

**ALMA MATER STUDIORUM – UNIVERSITA' DI BOLOGNA**

---

**FACOLTA' DI CHIMICA INDUSTRIALE**

**Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali**

**Corso di Laurea Magistrale in Chimica Industriale**

**Classe LM-71 Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale - SSD CHIM/04**

**Produzione e Caratterizzazione di Schiume  
Inorganiche a Base Geopolimerica**

**Tesi di Laurea Sperimentale**

Presentata da

**Elettra Papa**

Relatore

**Prof. Angelo Vaccari**

Correlatori

**Dott. Valentina Medri**

(CNR-ISTEC Faenza)

**Dott. Elena Landi**

(CNR-ISTEC Faenza)

III sessione

---

A.A. 2010-2011



# INDICE

1. SCOPO DELLA TESI	1
2. GEOPOLIMERI	3
2.1. Introduzione	3
2.2. Materie prime per la geopolimerizzazione	5
2.2.1. Metacaolini	8
2.2.2. Attivatori alcalini	10
2.2.3. Cariche	13
2.3. Processo di geopolimerizzazione	14
2.4. Struttura dei geopolimeri	18
2.5. Geopolimeri porosi	23
2.5.1. Effetto del rapporto Si/Al	23
2.5.2. Effetto degli agenti porizzanti	24
2.6. Applicazioni dei geopolimeri porosi	27
2.6.1. Prestazione termiche dei geopolimeri porosi	29
2.6.2. I geopolimeri come possibili catalizzatori	31
2.7. Bibliografia	32
3. MATERIALI E METODI	36
3.1. Materiali	36
3.2. Metodi di preparazione	36
3.2.1. Metacaolino	36
3.2.2. Preparazione del legante	38
3.2.3. Carica	39
3.2.4. Agente porizzante	39
3.2.5. Composizione e preparazione dei campioni	40
3.3. Metodi di caratterizzazione	42
3.3.1. Caratterizzazione cristallografica:	
Digrattometria dei raggi X	42
3.3.2. Caratterizzazione microstrutturale:	
Microscopia elettronica a scansione (SEM)	45
3.3.3. Caratterizzazione chimico fisica della struttura:	
Risonanza magnetica nucleare (MAS-NMR)	50
3.3.4. Picnometro ad elio	53

3.3.5 Porosimetro ad intrusione di mercurio	54
3.3.6 Determinazione dell'area superficiale BET (Brunauer, Emmet e Teller)	56
3.3.7 Accessibilità della matrice: Scambio ionico	62
3.3.8 Spettrometria FT-IR	63
3.3.9 Caratterizzazione termica: Dilatometria (DIL)	65
3.4 Bibliografia	67
4. PRODUZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI RESINE GEO- POLIMERICHE: EFFETTO DEL RAPPORTO H <sub>2</sub> O/K <sub>2</sub> O	69
4.1. Densità	70
4.2. Analisi al microscopio elettronico (SEM)	71
4.3 Diffrattometria RX	73
4.4 Analisi MAS-NMR	74
4.5. Analisi della porosità intrinseca	76
4.5.1 Porosimetria ad intrusione di mercurio	76
4.5.2 Determinazione dell'area superficiale BET	78
4.6. Scambio ionico	81
4.7 Comportamento termico	82
4.7.1. Analisi dilatometrica	82
4.7.2 Prove termiche in "Elevator"	87
4.8 Bibliografia	92
5. PRODUZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI SCHIUME GEOPOLIMERICHE	93
5.1 Preparazione delle schiume	93
5.1.1 Effetto termico del Si <sup>0</sup> sulla miscela geopolimerica	94
5.1.2 Effetto della temperatura di consolidamento e del contenuto di Si <sup>0</sup>	96
5.1.3 Effetto del controllo dell'evaporazione dell'acqua sull'integrità strutturale dopo consolidamento	100

5.2	Caratterizzazione delle schiume geopolimeriche	102
5.2.1	Analisi microstrutturale mediante microscopia elettronica (SEM)	102
5.2.2	Analisi MAS-NMR	106
5.2.3	Porosimetria ad intrusione di mercurio	109
5.2.4	Area superficiale (BET) per adsorbimento di N <sub>2</sub>	112
5.2.5	Scambio ionico	116
5.2.6	Comportamento termico	117
5.2.6.1	Analisi dilatometrica	117
5.2.6.2	Prove termiche in “Elevator”	120
5.3	Bibliografia	124
6.	SCHIUME GEOPOLIMERICHE COMPOSITE	
	A BASE DI ALLUMINA	126
6.1	Preparazione delle schiume a base di allumina	127
6.2	Caratterizzazione delle schiume caricate con allumina	130
6.2.1	Analisi microstrutturale al microscopio elettronico (SEM)	130
6.2.2	Analisi MAS-NMR	132
6.2.3	Scambio ionico	133
6.2.4	Analisi dilatometrica	134
6.3	Bibliografia	137
7.	CONCLUSIONI	139
7.1.	Bibliografia	141



# 1. SCOPO DELLA TESI

Il termine “geopolimeri” indica complessivamente alcuni materiali a base allumino-silicatica ottenuti per polimerizzazione di condensazione. Il prefisso “geo” implica che essi mimino i materiali naturali, per esempio le argille; gli atomi di silicio e di alluminio reagiscono per formare composti che sono chimicamente e strutturalmente confrontabili con quelli che compongono le rocce naturali. I geopolimeri appartengono alla categoria delle ceramiche legate per via chimica ed esibiscono specifiche proprietà come la durezza, l’elevata stabilità termica, dimensionale, chimico-fisica e temporale oltre ad un basso costo (essendo prodotti a bassa temperatura).

La microstruttura finale di una resina geopolimerica completamente reagita consiste in nanoprecipitati compresi fra 5 e 15 nm, separati da nanopori (da 3 a 10 nm), con un’area superficiale specifica compresa tra 20 e 140 m<sup>2</sup>/g. In funzione della capacità di scambio ionico, la struttura geopolimerica consente l’incorporazione di ioni di metalli di transizione o di siti acidi (protonici) non appartenenti alla struttura, consentendo di funzionalizzare i geopolimeri con specifici siti attivi, per esempio di interesse per i processi catalitici.

Scopo di questa tesi di laurea sperimentale (LM) è stata la produzione di geopolimeri a base metacaolitica con una porosità controllata. Questi materiali sono stati progettati come composti strutturali molto versatili con numerose applicazioni quali la coibentazione termica, la catalisi, il settore biomedicale, ecc. Lo studio di ricerca può essere suddiviso in tre tematiche sequenziali:

- 1) Le resine geopolimeriche, ottenute per reazione di metacaolino con soluzioni alcaline acquose di K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, sono state preliminarmente studiate per individuare le condizioni ottimali per ottenere successivamente geopolimeri con un’ultra-macro-porosità indotta. È stato inoltre studiato l’effetto della quantità dell’acqua di reazione sulla micro- e meso-porosità intrinseche della struttura geopolimerica.
- 2) Sono state realizzate schiume geopolimeriche aggiungendo polvere di Si.

Sono state studiate le condizioni di *foaming in situ* per ottenere strutture completamente geopolimerizzate con macro e ultra-macro porosità controllate.

- 3) Sulla base dei risultati ottenuti nelle fasi precedenti, sono state realizzate schiume ceramiche a base di allumina, consolidate per via geopolimerica.

Le principali proprietà dei campioni così ottenuti (porosità, area superficiale specifica, grado di geopolimerizzazione, comportamento termico, capacità di scambio ionico sia delle resine geopolimeriche che delle schiume, ecc.) sono state caratterizzate approfonditamente sia presso i laboratori del CNR-ISTEC di Faenza che, grazie ad una borsa di studio della Facoltà di Chimica Industriale, presso l'J. Heyrovsky Institute dell'Accademia delle Scienze di Praga (CZ).

## 2. GEOPOLIMERI

### 2.1. Introduzione

I geopolimeri sono materiali strutturali e funzionali, leganti o cementi analoghi al calcestruzzo? In realtà, i geopolimeri sono tutti questi materiali (Fig. 2.1) e le loro proprietà ed applicazioni sono state studiate, sia sotto l'aspetto scientifico sia sotto quello industriale, in diversi settori della chimica (chimica inorganica, chimica-fisica, chimica dei colloidi), della mineralogia, della geologia e dell'ingegneria tecnologica e di processo [1].



**Figura 2.1.** Esempi di resine geopolimeriche ad elevato contenuto tecnologico [2]

Essi appartengono alle ceramiche consolidate per via chimica; la reazione tra una polvere di natura allumino-silicatica con una soluzione acquosa di idrossidi o silicati alcalini produce un materiale allumino-silicatico alcalino amorfo o semicristallino definito “geopolimero”. Il termine “geopolimero” è stato utilizzato per la prima volta nel 1978 da Davidovits [3] per indicare in generale materiali a base allumino-silicatica alcalina, che si ottengono per polimerizzazione di condensazione, detta “geopolimerizzazione o geosintesi”, che ricostituisce chimicamente materiali, per i quali il prefisso “geo” evidenzia come essi mimino i materiali naturali, per esempio le argille. Gli atomi di silicio e di alluminio reagiscono formando molecole chimicamente e strutturalmente comparabili con quelle che compongono le rocce naturali;

pertanto i materiali geopolimerici esibiscono proprietà analoghe a quelle dei composti che formano le rocce, come durezza, stabilità chimica ed una longevità pari a quella geologica [4,5].

I geopolimeri hanno una struttura polimerica tri- o bi-dimensionale in funzione del rapporto atomico Si/Al, con catene o networks di molecole legate attraverso legami covalenti, che comprendono le seguenti unità molecolari o gruppi chimici [2]:

-Si-O-Si-O-	silosso,	poli-(silosso)
-Si-O-Al-O-	sialato,	poli-(sialato)
-Si-O-Al-O-Si-O-	sialato-silosso,	poli-(sialato-silosso)
-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-	sialato-disilosso,	poli-(sialato-disilosso)
-P-O-P-O-	fosfato,	poli-(fosfato)
-P-O-Si-O-P-O-	fosfato-silosso,	poli-(fosfato-silosso)
-P-O-Si-O-Al-O-P-O-	fosfato-sialato,	poli-(fosfato-sialato)
-(R)-Si-O-Si-O-(R)	organo-silosso,	poli-

silicone

Durante la geopolimerizzazione si forma una ‘resina poliminerale’ (o matrice geopolimerica), che funge da collante per le materie prime allumino-silicatiche che non hanno reagito e le eventuali ‘cariche’ (polveri o fibre di vetro, fibre ceramiche o metalliche, materiali organici, ecc.) che rendono funzionale il materiale, formando i materiali compositi a base geopolimerica che sono generalmente in commercio [6]. La tipologia della carica permette di ottimizzare le specifiche proprietà fisiche e/o meccaniche dei materiali, in funzione delle applicazioni alle quali sono destinati, per esempio come materiali resistenti alle fiamme, per l’isolamento termico e per applicazioni in fonderia, come materiali compositi ad alta tecnologia (per gli interni di aerei e automobili e per il rafforzamento e l’ammodernamento delle infrastrutture), come materiali da costruzione a bassa tecnologia, come piastrelle ceramiche a basso impatto energetico, come cementi e calcestruzzi, per il contenimento di rifiuti tossici e radioattivi, come decorazioni, manufatti artistici, materiali per il restauro storico-archeologico, ecc..[1].

Attualmente, i geopolimeri sono sviluppati ed applicati in nove classi principali di materiali [2] :

1. Geopolimeri a base di vetri solubili (waterglass), poli-(silossonato), silicato solubile, Si:Al = 1:0
2. Geopolimeri a base di caolinite / idrosodalite, poli-(sialato), Si:Al = 1:1
3. Geopolimeri a base di metacaolino, poli-(sialato-silosso), Si:Al = 2:1
4. Geopolimeri a base di calcio, (Ca, K, Na)-sialato, Si:Al = 1, 2, 3
5. Geopolimeri a base di roccia (rock-based), poli-(sialato-multisilosso),  $1 < \text{Si:Al} < 5$
6. Geopolimeri a base di silice, sialato e silosso legati a formare un poli(silossonato), Si:Al  $> 5$
7. Geopolimeri a base di ceneri volatili
8. Geopolimeri a base di fosfati
9. Geopolimeri organo-minerali

Nel seguito di questa tesi, come geopolimeri si intenderanno quelli a base allumino-silicatica alcalina.

## **2.2. Materie prime per la geopolimerizzazione**

Gli impasti geopolimerici sono quasi sempre compositi (con alcune eccezioni come, per esempio, i precursori vetroceramici): cariche e/o additivi vengono introdotti per mantenere la stabilità dimensionale durante la presa, migliorare la reologia, aumentare o diminuire la velocità di presa, migliorare le proprietà meccaniche o termiche e funzionalizzare il materiale. Le cariche minerali inerti limitano il ritiro dimensionale, mentre possono essere utilizzate anche cariche reattive o additivi di presa, come il cemento Portland ed il clinker, per migliorare le proprietà meccaniche finali del materiale. Ne consegue che per produrre un materiale geopolimerico devono essere selezionate tre tipologie di materie prime, come riportato in figura 2.2 [7].

1. La polvere allumino-silicatica reattiva nel processo di geopolimerizzazione, che determina il tipo di applicazione in funzione delle sue caratteristiche morfologiche, chimico-composizionali e di reattività;

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



**Figura 2.2.** Rappresentazione schematica della sintesi di un geopolimero [7]

La tipologia delle polveri aluminosilicatiche svolge un ruolo fondamentale nella formazione del geopolimero, per la quale devono essere usate materie prime reattive ricche in silicio (come le ceneri volatili, le scorie d'alto forno o la pula di riso) e materie prime ricche in alluminio (per esempio argille come le caoliniti e le bentoniti). Possono essere utilizzate anche materie prime di sintesi estremamente pure e amorfe come la  $\rho$ -alumina o la silice pirogenica [8]. I metacaolini sono le materie prime più utilizzate per la produzione di geopolimeri, seguiti dalle ceneri delle centrali elettriche a carbone e le scorie d'altoforno [9].

La reattività delle polveri aluminosilicatiche in ambiente alcalino varia secondo il seguente ordine: metacaolini > zeoliti > scorie d'alto forno > ceneri volatili > pozzolane > caolini [10]. Le materie prime calcinate hanno una maggiore reattività nella geopolimerizzazione in fase di idrolisi alcalina; infatti, il materiale viene termicamente attivato, con la struttura cristallina che si trasforma in amorfa, più facilmente lisciviabile [11]. Sebbene la reattività del metacaolino sia superiore a quella di altre materie prime, in relazione alla sua

elevata superficie specifica, esso necessita di molta più acqua per realizzare impasti lavorabili; pertanto sono necessari tempi prolungati di consolidamento e temperature di circa 60-80°C per la totale rimozione dell'acqua esterna alla struttura geopolimerica. Viceversa, per le materie prime di scarto industriale, la minor richiesta di acqua li rende adatti ad una presa rapida anche a temperatura ambiente. Pertanto la materia prima allumino-silicatica viene selezionata sulla base dell'applicazione alla quale è destinato il materiale geopolimerico (Fig. 2.3). Sempre nell'ottica dell'applicazione finale, è ovvio che il rapporto atomico Si/Al delle resine geopolimeriche varia in funzione della materie utilizzata, in particolare [1]:

- **1 < Si/Al < 3**: polveri allumino-silicatiche ricche di alluminio come i metacaolini e le ceneri volatili.
- **1 < Si/Al < 5**: minerali costituenti le rocce (feldspati, miche, caoliniti, smectiti, cloriti ecc..) attivati in opportune condizioni alcaline in quanto scarsamente reattivi.
- **5 < Si/Al < 25**: pula di riso, silice pirogenica (fumed silica) o micro-silice, per variare il rapporto Si/Al.

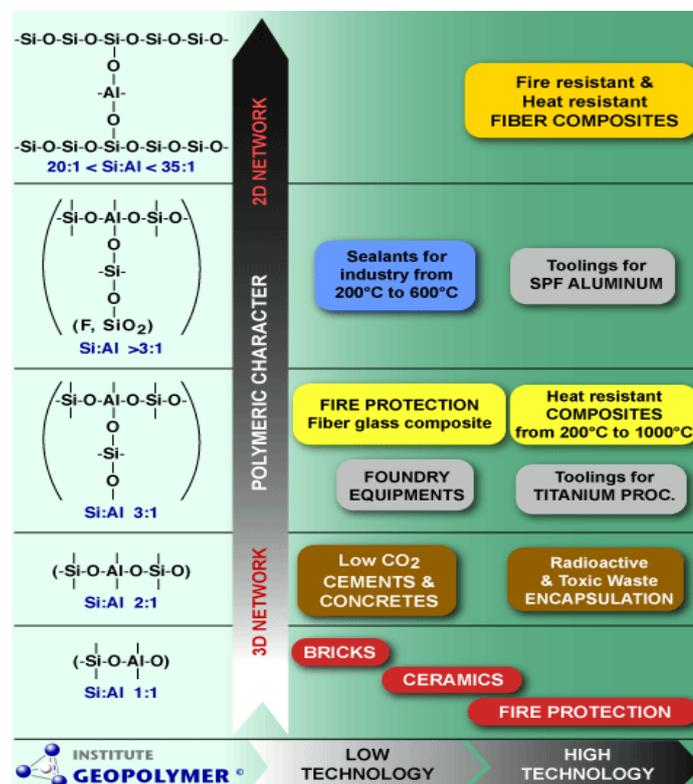


Figura 2.3. Possibili applicazioni in funzione del rapporto Si/Al [2].

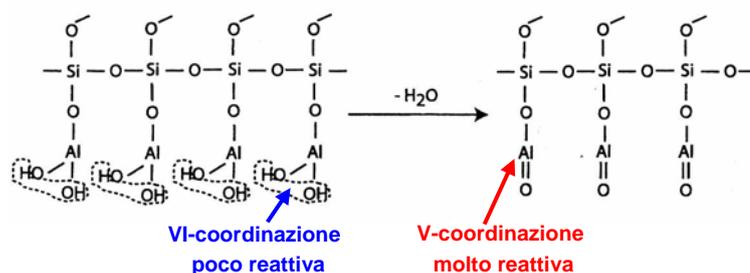
Oltre ai cationi alcalini, le materie prime possono introdurre nel geopolimero altri cationi o anioni. Di estrema importanza risulta il monitoraggio delle caratteristiche morfologiche, strutturali e fisiche, poiché le polveri allumino-silicatiche non reagiscono in maniera univoca durante il processo di geopolimerizzazione, influenzando così le prestazioni del prodotto finale.

