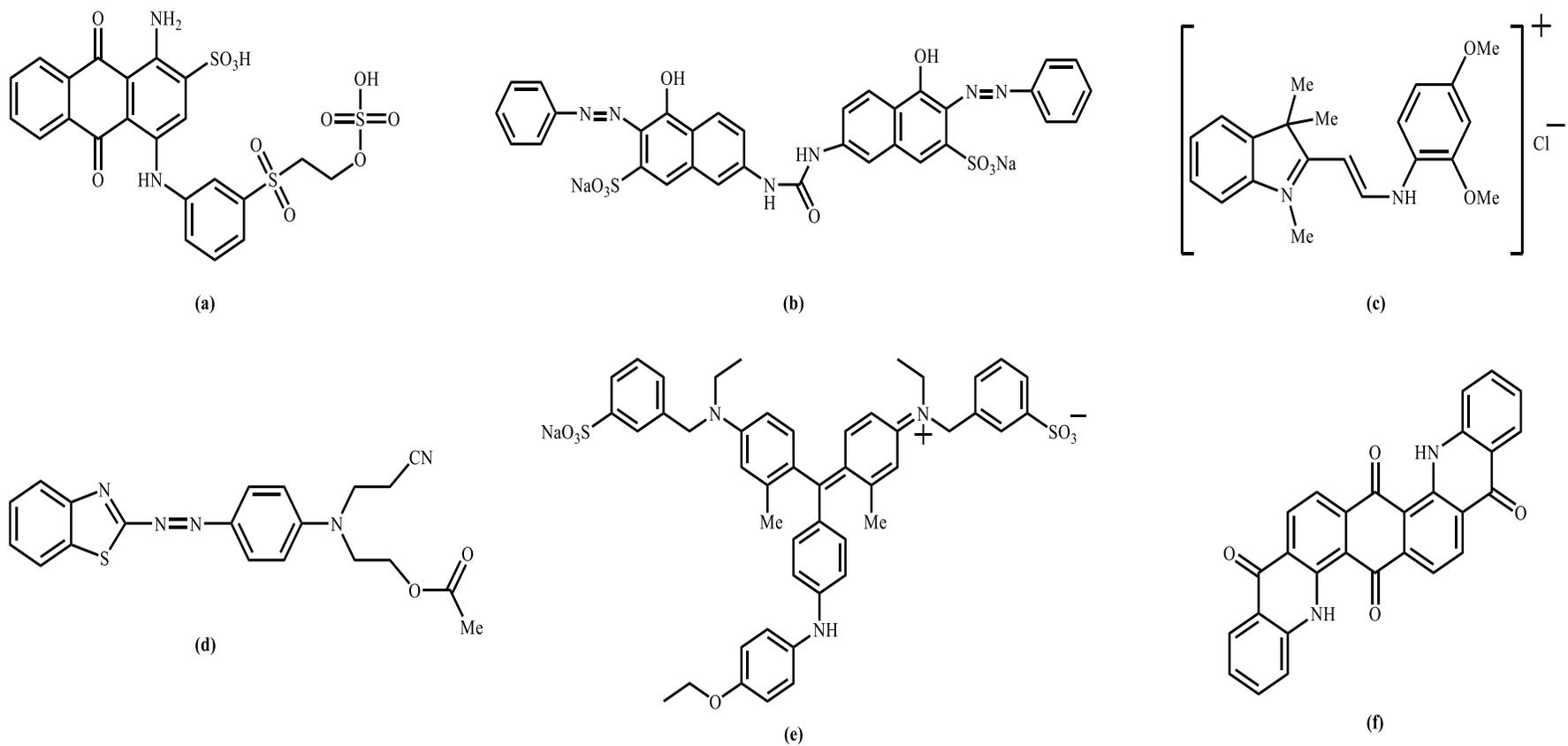


Figura 2.1 Strutture delle principali classi di coloranti sintetici: (a) Reactive Blue 19, (b) Direct Orange 26, (c) Basic Yellow 11, (d) Disperse Red 177, (e) Acid Blue 90, (f) Vat Violet 13

2.2 *Problematiche ambientali*

I coloranti sono i primi contaminanti ad essere identificati nelle acque reflue, in quanto anche in quantità molto piccole (1ppm) risultano altamente visibili, compromettendo la trasparenza dell'acqua e la solubilizzazione delle specie gassose [79].

Il processo di tintura si basa sulla capacità di fissaggio (o “di esaurimento”) delle molecole di colorante al substrato, utilizzando interazioni covalenti o elettrostatiche a seconda della classe di coloranti impiegata. Durante il processo di tintura/finitura è stato stimato un utilizzo di acqua di 1000 – 3000m³, per produrre dalle 12 alle 20t/d di tessuti colorati, con una perdita del colorante che varia tra il 10 e il 15% p/p, con picchi fino al 50% p/p per i Reactive dyes [79, 80]. La perdita di colorante può essere dovuta a molteplici fattori che spaziano da una scarsa affinità tra il colorante e la fibra (ad esempio per molecole di elevate dimensioni) fino alla presenza di reazioni secondarie nel bagno, come nel caso dei Reactive dyes (reazione di idrolisi) [71, 80].

L'elevata solubilità della maggior parte dei coloranti in acqua, associata alle strutture chimiche complesse, rende i coloranti fortemente resistenti alla biodegradazione e quindi altamente pericolosi per l'ambiente e per gli organismi viventi. Questo porta, come diretta conseguenza, a fenomeni di bioaccumulo nel suolo e negli organismi viventi, oltre alla contaminazione delle riserve idriche [65, 66]. La presenza di coloranti nei corsi d'acqua compromette il normale funzionamento degli ecosistemi acquatici, bloccando la trasmissione della luce e impedendo la fotosintesi degli organismi vegetali. Metalli pesanti come Cr, Co, Cu e Ni vengono spesso utilizzati nei processi di tintura per migliorare la solubilità e la stabilità dei coloranti; il loro utilizzo porta però ad un importante bioaccumulo nei pesci, con conseguente tossicità per l'essere umano [79].

Diversi studi hanno riportato una tossicità acuta attribuibile all'ingestione e/o inalazione dei coloranti, soprattutto ad opera dei composti azoici, che coprono ca. il 70% della produzione complessiva dei coloranti, grazie alle loro spiccate proprietà chimiche ed estetiche, essendo impiegati principalmente per tingere fibre cellulosiche come il cotone [80]. La tossicità di questa classe di coloranti riguarda la possibilità di decomposizione del legame azo ($-N=N-$) con formazione di ammine aromatiche. Quest'ultime sono altamente cancerogene e mutagene per l'uomo e vengono facilmente adsorbite dalla cute [80, 81]. Anche alcuni composti utilizzati durante le fasi di lavorazione e che vengono dispersi insieme ai coloranti possono essere ugualmente tossici per l'ambiente, gli organismi acquatici e

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

l'uomo. Fra questi composti sono compresi i tensioattivi (agenti bagnanti), i detergenti per il lavaggio dei tessuti ed altri additivi quali sali, acido solforico e agenti dispersivi [81].

Per limitare l'impatto ambientale e la tossicità per l'uomo, l'Unione Europea ha adottato una politica di etichettatura ecologica, che si basa sull'impatto del prodotto sull'ambiente durante l'intero ciclo di vita. Si tratta di un impegno a favore dell'ambiente, che può essere riassunto in due obiettivi [81]:

- promuovere la progettazione, la commercializzazione e l'uso di prodotti a ridotto impatto ambientale durante l'intero ciclo di vita;
- fornire ai consumatori una migliore informazione sull'impatto ambientale dei prodotti, senza compromettere la sicurezza dei prodotti o incidere in modo significativo sulle proprietà che rendono un prodotto idoneo all'uso.

Per quanto riguarda il settore tessile, sono stati adottati criteri per i prodotti su larga scala, come le magliette. Le restrizioni definiscono i livelli di impurezze di metalli ionici nei coloranti, vietando coloranti con complessi metallici a base di As, Cd, Cr, Hg, Pb, Sn, Zn o Cu. È vietato inoltre utilizzare coloranti che possano essere rilasciati o scissi come ammine aromatiche cancerogene o che siano a loro volta classificati come cancerogeni. Da un punto di vista chimico, si punta alla rimozione dei coloranti dall'acqua; a questo scopo sono state definite diverse metodologie che spaziano dall'adsorbimento (il metodo più efficace) al trattamento di decomposizione elettrochimica e/o termica. Negli ultimi anni si sta cercando di sviluppare tecnologie di adsorbimento ad elevate prestazioni, ecocompatibili e con costi di produzione ed esercizio contenuti. L'utilizzo di materiali inorganici, di sintesi o derivanti da fonti naturali, garantisce queste richieste.

2.3 Adsorbimento di coloranti da parte delle argille anioniche

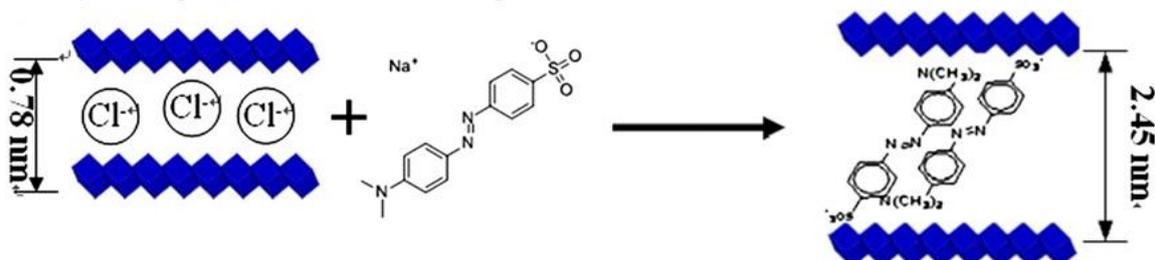
Oltre a rimuovere metalli pesanti come osso-anioni, le argille anioniche tipo idrotalcite (HT) possono essere utilizzate per eliminare specie anioniche organiche, come i coloranti. A seconda dell'HT utilizzata l'adsorbimento può procedere con differenti meccanismi, agendo su coloranti sia anionici che cationici [82]:

Adsorbimento superficiale: è stato riportato che molti composti organici presentano un'elevata affinità con la superficie dei materiali argillosi. L'adsorbimento superficiale, o fisisorbimento, porta all'adesione delle molecole di colorante sulla superficie dell'HT, sfruttando le interazioni che si generano tra i gruppi funzionali del colorante ed i cationi

dell'HT. Per favorire questo tipo di adsorbimento è necessario usare solidi con elevate aree superficiali. La sintesi di HT ZnO/Mg–Al–CO₃ con differenti rapporti atomici Zn/Mg ha evidenziato una capacità di adsorbimento nettamente maggiore per il composito con più elevata area superficiale [83].

Scambio ionico: la capacità di scambio ionico (AEC) dipende strettamente da parametri come natura dell'anione presente nell'interstrato dell'HT e dimensioni dell'anione da intercalare. È stata riportato come l'affinità tra i gruppi ossidrilici dell'HT e gli anioni intercalati aumenti nell'ordine $\text{NO}_3^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{OH}^- \ll \text{SO}_4^{2-} < \text{CO}_3^{2-}$ [84]. L'evidenza diretta è che le HT presentano un aumento dell'adsorbimento direttamente proporzionale alla carica della specie anionica intercalata [85]. La differenza di affinità è dovuta alla minore interazione che si crea tra l'anione e gli strati dell'HT, con conseguente aumento dello spessore dell'interstrato [46]. Lo studio dell'adsorbimento dei coloranti Acid Orange 52 (MO) e Acidic Scarlet GR (GR) sull'HT Ca–Al–Cl ha mostrato l'intercalazione di MO a doppio strato nella struttura, mentre GR è risultato adsorbito unicamente sulla superficie, probabilmente a causa delle sue elevate dimensioni (Fig. 2.2) [86].

Methyl orange (MO): Intercalation process



Acidic Scarlet GR (GR): Adsorption process

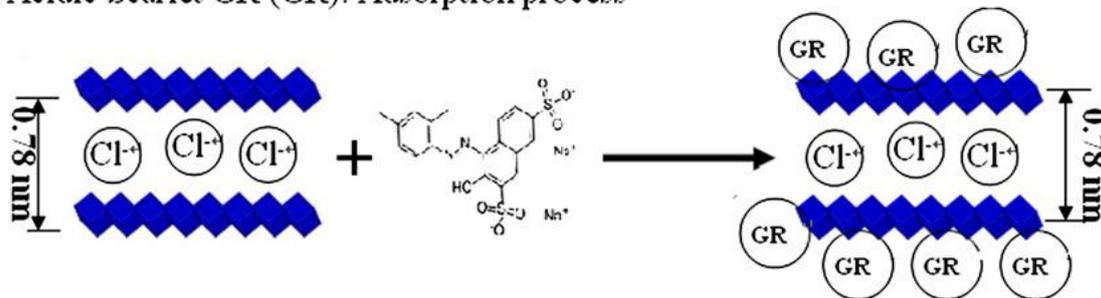


Figura 2.2 Rappresentazioni schematiche delle interazioni di MO e GR con l'HT Ca-Al-Cl [86]

Interazione elettrostatica: la possibilità di poter intercalare diverse specie anioniche nell'interstrato dell'HT ha promosso lo studio di sistemi in grado di interagire attraverso

interazioni elettrostatiche con le specie ioniche presenti in soluzione. Intercalando anioni di dimensioni molto elevate si ottengono materiali con elevati spessori dell'interstrato, facilitando l'interazione con coloranti cationici. Esempi di questi sistemi sono i poliosso-metallati come $[PW_{10}Mo_2O_{40}]^{5-}$ o gli anioni organici di elevate dimensioni [87, 88].

Effetto memoria: le HT calcinate trovano un largo utilizzo come adsorbenti; la calcinazione fino a 550 – 650°C porta alla decomposizione topotattica della struttura a doppio strato dell'HT, con formazione dei corrispettivi ossidi misti dei cationi M^{2+} e M^{3+} [80]. La calcinazione a temperatura controllata delle HT porta alla formazione di una struttura caratterizzata da elevate reattività e superficie specifica, con conseguente aumento della capacità adsorbente (Tabella 2.1).

Tabella 2.1 Capacità adsorbente dell'HT Mg–Al–NO₃ come tale (LDH) o dopo calcinazione a 500 °C (CLDH) per i coloranti Acid Blue 29 (AB-29), Reactive Orange 16 (RO-16) e Reactive Red 120 (RR-120) [89]

Dye	Adsorbent	Concentration	
		50 mg/L qt (mg/g)	100 mg/L qt (mg/g)
AB29	LDH	162.501	186.100
	CLDH	212.830	283.506
RO16	LDH	121.160	152.655
	CLDH	177.858	268.140
RR120	LDH	96.338	133.979
	CLDH	176.155	256.074

Nella maggior parte degli studi di adsorbimento, effettuati sulle HT calcinate, la ricostruzione legata all'effetto memoria viene riportata come il meccanismo più probabile. Infatti, in ambiente acquoso gli ossidi misti ricreano la struttura originale a doppio strato, portando le specie anioniche presenti in soluzione a posizionarsi nell'interstrato. Lo studio di adsorbimento del MO ha mostrato la presenza di molecole di colorante nell'interstrato, in conseguenza della ricostruzione di un'HT Zn–Al [90] (Fig. 2.3). Tuttavia, un processo di questo tipo è difficile da controllare a causa della presenza in soluzione di altre specie anioniche coesistenti con i coloranti.

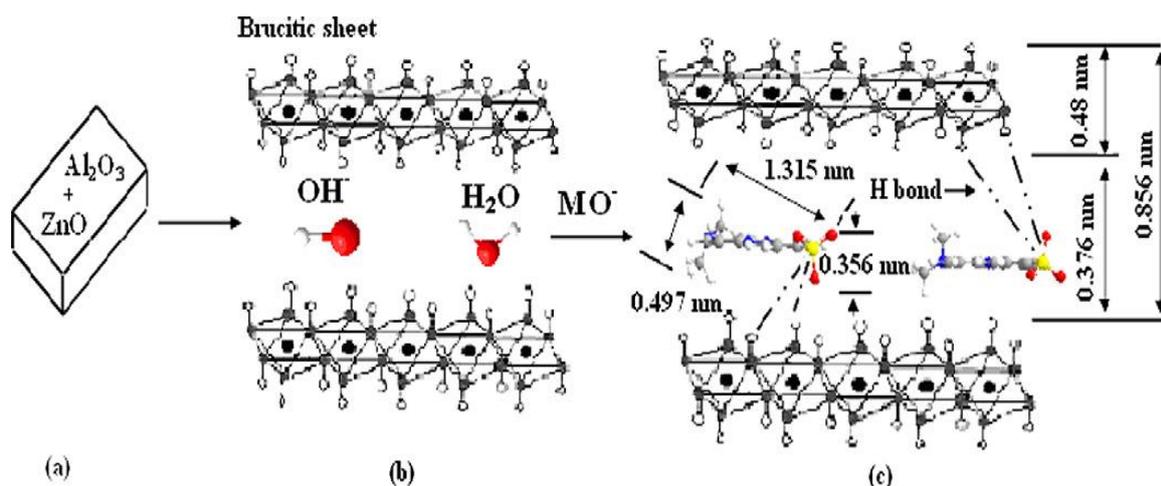


Figura 2.3 (a) HT calcinata; (b) ricostruzione del doppio strato per adsorbimento; (c) MO intercalato nell'HT ricostruita [90]

L'efficienza delle HT come materiali adsorbenti è influenzata da diversi parametri, tra i quali i più importanti sono la composizione dell'HT, il pH della soluzione, l'eventuale presenza di anioni competitivi e la temperatura alla quale viene effettuato l'adsorbimento. La composizione dell'HT è il parametro fondamentale in quanto agisce direttamente sulla morfologia e reattività dell'ossido misto modificandone le proprietà chimiche e fisiche. La morfologia dell'HT è funzione del rapporto atomico M^{2+}/M^{3+} ; una variazione di questo rapporto comporta una modifica dell'affinità nei confronti dei coloranti presenti in soluzione. Nello specifico, HT con rapporti atomici M^{2+}/M^{3+} pari a 2,0 o 3,0 presentano una maggior capacità di rimozione [91], che può essere associata ad una maggior superficie specifica dell'HT con conseguente maggior numero di siti attivi.

La capacità di adsorbimento di HT Mg–Al– CO_3 con differenti rapporti molari Mg/Al sono state studiate nell'adsorbimento del colorante Acid Blue 9 (AB-9). L'adsorbimento più elevato è stato osservato per rapporti atomici Mg/Al = 3,1 – 4,4. Per valori superiori del rapporto atomico è stata osservata una diminuzione dell'area superficiale, compromettendo l'adsorbimento dell'AB-9 (Tabella 2.2) [84]. Infine, una variazione del rapporto atomico M^{2+}/M^{3+} genera differenze nella densità di carica dello strato. L'assorbimento del MO sull'HT Zn–Al–Cl dipende dalle differenze nella carica dello strato, evidenziando un aumento della capacità di adsorbimento con il rapporto Zn/Al e, quindi, con la carica dello strato [92].

Tabella 2.2 Effetto dell'area superficiale sull'adsorbimento di AB-9 (concentrazione iniziale di colorante = 1,85mM)

Rapporto molare Mg/Al	Area superficiale [m ² /g]	Colorante adsorbito [colorante/nm ²]	Colorante rimasto in soluzione [mM]
1,9	40	0,26	9,9 x 10 ⁻²
3,0	118	0,09	7,3 x 10 ⁻³
3,1	123	0,09	2,9 x 10 ⁻³
4,4	110	0,10	2,9 x 10 ⁻³
5,6	81	0,14	2,9 x 10 ⁻³
7,6	29	0,37	4,4 x 10 ⁻²
8,0	23	0,45	1,2 x 10 ⁻¹
9,3	24	0,43	1,4 x 10 ⁻¹
10,7	21	0,47	2,2 x 10 ⁻¹

Il pH è un parametro fondamentale per il processo di adsorbimento, influenzando la struttura e le proprietà superficiali dell'HT (i gruppi ossidrilici sono protonati o deprotonati in funzione del pH), controllando anche la solubilità dei coloranti. Ne consegue che il valore ottimale al quale effettuare l'adsorbimento, dipende sia dalla stabilità chimica dell'HT che dalla natura dei coloranti utilizzati. Definendo il "punto di carica zero" (pH_{PZC}) come il valore di pH al quale la densità di carica elettrica netta su una superficie è nulla, si possono distinguere due casi [82, 93]:

- **pH < pH_{PZC}**: l'adsorbente presenta una carica superficiale positiva, esercitando una forte interazione elettrostatica con i coloranti anionici che si traduce in una maggior efficienza dell'adsorbimento,
- **pH > pH_{PZC}**: si ha una minore protonazione della superficie dell'HT, con meno cariche positive fino ad ottenere una carica superficiale negativa. Gli effetti competitivi degli ioni OH⁻ e la repulsione elettrostatica tra le molecole di colorante anionico ed i siti di adsorbimento attivo carichi negativamente dell'HT, portano ad una diminuzione della capacità di adsorbimento.

Lo studio dell'adsorbimento dei coloranti Reactive Blue 21 (RB-21) e Reactive Red 141 (RR-141), da parte dell'HT Mg–Al–CO₃, ha evidenziato una dipendenza dell'adsorbimento dal pH. Avendo valutato il punto di carica zero a ca. pH = 9,0, l'ipotesi avanzata è che si potrebbe avere una rimozione quasi totale dei due coloranti a pH = 2,0. Un aumento del pH della soluzione porta ad una diminuzione di efficienza di ca. il 20% già a pH = 3,0 arrivando a valori di adsorbimento del 20% per pH > 9,0 (Fig. 2.4 – a) [94]. Le strutture dei coloranti RB-21 e RR-141 sono visibili in figura 2.4 – b, c.