Nel corso di questo lavoro di tesi, come materia prima allumino-silicatica sono utilizzati i metacaolini.

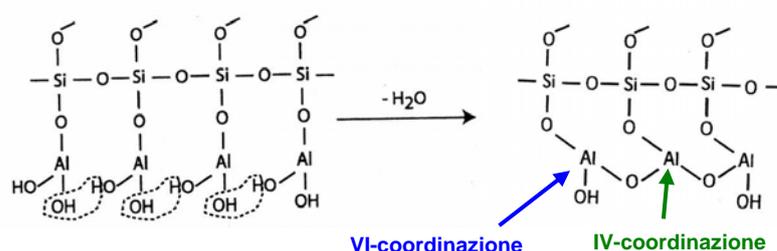
### ***2.2.1. Metacaolini***

I metacaolini sono la materia prima più reattiva nel processo di geopolimerizzazione, in quanto per la loro particolare coordinazione cationica sono più facilmente attaccati da soluzioni alcaline. La loro reattività dipende sia dalle caratteristiche intrinseche dei caolini di partenza (morfologia, composizione chimica e mineralogica), sia dal grado di deidrossilazione, di agglomerazione e dalla superficie specifica, che dipendono della tecnologia di produzione (tipo di forno e della temperatura di calcinazione) [1,12]. Non tutti i metacaolini, pertanto, reagiscono allo stesso modo o portano a prodotti analoghi durante il processo di geopolimerizzazione. La deidrossilazione dei caolini inizia sopra i 500°C, formando i metacaolini, che hanno un intervallo di stabilità compreso tra i 600 e 900°C. La deidrossilazione può avvenire in due modi (Fig. 2.4) [1]:

### INTRA-DEIDROSSILAZIONE

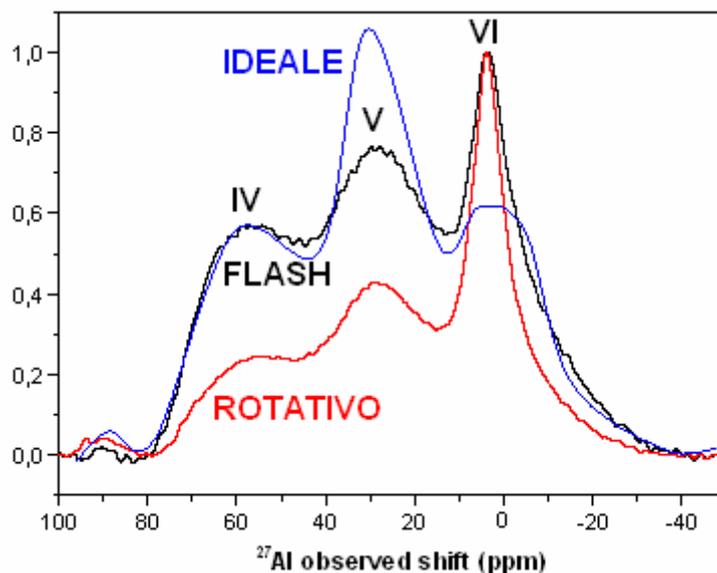


### INTER-DEIDROSSILAZIONE



**Figura 2.4.** Meccanismi di deidrossilazione nella calcinazione dei caolini [7].

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



**Figura 2.5.** Evidenze della maggiore efficacia del forno flash rispetto a quello rotativo nel conferire un grado di deidrossilazione (e quindi di reattività nella geopolimerizzazione) simile all'ideale per alcuni metacaolini commerciali [7]

Il grado ed il tipo di deidrossilazione possono essere identificati per risonanza magnetica nucleare (MAS-NMR), determinando la coordinazione dell'alluminio. In figura 2.5 sono riportati gli spettri MAS-NMR per un caolino calcinato a differenti temperature [13]. Quando il picco dell'alluminio in coordinazione V è prevalente, si osserva la massima reattività (intervallo di temperatura 700-800°C). Le condizioni ritenute ideali per la intra-deidrossilazione sono una temperatura di 750°C ed una bassa tensione di vapore, che generalmente si verificano in forni verticali o flash [1,14], mentre i forni rotativi non sono idonei in quanto la deidrossilazione può essere incompleta e il metacaolino ottenuto agglomerato [12] (Fig.2.5).

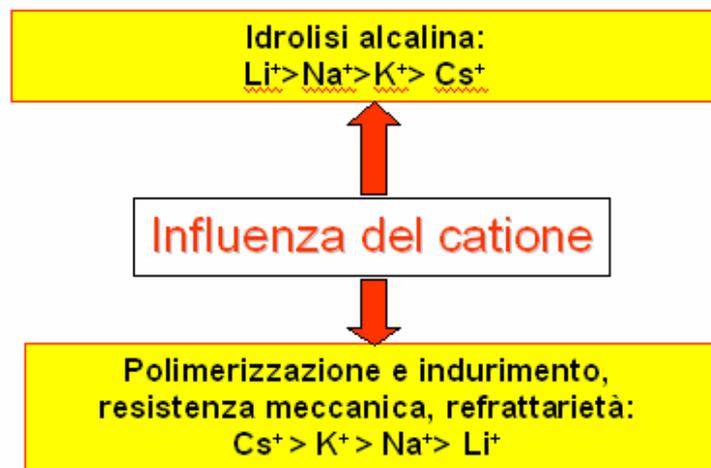
In questo lavoro di tesi si è utilizzato, per la preparazione dei materiali geopolimerici, un metacaolino commerciale calcinato in forno flash.

### 2.2.2. Attivatori alcalini

Gli attivatori alcalini più utilizzati sono gli idrossidi, i solfati, i carbonati ed i silicati alcalini come NaOH, KOH,  $K_2SiO_3$ ,  $Na_2SiO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $K_2SO_4$  o piccole quantità di cemento clinker [9]. I più utilizzati sono i silicati di sodio e potassio in soluzione acquosa con eventuale aggiunta dei

relativi idrossidi o di silice per modificare il rapporto molare  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ , in funzione del tipo di materia prima e del prodotto geopolimerico finale. A parità di rapporto molare  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  e di concentrazione in soluzione, la viscosità dei silicati di potassio è circa 10 volte inferiore a quella dei silicati di sodio [1], mentre il pH è superiore.

Il fattore che più influisce sulla resistenza meccanica dei prodotti geopolimerici è il pH: all'aumentare del valore di quest'ultimo, diminuisce il tempo richiesto per l'indurimento [15]. Ai bassi valori di pH, l'impasto rimane molto viscoso e si comporta come un cemento, mentre ad alti valori di pH si abbassa la viscosità e si migliora la lavorabilità [16]. L'utilizzo di soluzioni di silicato di potassio richiede una minore aggiunta di acqua, che è preferibile in quanto un eccesso di acqua nell'impasto diminuisce la resistenza meccanica, aumentando anche la porosità residua.



**Figura 2.6.** Influenza dei cationi alcalini sul processo di geopolimerizzazione [7].

I cationi alcalini più piccoli e con densità di carica maggiore (Fig. 2.6) [10,17] favoriscono la dissoluzione delle polveri allumino-silicatiche (idrolisi alcalina), mentre la polimerizzazione e l'indurimento sono favoriti da cationi con maggiori dimensioni che favoriscono il completamento del processo di geopolimerizzazione e, di conseguenza, la resistenza meccanica. Inoltre i cationi alcalini con maggiori dimensioni aumentano la refrattarietà del

geopolimero [18-20]. La bassa reattività di alcune materie prime (come per esempio le pozzolane, i feldspati, le miche, i caolini, le smectiti, le cloriti ecc..) rende necessario l'utilizzo di basi forti (generalmente idrossidi con elevata molarità) per attivare il silicio e l'alluminio, portarli in soluzione e trasformare la struttura originaria in un materiale compatto [21].

L'utilizzo di attivatori alcalini solidi è auspicabile, permettendo di evitare l'utilizzo di soluzioni acquose fortemente alcaline, irritanti e corrosive. Gli attivatori solidi sono per esempio le miscele di silicato e carbonato di sodio (in percentuale inferiore al 10%) [22], utilizzate per l'attivazione alcalina previa aggiunta di acqua e di cementi a base di ceneri volatili. I silicati solubili, specialmente quelli di sodio, potassio e litio non hanno in generale una stechiometria definita (specifica formula chimica e peso molecolare) e derivano dalla combinazione di ossidi di metalli alcalini e silice in diverse proporzioni. La formula generale per un silicato alcalino solubile è [23]:

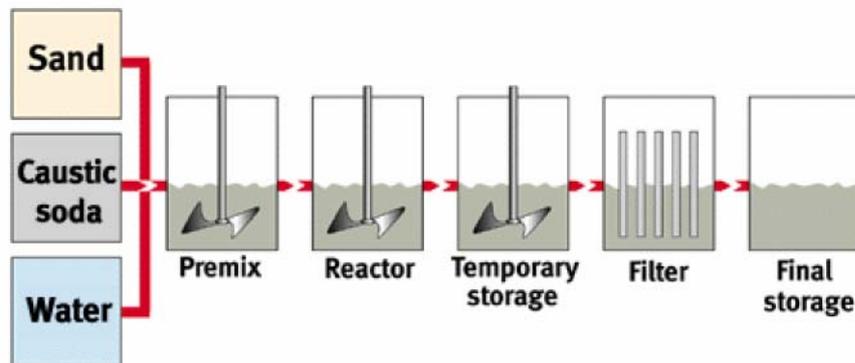
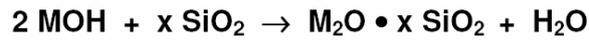


dove: M = Na, K o Li;

x = rapporto molare, cioè il numero di moli di silice (SiO<sub>2</sub>) per mole di ossido di metallo alcalino (M<sub>2</sub>O).

Tutti i silicati solubili sono alcalini (i valori di pH del prodotto concentrato sono di solito compresi tra 10 e 13). L'alcalinità del prodotto aumenta al diminuire del rapporto molare x; le soluzioni di silicati solubili (waterglass) sono prodotte dissolvendo in acqua pezzi di silicati solubili ad elevata temperatura oppure mediante dissoluzione idrotermale di fonti di silice reattiva (principalmente sabbia) nell'idonea soluzione di idrossido alcalino (Fig. 2.7). Le soluzioni sono poi filtrate ed aggiustate per portare il prodotto alle specifiche desiderate.

In questo lavoro di tesi sono stati utilizzati come attivatori alcalini soluzioni di silicato di potassio e idrossido di potassio a differente contenuto d'acqua.



**Figura 2.7.** Schema del processo di produzione di soluzioni di silicati solubili

[23]

### 2.2.3. Cariche

Come anticipato in precedenza, gli impasti geopolimerici sono quasi sempre compositi. Le cariche impartiscono specifiche funzionalità, migliorano le prestazioni meccaniche ed evitano il ritiro dimensionale conseguente all'eliminazione dell'acqua, che funge da mezzo di reazione, ma non rimane in struttura. Le cariche più utilizzate sono le sabbie silicee (che contengono quarzo) e la cui solubilità è completamente trascurabile. È fondamentale che le cariche siano:

- compatibili termicamente con la matrice geopolimerica, per evitare stress termici in temperatura.
- inerti o parzialmente inerti durante il processo di geopolimerizzazione.

La forma delle cariche influisce sulle proprietà meccaniche, per esempio le fibre migliorano le prestazioni in termini di tenacità o resistenza, mentre la natura chimica influenza le proprietà termiche e chimico-fisiche. Le cariche possono essere metalliche, organiche o inorganiche, con un'origine sia naturale che di sintesi [7].

In questo lavoro di tesi, alcuni campioni sono stati caricati con allumina (corindone).

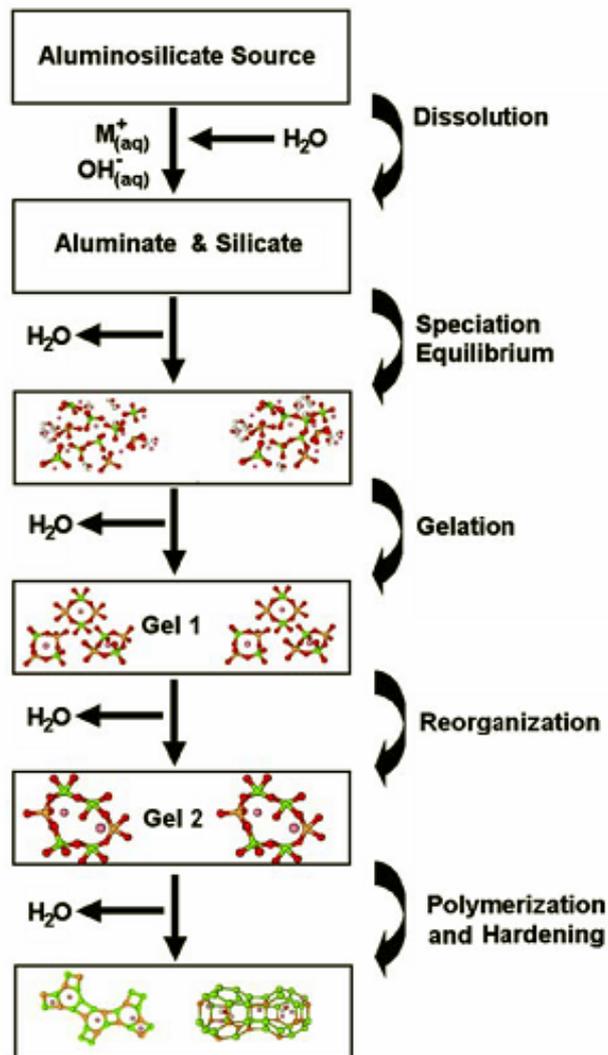
### 2.3. Processo di geopolimerizzazione

I geopolimeri possono essere considerati come gli analoghi amorfi delle zeoliti, alluminio-silicati ottenuti in condizioni idrotermali. Il termine idrotermale è usato in senso ampio ed include la cristallizzazione delle zeoliti da un sistema acquoso ad una temperatura compresa fra 100 e 250°C, mentre la policondensazione dei geopolimeri in resine concentrate a base acquosa o cementi avviene a temperature di solito inferiori a 80°C. L'obiettivo nella fabbricazione delle zeoliti è quello di ottenere una polvere il più possibile cristallina, con canali interconnessi ben definiti. Dall'altra parte, la sintesi dei geopolimeri punta alla produzione di materiali leganti amorfi, con bassa o assente cristallinità [1]. Nella Tabella 2.1 sono confrontate le principali caratteristiche dei processi di sintesi di zeoliti e di geopolimeri:

	Sintesi di zeoliti	Geopolimerizzazione
Reagenti	Al complessi in soluz. + Si complessi in soluz.	Materiale solido fonte di Al-Si + soluzione alcalina + silicati (solidi o liquidi)
Stadio iniziale di reazione	Nucleazione in soluzione	Lisciviazione di Al-Si solidi nella miscela
Stadio finale di reazione	Crescita dei cristalli in soluzione	Diffusione e condensazione di Al and Si nella miscela
Temperatura	90 -300 °C	Ambiente
pH	6-11	14
Prodotto	Zeolite cristallina	Mix di gel e materiali solidi fonte di Al-Si
Composizione	Formula stechiometrica	Composizione non stechiometrica
Struttura	Cristallo unico	Mix di gel amorfo-semicristallino e materiali cristallini ( fonte di Al-Si)
Resistenza	Bassa	Alta

**Tabella 2.1.** Principali caratteristiche dei processi di sintesi di zeoliti e di geopolimeri [9].

Nella figura 2.8, sono schematizzati gli stadi che portano alla formazione di un geopolimero [9].



**Figura 2.8.** Schema degli stadi di formazione di un geopolimero [9]

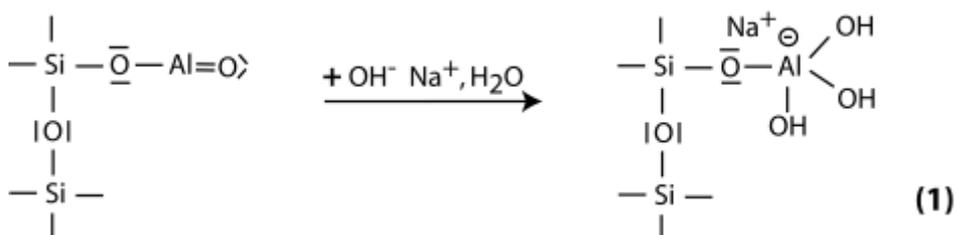
Dopo un'iniziale dissoluzione che porta ad un equilibrio, con successiva formazione di un gel, in seguito all'evaporazione dell'acqua, si osserva la riorganizzazione della struttura fino ad ottenere un geopolimero. La geopolimerizzazione del metacaolino prevede tre fasi [1]:

- depolimerizzazione alcalina dello strato di metacaolinite
- formazione di un orto-sialato  $(OH)_3-Si-O-Al-(OH)$
- polimerizzazione (policondensazione)

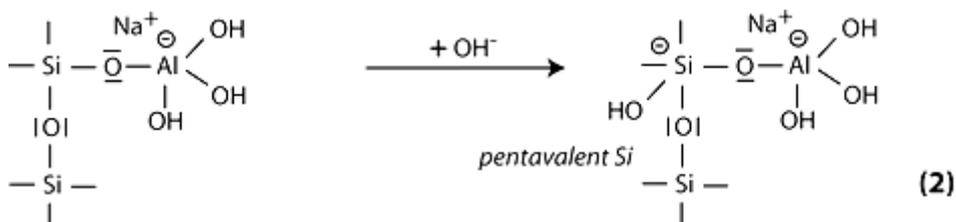
Nella geopolimerizzazione, come attivatori alcalini, si usano di solito silicati di sodio o di potassio in soluzione acquosa, con eventuale aggiunte dei relativi idrossidi. Tuttavia, la cinetica della geopolimerizzazione del Na-poli(sialato-silosso) è diversa da quella del K-poli(sialato-silosso), in relazione

alle differenti dimensioni dei cationi  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  ( $\text{K}^+$  è più grande di  $\text{Na}^+$ ): generalmente  $\text{Na}^+$  favorisce l'idrolisi alcalina mentre  $\text{K}^+$  favorisce la policondensazione. Il meccanismo chimico di formazione di un geopolimero da metacaolino con  $\text{NaOH}$  o  $\text{KOH}$  è suddiviso in sette stadi come di seguito riportato [1].