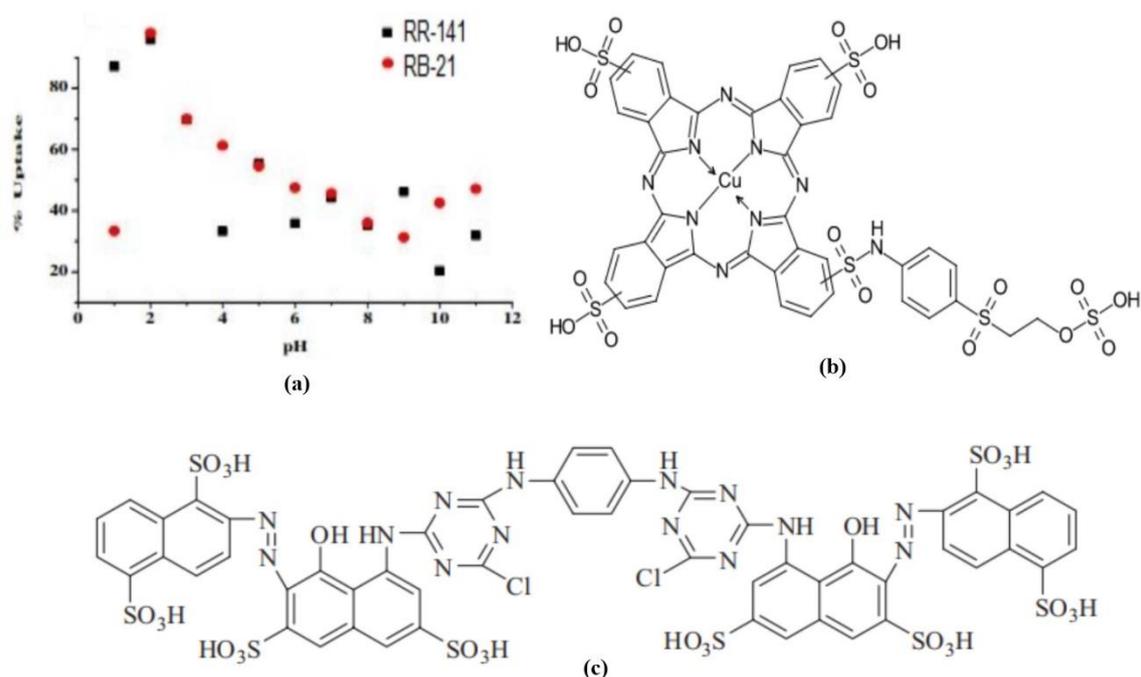


Figura 2.4 (a) Effetto del pH sull'adsorbimento dei coloranti RB-21 e RR-141 [94]; (b) struttura di RB-21; (c) struttura di RR-141

Un comportamento analogo è stato riscontrato nell'adsorbimento dei coloranti Reactive Blue Bezaktiv-150 (RBB-150) e Reactive Red-120 (RR-120) sull'HT Mg–Al–NO₃ [95], mostrando un massimo di adsorbimento a pH = 5,0 con successiva diminuzione per valori maggiori. Un aspetto interessante di questo studio è l'elevata differenza nella percentuale di rimozione tra i due coloranti (86% di rimozione per il RR-120 e 97% per il RBB-150). Le differenze nei valori possono derivare dall'affinità di ciascun colorante per l'HT. Il maggiore assorbimento del RBB-150 a pH 5,0 può essere giustificata dal fatto che la struttura (Fig. 2.5 – a) contiene solo quattro anelli aromatici rispetto ai sette presenti nella struttura del RR-120 (Fig.2.5 – b, c), rendendola più piccola di quest'ultima e favorendo l'accesso ai siti dell'HT.

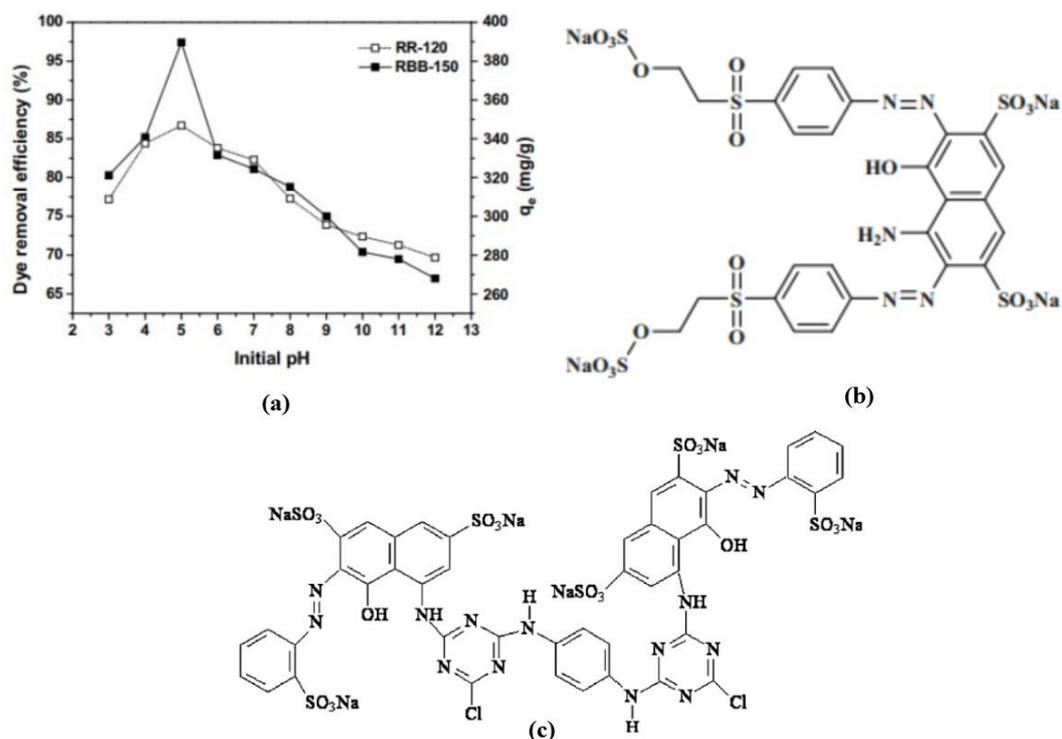


Figura 2.5 (a) Effetto del pH sull'adsorbimento dei coloranti RBB-150 e RR-120 [95]; (b) struttura di RBB-150; (c) struttura di RR-120

Tuttavia, alcuni adsorbimenti sono risultati indipendenti dal pH. L'utilizzo di HT Mg–Al–CO₃ calcinate ha mostrato come l'effetto del pH sull'adsorbimento fosse minimo per un ampio intervallo di valori di pH, facendo ipotizzare che questo risultato fosse attribuibile alla ricostruzione della struttura a doppio strato con l'intercalazione del colorante o al rilascio dei gruppi OH⁻ in soluzione [96]. Questo è un vantaggio per le HT calcinate in relazione ad altri tipi di materiali adsorbenti che, di solito, mostrano una grande dipendenza dal pH [82].

Un'ampia varietà di anioni e composti organici sono spesso presenti nella acque reflue e possono competere con i coloranti nell'adsorbimento. Diversi studi hanno valutato questo effetto sull'adsorbimento, affermando che per quantità limitate di queste specie l'affinità del materiale adsorbente, verso i coloranti, non subisce sostanziali variazioni. Viceversa, con quantità considerevoli la competizione ai siti attivi dell'adsorbente diventa importante diminuendo la percentuale di colorante adsorbito [94, 97] (Fig. 2.6). Nello studio dell'adsorbimento dei coloranti RB-21 e RR-141, la presenza in soluzione di 50 ppm di anioni Cl⁻, porta ad una diminuzione della capacità di adsorbimento del 40% per il colorante RR-141. Una deviazione dal normale comportamento alle basse concentrazioni è mostrata dallo

ione SO_4^{2-} , che già con una concentrazione di 10 ppm evidenzia una diminuzione della percentuale di rimozione del colorante RB-21 di circa il 60% [94].

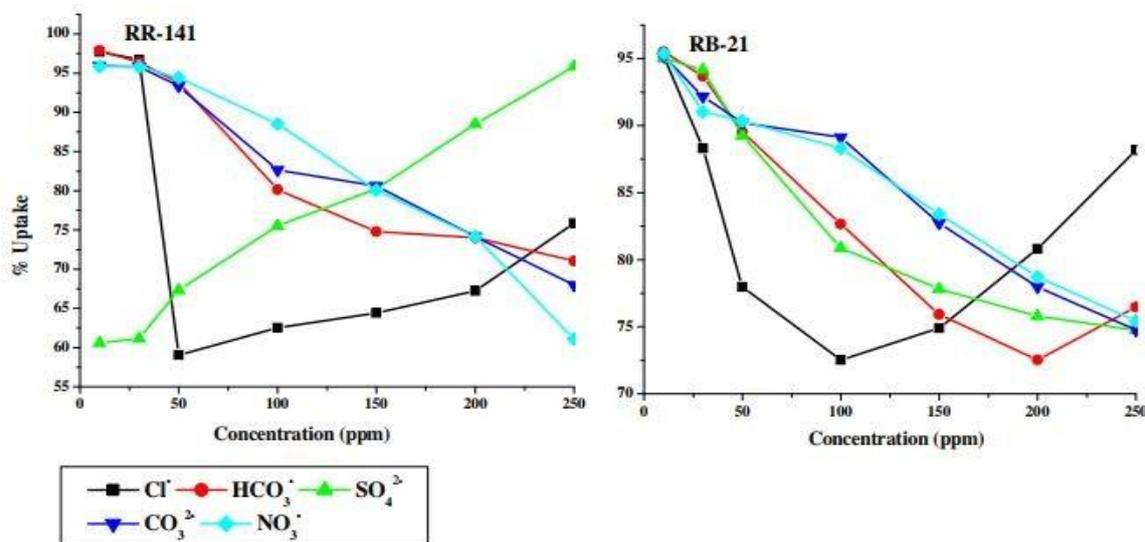


Figura 2.6 Effetto della presenza di anioni competitivi nella soluzione di RR-141 e RB-21 [94]

La temperatura può influenzare la mobilità e la solubilità dei coloranti e modificare la capacità di adsorbimento dell'HT. Nella maggior parte dei casi è stato riscontrato un aumento di efficienza con la temperatura, indicando un processo di tipo endotermico, probabilmente dovuto all'aumento della mobilità delle molecole di colorante sulla superficie dell'HT. Per esempio, nell'adsorbimento del colorante Acid Brown 14 (AB-14, Fig. 2.7 – b) sull'HT Mg-Fe-CO_3 calcinata è stato riportato un aumento della capacità di adsorbimento da 130mg g^{-1} a 540mg g^{-1} , aumentando la temperatura da 10 a 50°C (Fig. 2.7 – a) [98]. Al contrario, una diminuzione di efficienza con l'aumento di temperatura, indica un adsorbimento di tipo esotermico; l'aumento della temperatura, in questo caso, va a diminuire le forze di interazione adsorbato-adsorbente, rendendo meno efficace il fenomeno ad elevata temperatura [93, 99].

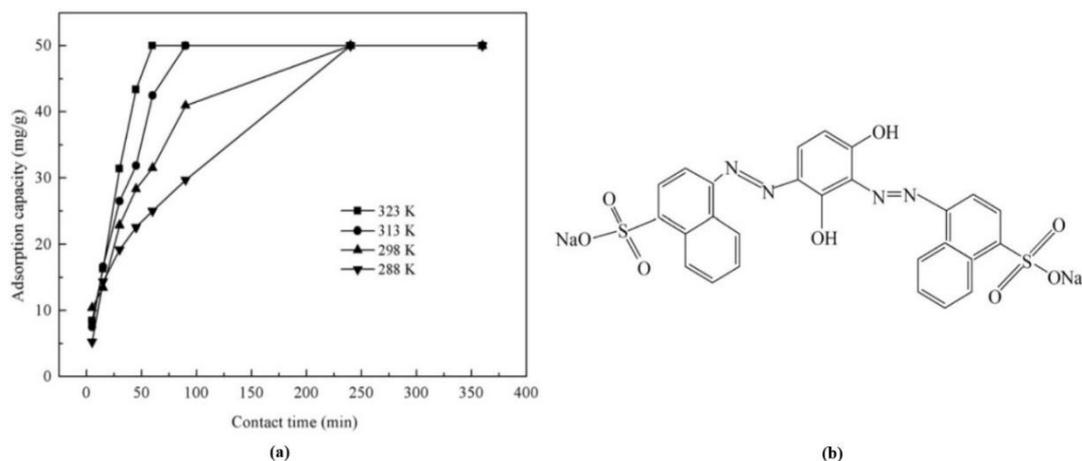


Figura 2.7 (a) Effetto della temperatura sull'adsorbimento di AB-14 sull'HT Mg-Fe-CO₃ calcinata; (b) struttura di AB-14 [98]

Altri fattori che influenzano l'adsorbimento sono le quantità di colorante e di HT presenti nella soluzione, riguardando maggiormente aspetti economici, per ottimizzare il processo di decontaminazione. Da questo punto di vista, è bene tenere conto della capacità di fotodegradazione delle HT; in letteratura sono riportati diversi studi con la valutazione della possibilità di decomporre per via fotochimica i coloranti adsorbiti [82]. La capacità di adsorbimento e l'attività nella fotodegradazione sono stati studiati sui coloranti MO e Food Green 3 (FG-3), utilizzando HT non calcinate, ottenendo i valori più elevati di adsorbimento e di attività fotocatalitica per l'HT Mg-Al-Cl (rapporto atomico Mg/Al = 3). Questo risultato è stato attribuito alle migliori proprietà strutturali, alla carica dello strato più elevata ed alle piccole dimensioni delle particelle [92].

Considerato che la maggior parte dei coloranti sono azo - composti (la funzionalità azoica è fortemente reattiva e può essere usata in molte sintesi) e presentano strutture aromatiche più o meno complesse, lo studio della proprietà fotocatalitiche delle HT associata ai coloranti porterebbe ad un notevole contributo dell'economia circolare, incrementando l'ecosostenibilità del settore dei coloranti e favorendo un riutilizzo dei materiali di scarto derivanti dalla loro decomposizione fotochimica.

2.4 Adsorbimento da parte dei geopolimeri

Recentemente le proprietà adsorbenti dei geopolimeri (GP) hanno suscitato un forte interesse per la rimozione di coloranti cationici in soluzioni acquose. Tuttavia, la letteratura relativa a questa applicazione è ancora limitata e principalmente focalizzata sulla valutazione della capacità di adsorbimento del colorante cationico Blu di metilene (MB, Fig. 2.8).

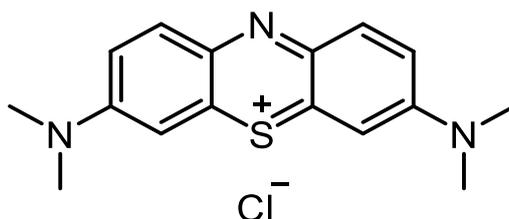


Figura 2.8 Struttura chimica del Blu di Metilene (MB)

Come per le idrotalciti (HT), i principali fenomeni di adsorbimento dei GP sono l'adsorbimento superficiale e lo scambio ionico; a questo scopo è necessario sintetizzare adsorbenti con un adeguato equilibrio tra area superficiale e dimensione dei pori, in modo da permettere la diffusione di molecole di elevate dimensioni. La sintesi di un GP mesoporoso da metacaolino e cenere di riso [100] ha evidenziato un aumento della superficie specifica, del diametro e del volume dei pori rispetto alle materie prime (Tabella 2.3), con una capacità di adsorbimento di $276,9 \text{ mg g}^{-1}$ per il colorante Basic Violet 3 (MV10B).

Tabella 2.3 Proprietà fisiche dei campioni di geopolimero (GP), geopolimero mesoporoso (MGP), metacaolino (MK) e cenere di riso (RHA) [100]

Sample	Specific surface area ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Total pore volume ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	Average pore diameter (nm)
GP	27	0.13	9.1
MGP	62	0.36	14.3
MK	25	0.06	6.4
RHA	30	0.10	6.6

Diversi studi indicano che il processo di interazione chimica comporta la condivisione e lo scambio di elettroni tra il colorante ed i gruppi funzionali del GP [101]. Ricordando che la struttura geopolimerica presenta una carica negativa netta dovuta alla presenza di Al(III), i cationi (Na^+ o K^+) presenti nelle cavità strutturali hanno lo scopo di bilanciare la carica del composto. Durante l'adsorbimento, la rimozione di un colorante può essere giustificata dalle

interazioni tra la carica positiva del composto organico e la carica negativa dell'Al tetraedrico del GP (Fig. 2.9).

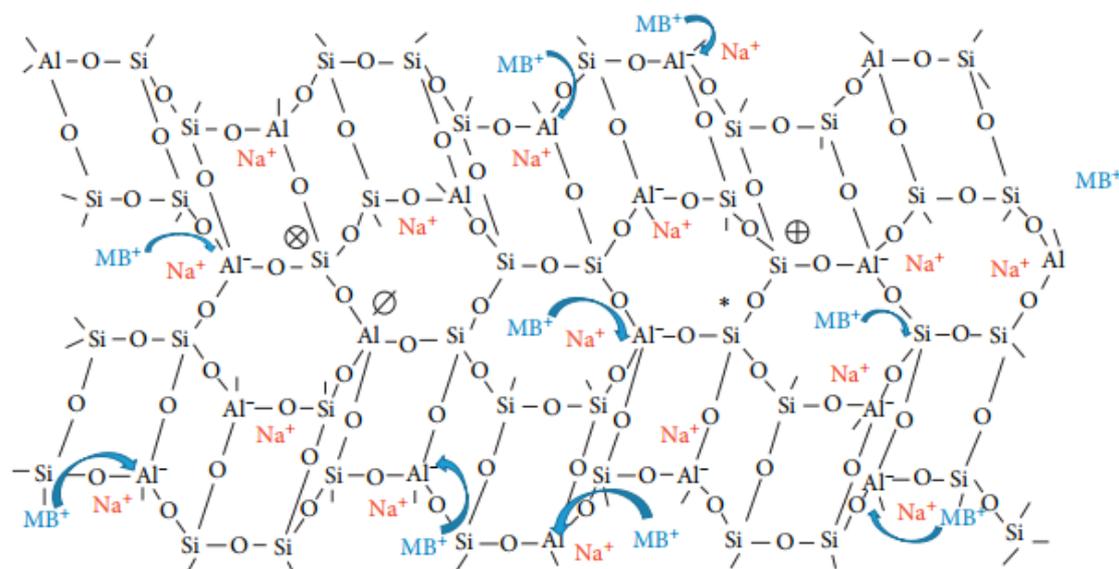


Figura 2.9 Rappresentazione del meccanismo di adsorbimento del MB da parte di un geopolimero [101]

Come per le HT, l'efficienza dei GP come adsorbenti è influenzata da diversi parametri: il pH della soluzione, la composizione del GP, la temperatura di esercizio ed il tempo di contatto. Data la forte influenza sia sulla carica superficiale dell'adsorbente che sulla solubilità del colorante in acqua, la valutazione del pH ottimale di esercizio è il parametro più importante in uno studio di adsorbimento. La figura 2.10 – a rappresenta l'effetto del pH iniziale della soluzione nell'adsorbimento del MB su un GP a base di metacaolino con rapporto Si/Al = 2,5 [101]. È stato osservato come l'efficienza di rimozione aumenti con il pH, raggiungendo il 91,2% a pH = 12,06. La rimozione è influenzata dalla variazione del pH della soluzione: in ambiente acido la superficie del GP è circondata da ioni H^+ che diminuiscono l'interazione degli ioni MB^+ con i siti attivi del GP, mentre in ambiente basico la concentrazione di ioni H^+ diminuisce generando una buona interazione tra gli ioni del colorante ed i siti attivi della superficie [102, 103].

Per confermare questi risultati è necessario determinare il pH corrispondente al punto di carica zero (pH_{PZC}) dell'adsorbente (Fig. 2.10 – b): per valori di $pH < pH_{PZC}$ la superficie del GP è carica positivamente, mentre assume una carica negativa per pH maggiori. L'aumento della rimozione può essere giustificato dall'attrazione elettrostatica tra le particelle

del GP, che è carico negativamente, ed il colorante cationico, che è carico positivamente [101].

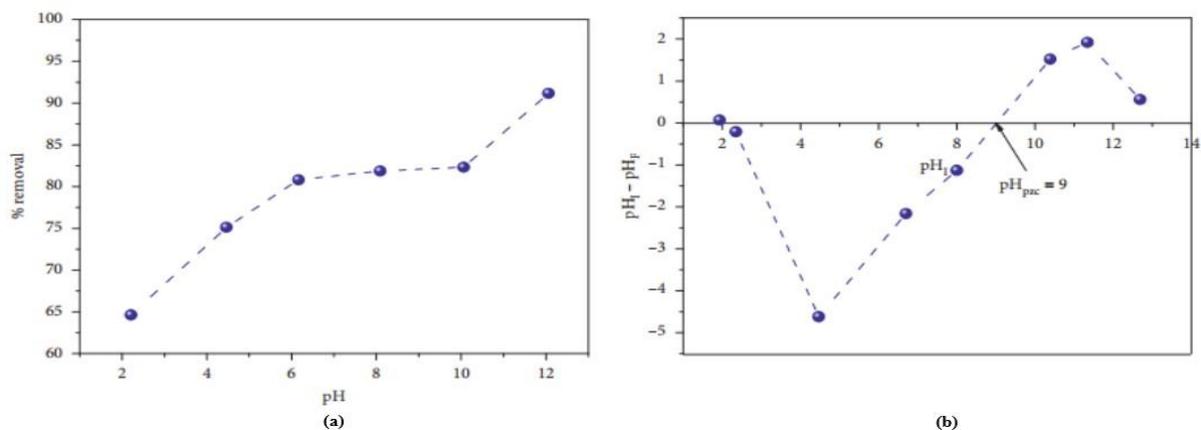


Figura 2.10 (a) Effetto del pH sull'adsorbimento di MB, (b) punto di carica zero (pH_{PZC}) del geopolimero a base di metacaolino (Si/Al = 2,5) [101]

Un comportamento analogo è stato riscontrato nell'adsorbimento del MB su due GP a base di metacaolino, caratterizzati dalle diverse quantità di acido fosforico utilizzate per la sintesi [104]. I risultati mostrano come il potere di adsorbimento di entrambi i GP aumenti con il graduale aumento del pH, a partire da $pH = 3,0$, e come l'adsorbimento massimo sia raggiunto a $pH = 10,0$ (Fig. 2.11). Sebbene i due composti mostrino differenze nella capacità di adsorbimento a pH acido, entrambi i campioni evidenziano profili di adsorbimento simili a pH neutro e basico. La variazione nell'adsorbimento di MB a pH inferiore è stata attribuita all'area superficiale più elevata ed all'aumento di porosità nel geopolimero "GP-1M", che porta ad un aumento dell'adsorbimento.

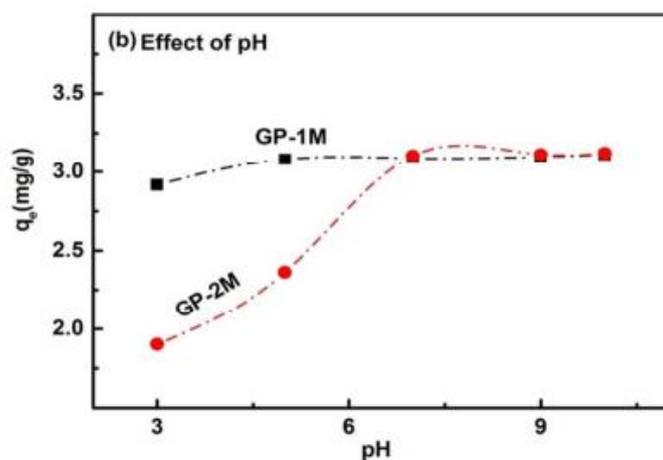


Figura 2.11 Effetto del pH nell'adsorbimento di MB su due geopolimeri a base di metacaolino attivati con H_3PO_4 [104]

Tuttavia, in letteratura sono presenti alcuni studi nei quali la dipendenza dell'adsorbimento dal pH risulta opposta a quella appena mostrata. Per esempio, l'adsorbimento di MB su un GP composito a base metacaolino [105], ha evidenziato una diminuzione dell'efficienza di rimozione dall' 84,2 al 75,5% con l'aumento del pH da 3,0 a 8,0 (Fig. 2.12). La diminuzione della capacità di adsorbimento, con l'aumento del pH, è stata attribuita alla ionizzazione dell'adsorbente e dell'adsorbato, con lo sviluppo di forze repulsive. Inoltre, è stato riportato che a valori di pH più elevati, gli ioni OH^- ostacolano l'adsorbimento del colorante. I gruppi ossidrilici sulla superficie del GP sembrano svolgere un ruolo importante nel processo di adsorbimento del colorante.

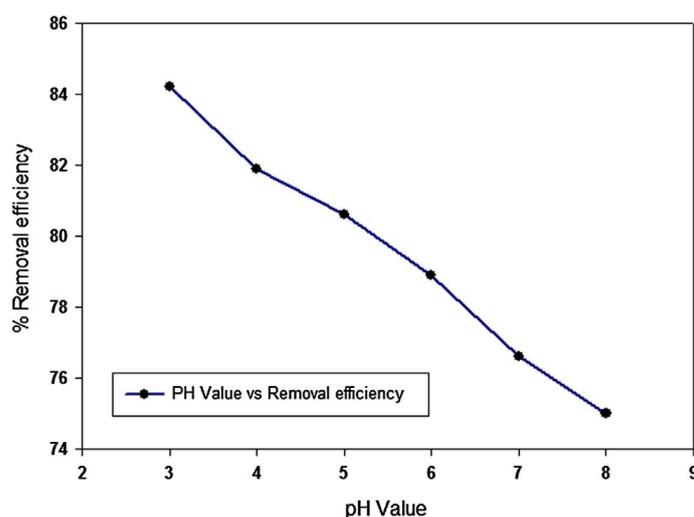


Figura 2.12 Effetto del pH sull'adsorbimento di MB da parte di un geopolimero composito a base di metacaolino [105]

La composizione chimica, in analogia a quanto visto per le HT, influenza fortemente la capacità di adsorbimento dei GP, tuttavia in letteratura è riportato un solo lavoro che tratta questo effetto [106]. La figura 2.13 mostra l'influenza del rapporto Si/Al sulla rimozione del colorante Acid Orange 7 (O-II) utilizzando alcuni pellet di GP a base di fly ash, caratterizzati da differenti rapporti Si/Al. Analizzando il grafico è possibile notare un massimo di adsorbimento in corrispondenza di un rapporto Si/Al = 2,0 e una calo dell'efficienza discostandosi da questo. Questo andamento è stato correlato all'aumento del rapporto Si/Al: un aumento di questo rapporto determina un aumento delle dimensioni medie dei pori, con conseguente diminuzione della superficie specifica e della capacità adsorbente [107].

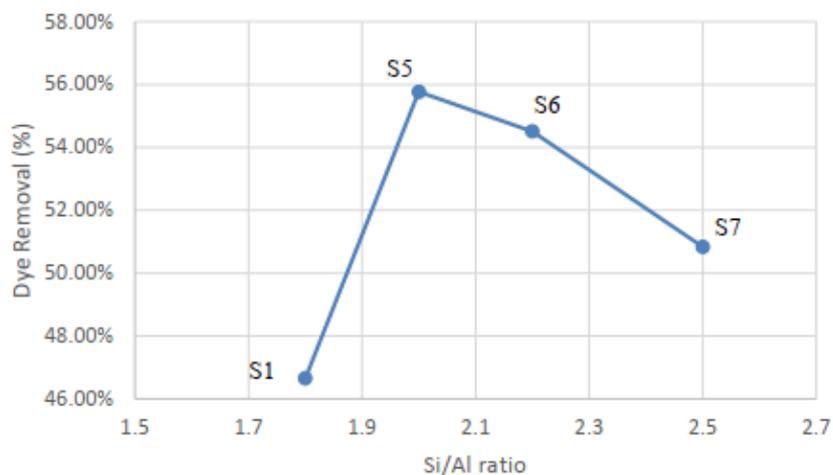


Figura 2.13 Effetto del rapporto Si/Al sull'adsorbimento del colorante O-II [106]

La valutazione della temperatura è necessaria ai fini applicativi di un materiale adsorbente, in quanto la variazione di temperatura può influenzare notevolmente la mobilità di un composto, determinando un aumento o una diminuzione della capacità adsorbente rispetto alla termodinamica del processo (l'adsorbimento può essere sia esotermico che endotermico). L'effetto della temperatura sull'adsorbimento del MB da parte di un GP a base di fly ash (Si/Al = 2,4) mostra un aumento della capacità di adsorbimento da 37,58 a 39,84mg g⁻¹ aumentando la temperatura da 20 a 70°C (Fig. 2.14) [108]. Questo andamento può essere attribuito oltre che ad una maggior mobilità delle molecole, ad un rigonfiamento del GP con conseguente esposizione di un maggior numero di siti attivi.

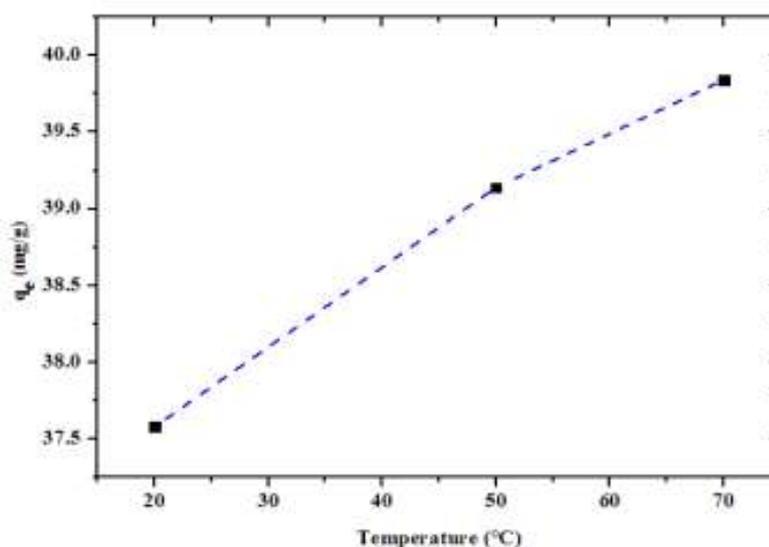


Figura 2.14 Effetto della temperatura nell'adsorbimento di MB da parte di un geopolimero a base di fly ahs (Si/Al =2,4) [108]

Un effetto opposto è stato invece ottenuto nell'adsorbimento di MB da parte del GP composito citato precedentemente [105]. In questo studio, l'efficienza di rimozione di MB diminuiva dall'85,6 al 56,9%, per un aumento della temperatura da 25 a 50 °C, evidenziando la natura esotermica del processo di adsorbimento sul materiale composito.

Lo studio del tempo di contatto ha lo scopo di determinare il tempo impiegato dal sistema adsorbente – adsorbato per raggiungere l'equilibrio. Parametri come questo vengono valutati per definire aspetti strettamente applicativi ed ottimizzare il processo industriale. Altri parametri legati all'ottimizzazione del processo di decontaminazione sono la concentrazione del colorante presente in soluzione e la quantità di adsorbente impiegata. Lo studio del GP a base di metacaolino, caratterizzato dal rapporto $Si/Al = 2,5$ [101], ha evidenziato che la percentuale di rimozione del MB è particolarmente rapida nei primi 30 min. In seguito, il tempo di equilibrio viene raggiunto in 180min, per le soluzioni contenenti 20 e 30mg/L di colorante, e 150 min per quella contenente 40mg/L. È stato osservato come per un aumento del tempo di contatto da 30 a 240min, l'efficienza aumenti da 87,5 a 100,0%, da 90,0 a 99,0% e da 87,5 a 97,9% per le concentrazioni di 20, 30 e 40mg/L, rispettivamente. La diminuzione della rimozione di MB con l'aumento della sua concentrazione iniziale è stata attribuita alla saturazione della superficie adsorbente ad elevate concentrazioni di colorante (Fig. 2.15).

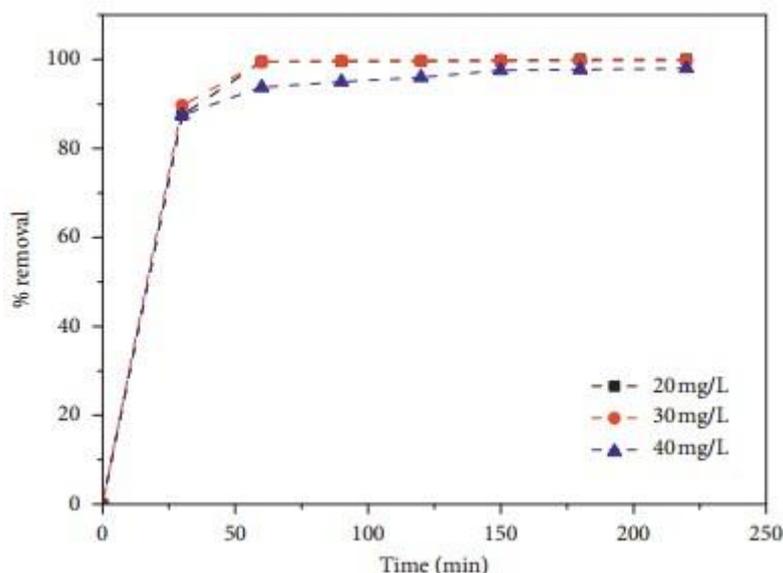


Figura 2.15 Effetto del tempo di contatto sull'adsorbimento di MB da parte di un geopolimero a base di metacaolino ($Si/Al = 2,5$) [101]

Un recente studio ha valutato la possibilità di rimuovere il colorante Acid Green 16 (AG-16, colorante zwitterionico) utilizzando un GP mesoporoso composito a base di metacaolino e Fe_2O_3 [109]. La peculiarità di questo adsorbente riguarda il forte carattere magnetico conferito dall'ossido di Fe(III). Grazie a questa proprietà si può favorire la separazione del composito dalla soluzione trattata, tramite l'utilizzo di appositi sistemi magnetici, individuando $\text{pH} = 2.3$ come valore ottimale per ottenere un'elevata rimozione del colorante. Il GP ha mostrato una capacità di adsorbimento di 400mg g^{-1} con una percentuale di rimozione del 98,5% (Fig. 2.16 – a), con adsorbimento maggiore nei primi 10 min ed equilibrio raggiunto dopo 30min (Fig. 2.16 – b). Il processo di adsorbimento risultava endotermico, con un aumento dell'adsorbimento incrementando la temperatura da 298 a 328 K (Fig. 2.16 – c). Inoltre, l'adsorbente mostrava un'elevata riciclabilità in seguito a calcinazione, mantenendo un'eccellente efficienza di rimozione del colorante dopo diversi cicli di utilizzo. La struttura del colorante AG-16 è riportata in figura 2.16 – d.

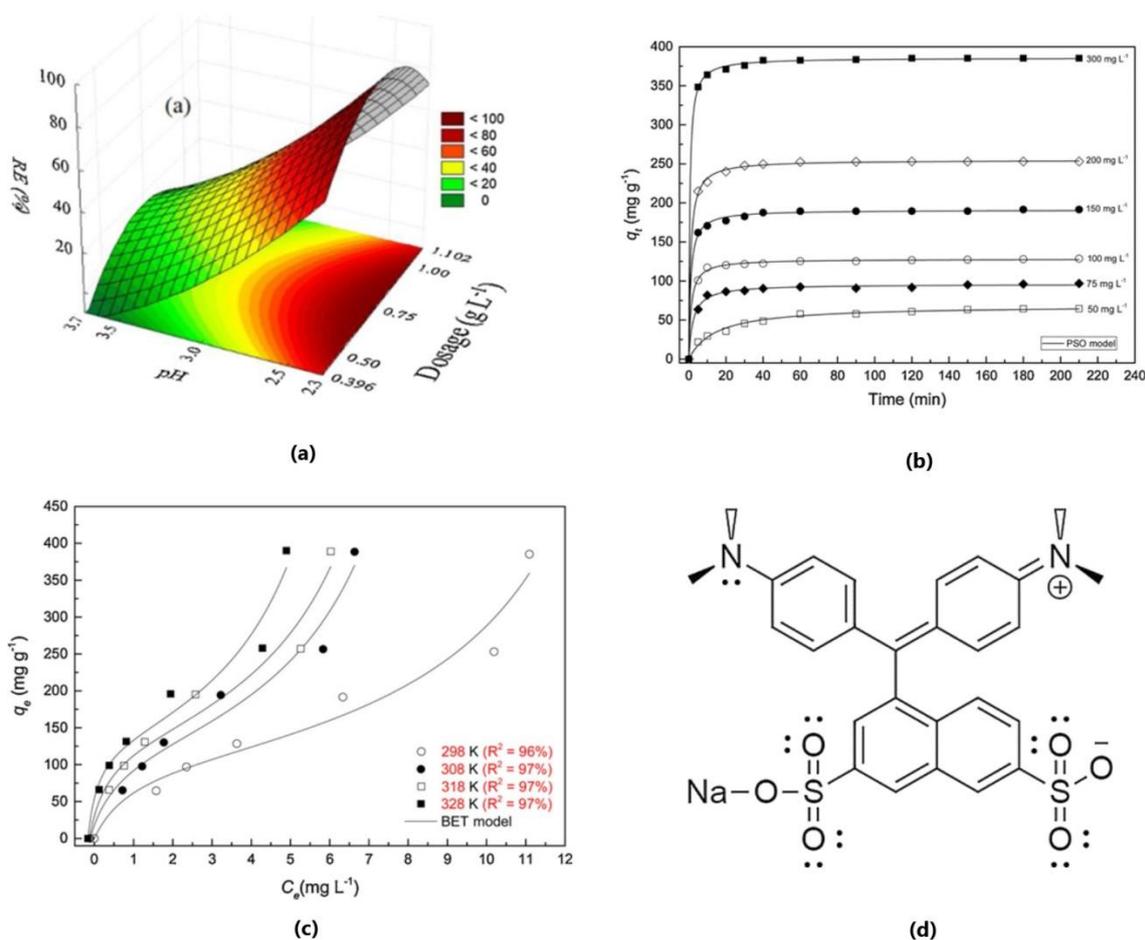


Figura 2.16 Effetto del pH (a), del tempo di contatto (b) e della temperatura di esercizio nell'adsorbimento del colorante AG-16; (d) struttura chimica del colorante AG-16 [109]

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

La possibilità di formulare compositi con proprietà di fotodegradazione ha recentemente favorito un forte interesse nello sviluppo di GP adsorbenti. In letteratura sono riportati diversi studi sulla possibilità di degradare i coloranti per via fotochimica. La capacità di adsorbimento e l'attività di fotodegradazione sono stati studiati per alcuni coloranti, come MB, MV e Direct Red 28 (CR) [110]. Per esempio, un adsorbente fotocatalitico, preparato utilizzando un GP a base di metacaolino e nanoparticelle di $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ e modificato con il tensioattivo cationico CTAB (cetil – trimetilammonio bromuro), utilizzato nella rimozione del MB ha mostrato un aumento dell'efficienza di adsorbimento/degradazione rispetto al GP composito non modificato [111].

L'incorporazione del 5,0% in peso di nanoparticelle $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ portava ad un'efficienza massima di degradazione del 97,0% in 60 min. L'aumento dell'adsorbimento e dell'attività di degradazione, sono stati attribuiti alla modifica della struttura del GP composito, che facilitava l'incorporazione delle nanoparticelle nei pori interni del composito, portando ad un aumento dell'area superficiale del GP. In analogia a quanto discusso per le HT, la possibilità di formulare compositi geopolimerici con caratteristiche di questo tipo, evidenzia un chiaro vantaggio dal punto di vista economico, valorizzando aspetti come l'ecosostenibilità dei processi ed il potenziale recupero di composti chimici derivanti dal processo di fotodegradazione, per l'utilizzo in processi produttivi a valle.

Bibliografia

- [1] Davidovits, J.: 2020, *Geopolymer Chemistry & Applications 5th edition*, Insitut Géopolymère Saint-Quentin (FR)
- [2] Medri, V.: 2009, *L'industria dei laterizi* **115**, 48
- [3] Wagh, A. S.: 2004, in A. S. Wagh (ed.), *Chemically Bonded Phosphate Ceramics*, pp 1 – 13, Elsevier, Oxford (UK)
- [4] Duxson, P.: 2006, *Ph.D. thesis*, Department of Chemical Engineering, University of Melbourne
- [5] Davidovits, J.: 1994, *J. Materials Education* **16**, 91
- [6] www.geopolymer.org
- [7] Davidovits, J.: 1991, *J. Thermal Analysis* **37**, 1633
- [8] Lee, W. K.: 2003, *Ph.D. thesis*, Department of Chemical Engineering, University of Melbourne
- [9] Loewenstein, W.: 1954, *Am. Mineral.* **39**, 92
- [10] Medri, V.: 2011, in C. L. e M. Romagnoli (ed.), *Geopolimeri: polimeri inorganici chimicamente attivati*, pp 23 – 42, Lulu.com
- [11] Fletcher, R. A., MacKenzie, K. J., Nicholson, C. L., and Shimada, S.: 2005, *Journal of the European Ceramic Society* **25** (9), 1471
- [12] Wu, Y., Lu, B., Bai, T., Wang, H., Du, F., Zhang, Y., Cai, L., Jiang, C., and Wang, W.: 2019, *Construction and Building Materials* **224**, 930
- [13] Leonelli, C., Kamseu, E., Medri, V., and Fabbri, S.: 2010, *Ceramica informazione* **489**, 305
- [14] Medri, V., Fabbri, S., Dedecek, J., Sobalik, Z., Tvaruzkova, Z., and Vaccari, A.: 2010, *Applied Clay Science* **50** (4), 538
- [15] Leonardi, C.: 2010, *Thesis*, Università degli Studi di Bologna
- [16] Khale, D. and Chaudhary, R.: 2007, *Journal of Materials Science* **42**, 729
- [17] Phair, J. and Van Deventer, J.: 2001, *Minerals Engineering* **14** (3), 289
- [18] Centre Européen d'Etude des Silicates., C. E. E. S.: 2019, *Soluble silicates – Chemical, toxicological, ecological, and legal aspects of production, transport, handling, and application*
- [19] Panagiotopoulou, C., Kontori, E., Perraki, T., and Kakali, G.: 2007, *Journal of Materials Science* **42**, 2967

- [20] Xu, H. and Van Deventer, J.: 2000, *International Journal of Mineral Processing* **59** (3), 247
- [21] Studart, A. R., Gonzenbach, U. T., Tervoort, E., and Guackler, L. J.: 2006, *J. Am. Ceram. Soc.* **89** (6), 1771
- [22] Papa, E.: 2011, *Thesis*, Università degli Studi di Bologna
- [23] Landi, E., Medri, V., Papa, E., Dedecek, J., Klein, P., Benito, P., and Vaccari, A.: 2013, *Applied Clay Science* **73**, 56
- [24] Kolousek, D., Brus, J., Urbanova, M., Andertova, J., Hulinsky, V., and Vorel, J.: 2007, *J. Mater. Sci.* **42**, 9267
- [25] Brooks, R., Bahadory, M., Tovia, F., and Rostami, H.: 2010. *Int. J. Sustain. Eng.* **3**, 211
- [26] Mackenzie, K. and Welter, M.: 2014, in Low (ed.), *Advances in Ceramic Matrix Composites (Second Edition)*, pp. 545 – 568, Woodhead Publishing, second edition
- [27] Medri, V., Papa, E., Mor, M., Vaccari, A., Natali Murri, A., Piotte, L., Melandri, C., and Landi, E.: 2020, *Applied Clay Science* **193**, 105678
- [28] Mueller, P. and Tomas, J.: 2012, *Chemical Engineering Technology* **35**, 1677
- [29] Hu, Y., Qu, M., Li, H., Yang, Y., Yang, J., Qu, W., and Liu, W.: 2019, *Fuel* **236**, 1043
- [30] Dedecek, J., Tvaruzkova, Z., and Sobalik, Z.: 2008, *J. Am. Ceram. Soc.* **91** (9), 3052
- [31] Tang, Q., Wang, K., Yaseen, M., Tong, Z., and Cui, X.: 2018, *Journal of Cleaner Production* **193**, 351
- [32] Andrejkovičová, S., Sudagar, A., Rocha, J., Patinha, C., Hajjaji, W., Ferreira da Silva, E., Velosa, A., and Rocha, F.: 2016, *Applied Clay Science* **126**, 141
- [33] Ge, Y., Cui, X., Kong, Y., Li, Z., He, Y., and Zhou, Q.: 2015, *Journal of Hazardous Materials* **283**, 244
- [34] Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., and Nigam, P.: 2001, *Bioresour. Technol.* **77**, 247
- [35] Crini, G.: 2006, *Bioresour. Technol.* **97**, 1061
- [36] EPA: 2000, *Wastewater Technology Fact Sheet*, United States Environmental Protection Agency (EPA), EPA 832-F-00-017
- [37] Mohammadi, A., Daemi, H., and Barikani, M.: 2014, *International Journal of Biological Macromolecules* **69**, 44
- [38] Sazama, P., Bortnovsky, O., Dedecek, J., Tvaruzkova, Z., and Sobalik, Z.: 2011, *Catalysis Today* **164** (1), 92