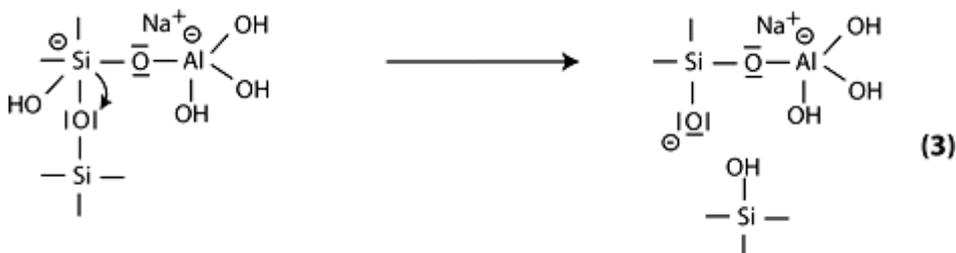
**1° Stadio:** alcalinizzazione e formazione di Al tetravalente nel gruppo sialato  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}(\text{OH})_3-\text{Na}^+$ ,



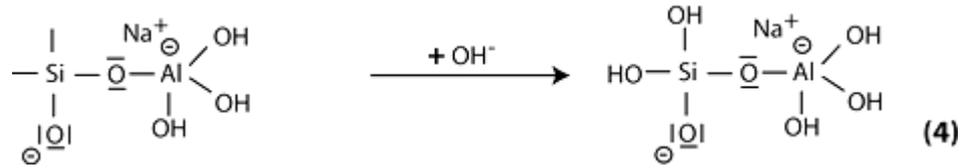
**2° Stadio:** inizio della dissoluzione alcalina con l'attacco del gruppo  $\text{OH}^-$  all'atomo di silicio, che estende la sua sfera di coordinazione fino ad uno stato penta-coordinato.



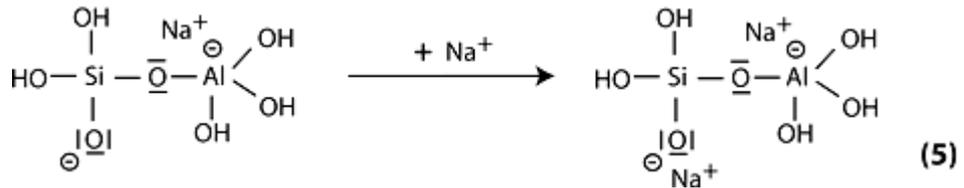
**3° Stadio:** rottura del ponte silossanico  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ , attraverso il trasferimento di un elettrone dal Si all'ossigeno e formazione di un intermedio silanolo  $\text{Si}-\text{OH}$  da una parte e del gruppo basico silosso  $\text{Si}-\text{O}^-$  dall'altra.



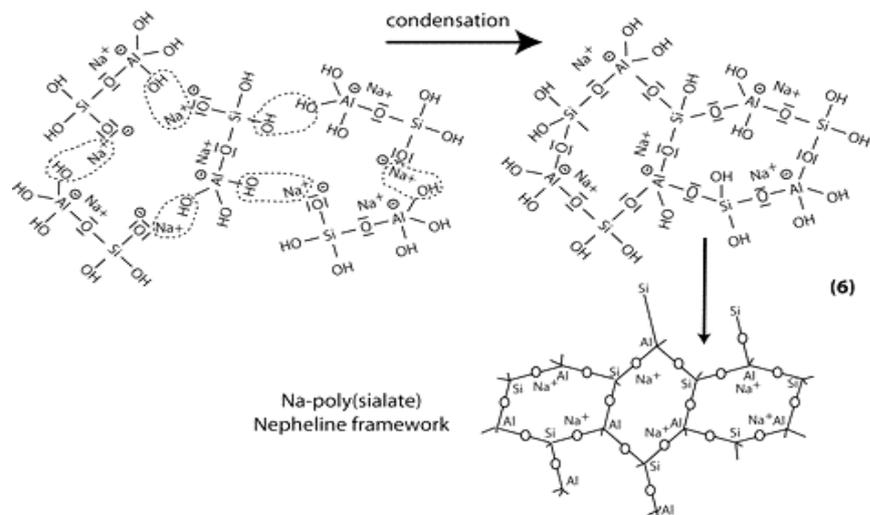
**4° Stadio:** ulteriore formazione di un gruppo silanolo Si-OH ed isolamento di un'unità orto-sialato, la prima unità della geopolimerizzazione.



**5° Stadio:** reazione del gruppo silosso Si-O<sup>-</sup> basico con il catione Na<sup>+</sup> e formazione di un gruppo terminale Si-O-Na.

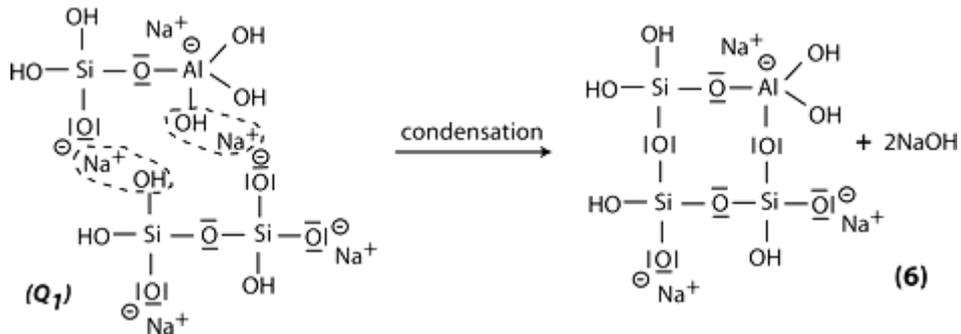


**6° Stadio (A):** condensazione tra i gruppi orto-sialato, Si-ONa e alluminio idrossile OH-Al, con la formazione di NaOH e di una struttura ciclo-tri-sialato, nella quale l' NaOH liberata reagisce nuovamente dando la policondensazione a Na-poli-(sialato)

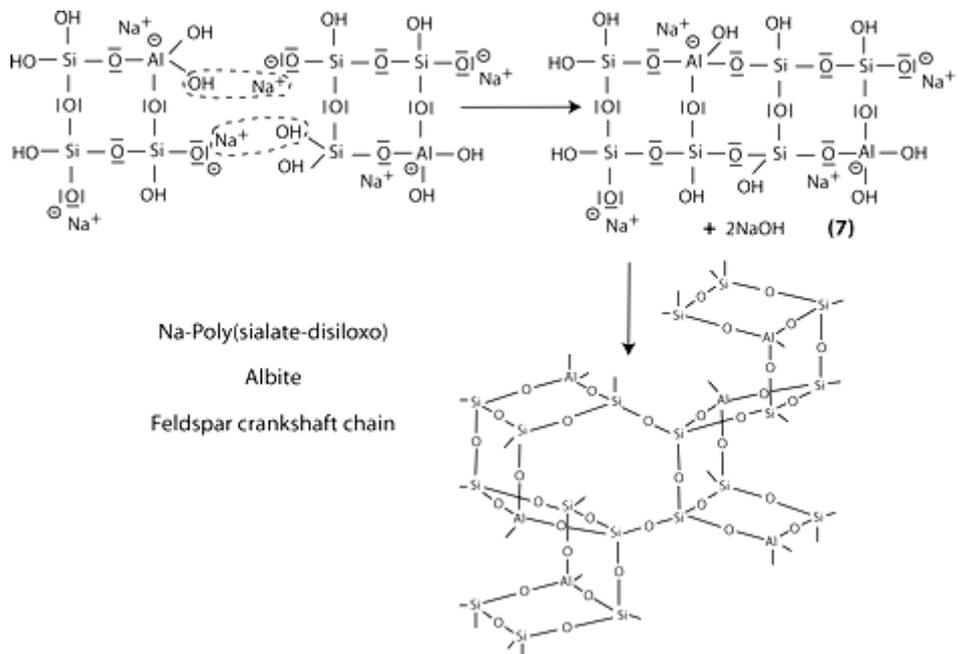


**6° Stadio (B):** in presenza di “vetro solubile” (poli-silossinato di Na solubile) si ha condensazione tra i gruppi di-silossinato, orto-sialato, Si-ONa,

Si-OH e OH-Al-, con creazione di strutture cicliche di orto-sialato-disiloso, dalle quali è liberata NaOH, che reagisce nuovamente.

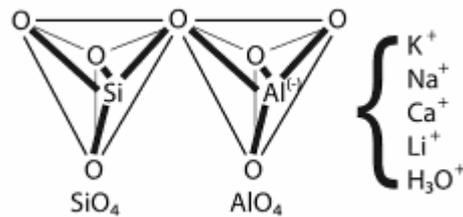


**7° Stadio:** policondensazione di Na-poli-(sialato-disiloso) a albite, con la sua tipica struttura a catena feldspatica .



## 2.4 Struttura dei geopolimeri

Il network dei geopolimeri polisialati, consiste di tetraedri di  $AlO_4$  e  $SiO_4$  legati alternativamente tra loro attraverso la condivisione degli ossigeni. Nelle cavità della struttura sono presenti dei cationi positivi ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Li^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $H_3O^+$ ,  $NH_4^+$ , ecc) per bilanciare la carica negativa degli ioni  $Al^{3+}$  in coordinazione tetraedrica (Fig. 2.9).



**Figura 2.9.** Configurazione tetraedrica del sialato Si-O-Al-O [1]

I polisialati hanno la seguente formula empirica:



dove  $z = 1, 2, 3$  o un numero più elevato;  $M$  = catione monovalente;  $n$  = grado di policondensazione.

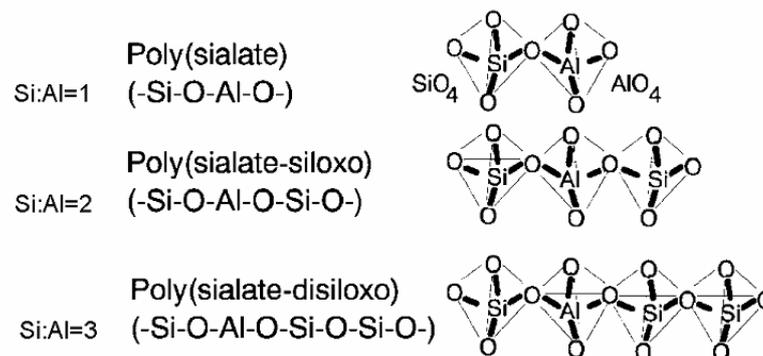
Il termine “sialato” è l’abbreviazione di silicio-osso-alluminato alcalino e si può applicare a tutti i geopolimeri che contengono almeno un’unità (Na, K, Li, Ca)(Si-O-Al). I sialati comprendono almeno quattro unità elementari classificate in base al rapporto atomico Si:Al (Fig. 2.10):

Si:Al = 1, sialato

Si:Al = 2, sialato-silosso

Si:Al = 3, sialato-disilosso

Si:Al > 3, link sialato

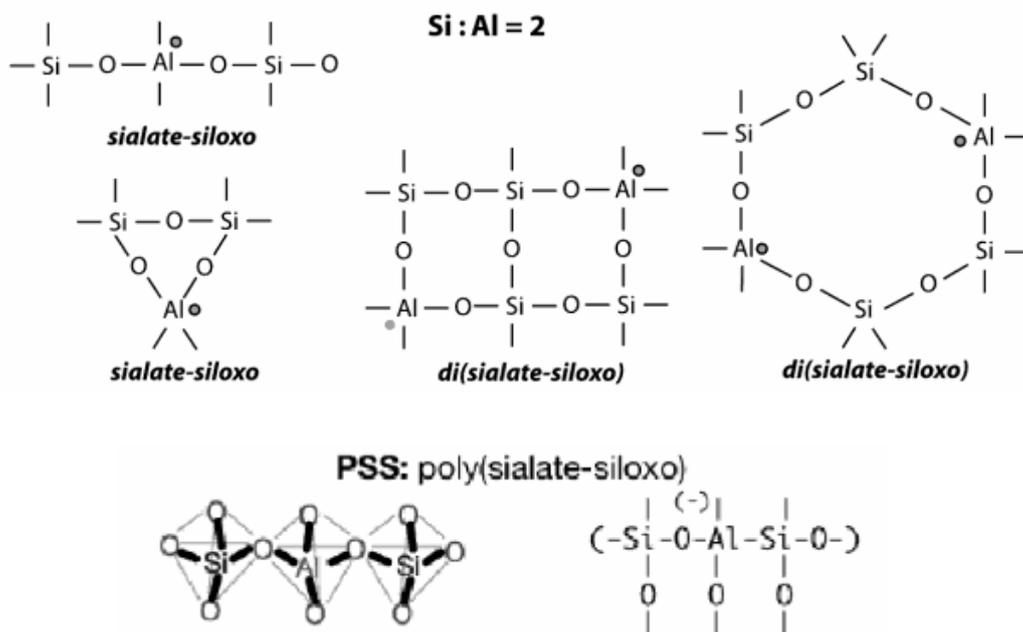


**Figura 2.10.** Strutture chimiche dei geopolimeri in funzione del valore del rapporto Si/Al [24]

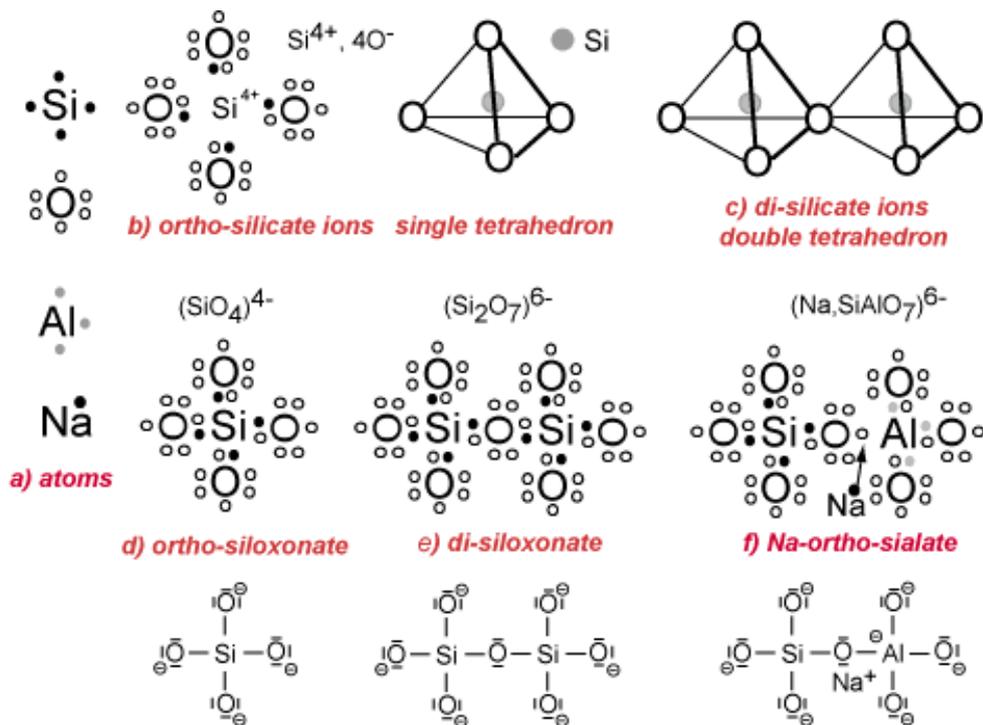
In questo lavoro di tesi sono stati preparati geopolimeri a base di metacaolini, ovvero poli(sialato-silosso) con rapporto Si:Al = 2:1.

I poli(sialato-silosso) possono essere considerati come il prodotto di condensazione dell'ortosialato (Si-O-Al) con l'acido orto-silicico (Si(OH)<sub>4</sub>). Si possono ottenere quattro strutture, una lineare e tre cicliche (Fig. 2.11) [1].

La somiglianza tra la struttura dei silossani (Si-O-Si) negli organo-siliconi alle catene, anelli e networks del silicio e dell'ossigeno presenti nella silice e nei minerali silicatici, come il quarzo, è stata riportata più volte in letteratura [1]. Le molecole di sialato Si-O-Al-O, non sono legate tramite legami ionici; la lunghezza dei legami Si-O, Al-O e Si-O-Al risulta minore della somma dei raggi ionici, comportando l'assenza di legami ionici e suggerendo piuttosto la presenza di legami covalenti tra le molecole di sialato, come evidenziato nei silossani. Le specie coinvolte nella geopolimerizzazione degli alluminio-silicati sono Si-O-Al monomeri (ortosialati), da soli o insieme a Si-O-Al-O-Si-O-Si (orto-sialate-disiloxo), che si comportano come le molecole Si-O-Si-O dei silossani. La geopolimerizzazione si sviluppa attraverso la condensazione "step-by-step" dai monomeri ai dimeri, ai trimeri fino a molecole a più elevato peso molecolare, producendo il legame polimerico covalente dei poli(silossanati) Si-O-Si-O-, poli(sialati) Si-O-Al-O, e poli(sialate-disiloxo) Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-.



**Figura 2.11.** Possibili strutture di composti poli(sialato-silosso) [1].



**Figura 2.12.** Arrangiamenti atomici della struttura ionica silicatica e formazione di un silossonato/sialato covalente [1]

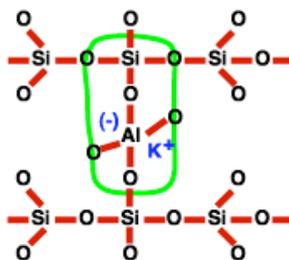
Nella figura 2.12 sono riportati sei arrangiamenti atomici per mostrare la struttura ionica silicatica e la formazione di un silossonato/sialato covalente. Le principali regole che trovano applicazione sono:

- a) la distribuzione elettronica nello strato esterno degli atomi di Si, O, Al e Na. Le regole dell'elettrovalenza portano alla creazione di un ottetto (otto elettroni nel guscio esterno), grazie ad alcuni atomi meno elettronegativi che donano elettroni (donatori) ed altri con maggiore elettronegatività che li ricevono (accettori), come indicato di seguito:
  - il Si ha 4 elettroni e può essere sia donatore che accettore (tetra-valenza);
  - l'O ha 6 elettroni ed è un accettore (di-valenza);
  - l'Al ha 3 elettroni e può fungere da donatore in soluzioni acide (tri-valenza) e da accettore in soluzioni alcaline (tetra-valenza)
  - il Na ha 1 elettrone ed è un donatore (mono-valenza).
- b) Gli ioni ( $\text{Si}^{4+}$ ,  $4\text{O}^{2-}$ ) costituiscono un singolo tetraedro, dove il Si è coordinato a 4 ossigeni e dona 4 elettroni, diventando il catione  $\text{Si}^{4+}$ . Per raggiungere l'elettroneutralità ogni ossigeno necessita di un ottavo

elettrone che può essere donato da un metallo (Na, K, Ca, Mg, Fe, ecc.) oppure da un altro atomo di Si.

- c) Dalla mutuale compartecipazione di un anione  $O^{2-}$ , due o più tetraedri possono legarsi per formare gruppi polianionici.
- d) Il gruppo  $(SiO_4)$  si ottiene dalla compartecipazione di elettroni tra un atomo di Si e quattro ossigeni che lo circondano, formando il legame covalente Si-O. L'orto-silossonato  $(SiO_4)^{4-}$  richiede ulteriori donatori metallici (Na, K, Ca, Mg, Fe).
- e) La policondensazione in di-silossonato e silossanati ancor più polimerizzati richiede un'ulteriore compartecipazione elettronica tra Si e O. Il di-silossonato  $(Si_2O_7)^{6-}$  richiede un ulteriore donatore metallico (Na, K, Ca, Mg, Fe).
- f) La formazione dell'orto-sialato con il legame covalente Si-O-Al- si realizza in un mezzo alcalino. L'atomo di Al acquista un elettrone dal metallo (Na per esempio) e diventa tetra-valente, come il Si, ma con una carica negativa in più. Il catione  $Na^+$  è attaccato al gruppo sialato e bilancia la carica negativa.

Le differenze tra il concetto ionico di coordinazione e quello covalente di legame macromolecolare sono profonde: nel doppio tetraedro (Fig. 2.12 c) viene condiviso un anione  $O^{2-}$ , mentre nel di-silossonato (Fig. 2.12e), il legame covalente è ottenuto attraverso la condivisione di un solo elettrone tra Si ed O. Questo risultato porta ad un legame più forte in quest'ultima struttura (Fig. 2.13)



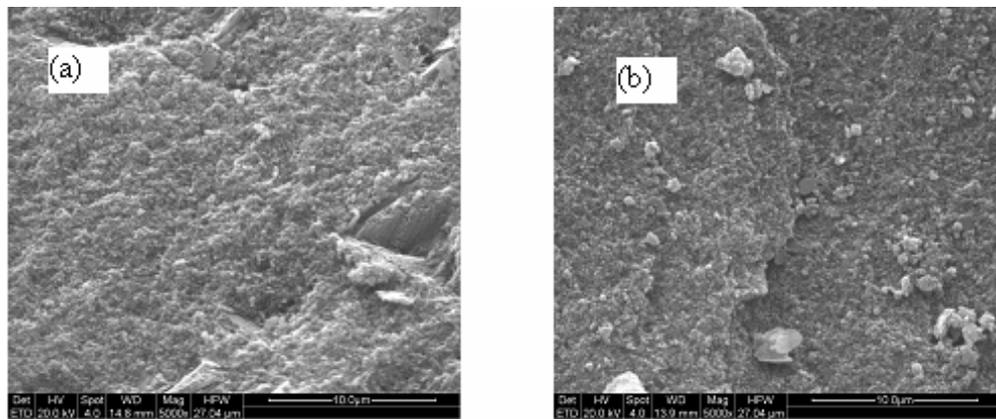
**Figura 2.13.** Struttura chimica di un geopolimero di potassio [2]

## 2.5 Geopolimeri porosi

La microstruttura finale di un materiale costituito esclusivamente da geopolimero, cioè dalla resina geopolimerica, consiste di nano-particelle con dimensioni variabili da 5 a 15 nm, separate da nano-pori di 3-10 nm [12,24]. Quindi un geopolimero è intrinsecamente un materiale nanoporoso.

### 2.5.1 Effetto del rapporto Si/Al

Nel processo di indurimento del geopolimero, l'acqua necessaria come mezzo di reazione viene rilasciata durante la condensazione, formando pori e creando la struttura. La distribuzione dell'acqua nel gel geopolimerico è determinata dalla chimica della dissoluzione, che dipende principalmente dal rapporto atomico Si/Al e dal tipo di catione alcalino presente, mentre il volume assoluto dei pori è determinato dal contenuto nominale di acqua [25]. È stato osservato [26] come la dimensione dei pori che si ottengono in questi geopolimeri è così piccola da essere effettivamente parte dello scheletro della struttura, riducendo la densità effettiva della resina geopolimerica ed il volume accessibile dei pori.



**Figura 2.14.** Micrografie di matrici di geopolimeri densi, caratterizzate da diversi valori del rapporto Si/Al: a) basso ( $1.0 < \text{Si/Al} \leq 1.5$ ); b) alto ( $1.5 < \text{Si/Al} \leq 2.5$ ) [27]

La figura 2.14 mostra le micrografie, ottenute mediante microscopia elettronica a scansione (SEM), di due matrici geopolimeriche caratterizzate rispettivamente da un basso ( $1.0 < \text{Si/Al} \leq 1.5$ ) ed un alto ( $1.5 < \text{Si/Al} \leq 2.5$ ) valore del rapporto Si/Al [27]. I risultati dell'analisi porosimetrica mostrano

che per campioni con elevati valori del rapporto Si/Al si ottiene una frazione volumetrica di micropori, cioè di pori con dimensione  $\leq 15$  nm, molto maggiore rispetto a quella presente nei geopolimeri con valori bassi del rapporto Si/Al. Inoltre, i campioni con valori elevati del rapporto Si/Al si presentano più omogenei, con pori fini ed un elevato grado di connessione di polisialati e particelle nella matrice [28]. La composizione del geopolimero influisce quindi fortemente sullo sviluppo dei pori in termini sia di dimensione che distribuzione; il basso grado di coalescenza dei pori unitamente ad una buona omogeneità della matrice fanno sì che il composito risultante si comporti come una fase omogenea, nella quale è dispersa la porosità (come una seconda fase).

### ***2.5.2 Effetto degli agenti porizzanti***

Alla ‘porosità intrinseca’ del materiale geopolimerico, è possibile aggiungere una porosità, variabile, progettabile in termini quali e quantitativi, utilizzando diversi metodi. Questi metodi consentono la realizzazione di “schiume geopolimeriche” con porosità totali del 70% ed oltre, mediante l’introduzione di micro-, macro- ed ultramacro-pori ed il controllo della loro quantità, dimensione e distribuzione spaziale, realizzando strutture tridimensionali (3D) cellulari porose nelle quali scheletro (“il pieno”) è costituito dalla matrice geopolimerica (intrinsecamente nanoporosa). Per esempio, l’introduzione di un agente schiumogeno nella pasta geopolimerica (foaming diretto) genera un materiale a struttura cellulare con una bassa densità; risultati analoghi possono essere ottenuti introducendo agenti chimici in grado di liberare molecole di gas nella miscela geopolimerica.

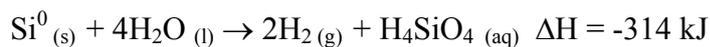
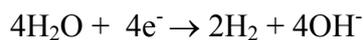
In generale si osserva che un aumento della concentrazione dell’agente porizzante provoca un aumento della porosità totale e della dimensione dei pori: il volume complessivo della pasta geopolimerica aumenta e si ottengono prodotti consolidati più leggeri rispetto alla matrice geopolimerica non additivata [27,29-31]. La dimensione e forma dei pori, così come la loro frazione volumetrica, dipendono dalla natura dell’agente porizzante e dal processo utilizzato. Generalmente aumenta il numero dei pori più grandi, mentre la matrice solida presenta la tipica nano-porosità, in accordo con il

concetto che l'agente porizzante influisce poco sul chimismo della matrice geopolimerica, ma ne determina sostanzialmente l'espansione volumetrica e la diminuzione della densità. Come agenti porizzanti per il foaming diretto si possono usare [26]:

- acqua ossigenata, che si decompone ad acqua e ossigeno attraverso una reazione esotermica che rende il sistema ancora meno stabile, provocando una reazione di dissociazione a catena;
- polveri metalliche come ad esempio alluminio metallico la cui reazione in soluzione alcalina (per esempio KOH) è molto rapida e consuma ioni OH<sup>-</sup>, liberando idrogeno;
- cariche contenenti impurezze in grado di generare porosità, come ad esempio il "fumo di silice" o il carburo di silicio che in funzione del silicio libero in essi contenuto, liberano idrogeno.

In questo lavoro di tesi si è utilizzata come agente porizzante una polvere di silicio metallico, utilizzando il metodo del foaming diretto.

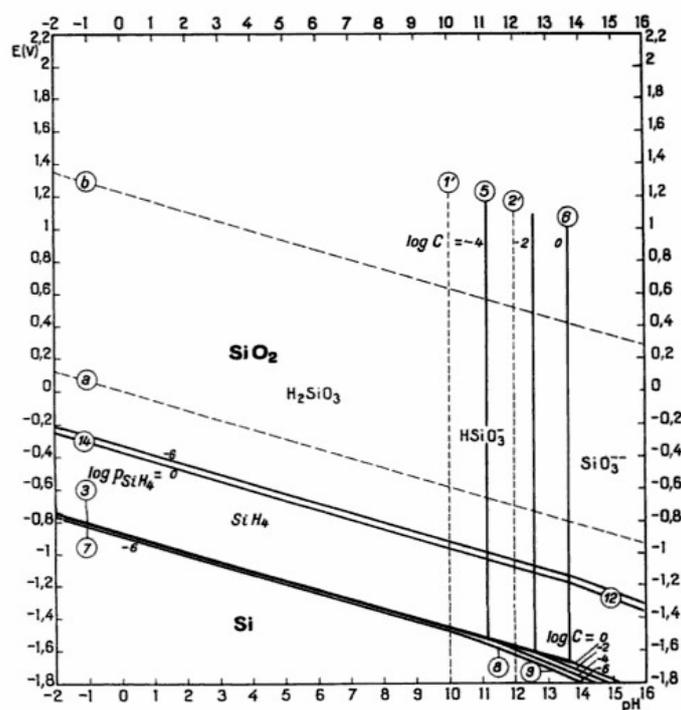
La polvere di silicio, aggiunta alla miscela reattiva di resina geopolimerica prima che questa sia colata in uno stampo, genera un'elevata porosità in seguito alla liberazione di H<sub>2</sub> prodotto dalla reazione di riduzione dell'acqua, combinata all'ossidazione del silicio:



Nella reazione di ossido-riduzione, si genera H<sub>2</sub> gassoso ed acido silicico. I diagrammi diagramma pH-potenziale (o di Pourbaix, che sono una rappresentazione grafica dell'equilibrio) (Fig. 2.15) [32] del silicio mostrano come in condizioni alcaline lo sviluppo di H<sub>2</sub> sia sempre favorito; il silicio è un elemento molto attivo ed in acqua viene rapidamente ossidato. La stabilità del silicio in acqua o in soluzioni acquose è determinata dalle condizioni di equilibrio riportate di seguito. Nel grafico le linee **a** e **b** rappresentano, rispettivamente, le condizioni di equilibrio di riduzione dell'acqua a H<sub>2</sub> gassoso e l'ossidazione dell'acqua ad O<sub>2</sub>, quando la pressione parziale dell' H<sub>2</sub> o dell'O<sub>2</sub> è 0.1 MPa. La regione di stabilità del silicio è molto al di sotto della linea **a** (linea di stabilità dell'acqua), e perciò il silicio non è

termodinamicamente stabile in acqua ed in soluzioni acquose tende ad essere ossidato con evoluzione di  $H_2$  e  $SiH_4$  gassosi e formazione di silice e silicati. Tuttavia, il silicio massivo è generalmente stabile in soluzioni acquose grazie alla formazione di uno strato ossidato passivo in superficie.

Reaction	Standard potential or solubility		
<b>Two dissolved substances</b>			
1, 1'	$H_2SiO_3 = HSiO_3^- + H^+$	$\log(HSiO_3^-)/(H_2SiO_3) = -10.00 + pH$	
2, 2'	$HSiO_3^- = SiO_3^{2-} + H^+$	$\log(SiO_3^{2-})/(HSiO_3^-) = -12.00 + pH$	
<b>Two solid substances</b>			
3	$Si + 2H_2O = SiO_2 + 4H^+ + 4e$	$\varphi_0 = -0.857 - 0.0591 pH$ $\varphi_0 = -0.84 - 0.0591 pH$	a d
<b>One solid substance and one dissolved substance</b>			
4	$SiO_2 + H_2O = H_2SiO_3$	$\log(H_2SiO_3) = -5.21$ $= -4.11$	i' ii
5	$SiO_2 + H_2O = HSiO_3^- + H^+$	$\log(HSiO_3^-) = -15.21 + pH$ $= -14.11 + pH$	i ii
6	$SiO_2 + H_2O = SiO_3^{2-} + 2H^+$	$\log(SiO_3^{2-}) = -27.21 + 2 pH$ $= -26.11 + 2 pH$	i ii
7	$Si + 3H_2O = H_2SiO_3 + 4H^+ + 4e$	$\varphi_0 = -0.780 - 0.0591 pH + 0.0148 \log(H_2SiO_3)$	
8	$Si + 3H_2O = HSiO_3^- + 5H^+ + 4e$	$\varphi_0 = -0.623 - 0.0591 pH + 0.0148 \log(HSiO_3^-)$	
9	$Si + 3H_2O = SiO_3^{2-} + 6H^+ + 4e$	$\varphi_0 = -0.455 - 0.0591 pH + 0.0148 \log(SiO_3^{2-})$	
<b>One dissolved substance and one gaseous substance</b>			
10	$SiH_4 + 3H_2O = H_2SiO_3 + 8H^+ + 8e$	$\varphi_0 = -0.339 - 0.0591 pH + 0.0074 \log(H_2SiO_3)/(p_{SiH_4})$	
11	$SiH_4 + 3H_2O = HSiO_3^- + 9H^+ + 8e$	$\varphi_0 = -0.265 - 0.0591 pH + 0.0074 \log(HSiO_3^-)/(p_{SiH_4})$	
12	$SiH_4 + 3H_2O = SiO_3^{2-} + 10H^+ + 8e$	$\varphi_0 = -0.176 - 0.0591 pH + 0.0074 \log(SiO_3^{2-})/(p_{SiH_4})$	
<b>One solid substance and one gaseous substance</b>			
13	$SiH_4 = Si + 4H^+ + 4e$	$\varphi_0 = 0.102 - 0.0591 pH - 0.0148 \log(p_{SiH_4})$	
14	$SiH_4 + 2H_2O = SiO_2 + 8H^+ + 8e$	$\varphi_0 = -0.377 - 0.0591 pH - 0.0074 \log(p_{SiH_4})$ $\varphi_0 = -0.369 - 0.0591 pH - 0.0074 \log(p_{SiH_4})$	i ii
<b>Stability of water</b>			
(a)	$H_2 = 2H^+ + 2e$	$\varphi_0 = 0.000 - 0.0591 pH$	
(b)	$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e$	$\varphi_0 = 1.228 - 0.0591 pH$	



**Figura 2.15.** Diagramma pH-potenziale (o di Pourbaix) per il silicio in soluzioni acquose [32].

## 2.6 Applicazioni dei geopolimeri porosi

I geopolimeri sono materiali interessanti per il basso costo delle materie prime e dei processi di produzione (basse temperature), l'assenza di gradienti di temperatura che potrebbero indurre stress termici nei pezzi, per la stabilità dimensionale e la possibilità di produzione *in-situ*.

Uno dei maggiori vantaggi dei materiali geopolimerici è la semplicità del processo di preparazione che consente di modificare la dimensione dei pori, la porosità totale e, potenzialmente, la sua distribuzione spaziale durante il processo di formatura. Le proprietà termo-fisiche possono essere variate controllando il volume cumulativo dei pori e la loro dispersione: aumentando l'efficacia della fase porosa dispersa si può diminuire la conduttività termica e conferire al materiale migliori comportamenti isolanti.

La comprensione delle relazioni esistenti tra la microstruttura delle matrici porose e le loro proprietà termo-fisiche è fondamentale per la

progettazione di materiali “*amici dell’ambiente*”, con migliorate prestazioni di isolamento termico.

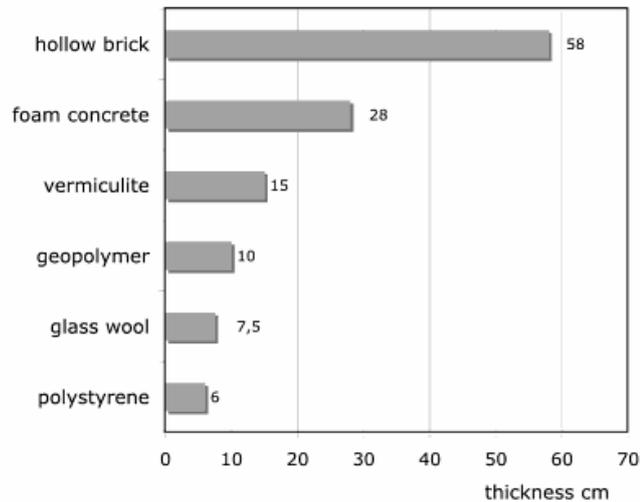
Il maggior consumo di energia è attribuibile ai processi di riscaldamento, ventilazione e raffrescamento (aria condizionata) degli edifici. L’aumento nel consumo di energia nelle nazioni nord europee e mediterranee, registrato negli ultimi 10 anni è stato enorme (per esempio 30.6% in Italia). Per invertire questo andamento del consumo energetico, l’Unione Europea ha adottato specifiche legislazioni sull’efficienza energetica degli edifici [33]. I principi di progettazione bioclimatica e di isolamento termico negli edifici [34] si sono sviluppati e sono diventati strumenti fondamentali della progettazione per il settore dell’edilizia [4].