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

- [39] Selvam, T., Inayat, A., and Schwieger, W.: 2014, *Dalton Transactions* **43**, 10365
- [40] Cheng, T. W., Lee, M. L., Ko, M. S., Ueng, T.H., and Yang, S.F.: 2012, *Applied Clay Science* **56**, 90
- [41] Trifirò F., and Vaccari, A.: 1996, in G., Alberti, and T., Bein (eds.), *Comprehensive Supramolecular Chemistry Vol.7*, pp. 251 – 291, Elsevier Science Ltd., Oxford
- [42] Cavani, F., Trifirò, F., and Vaccari, A.: 1991, *Catalysis Today* **11** (2), 173
- [43] de Roy, A., Forano, C. and Besse, J. P.: 2006, in V. Rives (ed.), *Layered Double Hydroxides: Present and Future*, pp. 1 – 39, Nova Science, New York
- [44] Wiyantoko, B., Kurniawati, P., Purbaningias, T. E., and Fatimah, I.: 2015, *Procedia Chemistry* **17**, 21 , 3rd International Seminar on Chemistry 2014
- [45] Herald, E., Santosa, S., Triyono, and Wijaya, K.: 2015, *Indonesian Journal of Chemistry* **15**, 234
- [46] Braga, B., Goncalves, D., Azin Gondim Paiva, M., and Lucena, S.: 2016, *Brazilian Journal of Chemical Engineering* **33**, 235
- [47] Gambatesa, A.: 2009, *Ph.D. thesis*, Dipartimento di Chimica Industriale, Università degli studi di Bologna
- [48] Forano, C., Hibino, T., Leroux, F., and Taviot Guého, C.: 2006, in F. Bergaya, B.K.G. Theng and G. Lagaly (eds.), *Handbook of Clay Science*, Vol. 1 of Developments of Clay Science, pp. 1021 – 1095, Elsevier, Oxford
- [49] Ulibarri, M. A., and del Carmen Hermosin, M.: 2006, in V. Rives (ed.), *Layered Double Hydroxides: Present and Future*, pp. 285 – 321, Nova Science, New York
- [50] Mishra, G., Dash, B., and Pandey, S.: 2018, *Applied Clay Science* **153**, 172
- [51] Goswamee, R.L., Sengupta, P., Bhattacharyya, K.G., Dutta, D.K.: 1998, *Applied Clay Science* **13**, 21
- [52] You, Y., Vance, G.F., Zhao, H.: 2001, *Applied Clay Science* **20**, 13
- [53] Ni, Z., Xia, S., Wang, L., Xing, F., and Pan G.: 2007, *Journal of Colloid and Interface Science* **316**, 284
- [54] Zhang, P., Qian, G., Shi, H., Ruan, X., Yang, J., and Frost, R. L.: 2012 *Journal of Colloid and Interface Science* **365**, 110
- [55] Türk, T., Alp, I., and Deveci, H.: 2009, *Journal of Hazardous Materials* **171**, 665
- [56] Deng, L., Shi, Z., and Peng, X.: 2015, *RSC Adv.* **5**, 49791
- [57] Tian, Q. and Sasaki, K.: 2019, *Science of The Total Environment* **695**, 133799
- [58] Papa, E., Medri, V., Paillard, C., Contri, B., Murri, A. N., Vaccari, A., and Landi, E.:

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

2019, *Journal of Cleaner Production* **237**, 117738

- [59] Wan Ngah, W., Teong, L., and Hanafiah, M.: 2011, *Carbohydrate Polymers* **83** (4), 1446
- [60] Wang, B., Wan, Y., Zheng, Y., Lee, X., Liu, T., Yu, Z., Huang, J., Ok, Y. S., Chen, J., and Gao, B.: 2019, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **49** (4), 318
- [61] Ge, Y., Cui, X., Liao, C., and Li, Z.: 2017, *Chemical Engineering Journal* **311**, 126
- [62] Ngulube, T., Gumbo, J. Masindi, V., and Maity A.: 2017, *Journal of Environmental Management* **191**, 35
- [63] Gürses, A., Acikyildiz, M., Günes, K., and Gürses M.: 2016 in: S. K. Sharma (ed.), *Dyes and Pigments*, pp. 31 – 47, Springer, Berlin (D)
- [64] Burdett, B.:1999, in: A.R. Horrock (ed.), *Eco-Textile '98 – Sustainable Development Symposium*, Bolton Inst. Proc. pp. 279 – 287, Woodhead Pub., Cambridge (UK)
- [65] Dawood, S., and Sen, T. K.: 2014, *J. Chem. Proc. Eng.* **1**, 104
- [66] Zhou, Y., Lu, J., Zhou, Y., and Liu, Y.: 2019, *Env. Poll.* **252**, 352
- [67] Hunger, K.: 2002, *Industrial Dyes: Chemistry, Proprieties, Application*, WILEY-VCH, Weinheim (D)
- [68] www.chemicalbook.com
- [69] www.textilefashionstudy.com
- [70] Siegel, E.: 1972, in: K. Venkataraman (ed.), *The chemistry of synthetic dyes Vol.6*, pp. 1 – 208, Academic Press, Cambridge (USA)
- [71] Schünderhütte, K. H.: 1972, in K. Venkataraman (ed.), *The chemistry of synthetic dyes Vol.6*, pp. 211 – 323, Academic Press, Cambridge (USA)
- [72] Hildebrand, D.: 1972, in K. Venkataraman (ed.), *The chemistry of synthetic dyes Vol.6*, pp.327 – 447, Academic Press, Cambridge (USA)
- [73] Gulrajani, M. L.: 2011, in M. Clark (ed.), *Handbook of textile and industrial dyeing Vol.1*, pp. 365 – 394, Woodhead Pub., Cambridge (UK)
- [74] Ayyangar, N. R., and. Tilak, B. D: 1971, in K. Venkataraman (ed.), *The chemistry of synthetic dyes Vol.4*, pp. 101 – 155, Academic Press, Cambridge (USA)
- [75] Bear, D. R.: 1971, in K. Venkataraman (ed.), *The chemistry of synthetic dyes Vol.4*, pp. 159 – 206, Academic Press, Cambridge (USA)
- [76] Sekar, N.: 2011, in M. Clark (ed.), *Handbook of textile and industrial dyeing Vol.1*, pp. 486 – 514, Woodhead Pub., Cambridge (UK)

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

- [77] Dikshit, R., and Tallapragada, P.: 2018, in A. M. Grumezescu and A. M. Holban (eds.), *Natural and Artificial Flavoring Agents and Food Dyes Vol.7*, pp. 83 – 111, Academic Press, Cambridge (USA)
- [78] Venkataraman, K., and Iyer, V. N.: 1971, in K., Venkataraman (ed.), *The chemistry of synthetic dyes Vol.5*, pp. 131 – 240, Academic Press, Cambridge (USA)
- [79] Lellis, B., Favaro-Polonio, C. Z., Pamphile, J. A., and Polonio, J. C.: 2019, *Biotech. Res. Innov.* **3**, 275
- [80] Hassaan, M. A., and El Nemr, A.: 2017, *Am. J. Env. Sci. Eng.* **1** (3), 64
- [81] Pereira, L. and Alves, M.: 2012, A. Malik, and E. Grohmann (eds.), *Environmental Protection Strategies for Sustainable Development, Strategies for Sustainability*, pp 111 – 162, Springer, Berlin (D)
- [82] Yang, Z., Wang, F., Zhang, C., Zeng, G., Tan, X., Zhigang, Y., Zhong, Y., Hou, W., and Cui, F.: 2016, *RSC Adv.* **6**, 79415
- [83] Yuan, S., Li, Y., Zhang, Q., and Wang, H.: 2009, *Coll. Surf. – Physicochem. Eng. Asp.* **348** (1), 76
- [84] Auxilio, A. R., Andrews, P. C., Junk, P. C., Spiccia, L., Neumann, D., Raverty, W., and Vanderhoek, N.: 2007, *Polyhedron* **26** (14), 3479
- [85] Youwen, Y., Vance, G. F., and Zhao, H.: 2001, *App. Clay Sci.* **20** (1), 13
- [86] Zhang, P., Qian, G., Shi, H., Ruan, X., Yang, J., and Frost, R. L.: 2012, *J. Coll. Interf. Sci.* **365** (1), 110
- [87] Bi, B., Xu, L., Xu, B., and Liu, X.: 2011, *App. Clay Sci.* **54** (3), 242
- [88] Wei, Y. P., Wei, D. Q., and Gao, H. W.: 2011, *Chem. Eng. J.* **72** (2), 872
- [89] Sumari, S., Hamzah, Z., and Kantasamy, N.: 2016, *Malaysian Journal of Analytical Science* **20**, 777
- [90] Ni, Z. M., Xia, S. J., Wang, L.G., Xing, F. F., and Pan, G. X.: 2007, *J. Coll. Interf. Sci.* **316** (2), 284
- [91] Mandal, S., Natarajan, S., Raja, S., Vijayalakshmi, N., Muralidharan, C., and Mandal, A.: 2013, *Key Eng. Mater. s* **571**, 57
- [92] Morimoto, K., Tamura, K., Iyi, N., Ye, J., and Yamada, H.: 2011, *J. Phys. Chem. Solids* **72** (9), 1037
- [93] Daud, M., Hai, A., Banat, F., Wazir, M. B., Habib, M., Bharath, G., and Al Harthi, M. A.: 2019, *J. Mol. Liquids* **288**, 110989
- [94] Vanaamudan, A., Chavada, B., and Padmaja, P.: 2016, *J. Environ. Chem. Eng.* **4**, 2617

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

- [95] Boubakri, S., Djebbi, M., Bouaziz, Z., Namour, P., Jaffrezic-Renault, N., Ben Haj Amara, A., Trabelsi-Ayadi, M., Ghorbel-Abid, I., and Kalfat, R.: 2018, *Environ. Sci. Poll. Res.* **25**, 23817
- [96] Zhu, M. X., Li, Y. P., Xie, M., and Xin, H. Z.: 2005, *J. Hazard. Mater.* **120**, 163
- [97] Janos, P., Buchtova, H., and Ryznarova, M.: 2004, *Water Res.* **37**, 4938
- [98] Guo, Y., Zhu, Z., Qiu, Y., and Zhao, J.: 2013, *Chem. Eng. J.* **219**, 69
- [99] Tripathi, N.: 2013, *J. App. Chem.* **5**, 91
- [100] Barbosa, T. R., Foletto, E. L., Dotto, G. L., and Jahn S. L.: 2018, *Ceram. Intern.* **44**, 416
- [101] El Alouani, M., Alehyen, S., El Achouri, M., and Taibi, M.: 2019, *Journal of Chemistry* **2019**, 1
- [102] Deng, H., Yang, L., Tao, G., and Dai, J.: 2009, *J. Hazard. Mater.* **166**, 1514
- [103] Kavitha, D. and Namasivayam, C.: 2007, *Biores. Tech.* **98**, 14
- [104] Khan, M. I., Min, T. K., Azizli, K., Sufian, S., Man, Z., and Ullah, H.: 2015, *RSC Adv.* **5** (75), 61410
- [105] Maleki, A., Mohammad, M., Emdadi, Z., Asim, N., Azizi, M., and Safaei, J.: 2020, *Arab. J. Chem.* **13**, 3017
- [106] Fe Cruzat, G. A.: 2015, *Ph.D. thesis*, Department of Chemical Engineering, Universiti Teknologi PETRONAS (UTP)
- [107] Zheng, L., Wang, W., and Shi, Y.: 2010, *Chemosphere* **79**, 665
- [108] Alouani, M., Alehyen, S., Achouri, M., and Taibi, M.: 2018, *J. Mater. Environ. Sci.* **9** 32
- [109] Rossatto, D., Netto, M., Jahn, S., Mallmann, E., Dotto, G., and Foletto, E.: 2020, *J. Environ. Chem. Eng.* **8**, 103804
- [110] Siyal, A. A., Shamsuddin, M. R., Khan, M. I., Rabat, N. E., Zulfiqar, M., Man, Z., Siame, J., and Azizli, K. A.: 2018, *J. Environ. Manag.* **224**, 327
- [111] Falah, M., MacKenzie, K. J., Knibbe, R., Page, S. J., and Hanna, J. V.: 2016, *J. Hazard. Mater.* **318**, 772

3 Materiali e metodi

3.1 Materiali

Sono state utilizzate le seguenti materie prime:

- Metacaolino Argical-M1200S, purezza 94%, $D_{50}=1,7\mu\text{m}$, $SSA = 19 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, Imerys
- Idrotalcite Pural®70, $\text{Mg}/\text{Al} = 3,1$, Sasol
- Sodio Alginato, Sigma-Aldrich;
- $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, purezza 99,5%, Merck;
- Silice pirogenica, 99.8%, Sigma Aldrich;
- KOH, >85%, Sigma Aldrich.

3.2 Metodi di preparazione

3.2.1 Preparazione della soluzione alcalina attivante

La soluzione alcalina attivante è preparata sciogliendo perle di KOH in acqua deionizzata e aggiungendo polvere di silice pirogenica sotto agitazione magnetica. La soluzione di silicato di potassio è stata preparata con un rapporto molare $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 2,0$ e rapporto $\text{H}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 13,5$.

3.2.2 Preparazione degli impasti geopolimerici

La sintesi dei geopolimeri richiede una polvere allumino-silicatica, una soluzione acquosa alcalina per l'attivazione e riempitivi quando richiesto. Gli impasti geopolimerici vengono ottenuti per miscelazione planetaria del metacaolino con la soluzione attivante, in modo da avere un rapporto $\text{Si}/\text{Al} = 2$, con miscelatore Thinky ARE-500 (5min a 900rpm). Le miscele ottenute vengono denominate G13 [1].

3.2.3 Preparazione delle sfere geopolimeriche mediante gelazione ionotropica

Per il processo di sferificazione la miscela G13 viene miscelata tramite miscelatore (3min 900rpm + 1min 1200rpm di defoaming) con una soluzione di alginato di sodio (25 mL di H_2O per grammo di alginato), in modo da ottenere un rapporto finale in massa geopolimero/alginato = 4 sul peso delle sfere consolidate (sfere codificate come GEOBALG). Per la preparazione delle sfere composite, insieme alla miscela geopolimerica e alla soluzione di alginato viene aggiunta l'idrotalcite Pural®70 in quantità pari al 40 – 60% in massa sul

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

geopolimero secco (sfere codificate rispettivamente come GEOBALGHT70 40% e GEOBALGHT70 60%). Le sfere sono ottenute per sgocciolamento in una soluzione di CaCl_2 (0,5 M) utilizzando un ago piatto con diametro 1,36mm e servendosi di una pompa peristaltica [1, 2]. La soluzione di CaCl_2 deve essere mantenuta ad una temperatura di 45°C in modo da favorire il processo di geopolimerizzazione. Le sfere ibride vengono lasciate nella soluzione per ca. 30min, quindi lavate con acqua calda. Successivamente, i campioni sono stati sottoposti a due trattamenti distinti. Nel primo caso, le sfere vengono poste per 24h in stufa a 60°C in un contenitore chiuso e, successivamente, lasciate 24h a 60°C in contenitore aperto. Nel secondo caso, i campioni sferici sono posti in liofilizzatore (Edwards Mod. MFD01) con lo scopo di eliminare l'acqua presente all'interno delle sfere tramite congelamento (-40°C) e successiva sublimazione (10Pa, 24h). Il prodotto ottenuto per liofilizzazione viene poi posto in stufa (60°C , 24h) per completare la geopolimerizzazione. I campioni liofilizzati presentano la codifica LIOF. Le sfere ottenute vengono, in entrambi i casi, sottoposte ad un bagno in acqua deionizzata per 24h in modo da eliminare le eventuali fasi non reagite (trattamento WT), ed essiccate a 60°C . È stato preparato un campione di riferimento contenente solo idrotalcite, tramite aggiunta di 5g di idrotalcite e 4g di acqua a 25 mL della soluzione di alginato (sfere codificate come HTBALG e HTBALG LIOF). Il riassunto dei campioni sintetizzati è visibile in Tabella 3.1.

Tabella 3.1 Riassunto dei campioni sferici sintetizzati

Campione	% idrotalcite	Metodo di consolidamento
GEOBALG	0	Stufa
GEOBALGHT70 40%	40	Stufa
GEOBALGHT70 60%	60	Stufa
HTBALG	100	Stufa
GEOBALG LIOF	0	Liofilizzatore
GEOBALGHT70 40% LIOF	40	Liofilizzatore
GEOBALGHT70 60% LIOF	60	Liofilizzatore
HTBALG LIOF	100	Liofilizzatore

3.3 Metodi di caratterizzazione

Le tecniche e gli strumenti utilizzati per la caratterizzazione dei campioni sono riportate di seguito:

- Misura dell'area superficiale mediante metodologia BET (Thermo Scientific™ Surfer, errore del 1%);
- Analisi dimensionale dei pori mediante porosimetro ad intrusione di mercurio MIP (Thermo Finnigan Pascal 140 e Thermo Finnigan Pascal 240, errore sperimentale del 4%);
- Analisi della densità tramite picnometro ad elio (Multivolume pycnometer 1305, Micrometrics);
- Microscopia elettronica a scansione SEM (E – SEM FEI Quanta 200);
- Analisi della concentrazione dei coloranti Blu dimetilene e Acid Blue 9 mediante spettrofotometro UV – Vis (Spettrofotometro lambda 750, Perkinelmer);

3.3.1 Valutazione dell'area superficiale BET

La teoria BET ha lo scopo di spiegare l'adsorbimento fisico di molecole di gas su una superficie solida ed è la base per un'importante tecnica di analisi per la misurazione della superficie specifica dei materiali. La teoria BET si applica ai sistemi di adsorbimento multistrato, utilizzando gas che non reagiscono chimicamente con il materiale, per valutare l'area superficiale. L'azoto è l'adsorbato gassoso più comunemente utilizzato per sondare la superficie. Per questo motivo, l'analisi BET standard viene condotta alla temperatura di ebollizione di N₂ (77K). Possono essere, inoltre, utilizzate altre fasi gassose, anche se con frequenza inferiore, che consentono la misurazione dell'area superficiale a diverse temperature. Questi includono l'argon, l'anidride carbonica e l'acqua. Lo scopo dell'analisi è valutare il volume del monostrato creato dal gas adsorbito [3].

Durante l'adsorbimento, si aumenta progressivamente la pressione del gas. In questo modo si incrementa il numero di atomi di gas adsorbiti sulla superficie della singola particella. La diretta conseguenza è l'adsorbimento delle particelle di gas su altre precedentemente depositate sulla superficie del campione, portando alla formazione di un sistema multistrato (Fig. 3.1).

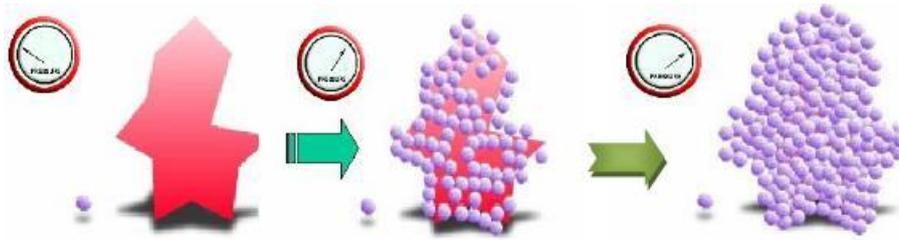


Figura 3.1 Ricoprimento di una particella rispetto all'aumento della pressione parziale del gas adsorbito [4]

La teoria BET è un'estensione della teoria di Langmuir, relativa all'adsorbimento monostrato, basata sui seguenti postulati [3]:

- l'adsorbimento è multistrato e la teoria di Langmuir può essere applicata ad ogni strato;
- l'entalpia di adsorbimento per il primo strato è costante e maggiore dei successivi;
- l'entalpia di adsorbimento degli strati successivi al primo è confrontabile all'entalpia di liquefazione del gas utilizzato.

Gli assunti appena citati, portano a delle semplificazioni del sistema analizzato, permettendo di ricavare la seguente equazione:

$$\frac{1}{W \cdot \left[\frac{P_0}{P} - 1 \right]} = \frac{1}{W_m \cdot C} + \frac{C - 1}{W_m \cdot C} \cdot \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (3.1)$$

dove:

W = massa di gas adsorbito alla pressione relativa P/P_0 ;

C = costante;

P_0 = pressione di saturazione del gas;

W_m = massa di un monostrato di gas adsorbito.

Nella maggior parte dei casi, mettendo in grafico $1/W[(P_0/P) - 1]$ vs P_0/P si ottengono una serie di punti di disegnano una retta nell'intervallo $0,05 \leq P_0/P \leq 0,35$ (Fig. 3.2).

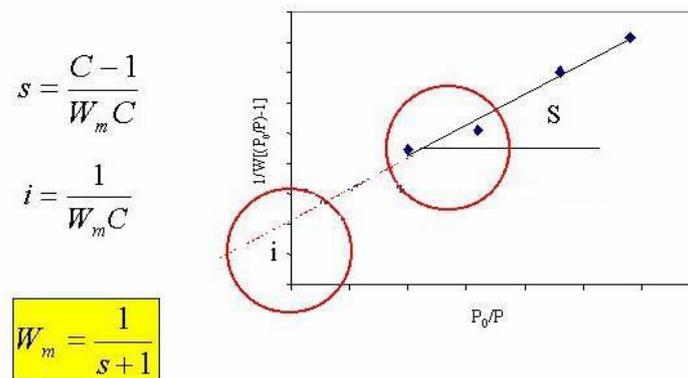


Figura 3.2 Equazione BET linearizzata

Noti i valori relativi all'intercetta e al coefficiente angolare è possibile valutare W_m . L'equazione BET richiede che siano utilizzati almeno tre punti sperimentali valutati a pressioni relative differenti. Questo metodo prende il nome di “multi point”. Il metodo semplificato “single point” determina W_m utilizzando un solo punto sperimentale. Il metodo assume che la retta sia passante per l'origine e che C sia sufficientemente grande da poter definire $(C - 1)/C \approx 1$. L'equazione BET, pertanto, assume la seguente forma:

$$W_m = W \cdot \left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \quad (3.2)$$

Di seguito è riportato lo schema del misuratore di area superficiale BET per polveri (Fig. 3.3).

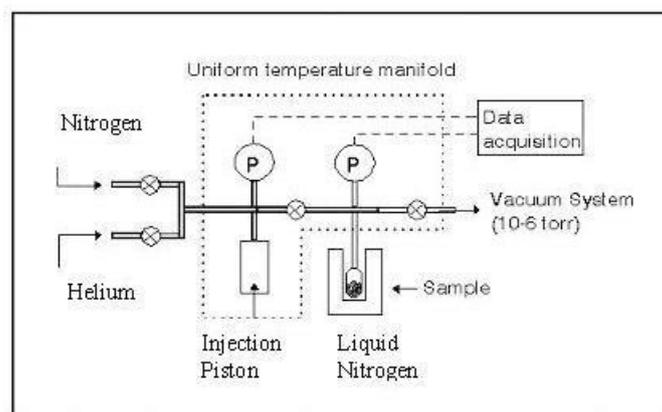


Figura 3.3 Schema di un misuratore di area superficiale BET per polveri [4]

Tramite l'impiego di un pistone a T , V e P controllati, vengono introdotte quantità note di azoto a contatto con il campione, posto precedentemente sottovuoto ed in un bagno di azoto liquido. Il contatto tra solido e gas porta all'adsorbimento di quest'ultimo, raggiungendo ogni volta la pressione di equilibrio fino ad arrivare a pressione di saturazione. Il tempo

necessario affinché il gas venga assorbito dipende strettamente dalla superficie specifica. Maggiore è la superficie specifica e maggiore è il tempo necessario. Prima di eseguire l'analisi, è necessario tarare lo strumento in modo da definire il volume morto dello strumento, che dovrà essere sottratto al volume effettivo di gas immesso. La taratura dello strumento può essere effettuata a vuoto con azoto o utilizzando He (alla temperatura dell'azoto liquido non viene adsorbito). Il secondo metodo è molto più accurato perché tiene conto anche del volume occupato dal campione. Gli andamenti delle isoterme di adsorbimento in funzione della pressione sono i seguenti (Fig. 3.4):

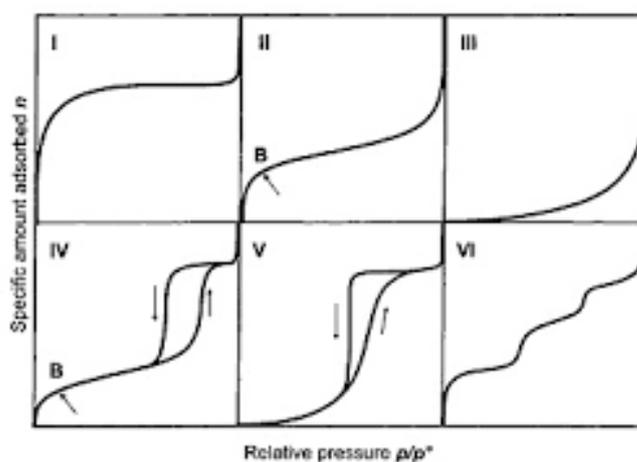


Figura 3.4 Isotherme di adsorbimento

Le isoterme di tipo I, II, IV sono le più frequentemente nelle analisi BET. Queste indicano, rispettivamente [3, 5]:

- **tipo I:** solidi con pori estremamente piccoli (micropori) o di fenomeni di chemisorbimento;
- **tipo II/ IV:** solidi non porosi o con pori relativamente larghi (macropori e mesopori). L'isteresi presente nell'isoterma di tipo IV è tipica dei materiali mesoporosi.

I tipi III e V si ottengono nelle condizioni in cui le molecole assorbite hanno una maggiore affinità tra loro che per il solido (es. vapori). L'isoterma di tipo VI a scalini è relativa a materiali privi di porosità e che possiedono un'elevata uniformità morfologica [5].

3.3.2 Porosimetro ad intrusione di mercurio

Un metodo per valutare la porosità aperta di un materiale consiste nella porosimetria ad intrusione di mercurio (MIP). Tramite quest'analisi è possibile ricavare due dati:

- il volume complessivamente occupato dai pori, definito “**volume cumulativo**”;
- la distribuzione volumetrica dei pori rispetto al raggio, definita come $f(r) = dV/dr$.

La tecnica è basata sulla proprietà di non bagnabilità del mercurio (l'angolo di contatto con la superficie è maggiore ai 90°). Grazie a questa proprietà, il mercurio penetra attraverso la porosità aperta di un campione solido solo grazie all'applicazione di una pressione esterna. Misurando la quantità di mercurio penetrato nei pori del campione al variare della pressione, si riesce a calcolare la distribuzione porosimetrica in funzione del raggio dei pori.

L'equazione di Washburn mette in relazione la pressione applicata con la dimensione dei pori nei quali il mercurio penetra [6]:

$$P = \frac{2 \cdot \gamma \cdot \cos\theta}{r} \quad (3.3)$$

dove:

P = pressione applicata al liquido (Pa);

γ = tensione superficiale del liquido ($0,487 \text{ N m}^{-1}$ per il mercurio a $T = 15^\circ\text{C}$);

θ = angolo di contatto di intrusione del liquido ($135^\circ - 142^\circ$ per il mercurio);

r = raggio dei pori (assunti di forma cilindrica).

Dall'eq. 3.3 risulta evidente la proporzionalità inversa che intercorre tra il raggio dei pori e la pressione applicata; questo significa che la pressione esercitata per saturare mesoporosità (ampiezza dei pori nell'intervallo $20 - 500\text{\AA}$) e macroporosità (ampiezza dei pori maggiore ai 500\AA) è molto minore di quella necessaria per penetrare nelle microporosità (ampiezza dei pori fino a 20\AA). In figura 3.5 sono raffigurate le tre tipologie di pori che possono presentarsi in un solido.

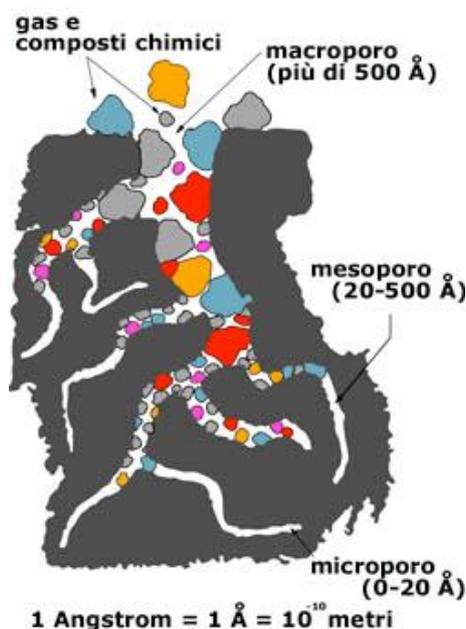


Figura 3.5 Tipologie di porosità presenti in un solido

3.3.3 Picnometro ad elio

L'utilizzo del picnometro ad elio consente la valutazione della densità reale di un solido granulare. Lo strumento (Fig. 3.6) è composto da due celle calibrate: una di riferimento, con volume V_1 , ed una seconda di misura in cui viene posto il campione da analizzare, di volume V_2 . Le due celle sono collegate tra loro mediante una valvola. All'inizio dell'analisi, la cella contenente il campione viene posta sottovuoto tramite l'ausilio di una pompa. Successivamente, l'elio contenuto nella cella di riferimento (P_1 , V_1 sono noti) viene fatto espandere verso la cella di misura portando alla formazione di un equilibrio termodinamico caratterizzato dalla pressione P_2 . Il volume occupato dall'elio, pertanto, risulta essere $V_1 + V_2 + V_C$, dove V_C indica il volume occupato dal campione. Facendo riferimento alla legge di Boyle, si può facilmente ricavare il volume V_C :

$$V_C = V_1 + V_2 - \frac{P_1 \cdot V_1}{P_2} \quad (3.4)$$

La densità del campione viene ricavata come rapporto massa/volume. La massa del campione viene misurata prima della prova, dopo averlo posto in stufa a 100°C.

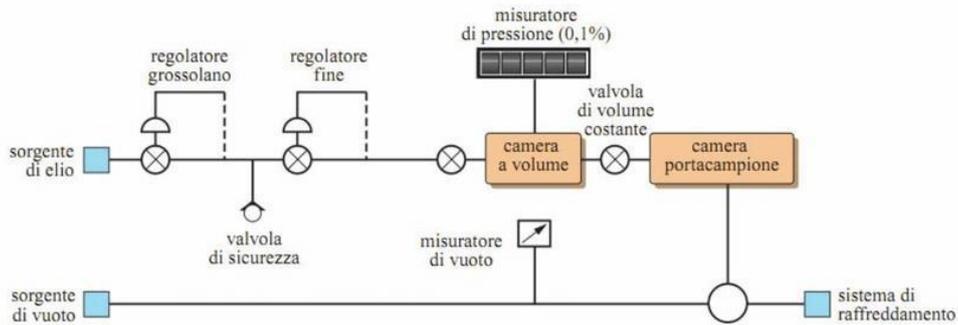


Figura 3.6 Schema del picnometro ad elio

3.3.4 Microscopia elettronica a scansione (SEM)

Il Microscopio Elettronico a Scansione (SEM, Fig. 3.7) viene utilizzato per ottenere informazioni riguardanti la morfologia e la composizione di un materiale. Il SEM sfrutta la generazione di un fascio elettronico ad alta energia nel vuoto. Questo viene accelerato da un sistema di lenti e fatto interagire col campione per studiarne la superficie [7]. La risoluzione di uno strumento di imaging dipende dalla lunghezza d'onda della particella utilizzata come sonda. Dato che la lunghezza d'onda degli elettroni è molto più piccola di quella dei fotoni (sonda usata nel microscopio ottico), la risoluzione del microscopio elettronico è superiore rispetto a quella del microscopio ottico di ca. 1000 volte [8, 9].

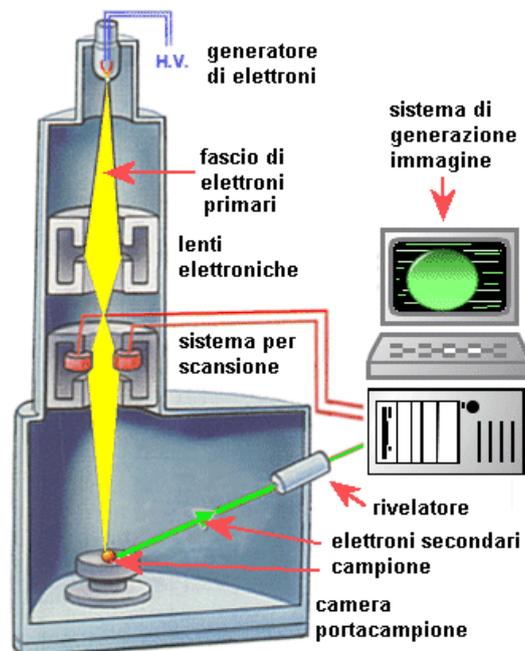


Figura 3.7 Schema del SEM

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

Le componenti principali dello strumento sono:

- **Sorgente:** la generazione degli elettroni avviene, generalmente, da parte di un filamento di tungsteno (catodo) posto all'apice della colonna elettro – ottica. Il filamento viene riscaldato a $T = 2700 - 3000\text{K}$. In questo modo gli elettroni guadagnano energia sufficiente a superare l'energia di estrazione del materiale (emissione termoionica) [7, 8]. Per massimizzare l'emissione, il filamento ha una forma a “V”. Un'alternativa al filamento è il monocristallo di tungsteno. In questo caso l'emissione avviene per effetto di campo, grazie all'azione di un anodo che sottopone il monocristallo ad un campo elettrico di ca. 3000V [7];
- **Lenti elettromagnetiche:** considerato che l'emissione non è lineare, il fascio iniziale presenterà un diametro di cross – over particolarmente ampio. Le lenti elettromagnetiche hanno lo scopo di focalizzare il fascio, riducendone il diametro. Queste consistono semplicemente in una bobina di fili all'interno di un magnete. Quando la corrente passa attraverso la spirale, viene generato un campo magnetico in grado di controllare il percorso degli elettroni all'interno della colonna semplicemente modificando la corrente che viene applicata alle singole lenti [8]. Dopo la focalizzazione, un SEM con sorgente termoionica può arrivare ad avere un fascio del diametro di 5 – 10nm, mentre un SEM con sorgente puntuale anche a 1 – 2nm. La risoluzione è intrinsecamente legata al diametro del fascio: fasci molto piccoli portano a risoluzioni elevate. L'ultima lente funge da obiettivo ed è caratterizzata da un sistema di bobine che permette la deflessione dell'asse del fascio, realizzando la scansione del campione;
- **Rivelatore:** il sistema di rivelazione è costituito da uno scintillatore, che riceve il segnale, un fotomoltiplicatore, che lo amplifica, ed un elaboratore che trasforma il segnale da analogico a digitale ed elimina eventuali distorsioni ottiche.

La colonna elettro – ottica è mantenuta in vuoto ultra alto (UHV, 10^{-5} torr) per evitare lo scattering degli elettroni con le molecole presenti nell'aria, garantire la monocromaticità e la collimazione del fascio di elettroni incidenti ed impedire la combustione del filamento di tungsteno [7].

Nel momento in cui il fascio elettronico interagisce con il campione, si possono verificare diversi processi con produzione di diverse radiazioni energetiche. La tecnologia SEM fa uso degli elettroni secondari e degli elettroni retrodiffusi per creare l'immagine (Fig. 3.8):

- **Elettroni retrodiffusi (BSE):** vengono generati in una zona più profonda del campione ($1 - 2\mu\text{m}$) dalle collisioni elastiche tra elettroni e atomi, le quali inducono cambiamenti di traiettoria degli elettroni. Gli atomi grandi diffondono maggiormente gli elettroni rispetto agli atomi piccoli, producono un segnale maggiore. Il numero di elettroni retrodiffusi che colpisce il detector è, quindi, proporzionale al loro numero atomico Z . Questa dipendenza consente di differenziare tra diverse fasi e di generare immagini che contengono informazioni sulla composizione del campione. Inoltre, le immagini da BSE possono fornire preziose informazioni sulla cristallografia e la topografia del campione [8];
- **Elettroni secondari (SE):** sono generati dalla superficie o dalle zone del campione vicine alla superficie ($5 - 50\text{nm}$), come risultato delle interazioni tra il fascio primario di elettroni e il campione, ed hanno un'energia inferiore rispetto agli elettroni retrodiffusi ($0 - 50\text{eV}$). Gli elettroni secondari sono molto utili per l'analisi topografica della superficie [7, 8].

Oltre a queste due tipologie di radiazioni, in molti microscopi vengono rivelati anche i raggi X generati dall'interazione elettrone (fascio primario) – elettrone (campione) a profondità maggiori ad $1\mu\text{m}$ [7]. Questi permettono l'analisi elementare del campione, permettendo di identificare tutti gli elementi che lo compongono [8, 9].

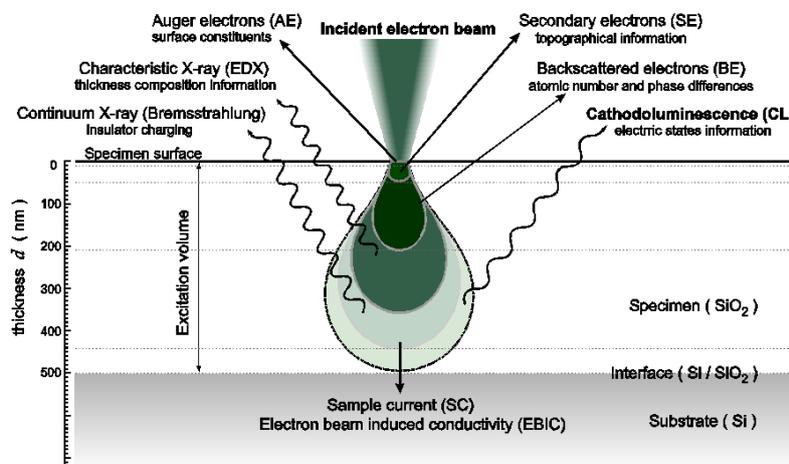


Figura 3.8 Intervallo di penetrazione

Per effettuare l'analisi morfologica della superficie è necessario che il campione sia un buon conduttore elettrico. Molti materiali, tuttavia, presentano una scarsa conducibilità elettrica e devono essere ricoperti con materiali conduttori, come l'oro o la grafite. I campioni sferici sono stati osservati dopo ricopertura con oro tramite lo strumento Quorum Q150T ES.

3.3.5 Spettroscopia UV – visibile

Le tecniche spettroscopiche si basano sulla misura dell'energia scambiata tra una radiazione incidente e la materia, in modo da poter definire le proprietà chimico – fisiche del campione analizzato. Il fenomeno studiato in ambito spettroscopico è l'assorbimento della radiazione luminosa che, nel caso della spettroscopia UV – visibile, copre gli intervalli 200 – 350nm (vicino UV) e 350 – 760nm (visibile). Lo spettro elettromagnetico è mostrato in figura 3.9.

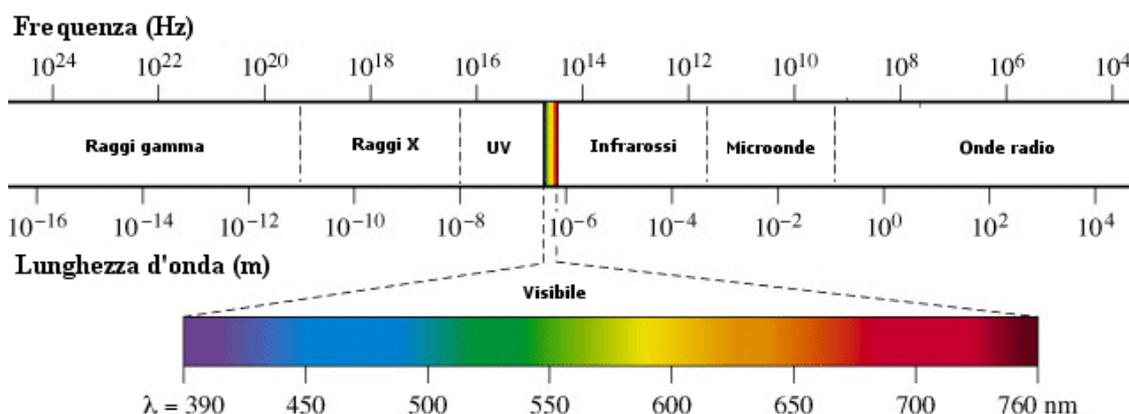


Figura 3.9 Spettro elettromagnetico

L'assorbimento di questi tipi di radiazioni da parte delle molecole è in grado di produrre delle transizioni energetiche degli elettroni di valenza della molecole, sia impegnati che non impegnati in un legame. Considerata la natura quantizzata della radiazione elettromagnetica (fotoni con energia $E = h\nu$), le transizioni elettroniche si presentano unicamente nel momento in cui la radiazione incidente presente un'energia comparabile o maggiore alla differenza energetica tra due livelli energetici della molecola irradiata. Le possibili transizioni elettroniche che possono presentarsi in seguito all'assorbimento di quanti energetici sono (Fig. 3.10) [10, 11]:

- $\sigma \rightarrow \sigma^*$: richiedono energie molto elevate. Emettono nel lontano UV (100 – 200nm) non risultando visibili con i normali spettrofotometri;

- $\pi \rightarrow \pi^*$: generalmente molto intense, sono tipiche di composti organici insaturi. L'intensità dell'emissione aumenta con il grado di delocalizzazione del sistema irradato;
- $n \rightarrow \sigma^*/n \rightarrow \pi^*$: queste bande sono del tipo radicalico perché interessano eteroatomi che dispongono di doppietti di non legame e si trovano inseriti in un sistema π o in un sistema σ .

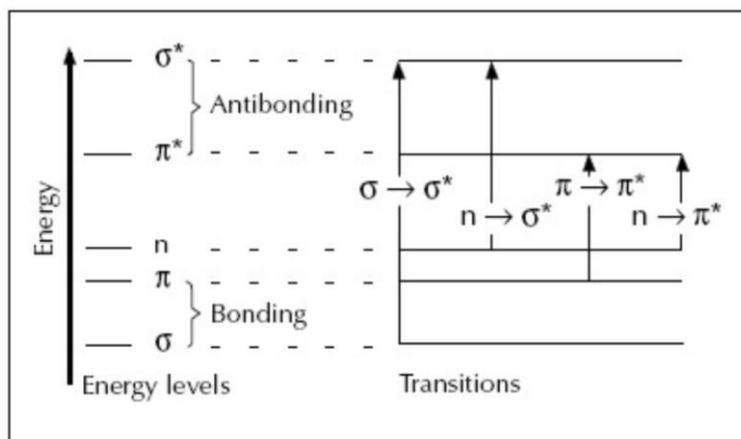


Figura 3.11 Transizioni elettroniche principali

Le componenti principali di uno spettrofotometro sono le seguenti [10, 11]:

- **Sorgente:** origina la radiazione policromatica che viene successivamente diretta sul campione. Negli strumenti che misurano la luce ultravioletta e visibile sono presenti due diverse lampade, in modo che la sorgente copra l'intervallo 190 – 800nm. Per la regione del visibile si utilizzano lampade a incandescenza (a filamento di tungsteno o lampade tungsteno-alogeno), mentre per la regione UV si impiegano lampade a scarica in gas (Ar, Xe, Hg, H, D);
- **Monocromatore:** sistema ottico usato per disperdere la luce policromatica in bande monocromatiche, che vengono inviate in successione sul campione. Sono composti da tre parti: due fenditure (in ingresso e in uscita) e un elemento disperdente. L'elemento disperdente, che ha lo scopo di scindere il raggio policromatico in ingresso al monocromatore, può essere basato su reticoli di diffrazione (filtri ottici o interferenziali) o su sistemi disperdenti (prismi);
- **Cella:** componente destinata a contenere il campione da esaminare; questo, generalmente in soluzione, viene introdotto in contenitori chiamati cuvette. Oltre ad essere trasparenti alla radiazione impiegata, le cuvette devono avere un ben preciso

cammino ottico (la lunghezza percorsa dalla radiazione nel campione) sufficiente affinché si verifichino assorbimenti rilevabili dallo strumento. Le cuvette utilizzate in campo UV sono, generalmente in quarzo (SiO_2), mentre per un'analisi in campo visibile si utilizzano cuvette in vetro o in materiali plastici come il polistirene;

- **Rivelatore:** dispositivi capaci di produrre un segnale elettrico dipendente dall'energia delle radiazioni che lo investono. Il segnale elettrico (proporzionale all'intensità luminosa) viene, quindi, trasferito a un indicatore analogico o elaborato per via elettronica in modo più o meno complesso. Tra i rivelatori più impiegati si trovano: fototubi, fotomoltiplicatori, fotodiodi, celle fotovoltaiche o conduttive.