L’isolamento termico mediante lana minerale è meno costoso di quello che utilizza isolanti organici; inoltre, grazie alla sua natura inorganica, la lana minerale può sopportare temperature molto elevate (500–750°C) senza perdere le proprie proprietà termo-fisiche [29]. Tuttavia i pannelli di lana minerale non sono generalmente autoportanti e la loro composizione chimica deve essere accuratamente considerata, considerata la possibile presenza di tracce minerali non biosolubili. Per questo i geopolimeri sono stati considerati materiali idonei allo sviluppo di nuovi isolanti termici, che abbiano potenzialmente i vantaggi dei materiali isolanti sia organici che inorganici, senza evidenziarne gli svantaggi.

I geopolimeri porosi si presentano come una matrice isolante ecologica grazie, ad esempio, alle proprietà di ritenzione idrica che possono essere utilizzate nel raffreddamento o per contrastare la cosiddetta “*isola di calore*”. Essendo di natura inorganica, sono in grado di resistere anche alle elevate temperature (fino a 800-900°C), funzionando così come una barriera termica. Per questo motivo i geopolimeri sono più efficienti come materiali ignifughi e candidati ideali per la sostituzione delle schiume organiche; inoltre il loro campo di applicazione può essere esteso ai settori della refrigerazione, della filtrazione e della catalisi [26].

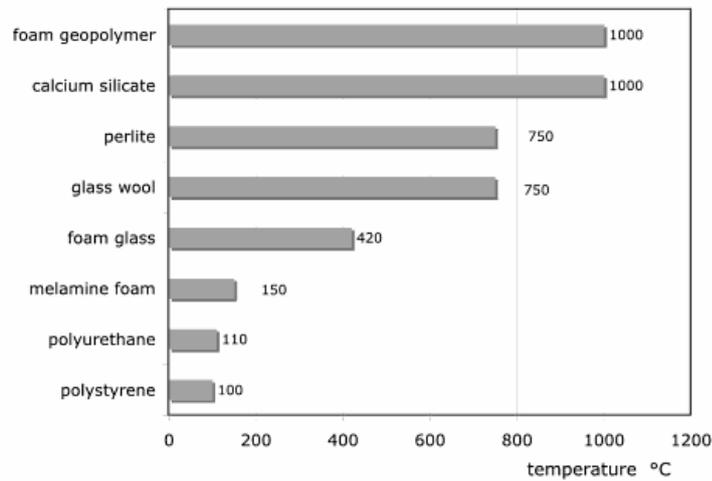
### 2.6.1 Prestazione termiche dei geopolimeri porosi

Le prestazioni termiche dei geopolimeri porosi [1] sono state comparate con quelle di altri materiali: la stessa conduttività termica è raggiunta con i diversi materiali per differenti spessori (Fig. 2.16). Le schiume geopolimeriche non possono raggiungere, a parità di peso, le prestazioni delle schiume organiche (polistirene, poliuretano, ecc.) in quanto i legami Si-O-Al sono più pesanti di quelli presenti nel network carbonico dei polimeri organici.



**Figura 2.16.** Spessori di diversi materiali isolanti, con la stessa conduttività, messi a confronto [1]

Le schiume geopolimeriche presentano una combinazione unica di bassa conduttività termica associata ad eccellenti proprietà meccaniche e ad un'alta stabilità alle temperature elevate. Questo può essere evidenziato confrontando le massime temperature operative di vari materiali isolanti. Come si può vedere dalla figura 2.17, solo le schiume geopolimeriche e il silicato di calcio resistono a temperature operative di circa 1000°C. Inoltre, tutte le schiume geopolimeriche sono incombustibili, essendo completamente costituite da materiale inorganico. Quando i materiali vengono esposti al fuoco, come tali o come compositi, non si ha il rilascio di prodotti tossici derivanti dalla decomposizione, perciò risultano particolarmente adatti in tutte quelle applicazioni dove è richiesta un'elevata sicurezza anti-incendio (Fig. 2.18).

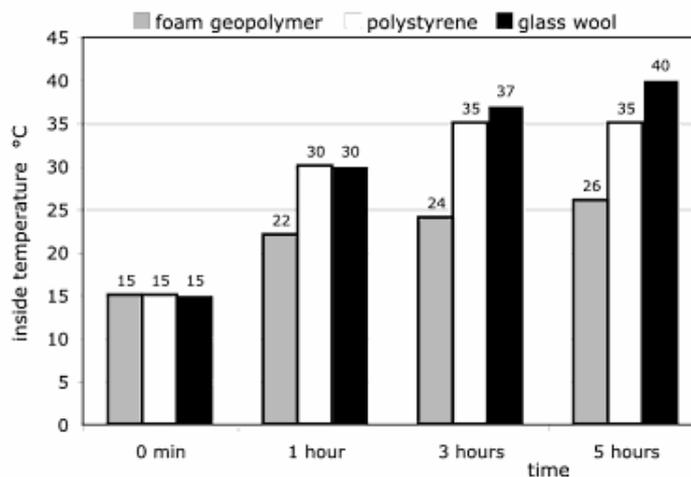


**Figura 2.17.** Massima temperatura operativa per diversi materiali isolanti [1]



**Figura 2.18.** Esempio di resistenza alla fiamma diretta di un materiale composito ottenuto utilizzando resine geopolimeriche [2]

La struttura dei polisialati fornisce un'ulteriore proprietà, la capacità di assorbire e desorbire velocemente il vapor acqueo, che può essere molto utile nel raffreddamento passivo degli edifici situati in climi aridi [1]. Il seguente test dimostra le eccellenti proprietà di isolamento termico delle resine geopolimeriche nei climi caldi: tre scatole sono costruite con materiali isolanti aventi la stessa conduttività termica (schiuma di polistirene, lana di vetro e schiuma geopolimerica): le tre scatole sono messe in una stanza a 35 °C con il 52% di umidità, misurando la temperatura del volume interno a differenti tempi (Fig. 2.19).



**Figura 2.19.** Effetti del raffreddamento passivo di una schiuma geopolimerica rispetto ad altri materiali isolanti (lana di vetro e polistirene) [1]

Dopo 5 h l'interno delle scatole raggiunge i 40°C per la lana di vetro, i 35°C per il polistirene ed i 26°C per la schiuma geopolimerica. Questo comportamento può essere giustificato considerando l'assorbimento del vapor acqueo da parte della schiuma geopolimerica, infatti queste schiume possono assorbire vapor acqueo fino al 20-30% del loro peso. La schiuma geopolimerica accumula la condensa dall'aria esterna durante la notte, mentre durante il giorno rilascia l'umidità sia verso l'interno che verso l'esterno degli ambienti. L'evaporazione endotermica comporta un abbassamento della temperatura nella schiuma geopolimerica, aumentando di conseguenza il potere isolante contro il calore.

### ***2.6.2 I geopolimeri come possibili catalizzatori***

La struttura geopolimerica permette l'incorporazione di ioni di metalli di transizione come possibili centri attivi per reazioni catalitiche [35]. Su scala atomica, la struttura geopolimerica è amorfa e formata da tetraedri di  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  collegati attraverso atomi di ossigeno. Questi tetraedri formano, all'interno della struttura, anelli di varie dimensioni donando alla matrice geopolimerica proprietà di scambio ionico. Tutti i cationi monovalenti che bilanciano la carica negativa dei gruppi  $\text{AlO}_4$  possono essere sostituiti da piccoli ioni. L'attività catalitica di catalizzatori a base di geopolimeri scambiati

con ioni Fe, Co e Cu, in siti non appartenenti alla struttura, è stata riportata nella riduzione catalitica selettiva (SCR) degli NO<sub>x</sub> con NH<sub>3</sub> e nell'ossidazione totale di idrocarburi volatili (VOC). Questi primi interessanti risultati stimolano lo studio dello sviluppo di nuovi robusti materiali per applicazioni nella catalisi eterogenea.

## 2.7 Bibliografia

- [1] J. Davidovits, Geopolymer Chemistry & Applications, Institut Géopolymère (Geopolymer Institute), Saint-Quentin, France, ISBN 2-951-14820-1-9
- [2] [www.geopolymer.org](http://www.geopolymer.org)
- [3] J. Davidovits, (1979), Polymere Mineral, French Patent Application FR 79.22041 (FR 2,464,227) and FR 80.18970 (FR 2,489,290); US Patent 4,349,386, Mineral polymer
- [4] V.D. Glukhovskiy, G.S. Rostovskaya, G.V. Rumyna, 7th Intern. Congress on the Chemistry of Cement, *Montreal*, Vol. 3, p. 164
- [5] J. Davidovits, 1994, Geopolymers: man-made rock geosynthesis and the resulting development of very early high strength cement, *J. Mat. Education* **16**, pp. 91-139.
- [6] V. Medri, Geopolimeri: “Ceramiche” per uno sviluppo sostenibile. L'Industria dei Laterizi, gennaio- febbraio 2009, 115, 48-53, Il Sole 24 Ore Business Media, ISSN 11-23-8208.
- [7] V. Medri, Capitolo 2: Materie Prime, in: Geopolimeri: polimeri inorganici chimicamente attivati, a cura di C. Leonelli e M. Romagnoli. Lulu.com, 2011, pp.23-42. ISBN 987-1-4477-1913-7
- [8] R. A. Fletcher, K. J. D. MacKenzie, C. L. Nicholson, S. Shimada, The composition range of aluminosilicate geopolymers. *J. Eur. Ceram. Soc.* **25** (2005) 1471–77.
- [9] D. Khale, R. Chaudhary, Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review. *J. Mater. Sci.* **42** (2007) 729–46.

- [10] Ch. Panagiotopoulou, E. Kontori, Th. Perraki, G. Kakali, Dissolution of aluminosilicate minerals and by-products in alkaline media. *J. Mater. Sci.* **42** (2007) 2967.
- [11] H. Xu, J. S. J. Van Deventer, Geopolymerisation of multiple minerals. *Miner. Eng.* **15** (2002) 1131-39.
- [12] V. Medri, S. Fabbri, J. Dedecek, Z. Sobalik, Z. Tvaruzkova, A. Vaccari, Role of the morphology and the dehydroxylation of metakaolins on geopolymerization. *Appl. Clay Sci.* **50** (2010) 538–45.
- [13] C. Leonelli, E. Kamseu, V. Medri, S. Fabbri, Materie prime di origine naturale nel processo di geopolimerizzazione. *Ceramica Informazione* **489** (2010) 305-10.
- [14] J. Sanz, A. Madani, J. M. Serratos, J. S. Moya, S. Aza, Aluminium<sup>-27</sup> and Silicon<sup>-29</sup> magic-angle spinning nuclear magnetic resonance study of kaolinite-mullite transformation. *J. Am. Ceram. Soc.* **71** (1988) C418-C421.
- [15] A. Roy, P.J. Schilling, H.C. Eaton, Alkali activated class C fly ash cement. US Patent No. 5435843 (1996).
- [16] J. W. Phair, J. S. J. Van Deventer, Effect of Silicate Activator pH on the Leaching and Material Characteristics of Waste-Based Inorganic Polymers. *Miner. Eng.* **14** (2001) 289-304.
- [17] H. Xu, J. S. J. Van Deventer, The geopolymerization of alumino-silicate minerals. *J. Mineral Process* **59** (2000) 247
- [18] D. C. Comrie, W. M. Kriven, Composite Cold Ceramic Geopolymer in a Refractory Application. *Ceramic Transactions* **153** (2003) 211-25.
- [19] J. L. Bell, P. E. Driemeyer, W. M. Kriven, Formation of Ceramics from Metakaolin Based Geopolymers: Part I - Cs-Based Geopolymer. *J. Am. Ceram. Soc.* **92**(1) (2009) 1–8.
- [20] J. L. Bell, P. E. Driemeyer, W. M. Kriven, Formation of Ceramics from Metakaolin-Based Geopolymers. Part II: K-Based Geopolymer. *J. Am. Ceram. Soc.* **92**(3) (2009) 607–15.
- [21] A. Palomo, M. W. Grutzeck, M. T. Blanco, Alkali-activated fly ashes, a cement for the future. *Cement Concrete Res.* (1999) 29:1323.
- [22] A. Fernández-Jiménez A. Palomo, D. Revuelta, Alkali activation of industrial by-products to develop new earth-friendly cements. Proceeding

- of the 11th International Conference on Non-Conventional Materials And Technologies (NOMAT 2009) 6-9 September 2009, Bath, UK.
- [23] CEES, Centre Européen d'Etude des Silicates. Soluble silicates, Chemical, toxicological, ecological and legal aspects of production, transport, handling and application, June 2008, [www.cees-silicates.eu](http://www.cees-silicates.eu)
- [24] W. M. Kriven, J. L. Bell, M. Gordon, Microstructure and Microchemistry of fully-reacted geopolymers and geopolymer matrix composites, Cocoa beach proceeding 2005.
- [25] Duxson P., Luckey G.C., and Van Deventer J.S.J., Thermal Conductivity of Metakaolin Geopolymers Used as a First Approximation for Determining Gel Interconnectivity, *Ind. Eng. Chem. Res.* **45** (2006) 7781-7788.
- [26] E. Kamseu, E. Landi, Capitolo 10, in: Geopolimeri: polimeri inorganici chimicamente attivati, I. Cer.S. Ed, Lulu.com, 2011, pp.197-221. ISBN 987-1-4477-1913-7
- [27] E. Kamseu, Geopolymer materials as new matrices for structural and insulating applications, Ph.D thesis, University of Modena and Reggio Emilia, 2011.
- [28] E. Kamseu, C. Leonelli, U. Melo Chinje, D.S. Perera, P.N. Lemougna, Polysialate matrixes from Al-rich and Si-rich metakaolins: polycondensation and physico-chemical properties. *Interceram* **60** ( 2011) 25-31.
- [29] V. Vaou, D. Papias, Thermal insulating foamy geopolymers from perlite, *Miner. Engin.* **23** (2010) 1146–1151.
- [30] E. Prud'Homme, P. Michaud, E. Joussein, C. Peyratout, A. Smith, S. Rossignol. In situ inorganic foams prepared from various clays at low temperature. *Appl. Clay. Sci.* **51**[1-2] (2011) 15-22.
- [31] E. Prud'Homme, P. Michaud, E. Joussein, C. Peyratout, A. Smith, S. Arri-Clacens, JM. Clacens, S. Rossignol. Silica fume as porogen agent in geo-materials at low temperature. *J. Europ. Ceram. Soc.* **30** (2010) 1641-1648.
- [32] X.G. Zhang, Electrochemistry of Silicon and its Oxide., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2001.
- [33] Directives 2002/91/EC, 2005/32/EC and 2006/32/EC.

- [34] E. Giama, A.M. Papadopoulos,. Environmental performance evaluation of thermal insulation materials and its impact on the building. *Building and Environment* **42** [5] (2007) 2178–2187.
- [35] P. Sazama, O. Bortnovsky, J. Dedecek, Z. Tvaruzkova, Z. Sobalik. Geopolymer based catalyst-New group of catalytic materials. *Catal. Today* **164** (2011) 92-99

## 3. MATERIALI E METODI

### 3.1. Materiali

Sono state utilizzate le seguenti materie prime:

- Metacaolino Argical-M1200S, purezza 94%, D50=2 $\mu$ m, AGS-Mineraux, Francia
- $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CL3000SG, Alcoa
- Soluzione di K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 35-35, (SiO<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>O = 3.22), Ingessil srl, Italia
- KOH perle, purezza > 99%, Merck
- Silice pirogenica, purezza 99.8%, area superficiale 255m<sup>2</sup>/g, Sigma Aldrich
- Silicio metallico, purezza 99.995%, D50= 4.50 $\mu$ m, Si grade AX10, Stark

### 3.2. Metodi di preparazione

#### 3.2.1. Metacaolino

La geopolimerizzazione richiede polveri a base allumino-silicatica e tra queste la più reattiva, risulta essere dalla letteratura, il metacaolino [1]. Il metacaolino è la materia prima più reattiva durante il processo di geopolimerizzazione poiché, a causa della sua particolare coordinazione cationica, è più facilmente aggredito da soluzioni alcaline. La sua reattività dipende sia dalle caratteristiche intrinseche del caolino di partenza (morfologia, composizione chimica e mineralogica), sia dal grado di deidrossilazione, agglomerazione e superficie specifica, che sono funzione della tecnologia di produzione, cioè del tipo di forno e della temperatura di calcinazione [2, 3]. Non tutti i metacaolini, pertanto, reagiscono allo stesso modo o portano a prodotti analoghi durante il processo di geopolimerizzazione.

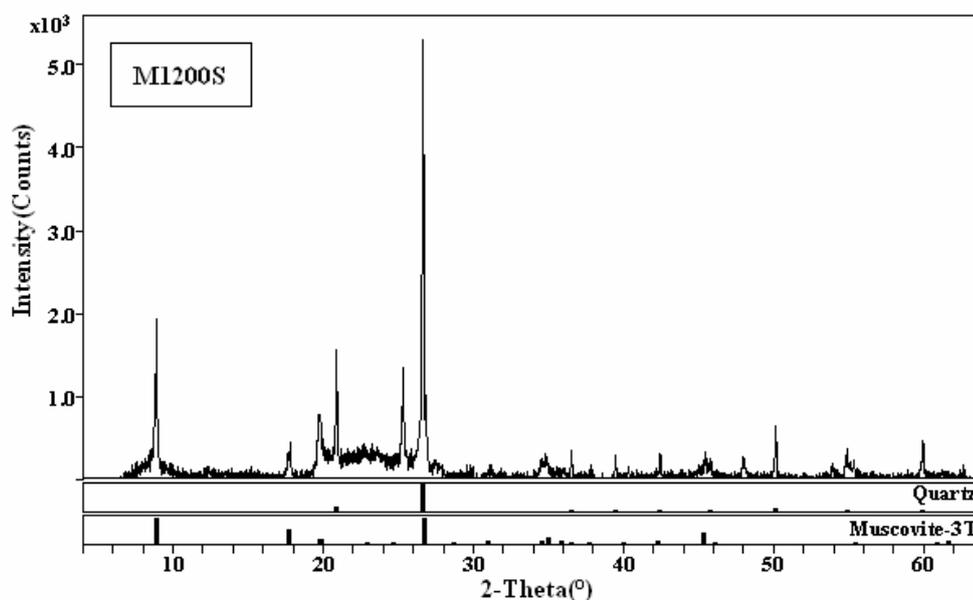
Per questo lavoro di tesi si è utilizzato il metacaolino commerciale M1200S (AGS-Mineraux) calcinato in forno flash, che presenta particelle di dimensioni ridotte con un aspetto lamellare tipico delle argille, e la cui composizione è riportata in tabella 3.1.