Nel presente lavoro di tesi è stato utilizzato uno spettrofotometro a doppio raggio (Fig. 3.12). Rispetto ad un normale spettrofotometro, quello a doppio raggio presenta un sistema di separazione del segnale, posto dopo il monocromatore, che prende il nome di chopper. Questo ha il compito di inviare in modo alternato la radiazione incidente alla cella contenente il campione e ad una seconda cella contenente unicamente il solvente (bianco). Il sistema di riallineamento fa in modo che i due raggi arrivino in rapida successione al rivelatore, che misura il rapporto fra le intensità dei due segnali. In questo modo la misura e la compensazione delle fluttuazioni della lampada avvengono in automatico, facilitando l'analisi.

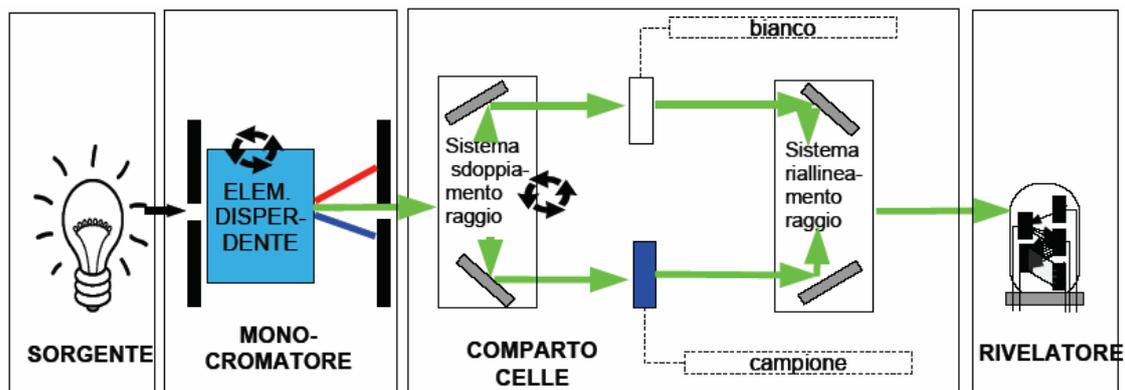


Figura 3.12 Schema dello spettrofotometro a doppio raggio

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

I fenomeni di assorbimento seguono la legge di Lambert – Beer (si ha una dipendenza lineare solo per soluzioni con $C = 10^{-7} - 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$):

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot d \quad (3.5)$$

dove:

A = assorbanza del campione;

ε = coefficiente di estinzione molare (specifico per ogni sostanza. Viene influenzato da: lunghezza d'onda della radiazione assorbita, natura del solvente, pH e natura dell'adsorbato);

C = concentrazione del campione (mol L^{-1});

d = cammino ottico (cm).

Bibliografia

- [1] Ge, Y., Cui, X., Liao, C., and Li, Z.: 2017, *Chem. Eng. J.* **311**, 126
- [2] Medri, V., Papa, E., Mor, M., Vaccari, A., Natali Murri, A., Piotte, L., Melandri, C., and Landi, E.: 2020, *Applied Clay Science* **193**, 105678
- [3] Appunti Prof. Fornasari Giuseppe, corso “Chimica della catalisi”, AA 2018 – 2019
- [4] Mor, M.: 2019, *Thesis*, Università degli Studi di Bologna
- [5] Buttolo, G.: 2016, *Thesis*, Politecnico di Milano
- [6] Dall’Olio, E.: 2017, *Thesis*, Università degli Studi di Bologna
- [7] Appunti Prof.ssa Orlandi Silvia, corso “Chimica Fisica con laboratorio”, AA 2018 – 2019
- [8] www.microscopiaelettronica.dabanco.it
- [9] www.metalcoating-group.com/portfolio-item/sem
- [10] Appunti Prof.ssa Ballarin Barbare, corso “Chimica analitica strumentale con laboratorio”, AA 2017 – 2018
- [11] www.chimicavolta.com/2017/10/14/spettroscopia

4 Risultati e discussioni

In seguito alla sintesi tramite gelazione ionotropica (cfr. par. 1.4), i campioni sferici ottenuti sono stati caratterizzati dal punto di vista morfologico – microstrutturale, porosimetrico e funzionale, determinando l'adsorbimento dei coloranti Blu di metilene (MB), Acid Blue 9 (AB-9) e Acid Black 194 (AB-194) (Fig. 4.1). Lo scopo era valutare la possibilità di estendere le applicazioni degli scambiatori composti geopolimero – idrotalcite (GEO – HT).

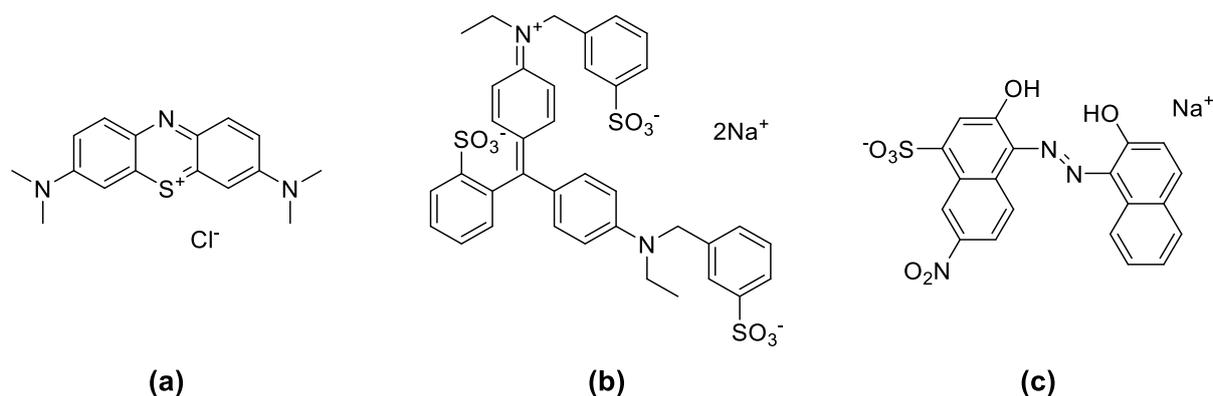


Figura 4.1 Strutture dei coloranti MB (a), AB-9 (b) e AB-194(c)

4.1 Caratterizzazione morfologica e microstrutturale

L'analisi morfologica e microstrutturale è stata eseguita tramite microscopia elettronica a scansione (SEM). La valutazione del diametro medio delle sfere è stata effettuata tramite analisi d'immagine con il programma ImageJ [1, 2]. Per effettuare il calcolo della sfericità sono stati utilizzati i diametri di ogni campione, facendo uso della seguente formula:

$$\Phi = \frac{4 \cdot \text{area}}{\pi \cdot d_{\max}^2} \quad (4.1)$$

dove:

Φ = indice di sfericità;

d_{\max} = diametro maggiore (mm);

d_{\min} = diametro minore (mm).

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

In Tabella 4.1 sono riportati i diametri medi delle sfere dopo processo di sferificazione in CaCl₂ e in seguito ai due trattamenti di consolidamento. Per il consolidamento in stufa, è stata osservata una forte contrazione dimensionale delle sfere in seguito alla disidratazione del composto. La variazione maggiore riguarda i campioni GEOBALG e HTBALG con una diminuzione del diametro medio del 35 e del 40%, rispettivamente, rispetto alla media dei diametri ottenuti per i campioni appena sferificati. La contrazione delle sfere a seguito del trattamento in stufa è dovuta all'evaporazione diretta dell'acqua intrappolata. Per quanto riguarda i campioni liofilizzati, si osserva una minore contrazione delle dimensioni, in accordo con la sublimazione del ghiaccio formatosi nella fase di congelamento. Tutti i campioni presentano un indice di sfericità compreso tra 0,90 e 0,92.

Tabella 4.1 Indice di sfericità e diametro medio dei campioni

Campione	d_{iniziale} [mm]	d_{finale} [mm]	$ \Delta d $
GEOBALG	$4,12 \pm 0,14$	$2,70 \pm 0,08$	35
GEOBALGHT70 40%	$4,06 \pm 0,17$	$3,00 \pm 0,09$	26
GEOBALGHT70 60%	$4,18 \pm 0,12$	$3,11 \pm 0,12$	26
HTBALG	$3,91 \pm 0,14$	$2,35 \pm 0,13$	40
GEOBALG LIOF	$4,12 \pm 0,14$	$3,50 \pm 0,21$	15
GEOBALGHT70 40% LIOF	$4,06 \pm 0,17$	$3,63 \pm 0,22$	11
GEOBALGHT70 60% LIOF	$4,18 \pm 0,12$	$3,45 \pm 0,16$	17
HTBALG LIOF	$3,91 \pm 0,14$	$3,78 \pm 0,21$	3

Analizzando le immagini SEM delle sfere intere dei campioni GEOBALG, GEOBALGHT70 40% e GEOBALGHT70 60% (Fig. 4.2 a – 1, b – 1, c – 1), si nota un'elevata somiglianza delle superfici dei tre campioni. L'ingrandimento delle tre superfici (Fig. 4.2 a – 2, b – 2, c – 2) mostra una microstruttura esterna caratterizzata dalla matrice geopolimerica mescolata con l'alginato di calcio polimerizzato, con una caratteristica struttura vermicolare.

Inoltre, i campioni compositi mostrano la presenza di particelle di idrotalcite. All'interno di tutte le tre sfere (Fig. 4.2 a – 3, b – 3, c – 3) la separazione tra alginato e geopolimero risulta meno evidente, con una distribuzione più omogenea. Nei campioni compositi le particelle dell'idrotalcite risultano particolarmente evidenti, con una forma sferica a conchiglia che favorisce l'inserimento all'interno della fase ibrida alginato –

geopolimero.

Nel campione HTBALG, la superficie appare rugosa e composta da aggregati di particelle di idrotalcite unite tramite l'alginato (Fig. 4.2 d – 1, d – 2); guardando l'interno della sfera è possibile osservare gli strati di idrotalcite (Fig. 4.2 d – 3).

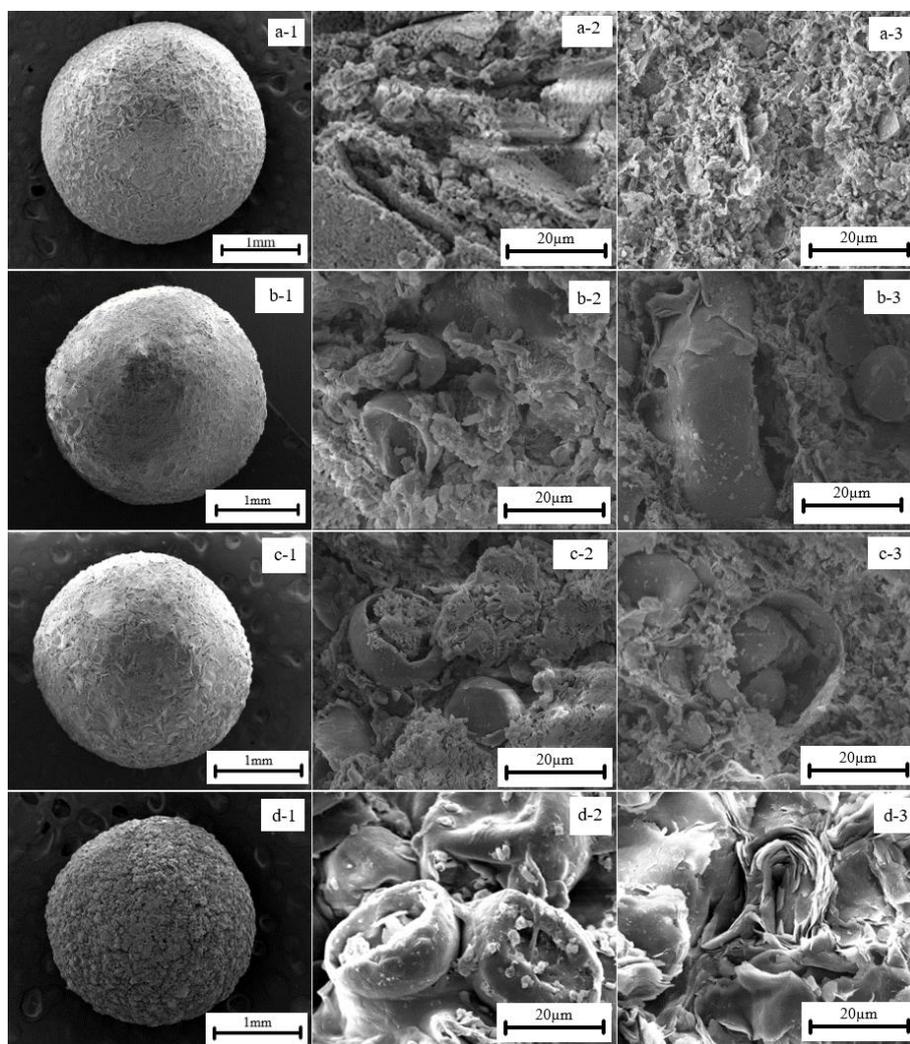


Figura 4.2 Immagini SEM dei campioni GEOBALG (a), GEOBALGHT70 40% (b), GEOBALGHT70 60% (c) e HTBALG (d) con visione della sfera intera (a – 1, b – 1, c – 1 e d – 1), della superficie (a – 2, b – 2, c – 2 e d – 2) e dell'interno (a – 3, b – 3, c – 3 e d – 3)

I campioni liofilizzati presentano importanti differenze, a livello microstrutturale, rispetto ai campioni consolidati in stufa. Osservando le immagini SEM delle sfere intere dei campioni GEOBALG LIOF, GEOBALGHT70 40% LIOF e GEOBALGHT70 60% LIOF (Fig. 4.2 a – 1, b – 1, c – 1) le superfici appaiono più compatte. L'analisi degli ingrandimenti delle superfici (Fig. 4.2 a – 2, b – 2, c – 2) non mostra la presenza di alginato vermicolare con una distribuzione più omogenea delle fasi ibride.

Nelle sfere composite sono chiaramente visibili le particelle di idrotalcite bloccate sulla superficie. All'interno delle sfere (Fig. 4.3 a – 3, b – 3, c – 3) è possibile distinguere una microstruttura porosa direzionale dovuta al processo di congelamento e sublimazione dell'acqua, che porta la microstruttura ad orientarsi secondo la direzione radiale di congelamento dell'acqua contenuta nella miscela. Per i compositi è possibile osservare le particelle di idrotalcite bloccate dalle fasi ibride di alginato e geopolimero.

Per il campione HTBALG LIOF si osserva una superficie regolare, con la presenza di pori di elevate dimensioni (Fig. 4.3 d – 1). Non sono riscontrabili differenze strutturali, sia per la superficie che per l'interno, tra la sfera liofilizzata (Fig. 4.3 d – 2, d – 3) e quella consolidata in stufa.

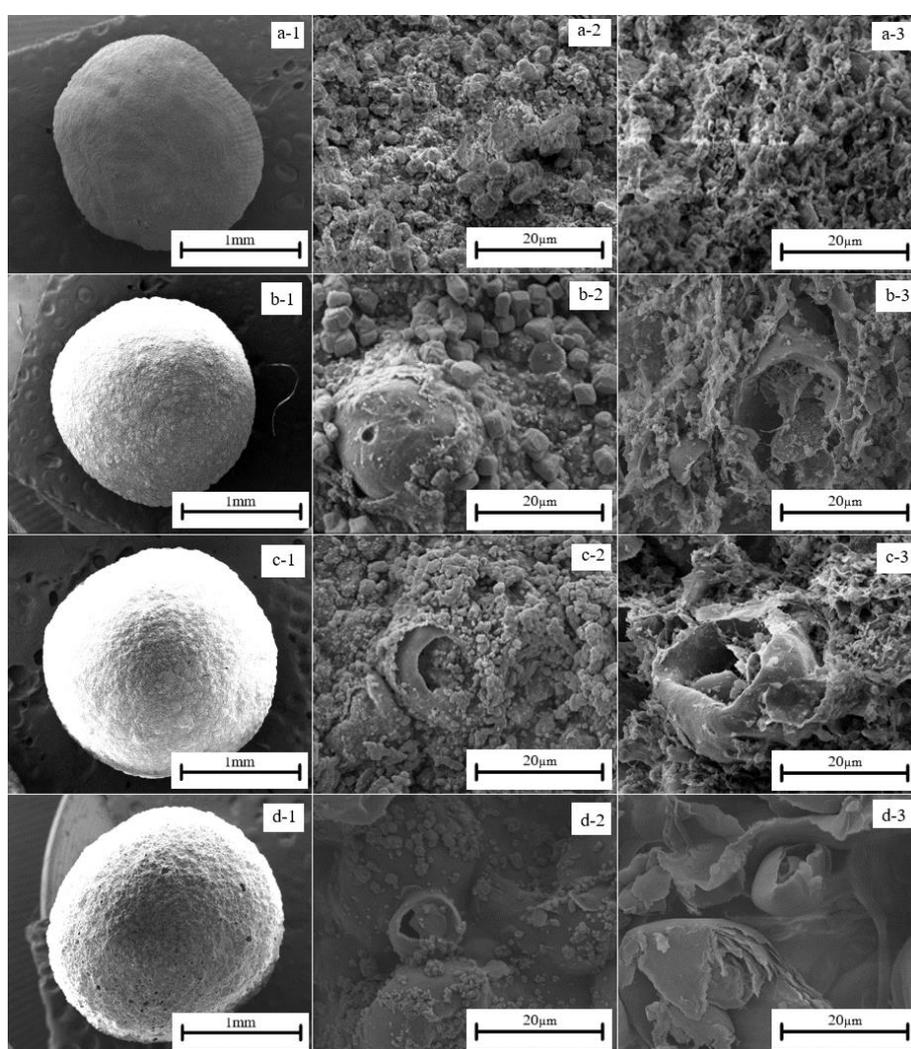


Fig. 4.3 Immagini SEM dei campioni GEOBALG LIOF (a), GEOBALGHT70 40% LIOF (b) e GEOBALGHT70 60% LIOF (c) e HTBALG (d) con visione della sfera intera (a – 1, b – 1, c – 1 e d – 1), della superficie (a – 2, b – 2, c – 2 e d – 2) e dell'interno (a – 3, b – 3, c – 3 e d – 3)

4.2 Caratterizzazione picnometrica, porosimetrica e superficie specifica

L'analisi della densità (Tabella 4.2) mostra come i valori medi dei campioni compositi risultino essere in linea con quello del geopolimero e in accordo con quanto riportato in letteratura [3].

Tabella 4.2 Densità dei campioni ottenuta mediante analisi con picnometro ad He

Campione	Densità reale [g cm ⁻³]
GEOBALG	2,02 ± 0,01
GEOBALGHT 40%	2,07 ± 0,05
GEOBALGHT 60%	2,05 ± 0,01
HTBALG	1,96 ± 0,06

Il volume dei pori e l'area superficiale dipendono dal metodo di consolidamento utilizzato. I campioni consolidati in stufa (Tabella 4.3) presentano una porosità minore rispetto a quelli liofilizzati (massimo del 54%) e valori simili di superficie specifica. Il maggior scostamento riguarda il campione HTBALG per il quale sono stati ottenuti una porosità aperta del 20 % ed una superficie BET di soli 1,6m² g a seguito della forte contrazione dimensionale evidenziata precedentemente. Per i campioni liofilizzati l'aumento sia del volume dei pori che della porosità percentuale sono dovuti al processo di congelamento e di sublimazione dell'acqua, che impedisce il restringimento delle sfere, ad esempio, un elevato incremento di porosità dal 20% al 73% nel caso del campione HTBALG LIOF.

Per quanto concerne la valutazione della superficie specifica BET, il valore ottenuto per il campione GEOBALG risulta il più alto (22.87 m²/g), probabilmente per la presenza della sola matrice geopolimerica e del processo di consolidamento usato che favorisce la reazione di geopolimerizzazione (stufa a 60°C). Infatti, nel caso del campione GEOBALG LIOF, si ha una diminuzione di area superficiale (14.03 m²/g) dovuta al fatto che l'acqua, il mezzo di reazione della geopolimerizzazione, viene congelata durante il processo, arrestando la sintesi. In generale i compositi presentano valori di superficie specifica confrontabili tra loro a seconda del processo usato, e comunque più bassi nel caso dei campioni ottenuti tramite liofilizzazione. Il maggior discostamento si presenta tra i campioni HTBALG e HTBALG LIOF, rispettivamente di 1,6 m² g⁻¹ e 10,5 m² g⁻¹, per via dell'aumento sostanziale

della porosità, dovuta al fatto che la miscela di partenza presenta un elevato contenuto di acqua.

Analizzando la distribuzione delle dimensioni dei pori per il geopolimero di riferimento e per i materiali compositi (Fig. 4.4 – a, c, d) si osserva una distribuzione dei pori quasi monomodale con il massimo nell'intervallo 0,1 – 0,3 μ m. I corrispondenti campioni liofilizzati mostrano un aumento della porosità aperta (circa 60 – 70%) con diametri compresi tra 10 e 100 μ m (Fig. 4.5 – a, c, d) attribuibili al processo di liofilizzazione. Inoltre, si può notare un allargamento della distribuzione dei pori, che non è più prevalentemente monomodale.