Chemical composition, %								LOI	D50	ssa	Crystalline phases
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	%	µm	m <sup>2</sup> /g	
39.71	53.55	1.50	1.40	0.92	0.00	0.09	0.15	2.7	1.7	19	Quartz Muscovite 3T

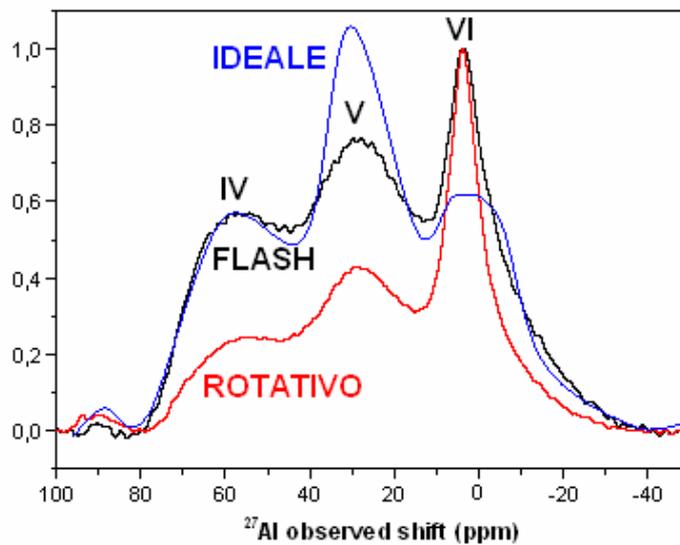
**Tabella 3.1** Composizione del metacaolino commerciale M1200S  
(AGS-Mineraux)

Nello spettro XRD della polvere si nota la presenza di impurezze quali quarzo e muscovite. Lo spettro NMR della polvere indica che l'alluminio è prevalentemente in coordinazione V, la più reattiva ai fini della geopolimerizzazione.

In figura 3.1 è evidenziata l'efficacia del forno flash rispetto al rotativo in metacaolini commerciali nel conferire un grado di deidrossiliazione (e quindi di reattività in fase di geopolimerizzazione) simile all'ideale.



**Figura 3.1.** Diffrattogramma del metacaolino commerciale M1200S  
(AGS-Mineraux)



**Figura 3.2.** Spettri NMR di due metacaolini commerciali confrontati con lo spettro ideale di un metacaolino con massima reattività durante geopolimerizzazione[4].

### 3.2.2. Preparazione del legante

Si è utilizzata come legante una soluzione acquosa di  $K_2SiO_3$ . Il potassio permette di ottenere strutture meno fragili, al contrario del sodio per esempio, in relazione alle sue dimensioni maggiori che favoriscono un elevato grado di policondensazione [5]. Alla soluzione di silicato di potassio sono state aggiunte perle di KOH per ottenere un rapporto molare  $SiO_2/K_2O = 2$ , e acqua distillata per ottenere un rapporto molare  $H_2O/K_2O = 23$ . (a 100 g di soluzione commerciale sono stati aggiunti 8g di KOH e 12g di acqua distillata).

<i>Caratteristiche chimico-fisiche</i>	<i>u.d.m.</i>	<i>valore</i>
<i>Aspetto</i>	-	liquido inodore
<i>Colore</i>	-	incolore
<i>Rapporto ponderale <math>SiO_2 / K_2O</math></i>	-	2.05
<i>Rapporto molare <math>SiO_2 / K_2O</math></i>	-	3.22
<i><math>SiO_2</math></i>	%	22.73
<i><math>K_2O</math></i>	%	11.07
<i>Densità relativa a 20°C</i>	g/ml	1.318
<i>Densità in equivalenti Beaumè</i>	°Bè	34.98
<i>titolo in potassio silicato</i>	%	33.80

**Tabella 3.2.** Scheda tecnica del silicato commerciale

La soluzione di silicato di potassio è stata anche ottenuta da silice pirogenica e perle di KOH sciolte in acqua distillata, per avere un rapporto molare  $H_2O/K_2O$  variabile da 10 a 13.5 con rapporto molare  $SiO_2/K_2O = 2$ .

### 3.2.3 Carica

Alcuni campioni sono stati caricati con allumina (corindone), la quale mantiene la stabilità dimensionale del materiale a base geopolimerica agendo con un effetto tampone sul ritiro lineare causato dalla perdita d'acqua durante la reazione di geopolimerizzazione. Si è usata l'allumina  $\alpha-Al_2O_3$  CL3000SG, Alcoa, che presenta un'area superficiale di  $1.00m^2/g$  e una dimensione delle particelle  $D50 = 3.6\mu m$ .

### 3.2.4 Agente porizzante

Per la produzione delle schiume geopolimeriche si è utilizzato come agente porizzante silicio metallico: purezza 99.995%,  $D50 = 4.50\mu m$ , Si grade AX10, Stark

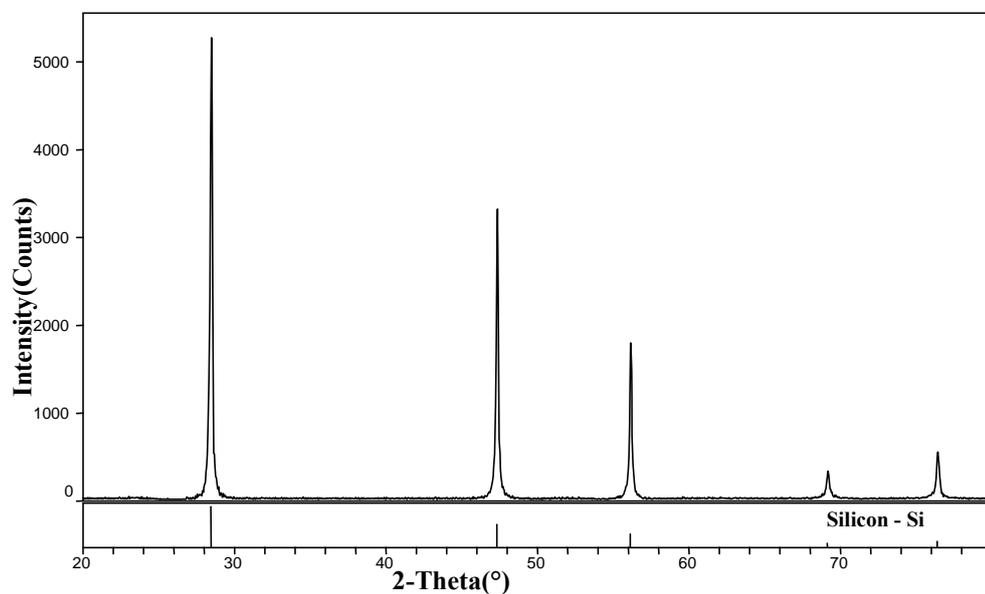
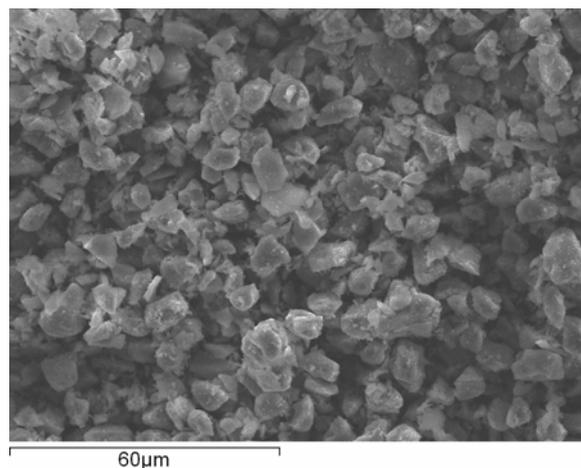


Figura 3.3. Diffrattogramma del silicio metallico



**Figura 3.4.** Micrografia SEM della polvere di silicio

### ***3.2.5 Composizione e preparazione dei campioni***

In questo lavoro di tesi si sono prodotti diversi tipi di campioni:

G = geopolimero a base di metacaolino

F = geopolimero a base di metacaolino, schiumato con polvere di silicio metallico

AF = geopolimero a base di metacaolino, schiumato con polvere di silicio metallico, con allumina come carica

#### Composizione dei geopolimeri a base di metacaolino:

- 10g di metacaolino M1200S
- 13.8g di silicato di potassio con rapporto  $H_2O/K_2O = 10$
- diversi quantitativi di acqua distillata per variare il rapporto  $H_2O/K_2O$  (0.5g, 1g, 1.5g, 2g)

Oppure:

- 10g di metacaolino M1200S
- 20g di silicato di potassio con rapporto  $H_2O/K_2O = 23$

I componenti sono stati mescolati per 20 minuti con un agitatore meccanico a 100 rpm e la miscela è stata posta in provette chiuse da 15 ml.

Campione	H <sub>2</sub> O (g)	H <sub>2</sub> O/K <sub>2</sub> O
G1	0	10.0
G2	0.5	10.9
G3	1	11.8
G4	1.5	12.6
G5	2	13.5
G6	—	23.0

**Tabella 3.3.** Geopolimeri a diverso contenuto di acqua.

#### Composizione delle schiume geopolimeriche a base di metacaolino

Alle precedenti composizioni sono stati aggiunti diversi quantitativi di silicio metallico (0.01g, 0.1g, 0.3g, 0.5g) per ottenere le corrispondenti schiume F.

I componenti sono stati mescolati per 20 minuti con un agitatore meccanico e nell'ultimo minuto di agitazione è stato aggiunto il silicio. 20 ml di miscela sono stati poi versati in stampi cilindrici di plastica con diametro di 4.5cm o in bottigliette da 100ml, con diametro inferiore di 4.5cm e apertura superiore (collo della bottiglia) fatta variare da un diametro di 2.4cm a 2mm o sigillata in base alla tipologia di materiale preparato.

#### Composizione dei compositi a base di allumina

Sono stati preparati alcuni campioni aggiungendo allumina come carica per migliorare le prestazioni meccaniche ed ottenere geopolimeri meccanicamente più resistenti.

I campioni compositi sono stati ottenuti utilizzando:

- 10g di metacaolino M1200S
- 20g di silicato di potassio H<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O = 23
- 15.2g di allumina  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CL3000SG, Alcoa
- 0.5g di polvere di silicio metallico

Campione AF1.

Oppure:

- 2.5g di metacaolino M1200S

- 5g di silicato di potassio  $H_2O/K_2O = 23$
- 22.5g di allumina  $\alpha-Al_2O_3$  CL3000SG, Alcoa
- 6g di acqua distillata
- 0.5g di silicio metallico

Campione AF2.

I componenti sono stati mescolati per tempi diversi utilizzando un agitatore meccanico. Per ottenere le schiume nell'ultimo minuto di agitazione è stato aggiunto il silicio. La miscela (20ml) è stata versata in stampi cilindrici di plastica con diametro di 4.5cm.

### **3.3. Metodi di caratterizzazione**

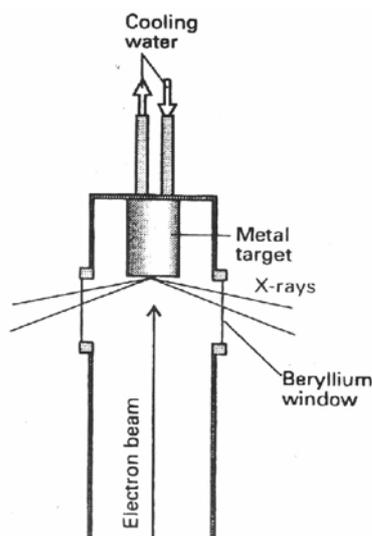
Le tecniche e gli strumenti utilizzati per caratterizzare i materiali geopolimerici sono i seguenti:

- 1) diffrazione dei raggi X (diffrattometro RIGAKU con radiazione  $CuK\alpha$ );
- 2) microscopia elettronica a scansione SEM (microscopio elettronico a scansione LEICA CAMBRIDGE STEREOSCAN 360 con microsonda EDS INCA ENERGY 300 OXFORD INSTRUMENTS);
- 3) risonanza nucleare magnetica NMR applicata ai solidi (magic angle spin o MAS-NMR) (Avance 500 MHz, e Bruker BioSpin GmbH Rheinstetten Germany con rotazione a 12 kHz)
- 4) analisi della densità tramite piconometro ad elio
- 5) porosimetria ad intrusione di mercurio
- 6) analisi della superficie specifica BET (SORPTY 1750 Carlo Erba Strumentazione);
- 7) Scambio ionico associato a IR
- 8) Dilatometria (dilatometro lineare Netzsch Geratebau Mod. 402E per alta temperatura (1550°C))

#### ***3.3.1 Caratterizzazione cristallografica: Difrattometria dei raggi X***

La diffrazione dei raggi X permette di studiare la natura delle fasi e la loro struttura nei materiali cristallini, rivelando dettagli con dimensioni dell'ordine di  $10^{-8}$  cm. [6,7]. I raggi X sono radiazioni elettromagnetiche della stessa natura della luce, ma con lunghezza d'onda molto minore (0.05-0.25 nm)

e quindi maggiore energia. La sorgente è costituita da un'ampolla di vetro sotto alto vuoto contenente un catodo a filamento di tungsteno ed un anodo costituito solitamente da un blocco di rame. Le sorgenti differiscono tra loro per la lunghezza d'onda emessa: quella solitamente utilizzata è formata da quattro finestre di Be, un elemento leggero e per questo poco assorbente (Fig. 3.5).

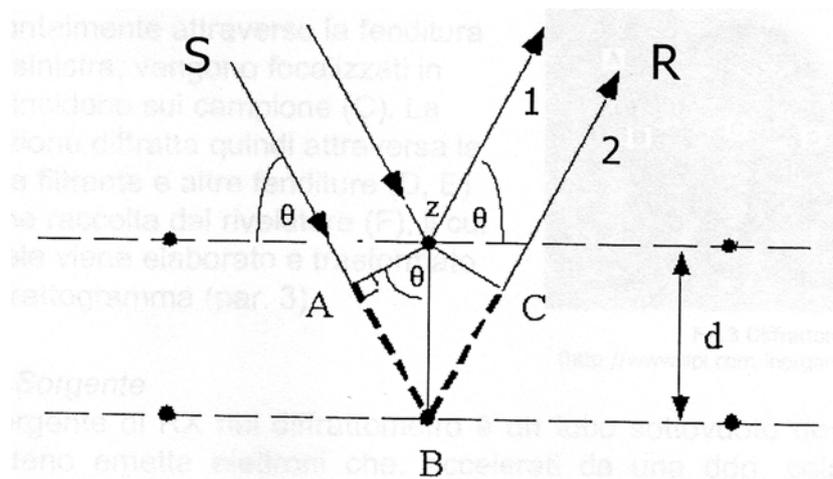


**Fig. 3.5** Rappresentazione schematica di una sorgente.

Il catodo, arroventato all'incandescenza da una corrente elettrica, emette elettroni per effetto termoionico, i quali, accelerati da una differenza di potenziale, colpiscono l'anodo metallico (target), provocando l'emissione dei raggi X.

Il rivelatore è costituito da una camera di ionizzazione, dove l'interazione tra i raggi X con un gas produce ioni che vengono accelerati fra elettrodi con una differenza di potenziale costante, producendo una corrente che è funzione dell'intensità dei raggi X. Il rivelatore utilizzato era costituito da una finestra di Be e conteneva un cristallo scintillatore di NaI attivato con Tl.

La condizione necessaria per avere fenomeni di diffrazione è che la lunghezza d'onda della radiazione impiegata sia confrontabile con la distanza tra gli atomi o le molecole da studiare. Ovviamente l'analisi può essere fatta solamente su campioni cristallini, mentre con i materiali amorfi o i liquidi non si ottengono picchi distinti, ma una conformazione "a campana" poiché non vi è ordine a lungo raggio.



**Figura 3.6.** Rappresentazione grafica della legge di Bragg.

La legge di Bragg è:

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

dove:

$\theta$ : è l'angolo che il fascio incidente forma col piano cristallino,

$\lambda$ : è la lunghezza d'onda della radiazione,

$d$ : è la distanza tra due piani adiacenti,

$n$ : indica l'ordine della diffrazione, tipicamente solo quello per  $n=1$  è apprezzabile con XRD.

La diffrazione può essere considerata come la somma dei fenomeni di riflessione ed interferenza. Se una sorgente S emette un raggio, questo può venire sia riflesso dalla superficie del campione, generando un raggio 1, sia riflesso dal piano reticolare sottostante, producendo un raggio 2. Questi due raggi sono monocromatici per cui hanno la stessa lunghezza d'onda, ma percorrono cammini di diversa lunghezza per cui possono dar luogo a fenomeni di interferenza. L'interferenza si dice di tipo costruttivo quando si hanno onde in fase per cui l'intensità della luce diffratta è diversa da zero, o distruttiva, quando l'intensità della luce risulta uguale a zero.

Dalla legge di Bragg, nota  $\lambda$  si può ricavare il valore di  $d$  per ciascun valore di  $\sin \theta$  al quale corrisponda un'intensità diversa dal rumore di fondo. I picchi presenti nei diffrattogrammi vengono identificati confrontando i valori di  $d$  misurati con quelli riportati per le sostanze cristalline in tabelle di riferimento [8]. L'altezza dei picchi è funzione del numero di situazioni

reticolari che producono interferenza costruttiva ad un dato angolo: dall'intensità si risale alla disposizione spaziale degli atomi nella cella, mentre  $d$  dà informazioni sulla geometria reticolare. I nuclei non partecipano ai fenomeni di diffrazione, ma la loro posizione risulta chiaramente definita ed è localizzata nel punto massimo della densità elettronica.

### ***3.3.2 Caratterizzazione microstrutturale: Microscopia elettronica a scansione (SEM)***

Uno strumento per analizzare direttamente la composizione e la microstruttura di un campione è il Microscopio Elettronico a Scansione (SEM) [6,9,10], che consiste in:

- una colonna elettro-ottica all'interno della quale viene formato sotto alto vuoto il fascio di elettroni;
- la camera di analisi, dove avviene l'interazione tra il fascio elettronico ed il solido in esame, che è perennemente sottovuoto durante il funzionamento;
- dei rivelatori per la gamma di segnali risultanti dall'impatto tra gli elettroni e la materia;
- un sistema di ricostruzione delle immagini.

L'elemento indagante è un fascio elettronico collimato sul campione in esame ed ottenuto mediante una serie di elementi contenuti all'interno di una colonna elettroottica. Il primo elemento della colonna è rappresentato dal cannone elettronico, nel quale un filamento di tungsteno a 2500-3000 K emette elettroni. Il filamento ha una forma a "V", per cui sulla punta si ha la massima emissione di elettroni per effetto termoionico, ed è racchiuso dentro un cilindro detto di Wehnelt polarizzato negativamente, fungendo da catodo rispetto ad un anodo posto sotto di esso. Si definisce "crossover" la dimensione del fascio sulla punta del filamento: questo fascio ha un diametro troppo grande per cui viene ridotto da una serie di diaframmi e lenti elettromagnetiche disposti lungo la colonna, dopo essere stato accelerato da una differenza di potenziale di 15kV nella parte iniziale del percorso (Fig. 3.7).

## MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE (SEM)

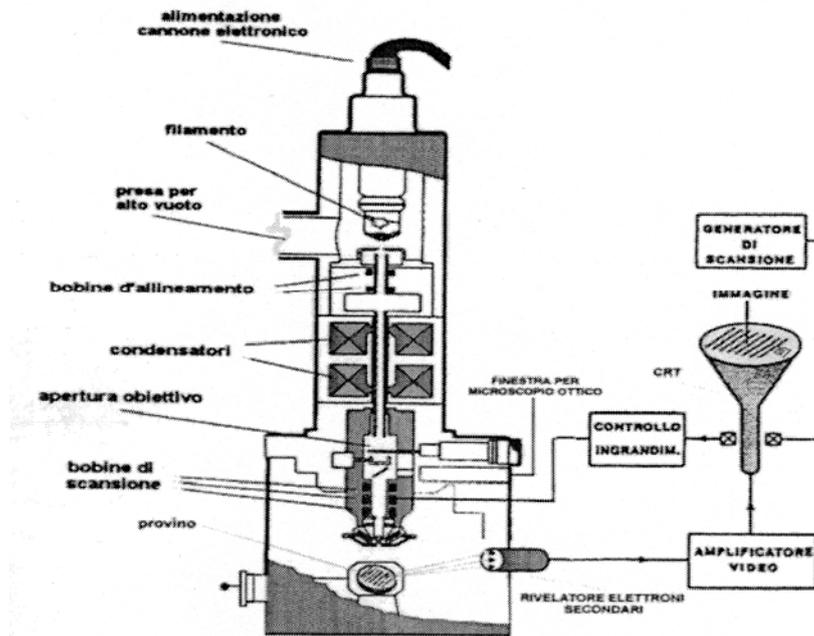


Figura 3.7. Rappresentazione schematica di un SEM [6]

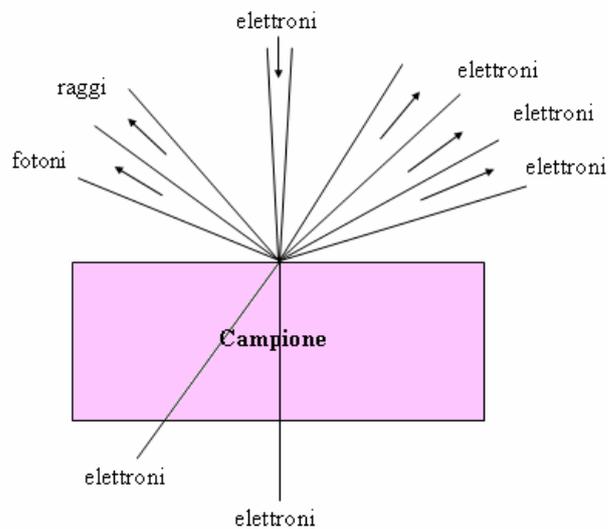
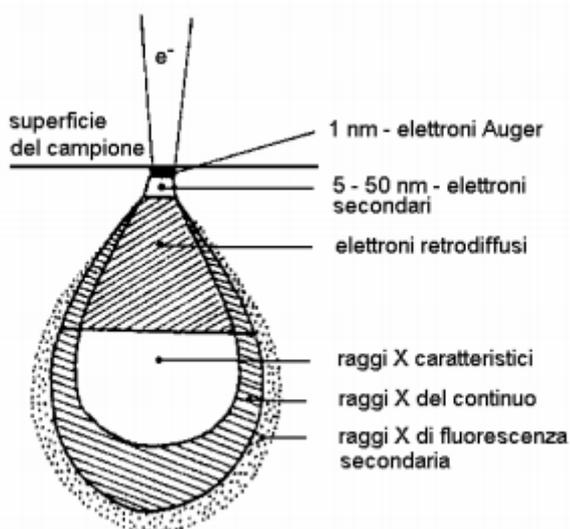


Figura 3.8. Interazioni tra campione ed elettroni

Il resto della colonna contiene una sequenza di diaframmi e lenti magnetiche che collimano il fascio sul campione ed una serie di bobine di scansione, per deflettere il fascio elettronico lungo linee parallele equidistanti, per ricoprire l'area di scansione. La colonna è mantenuta sotto un vuoto di almeno  $10^{-5}$  torr, sia per aumentare il cammino libero medio degli elettroni e

favorirne quindi la collimazione in un fascio che per evitare la combustione del filamento. Il segnale prodotto dal campione è rivelato da uno scintillatore, amplificato da un fotomoltiplicatore ed in seguito elaborato, con l'intervento di sistemi di pulizia del segnale e di eliminazione dei fenomeni di aberrazione ottica. L'interazione tra gli elettroni ed il campione può dare luogo a (Fig. 3.8):

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



**Figura 3.9.** Pera di generazione ed intervallo di penetrazione R

Si possono distinguere eventi elastici di retrodiffusione elettronica ad alto angolo di uscita (interazione con un nucleo) o a basso angolo (interazione con un nucleo schermato): entrambi sono favoriti dagli elementi pesanti ( $Z > 40$ ) e da basse energie del fascio incidente. I fenomeni anelastici non sono tra loro disgiunti: se l'elettrone possiede energia sufficiente, essi possono avvenire in successione e dar luogo ad una serie di emissioni consecutive man mano che il fascio elettronico penetra nel materiale, perdendo energia e propagandosi lateralmente. S'introduce così il concetto di volume di generazione ed intervallo di penetrazione R, cioè il volume minimo con profondità R necessario per l'emissione di un particolare segnale rilevabile: questo volume possiede una configurazione a pera (o pera di generazione) (Fig. 3.9).

I segnali più utilizzati per creare immagini al SEM sono gli elettroni secondari, gli elettroni retrodiffusi e le radiazioni X.

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

composizione potrebbe essere diversa da quella del materiale che si voleva analizzare. Lo strumento in dotazione riconosceva gli elementi con numero atomico compreso tra 5 e 92. Il rivelatore di raggi X è un monocristallo di silicio drogato con litio, per eliminare i rumori di fondo, mantenuto a bassa temperatura da azoto liquido.

Per l'osservazione della morfologia superficiale è sufficiente fissare, in maniera reversibile il campione ad un supporto metallico. Poiché molti campioni non sono buoni conduttori elettrici e danno luogo ad accumuli di carica superficiale (creando un campo elettrico in grado di distorcere il raggio incidente e fornendo un segnale disperso), per l'osservazione si deve ricoprire la superficie con un conduttore, in genere oro o grafite mediante sputtering sotto vuoto per disperdere la carica a terra. Il campione fissato al relativo porta-campione è messo all'interno di una campana nella cui parte superiore è posizionata una lamina d'oro, applicando il vuoto. Nella camera viene fatto fluire argon, che viene polarizzato in modo che gli atomi di gas urtino il target scalzando gli atomi d'oro e depositandoli sul campione grazie all'applicazione di una differenza di potenziale, ottenendo così un film d'oro di spessore proporzionato al tempo.

Alternativamente può essere applicato un film di grafite: nella parte superiore della campana e situata una treccia imbevuta di carbonio, collocata tra due elettrodi, dove il passaggio di una corrente elevata fa evaporare il carbonio depositandolo sul campione. Questo secondo tipo di film è preferito quando si vuole fare un'analisi chimica, poiché il carbonio è un elemento molto più leggero dell'oro e quindi con un minor potere assorbente nei confronti dei raggi X, mentre l'oro si usa preferenzialmente quando si vogliono eseguire analisi di tipo morfologico. Tuttavia, negli studi compositivi con elettroni retrodiffusi, l'oro maschera la variabilità del segnale SBE in funzione della composizione e pertanto è preferibile la grafite.

Il SEM presenta alcuni vantaggi strumentali:

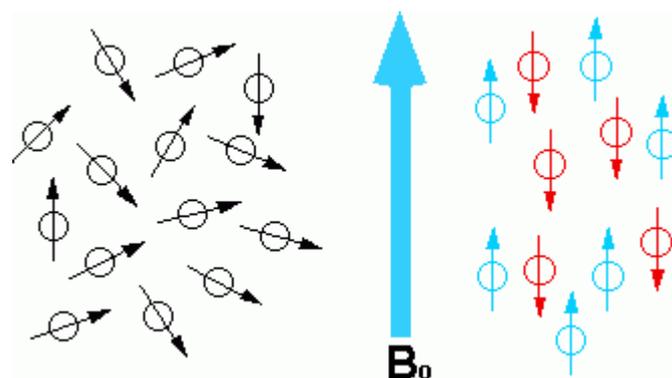
- è facile da usare (rapido accesso, preparazione dei campioni relativamente semplice);
- gli ingrandimenti sono facilmente selezionabili per la localizzazione di particolari microstrutturali;

- la profondità del fuoco è eccellente: anche se il campione ha una superficie irregolare si riescono a mettere a fuoco tutti i punti;
- si può effettuare manualmente un aggiustamento ottimale del contrasto
- vi è mutualità tra la visualizzazione di un punto e l'analisi chimica.

Le limitazioni del SEM riguardano invece l'alto vuoto richiesto dalla colonna per generare e focalizzare il fascio elettronico e la necessità di campioni elettricamente conduttivi, stabili sotto vuoto e sotto il fascio elettronico

### 3.3.3 Caratterizzazione chimico fisica della struttura: Risonanza magnetica nucleare (MAS-NMR)

La risonanza magnetica nucleare (NMR) è una tecnica di indagine sulla materia basata sulla precessione dello spin dei protoni sottoposti ad un campo magnetico [6,10,11]. Nel modello classico lo spin del nucleo viene descritto come un momento magnetico rappresentato da un vettore  $\mu$ : se inserito in un campo magnetico uniforme e costante, rappresentato dal vettore  $B_0$ ,  $\mu$  si orienta lungo le linee di forza del campo magnetico risentendo di una coppia data da  $L=\mu \times B_0$  che provocherà la rotazione (precessione) di  $\mu$  attorno alla direzione di  $B_0$  con una frequenza angolare  $\nu_0$ , detta *frequenza di Larmor*, che dipende dal tipo di nucleo e dall'intensità del campo (Fig. 3.10) [11].



**Figura 3.10.** Applicazione di un campo magnetico con allineamento degli spin [11]

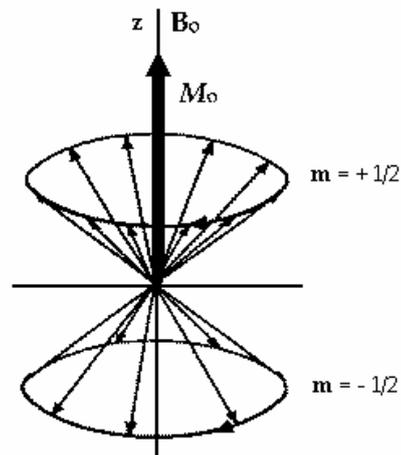
Tuttavia non si ottiene un allineamento perfetto dei vettori  $\mu$  lungo la direzione di  $B_0$ , che presentano un moto di precessione attorno alla direzione di

$B_0$ . La tecnica NMR misura l' effetto combinato di più nuclei, definendo il vettore di magnetizzazione  $M$  come la risultante della somma di tutti i momenti magnetici  $\mu$  dei singoli atomi, che possono avere un allineamento parallelo o antiparallelo. Poiché in base alla meccanica quantistica è presente un leggero eccesso di momenti magnetici lungo una direzione rispetto ad un'altra, il vettore  $M_0$  risultante non sarà nullo. La distribuzione della popolazione nei due livelli energetici  $E_1$  ed  $E_2$  è data dalla legge di Boltzmann:

$$N_2 / N_1 = e^{-\Delta E / K T}$$

dove  $K$  è la costante di Boltzmann,  $T$  è la temperatura assoluta e  $\Delta E = E_2 - E_1$  è la differenza di energia tra i due livelli.

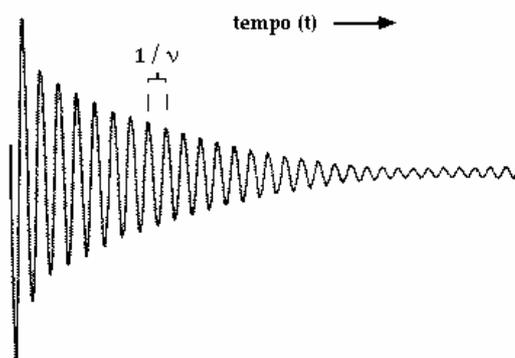
Il vettore  $M$ , risultante dall'azione del campo magnetico sugli spin atomici, avrà ampiezza uguale a quella dell'eccesso di spin, definito dal modello quantistico, ed orientazione uguale a quella del campo  $B_0$  applicato. Per rilevare il vettore  $M$  occorre perturbare il sistema dal suo stato di equilibrio, applicando un secondo campo magnetico  $B_1$  perpendicolare a  $B_0$  e variabile nel tempo indotto per mezzo di radiofrequenze.



**Figura 3.11.** Rotazione del vettore  $M$  [11]

I campi  $B_0$  e  $B_1$  sono detti rispettivamente campo di polarizzazione e campo di eccitazione. La rotazione che il vettore  $M$  subisce rispetto al campo principale per effetto del campo  $B_1$  (Fig. 3.11) dipende dall'energia assorbita dai nuclei e quindi anche dal tempo di applicazione  $\tau$  di  $B_1$ . Una volta spento

$B_1$ , il sistema cederà l'eccesso di energia al reticolo, ristabilendo l'equilibrio di partenza tra gli spin degli atomi del campione ed il campo  $B_0$  con determinate modalità temporali. L'ampiezza del vettore  $M$  non è conservata durante quello che viene definito *processo di rilassamento* (Fig. 3.12).



**Figura 3.12** Processo di rilassamento [11]

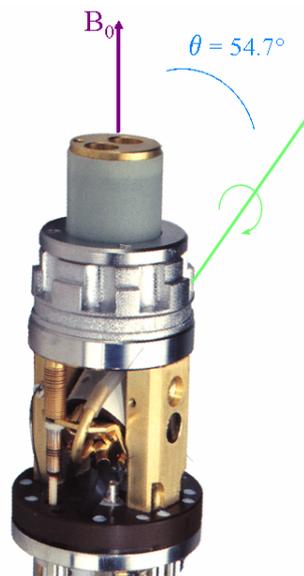
L'ampiezza del vettore  $M$  non è conservata durante il processo di rilassamento (Figura 3.11), che coinvolge due fenomeni: il rilassamento trasversale, o annullamento della componente trasversale  $M_{xy}$  ed il rilassamento longitudinale, o recupero della magnetizzazione longitudinale  $M_z$ . La costante di tempo  $T_1$ , che governa il ritorno all'equilibrio della componente longitudinale del vettore  $M$ , è definita tempo di rilassamento spin-reticolo, mentre la costante di tempo  $T_2$ , che governa l'annullamento della componente trasversale del vettore  $M$ , è definita tempo di rilassamento spin-spin ( $T_2 \leq T_1$ ).

Una volta terminata l'azione perturbante del campo  $B_1$ , dopo un tempo di applicazione  $T_p$ , si segue l'andamento del ritorno all'equilibrio della magnetizzazione macroscopica  $M$  che tende a riallinearsi al campo  $B_0$ . Il segnale prodotto dalla variazione nel tempo del vettore  $M$  viene misurato usando una bobina ad induzione elettromagnetica posta attorno al campione in direzione ortogonale al campo esterno. Il segnale NMR (FID, Free Induction Decay) è approssimativamente monocromatico ed oscilla alla frequenza di Larmor, attenuandosi in maniera esponenziale.

Se oltre al campo magnetico principale  $B_0$  ed a quello rotante  $B_1$  viene applicata ad una piccola zona del materiale un campo magnetico variabile linearmente nel volume del campione e di intensità inferiore a quello

polarizzante, la frequenza di risonanza di Larmor in quella zona cambia in funzione della somma tra il campo principale ed il valore in quel punto dell'intensità del campo secondario. Risulta quindi possibile legare il segnale di ritorno a coordinate spaziali, e di conseguenza avere una misura della densità protonica in un ben preciso punto del materiale.