Il campione di riferimento di idrotalcite HTBALG mostra una distribuzione del diametro dei pori più allargata rispetto a quelle degli altri campioni consolidati in stufa (Fig. 4.4 – b), coprendo l'intervallo tra 0,01 e 100 μ m, con il diametro modale più piccolo tra i campioni sintetizzati (0.01 μ m). Nel campione HTBALG LIOF (Fig. 4.5 – b), il processo di liofilizzazione porta ad una riformulazione della porosità: diversamente dal campione consolidato in stufa prevalentemente mesoporoso, il campione ottenuto per liofilizzazione presenta un'elevata macroporosità, con una distribuzione prevalentemente distribuita tra 4 e 100 μ m.

Tabella 4.3 Valori di porosità (porosimetro a mercurio) e area superficiale specifica (BET)

Campione	Volume totale dei pori [mm ³ g]	Porosità aperta [%]	Diametro modale [μ m]	BET [m ² g]
GEOBALG	561,62	50	0,15	22,87
GEOBALGHT 40%	634,49	54	0,28	14,40
GEOBALGHT 60%	638,85	53	0,33	15,44
HTBALG	131,35	20	0,01	1,56
GEOBALG LIOF	1143,77	68	0,16	14,03
GEOBALGHT 40% LIOF	992,55	60	0,34	12,21
GEOBALGHT 60% LIOF	1146,86	70	0,30	12,57
HTBALG LIOF	1583,77	73	25,10	10,54

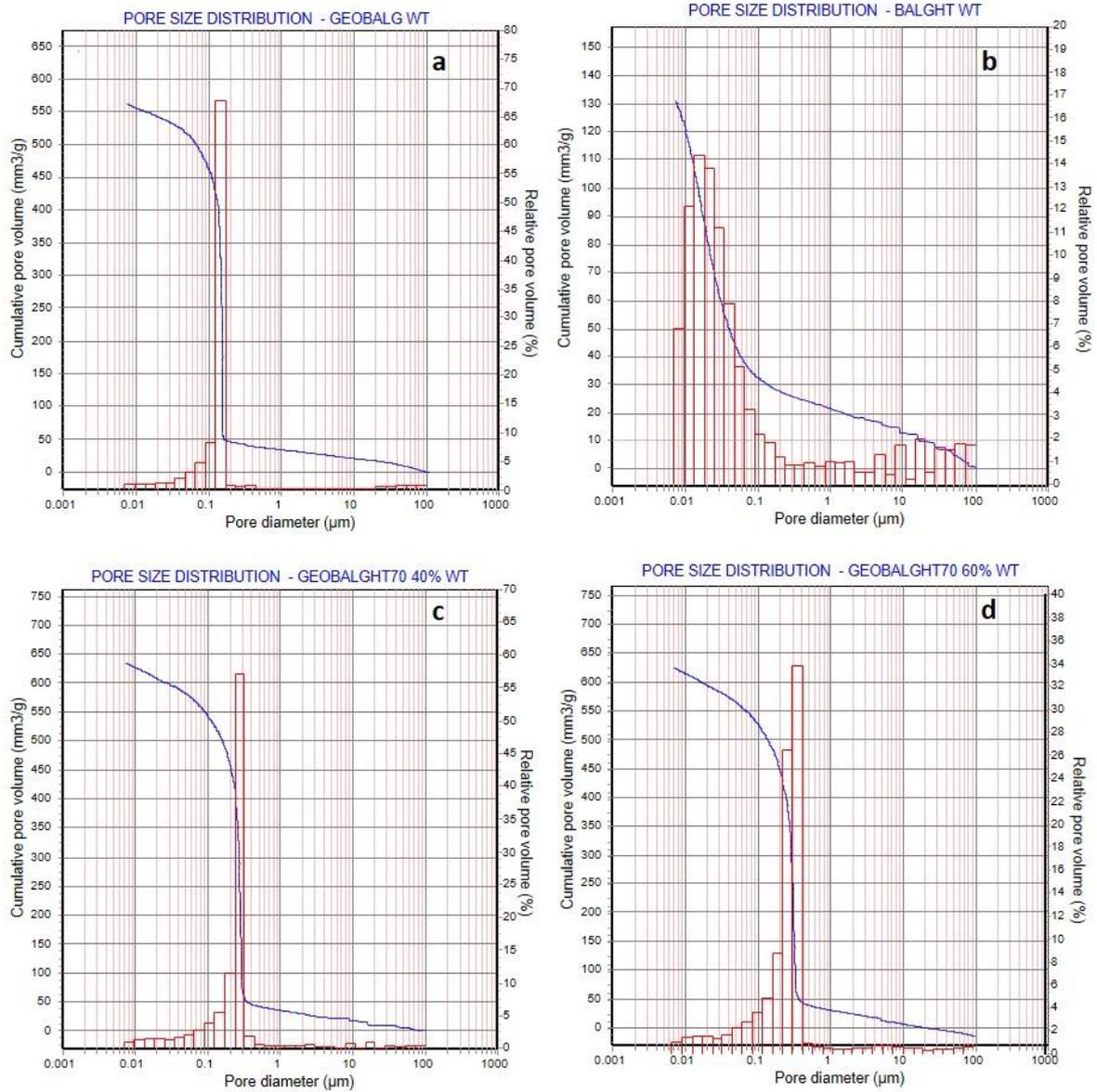


Figura 4.4 Distribuzione dei pori mediante porosimetro dei campioni: (a) GEOBALG, (b) HTBALG, (c) GEOBALGHT 40%, (d) GEOBALGHT 60%

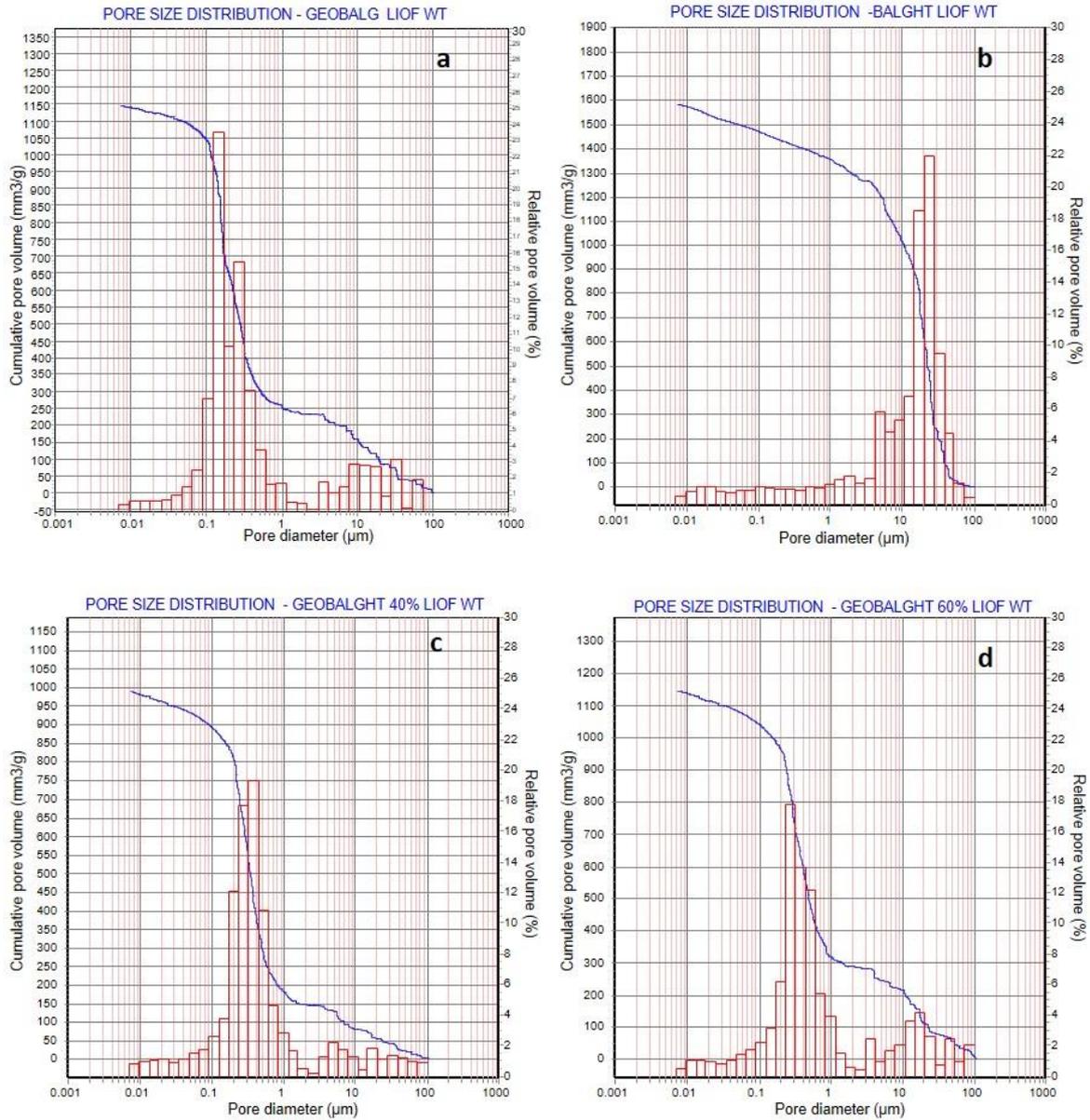


Figura 4.5 Distribuzione dei pori mediante porosimetro dei campioni: (a) GEOBALG LIOF, (b) HTBALG LIOF, (c) GEOBALGHT 40% LIOF, (d) GEOBALGHT 60% LIOF

4.3 Adsorbimento dei coloranti

La caratterizzazione a livello funzionale delle sfere è stata effettuata tramite misura delle concentrazioni residue dei coloranti presenti in soluzione dopo adsorbimento delle sfere utilizzando uno spettrofotometro UV – vis a doppio raggio. Un primo test di adsorbimento è stato effettuato usando come molecola modello il Blu di metilene (MB), un colorante cationico. Successivamente, si è proceduto alla valutazione dell'adsorbimento rispetto al colorante zwitterionico Acid Blue 9 (AB-9) e al colorante anionico Acid Black 194 (AB-194)

La valutazione della differenza di adsorbimento tra i vari campioni è stata effettuata per confronto dei seguenti parametri: capacità di adsorbimento – q (eq. 4.2) ed efficienza di rimozione percentuale – $E\%$ (eq. 4.3). Le equazioni utilizzate per ottenere i valori dei parametri appena citati sono riportate di seguito.

$$q = \frac{C_0 - C_i}{m} \cdot V \quad \left[\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right] \quad (4.2)$$

$$E\% = \frac{C_0 - C_i}{C_0} \quad (4.3)$$

con C_0 e C_i concentrazione iniziale e al tempo t del colorante i -esimo, V volume della soluzione e m massa dell'adsorbente utilizzato.

4.3.1 Prove di adsorbimento per il colorante Blu di metilene (MB)

Le prove di adsorbimento sono state effettuate impiegando 1g di sfere in 100mL di una soluzione di MB con concentrazione di 10ppm sotto leggera agitazione. La scelta di usare MB come molecola modello deriva da tre motivi: i) presenta dimensioni molecolari ridotte, rendendola particolarmente idonea nelle prove di adsorbimento; ii) valutare la capacità di adsorbimento della matrice geopolimerica (attiva per i cationi); iii) volontà di effettuare un confronto rispetto ai risultati ottenuti precedentemente per materiali sferici a base geopolimerica usando MB come molecola modello [3]. Per verificare la differenza di adsorbimento dei materiali compositi è stato effettuato un confronto con i campioni di riferimento GEOBALG e HTBALG (non riportato nei grafici) (Fig. 4.6 e Tabella 4.4).

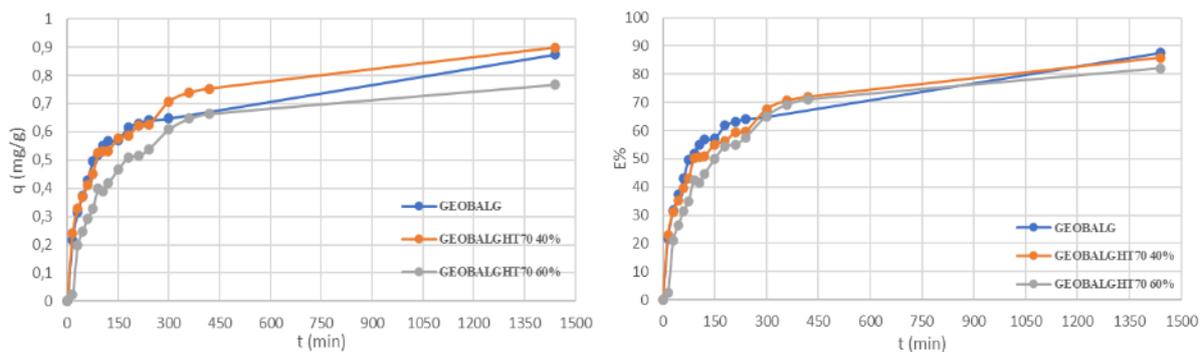


Fig. 4.6 Grafici della capacità di adsorbimento ($q = \text{mg/g}$) e dell'efficienza di rimozione percentuale ($E\%$) ($t = 24\text{h}$)

Tabella 4.4 Capacità di adsorbimento (q) ed efficienza di rimozione percentuale ($E\%$) per i campioni GEOBALG, GEOBALGHT70 40% e GEOBALGHT70 60% con 10ppm di MB ($t = 24\text{h}$)

Campioni	q (mg/g)	$E\%$
GEOBALG	0,87	88
GEOBALGHT70 40%	0,90	86
GEOBALGHT70 60%	0,77	82
HTBALG	0,01	0,55

È possibile notare come l'efficienza di rimozione per il campione GEOBALG sia, come atteso, leggermente maggiore rispetto ai campioni compositi, il cui minor adsorbimento può essere ricondotto alla presenza dell'idrotalcite, in quanto adsorbente di specie anioniche.

In figura 4.7 è possibile osservare la sezione delle sfere dopo 24h di adsorbimento della soluzione di MB a 10ppm. Il campione GEOBALG mostra una maggior diffusione di MB all'interno della sfera rispetto ai campioni compositi. La non completa diffusione può essere attribuita alla bassa concentrazione di MB ed il conseguente modesto gradiente cinetico. Un andamento simile è visibile anche per i campioni compositi, per i quali occorre considerare anche la presenza dell'idrotalcite. Il campione HTBALG, invece, presenta una completa colorazione all'interno della sfera, in contrasto con i valori di adsorbimento riportati in Tabella 4.4, che può dipendere dalla diffusione del MB nella porosità del materiale senza però che si creino interazioni stabili.

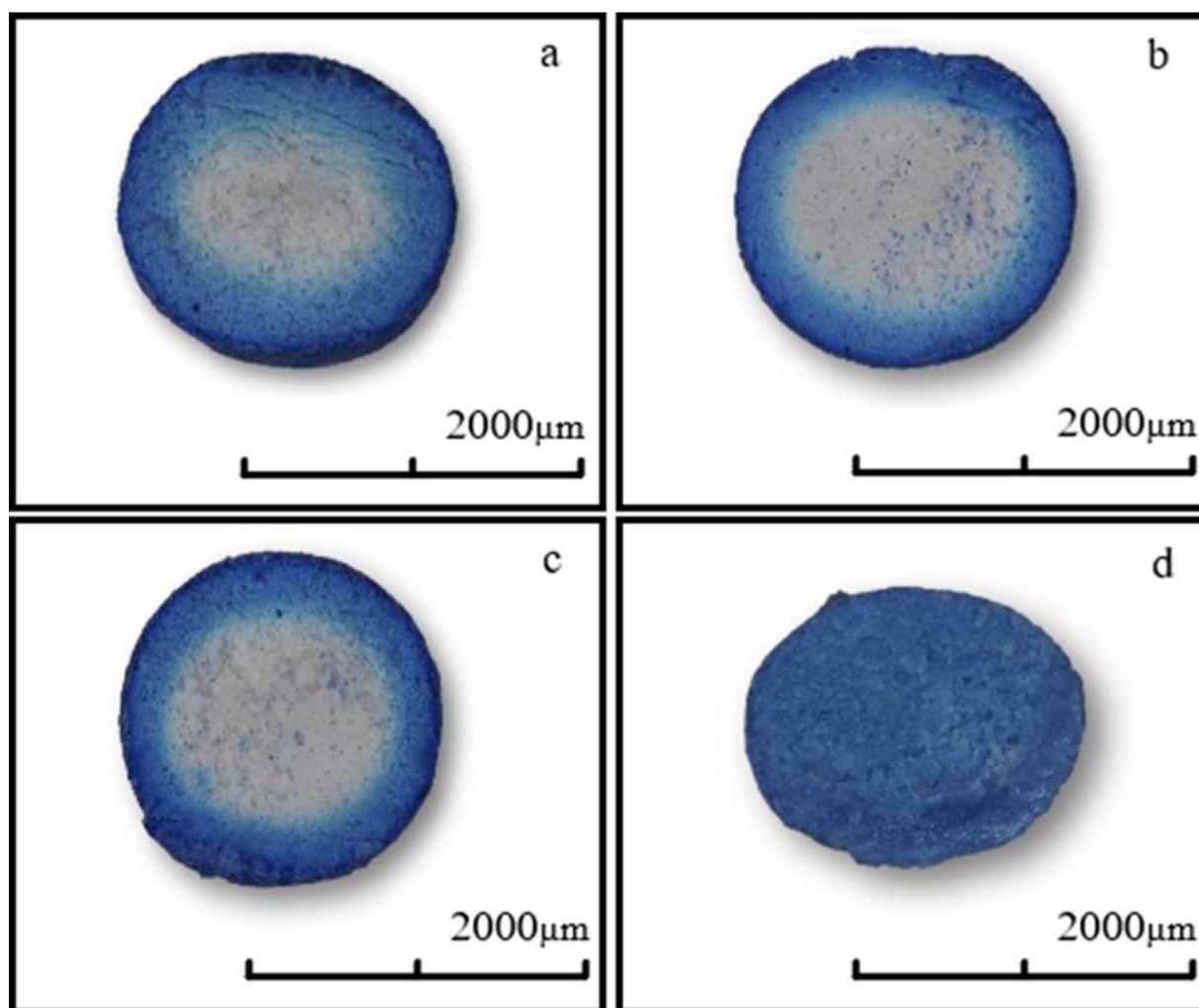


Figura 4.7 Campioni GEOBALG (a), GEOBALGHT70 40% (b), GEOBALGHT70 60% (c) e HTBALG (d) dopo adsorbimento di 24h di una soluzione a 10ppm di MB

4.3.2 Prove di adsorbimento per il colorante Acid Blue 9 (AB-9)

È stata valutata la capacità di adsorbimento verso il colorante zwitterionico AB-9 (Fig. 4.1), il quale presenta una struttura con tre cariche negative ed una positiva, suggerendo una più facile interazione elettrostatica con l'idrotalcite usata come filler.

Inizialmente è stato studiato l'adsorbimento dei vari campioni in una soluzione 10 ppm di AB-9, non riscontrando alcuna attività da parte di tutti i materiale. L'assenza di adsorbimento da parte delle sfere consolidate in stufa, può essere attribuita alla presenza dell'alginato reticolato sulla superficie accoppiata al restringimento dimensionale dovuto alla perdita di acqua, con l'ottenimento di campioni caratterizzati da una elevata densità (Tabella 4.1) e da una minore porosità percentuale che ostacola l'accesso del colorante. A sua volta il colorante, presentando una molecola molto ingombrante, risulta di difficile adsorbimento.

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

Si è quindi proceduto successivamente alla valutazione della capacità di adsorbimento per i campioni liofilizzati dotati di una porosità più elevata, come riportato in Tabella 4.3. Le prove effettuate sui campioni HTBALG LIOF e GEOBALGHT70 40% LIOF mostrano dopo 24h un'efficienza del 34% per il primo campione e nulla per il secondo (Tabella 4.5).

Tabella 4.5 Capacità di adsorbimento (q) ed efficienza di rimozione percentuale per i campioni HTBALG LIOF e GEOBALGHT70 40% LIOF a diverse concentrazioni di AB-9 (t = 24h)

Campione	ppm	q (mg/g)	E%
HTBALG LIOF	10	0,33	34
	50	0,34	37
GEOBALGHT70 40% LIOF	10	0,01	0,95
	50	/	/

Per il materiale composito si può ipotizzare che la quantità di idrotalcite utilizzata possa essere insufficiente a favorire l'adsorbimento del colorante AB-9. Inoltre, come evidenziato dalle immagini SEM, le particelle di idrotalcite sono inglobate all'interno della matrice geopolimerica (Fig.4.3 c – 2), che ostruisce parzialmente l'accesso ai siti attivi. Inoltre, come riportato in precedenza (cfr. par. 1.3), la diminuzione dell'efficienza di rimozione può essere attribuita ad un'interazione tra la matrice geopolimerica e l'idrotalcite, con parziale compensazione delle cariche superficiali e conseguente diminuzione dei siti attivi disponibili.

Per il campione HTBALG LIOF la modesta efficienza di adsorbimento può essere attribuita a due possibili cause: i) metodo di formatura utilizzato; ii) bassa concentrazione di colorante nella soluzione utilizzata. Nel primo caso, come indicato nella sezione relativa alla caratterizzazione della microstruttura, le sfere di idrotalcite si presentano come un agglomerato di particelle unite dall'alginato, che crea uno scheletro rigido durante la reticolazione (Fig. 4.3 b – 4). L'alginato potrebbe aver ricoperto la superficie dell'idrotalcite impedendo l'accesso ai siti attivi cationici, riducendo la capacità di adsorbimento. A conferma

di quanto appena detto, è stata svolta una prova di adsorbimento utilizzando idrotalcite in polvere ed una soluzione di MB a 10ppm, osservando un quasi totale adsorbimento dopo circa 30min.

Nel secondo caso, la bassa concentrazione di colorante nella soluzione utilizzata riduce l'effetto del gradiente di concentrazione sull'adsorbimento. Per confermare questa ipotesi, è stata effettuata un'ulteriore prova utilizzando una soluzione a 50ppm di AB-9 (Tabella 4.5). Si possono osservare andamenti molto simili per entrambe le concentrazioni di AB-9, con l'efficienza di rimozione che aumenta solo dal 34 al 37%. Osservando la figura 4.8 è possibile notare come il campione presenti una maggior colorazione a 50ppm, ancora localizzata sulla superficie della sfera.

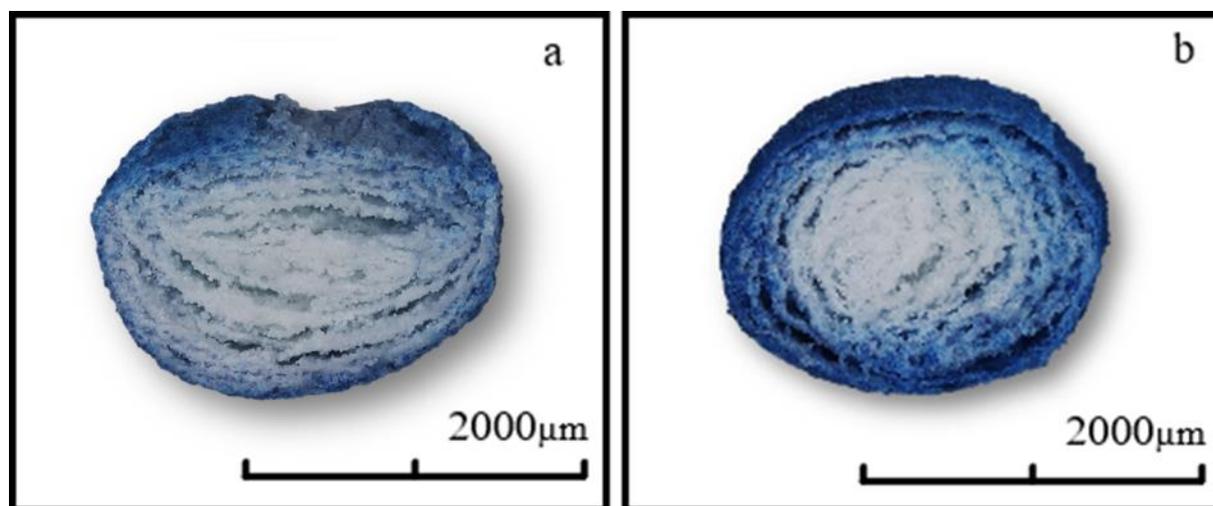


Figura 4.8 Campione HTBALG LIOF dopo adsorbimento di 24h di soluzioni a 10ppm (a) e 50 ppm di AB-9

4.3.3 Prove di adsorbimento per il colorante Acid Black 194 (AB-194)

Considerato l'effetto negativo che le elevate dimensioni del colorante AB-9 ($10,3\text{\AA}$ x $10,0\text{\AA}$ x $12,8\text{\AA}$) avevano sull'adsorbimento, è stato studiato l'adsorbimento dei campioni liofilizzati con un altro colorante anionico. Tra i coloranti ampiamente impiegati nell'industria tessile, è stato scelto il colorante Acid Black 194 (AB-194) per la sua scarsa pericolosità e l'ingombro sterico inferiore (Fig. 4.1). Le prove di adsorbimento sono state eseguite utilizzando i campioni HTBALG LIOF e GEOBALGHT70 40% LIOF ed una soluzione di AB-194 a 50 ppm (Tabella 4.6).

Tabella 4.6 Capacità di adsorbimento (q) ed efficienza di rimozione percentuale (E%) per i campioni HTBALG LIOF e GEOBALGHT70 40% LIOF con 50ppm di AB₁₉₄ (t = 24h)

Campioni	q (mg/g)	E%
HTBALG LIOF	1,85	38
GEOBALGHT70 40% LIOF	0,91	19

Rispetto a quanto ottenuto nelle prove con la soluzione a 10ppm del colorante AB-9, in questo caso si è registrato un adsorbimento, seppur minimo, da parte del campione composito, favorito dalle minori dimensioni del colorante impiegato e dalla maggior concentrazione della soluzione utilizzata. Per spiegare lo scarso adsorbimento ci si può ricollegare all'ipotesi precedentemente esposta riguardo all'adsorbimento dei campioni composti liofilizzati, con la soluzione a 10ppm di AB-9. Presumibilmente la presenza maggioritaria della matrice geopolimerica rispetto all'idrotalcite, porta quest'ultima ad essere inglobata dal geopolimero e ad essere meno accessibile per il colorante. Inoltre, il geopolimero potrebbe dar luogo ad interazioni repulsive in quanto carico negativamente, abbassando ulteriormente l'efficienza dell'adsorbimento.

Nonostante l'impiego di un colorante privo di cariche positive (che probabilmente creano interazioni repulsive con l'idrotalcite) e meno ingombrante, si osserva per il campione HTBALG solo un lieve aumento dell'efficienza di rimozione percentuale, rispetto alla prova effettuata con AB-9 a 50ppm. Anche in questo caso, la possibilità che l'alginato occluda i pori sfavorendo l'adsorbimento è l'ipotesi più plausibile.

Osservando la sezione delle sfere, dopo l'adsorbimento di AB-194 per 24h (Fig.4.9), si può notare come il campione composito presenti una colorazione tenue ma diffusa sia a 50ppm (b-1) che a 1000ppm (b-2). Si notano piccole aree più intensamente colorate in prossimità dei macropori. Nel caso del campione HTBALG si ha per entrambe le concentrazioni la formazione di una corona circolare prossima alla superficie, di dimensioni maggiori per la prova a 1000ppm (a-2). Come indicato precedentemente per le prove di adsorbimento con MB, anche nel caso di AB-194 si può ipotizzare che la presenza di una colorazione unicamente in prossimità della superficie possa essere ricondotta ad un modesto gradiente di concentrazione.

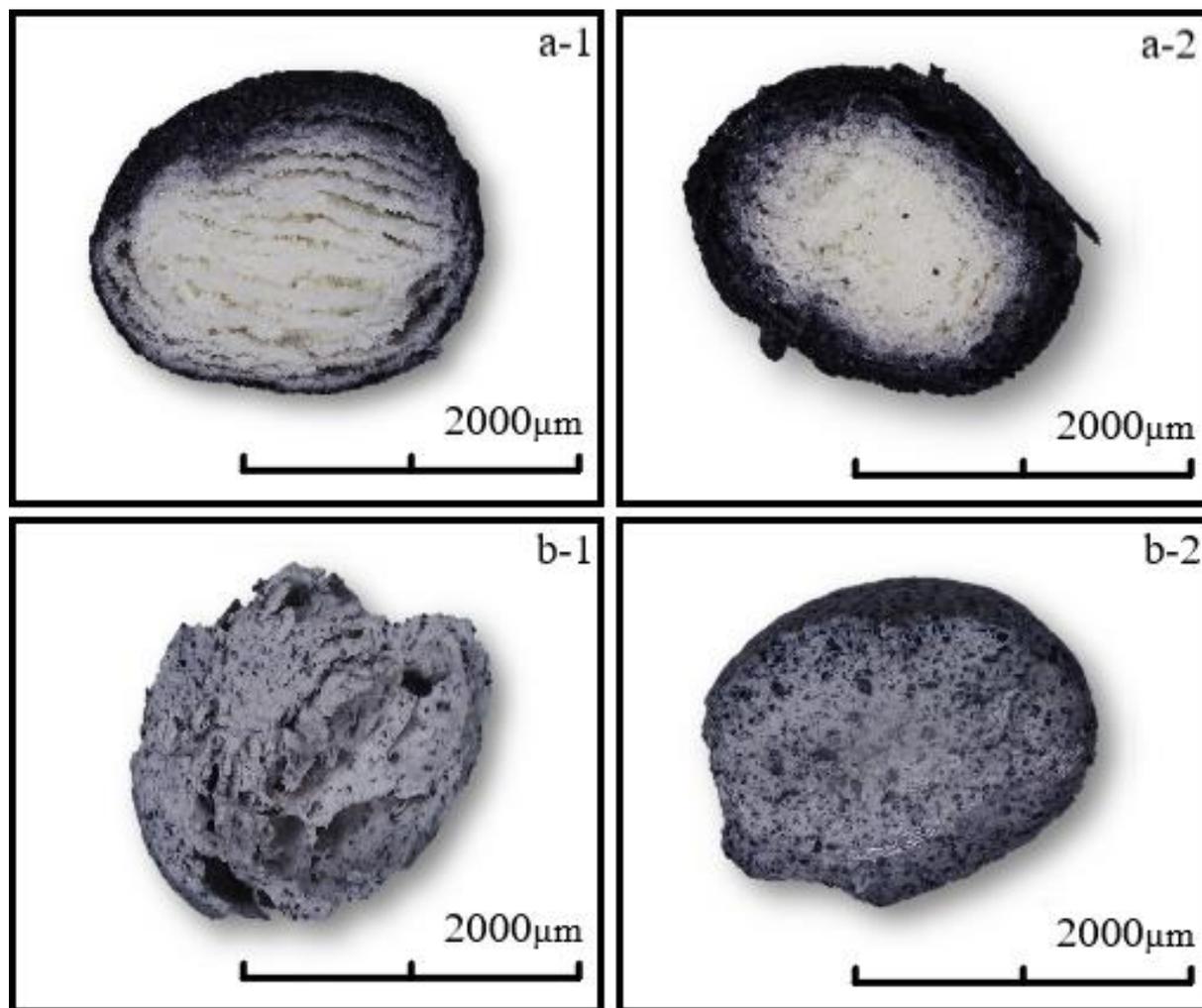


Figura 4.9 Campioni HTBALG LIOF (a-1, a-2) e GEOBALGHT70 40% (b-1, b-2) dopo adsorbimento di 24h di soluzioni a 50ppm e 1000 ppm di AB-194

Bibliografia

- [1] Papa, E., Mor, M., Natali Murri, A., Landi, E., and Medri, V.: 2020, *Journal of Colloid and Interface Science* **572**, 364
- [2] www.imagej.nih.gov
- [3] Medri, V., Papa, E., Mor, M., Vaccari, A., Natali Murri, A., Piotte, L., Melandri, C., and Landi, E.: 2020, *Applied Clay Science* **193**, 105678

Conclusioni

Lo scopo della presente tesi sperimentale è stato valutare la potenziale applicazione dei materiali compositi geopolimero – idrotalcite come adsorbenti solidi di coloranti cationici e anionici da soluzioni acquose. In precedenti studi effettuati presso ISTECCNR (Faenza, RA) [1] è stata valutata la capacità adsorbente di sfere geopolimeriche ottenute mediante diverse tecnologie di processo, utilizzando blu di metilene come colorante modello di tipo cationico. Da qui si è proceduto alla sintesi dei materiali geopolimerici “ibridi” tramite gelazione ionotropica con alginato di calcio. Per estendere il campo di applicazione dei geopolimeri sono stati valutati compositi con l’aggiunta di cariche in grado di adsorbire altre specie chimiche. Nello specifico è stata impiegata l’idrotalcite in quanto adsorbente per specie anioniche, grazie alla sua elevata capacità di scambio. La scelta di conferire una forma sferica ai composti sintetizzati deriva dalla volontà di attribuire caratteristiche adatte all’ambito industriale, in quanto di maggior separabilità dalla soluzione trattata, rispetto alla polvere, e di più facile maneggiabilità negli impianti di utilizzo rispetto ai materiali monolitici. In figura 5.1 è riportato uno schema dei vari stadi della sintesi e della caratterizzazione dei materiali.

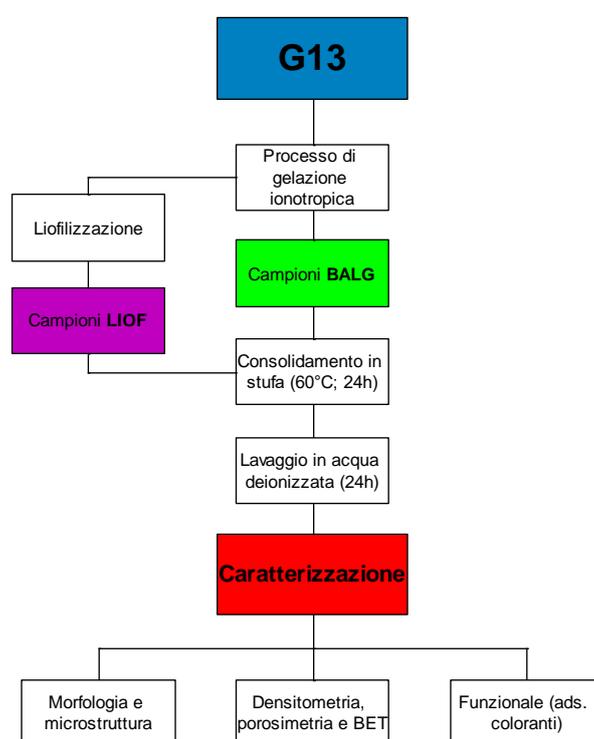


Figura 5.1 Schema riassuntivo del lavoro di tesi sperimentale. La denominazione G13 indica la miscela geopolimerica caratterizzata dal rapporto $Si/Al = 2$

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

La scelta di effettuare la formatura dei campioni tramite il processo di gelazione ionotropica è dettata dalla facilità del metodo e dall'ottenimento di sfere omogenee con elevata riproducibilità delle dimensioni e della sfericità. I materiali sferici ottenuti presentano una sfericità compresa tra 0,90 e 0,92 e un diametro medio di 2 – 3mm.

La caratterizzazione morfologica e microstrutturale ha messo in evidenza diverse somiglianze tra i campioni a base di solo geopolimero e i compositi. Facendo riferimento ai campioni sottoposti a consolidamento in stufa, si ha la presenza di alginato vermicolare in superficie e di una fase più omogenea all'interno delle sfere. Per i campioni liofilizzati, invece, è stata notata una superficie più liscia e compatta, mentre all'interno l'alginato presenta una microstruttura orientata (radialmente) rispetto alla direzione di congelamento dell'acqua. Il discostamento più evidente dagli andamenti appena riportati si presenta per i campioni di riferimento a base di sola idrotalcite HTBALG e HTBALG LIOF, per i quali si è riscontrata una superficie rugosa composta da agglomerati di particelle unite dallo scheletro di alginato.

L'analisi della porosità ha messo in evidenza la profonda differenza tra i metodi di consolidamento impiegati durante la formatura dei campioni. Rispetto al consolidamento in stufa, la liofilizzazione è stata valutata per aumentare la porosità dei materiali e, quindi, favorire l'adsorbimento delle molecole coloranti di grandi dimensioni. Per il materiale geopolimerico ibrido di riferimento (GEOBALG) e per i materiali compositi, è stato valutato un aumento di circa il 10% della porosità aperta confrontando i campioni liofilizzati con quelli ottenuti per consolidamento in stufa. Inoltre, si è notato un allargamento delle distribuzioni delle dimensioni dei pori, non risultando più prevalentemente monomodali. Un profondo mutamento della porosità è stato, invece, registrato tra i campioni HTBALG e HTBALG LIOF. Rispetto alle sfere ottenute per consolidamento in stufa, che risultano essere mesoporose, il campione ottenuto tramite liofilizzazione, oltre a presentare una porosità aperta nettamente maggiore (si passa dal 20% al 73%), risulta essere prevalentemente macroporoso.

Attraverso questo studio di tesi si è valutata la possibilità di ampliare il campo di impiego dei materiali sferici a base geopolimerica investigando la rimozione di coloranti in fase acquosa (Tabella 5.1). Le prove di adsorbimento hanno mostrato una maggior efficienza di rimozione dei campioni geopolimerici (GEOBALG e GEOBALG LIOF) verso coloranti di natura cationica (MB). Il minor adsorbimento ottenuto per i campioni compositi era attribuibile alla presenza dell'idrotalcite, che adsorbe prevalentemente specie anioniche. Nelle prove di adsorbimento del colorante AB-9, sono emerse alcune criticità riconducibili alla

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

microstruttura e alla morfologia dei campioni (metodo di formatura utilizzato e quantità di idrotalcite impiegata come carica) e alla struttura del colorante, riscontrando modesti adsorbimenti (Tabella 4.5). L'adsorbimento dei compositi è risultato nullo, nel caso di AB-9, mettendo in evidenza le problematiche legate alla presenza dell'alginato (che probabilmente occlude i pori) e alla scarsa quantità di idrotalcite presente nei materiali (inglobata dalla matrice geopolimerica).

Tabella 5.1 Capacità di adsorbimento (q) e percentuale di rimozione (E%) per i campioni con i coloranti MB (10ppm), AB-9 (10 e 50ppm) e AB-194 (50ppm)

Colorante	ppm	Campioni	q (mg/g)	E%
MB	10	GEOBALG	0,87	88
		GEOBALGHT70 40%	0,90	86
		GEOBALGHT70 60%	0,77	82
		HTBALG	0,01	0,55
AB-9	10	GEOBALGHT70 40% LIOF	0,01	0,95
		HTBALG LIOF	0,33	34
	50	HTBALG LIOF	0,34	37
AB-194	50	GEOBALGHT70 40% LIOF	0,91	19
		HTBALG LIOF	1,85	38

Questi problemi, uniti alle elevate dimensioni del colorante AB-9, hanno portato a valutare inizialmente l'adsorbimento sia dei campioni liofilizzati che dell'idrotalcite in polvere e, in seguito, all'uso del colorante AB-194 in quanto strutturalmente più piccolo e privo della carica positiva presente in AB-9 (potrebbe creare interazioni repulsive con l'idrotalcite). Anche nel caso di AB-194 sono stati riscontrati i problemi citati precedentemente ottenendo, tuttavia, un modesto adsorbimento anche per i materiali compositi. In figura 5.2 è visibile uno schema dei problemi riscontrati durante le prove di adsorbimento e delle risoluzioni adottate.

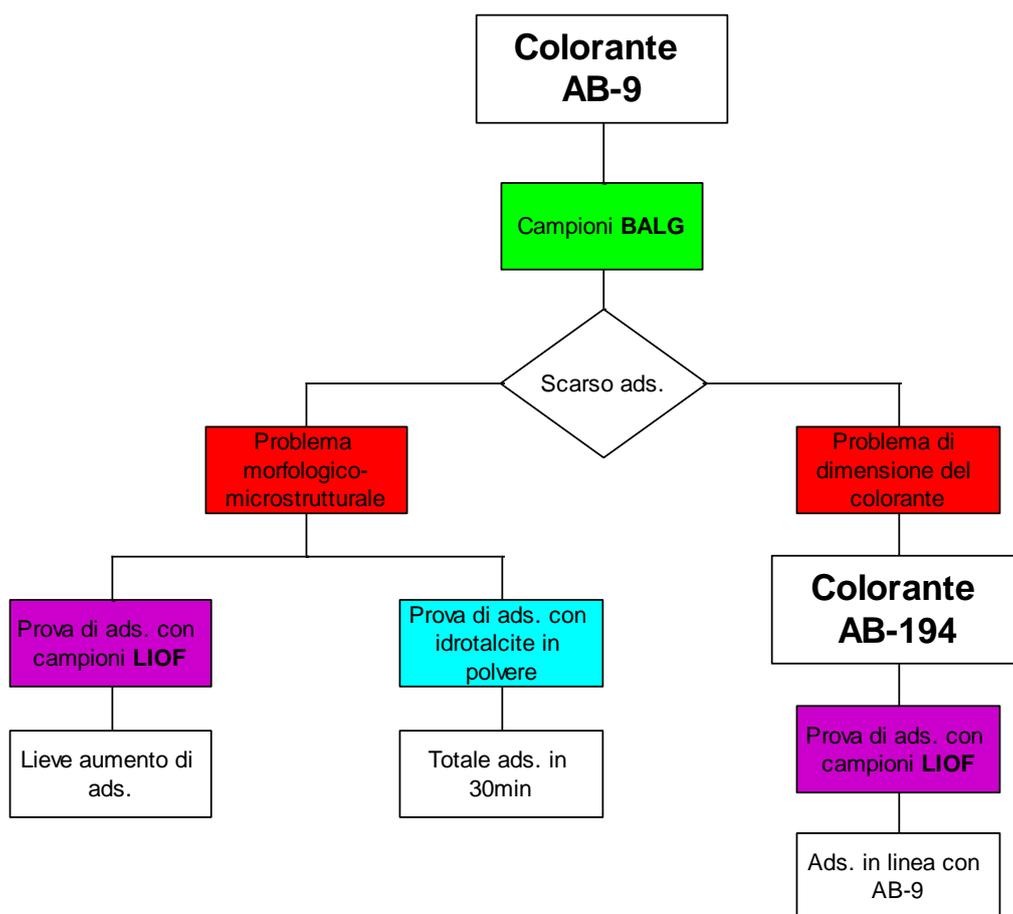


Figura 5.2 Schema riassuntivo delle criticità e delle risoluzioni adottate durante il lavoro di tesi

Come già visto dal gruppo di lavoro ISTECH [2], altre tecniche di sferificazione come l'ice-templating permettono di ottenere sfere con una porosità più accessibile determinando un netto aumento dell'adsorbimento di coloranti cationici come MB. In analogia, l'applicazione di questo metodo ai materiali compositi qui riportati potrebbe portare ad ottenere sfere in cui l'accesso ai siti attivi e l'interazione con l'idrotalcite sono migliori, favorendo l'adsorbimento di coloranti anionici. Tra gli sviluppi futuri degli adsorbenti ibridi geopolimero – idrotalcite bisogna, inoltre, considerare la possibilità di usarli nell'adsorbimento di molecole anioniche inorganiche più piccole, come i fosfati [4], in modo da facilitare i processi e far progredire l'impiego di materiali ecosostenibili ed ecocompatibili nei processi di purificazione.

Bibliografia

- [1] Medri, V., Papa, E., Mor, M., Vaccari, A., Natali Murri, A., Piotte, L., Melandri, C., and Landi, E.: 2020, *Applied Clay Science* **193**, 105678
- [2] Papa, E., Mor, M., Natali Murri, A., Landi, E., and Medri, V.: 2020, *Applied Clay Science* **572**, 364
- [3] Aswin Kumar, I., Viswanathan, N.: 2017, *Journal of Environmental Chemical Engineering* **5**, 1438