Nel caso di campioni solidi, per eliminare la componente isotropica e l'effetto di interazione dipoli-dipolo tra i nuclei si opera utilizzando uno specifico accessorio (MAS) (Fig.3.13) nel quale il campione è inclinato rispetto al campo magnetico di un "angolo magico" di  $54.7^\circ$ ; inoltre per ottenere risultati analoghi a quelli dei campioni liquidi, il porta-campione ruota ad altissima velocità attorno al proprio asse (circa 50.000 rpm) [12].



**Figura 3.13.** Accessorio per l'effettuazione di misure NMR su solidi (MAS) [12]

### 3.3.4 Picnometro ad elio

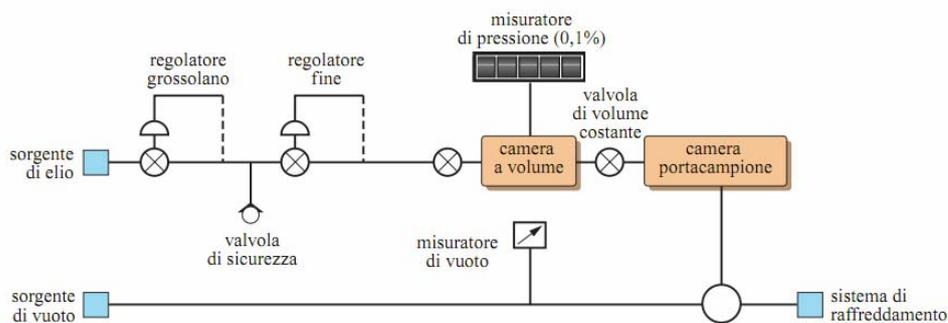
Il picnometro ad elio (Fig. 3.14) consente di misurare il volume dei grani di un campione facendo espandere dell'elio in una cella contenente il campione stesso. La figura riporta lo schema di tale apparato, costituito da due celle calibrate: in particolare una cella di riferimento, di volume  $V_1$ , e una cella portacampione, di volume  $V_2$ , collegate fra loro tramite una valvola. Inizialmente, la cella di riferimento contiene elio a pressione e volume noti

( $P_1, V_1$ ), mentre la cella portacampione è depressurizzata mediante una pompa a vuoto. Successivamente, si fa espandere l'elio contenuto nella cella di riferimento verso la cella di misura; in questo modo, il sistema delle due celle collegate raggiunge un nuovo equilibrio termodinamico, caratterizzato dalla pressione  $P_2$ . In questo stato, il volume occupato dall'elio è pari a  $V_1 + V_2 - V_g$ ; applicando la legge di Boyle ai due stati si ottiene la seguente espressione [13]:

$$P_1 V_1 = P_2 (V_1 + V_2 - V_g)$$

da cui si ricava:

$$V_g = V_1 + V_2 - \frac{P_1 V_1}{P_2}$$



**Figura 3.14.** Schema di un picnometro ad elio a doppia camera [13]

La densità del campione viene ricavata dal rapporto massa/volume. Il peso del campione, lasciato essiccare a circa  $100^{\circ}\text{C}$ , viene infatti misurato prima della prova.

Per le schiume geopolimeriche risulta molto utile la misura della densità intrinseca del geopolimero calcolata tramite picnometro ad elio, perché tramite un confronto con la densità geometrica calcolata dal campione è possibile ricavare la porosità percentuale.

### 3.3.5 Porosimetro ad intrusione di mercurio

La porosimetria ad intrusione di mercurio ci consente di misurare il volume e le dimensioni dei pori del nostro campione.

La tecnica è basata su proprietà di non bagnabilità del mercurio. 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 ad ogni valore di pressione, si ottengono i dati sperimentali da cui calcolare la distribuzione porosimetrica in funzione del raggio dei pori.

La teoria che sta alle spalle di tutti i porosimetri a mercurio è basata sul principio fisico che un liquido non reattivo e non bagnante non penetrerà nei pori fino a che non sarà applicata una pressione sufficiente. La relazione tra la pressione applicata e la dimensione dei pori nei quali il mercurio penetrerà è data dall'equazione di Washburn:

$$PD = -4 \gamma \cos\theta$$

P = pressione applicata

D = diametro

$\gamma$  = tensione superficiale del mercurio (480 dyne cm<sup>-1</sup>)

$\theta$  = angolo di contatto tra il mercurio e la parete del poro (141.3°)

Man mano che la pressione aumenta lo strumento rileva l'intrusione del mercurio tramite il cambiamento della capacitance tra la colonna di mercurio e la guaina metallica che viene alloggiata attorno al gambo della cella. Come la colonna di mercurio si accorcia, i dati di pressione e volume sono continuamente acquisiti e riportati via software [14].

Con i geopolimeri ci possono essere problemi interpretativi dei dati raccolti con il porosimetro a mercurio dovuti a danneggiamento del campione in corso di analisi. Inoltre un altro fattore da prendere in considerazione è l'effetto collo di bottiglia. Quando la pressione del mercurio aumenta, questo viene forzato ad entrare in aperture adiacenti che possono sembrare pori molto fini ma, che in realtà, conducono a grandi sacche di aria o comunque vuoti che non dispongono di vie di uscita (non sono interconnessi). Questi vengono inizialmente riempiti dal mercurio ma poi possono fratturarsi quando la pressione del liquido al loro interno è sufficientemente elevata. In questi

termini, la pressione a cui avviene la frattura può rappresentare l'integrità meccanica del network di pori del geopolimero [15].

Dall'analisi si ottiene:

- il volume cumulativo che è direttamente ricavato dalla curva del volume intruso e rappresenta il volume occupato complessivamente da tutti i pori di diametro maggiore o uguale al valore letto in ascissa.
- la distribuzione frazionale matematicamente definita come  $f(R) = dV/dR$ , ossia la distribuzione volumetrica dei pori a diversi diametri [16].

In questo lavoro si è utilizzato lo strumento Thermo Finningan Pascal 240, stazione porosimetrica ad alta pressione (pressione max 200 MPa) in grado di misurare pori con dimensioni nel range di 7 a 0.0037 micron circa.

Secondo la definizione IUPAC la porosità si può così dividere:

- Micropori < 2nm
- Mesopori 2-50nm
- Macropori > 50nm

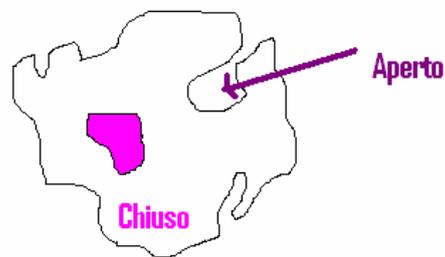
### **3.3.6 Determinazione dell'area superficiale BET (Brunauer, Emmet e Teller)**

La misura dell'area superficiale di una polvere, di un materiale poroso o di un solido granulare riveste notevole importanza: in particolare, per le polveri maggiore è l'area superficiale e maggiore è la reattività, pertanto nel caso del metacaolino, saranno influenzate la sua solubilità e reattività per formare geopolimeri. L'area superficiale specifica è l'area complessiva delle particelle contenute nell'unità di massa o di volume del campione, essendo espressa in  $m^2/g$  o  $m^2/ml$ . In una polvere ideale, si possono immaginare le particelle come sfere di uguale diametro: pertanto la superficie specifica può essere calcolata moltiplicando la superficie di una sfera per il numero delle particelle:

$$\text{superficie specifica} = n \cdot 4 \pi r^2$$

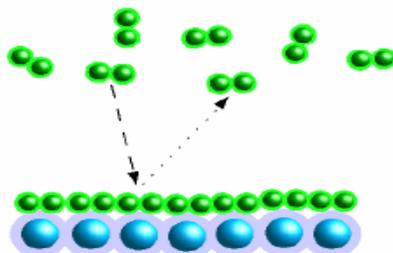
Nella realtà, la forma e le dimensioni delle particelle in un campione sono estremamente irregolari, per cui è necessario introdurre alcune semplificazioni se si vuole ottenere una relazione applicabile a casi reali.

Inoltre, le particelle possono essere porose, definendosi porosità aperta quella comunicante con l'esterno e porosità chiusa l'altra (solo il primo tipo di porosità viene considerato nel calcolo dell'area superficiale) (Fig. 3.15).



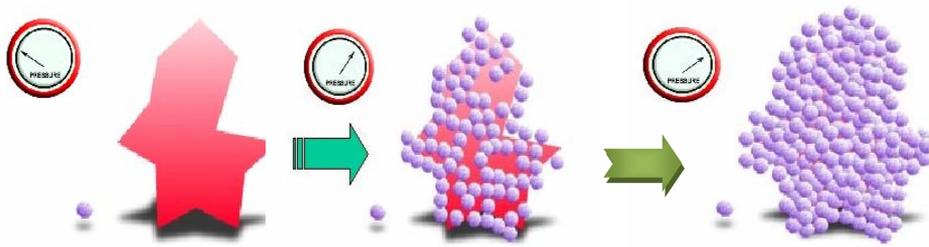
**Figura 3.15.** Tipologia della porosità in una particella [17]

In passato si era utilizzato l'adsorbimento di sostanze sulla polvere, pesandola per risalire dalla quantità di assorbito al volume dei pori aperti; questo metodo è però poco preciso ed irreversibile. Oggi per determinare l'area superficiale di una polvere si fa adsorbire un gas inerte come l'azoto, determinando il volume del monostato (Fig. 3.16) e calcolando l'area superficiale, con il vantaggio di una completa reversibilità [17-19].

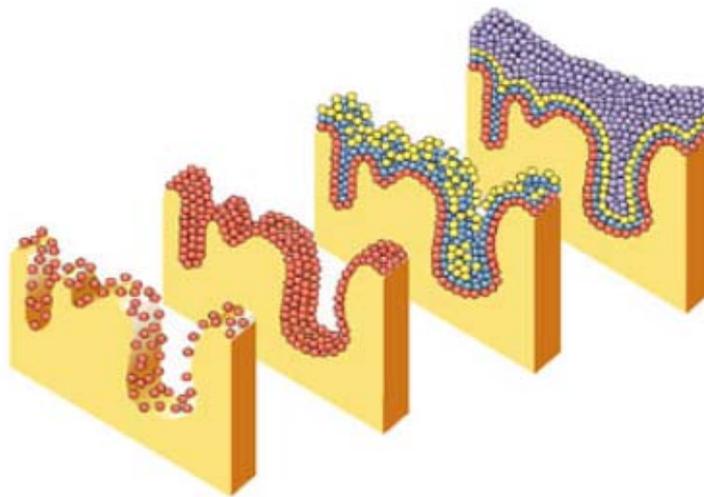


**Figura 3.16.** Rappresentazione dell'adsorbimento monostrato o chimico [17]

Durante l'adsorbimento, la pressione del gas è progressivamente incrementata, aumentando il numero di atomi di gas adsorbiti sulla superficie delle particelle (Fig. 3.17). Pertanto, nell'adsorbimento non si forma effettivamente un monostato perfetto, in quanto le molecole di gas sono adsorbite su altre già adsorbite sulla superficie, prima del completo ricoprimento delle particelle.



**Figura 3.17.** Ricoprimento progressivo di una particella all'aumentare della pressione parziale del gas adsorbito [17].



**Figura 3.18.** Rappresentazione dell'adsorbimento multistrato o fisico [17].

Il primo trattamento dell'adsorbimento risale a Langmuir, il quale postulava che la velocità di adsorbimento di un gas fosse direttamente proporzionale alla quantità di adsorbente, con la formazione di un monostato di adsorbato, cioè con una situazione tipica dell'adsorbimento chimico. La teoria di Brunauer, Emmet e Teller (B.E.T.) [18,19], formulata nel 1938, è invece di validità più generale e si basa su tre postulati fondamentali:

- l'adsorbimento è multi-strato (Fig. 3.18) ed ogni singolo strato obbedisce all'equazione di Langmuir;
- il calore medio di adsorbimento per gli strati successivi al primo è uguale al calore di condensazione del gas;
- il calore medio di adsorbimento del primo strato è diverso da quello degli strati successivi.

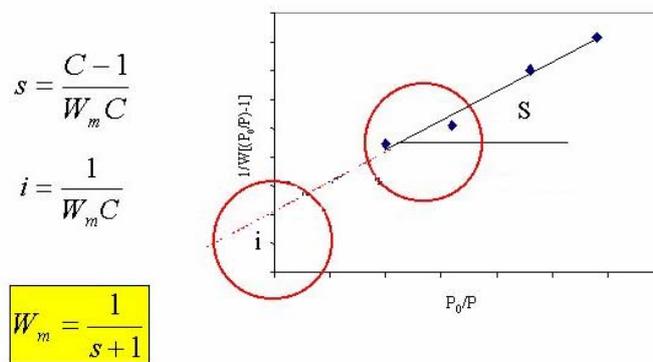
Tuttavia, queste assunzioni portano ad infinite soluzioni, avendosi un numero di incognite superiore a quello delle equazioni ricavabili. Pertanto, è stato necessario fare alcune approssimazioni, fra le quali la più rilevante è quella di un calore costante di adsorbimento, uguale al calore di condensazione. Su questa base è stato possibile ricavare la seguente equazione, assumendo un numero di strati infinito:

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

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

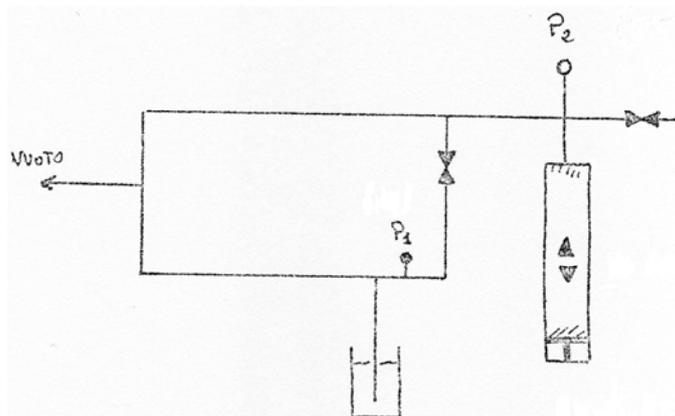
Per un intervallo di  $P/P_0$  compreso fra 0.05 e 0.35, riportando in un grafico  $1/W[(P_0/P)-1]$  contro  $P_0/P$ , si ottiene una retta (Fig. 3.19):



**Figura 3.19.** Linearizzazione dell'equazione BET [18,19]

dalla cui intercetta e dal coefficiente angolare è possibile calcolare  $W_m$ , cioè il volume di gas adsorbito nel monostrato. E' possibile utilizzare almeno tre punti sperimentali a differenti pressioni relative (metodo "multi point") o un metodo semplificato (metodo "single point") che calcola  $W_m$  mediante un solo punto sperimentale assumendo che la retta passi per l'origine, con un errore del 5% circa. Inoltre si assume che  $C$  abbia un valore elevato, approssimando  $(C-1)/C \approx 1$  e di conseguenza  $W_m =$  pendenza. Il metodo

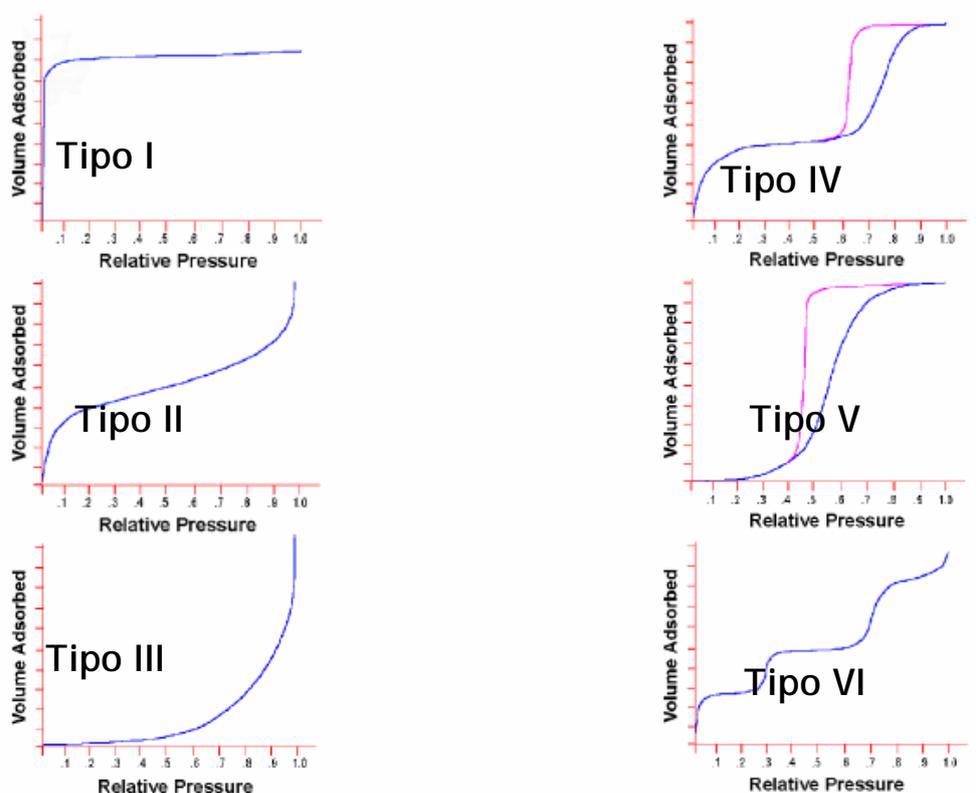
“single point” presenta alcuni vantaggi quali: a) permette di ottenere in breve tempo i risultati della misura; b) è poco costoso; c) fornisce una stima abbastanza precisa dell’area superficiale. Indipendentemente dalla metodica, l’adsorbimento si effettua a 77K, immergendo il campione in un bagno di azoto liquido (Fig. 3.20).



**Figura 3.20.** Schema di un misuratore di area superficiale BET per polveri

Utilizzando un pistone mantenuto a temperatura, volume e pressione noti, si introducono quantità note di azoto (calcolate applicando l’equazione dei gas perfetti  $PV = nRT$ ) sul campione, precedentemente posto sotto vuoto ed immerso in un bagno di azoto liquido. Entrando a contatto con il solido, parte del gas verrà adsorbita in un certo tempo (l’adsorbimento non è un processo istantaneo e maggiore è la superficie specifica e maggiore è il tempo necessario) determinando ogni volta la pressione di equilibrio fino a raggiungere la pressione di saturazione. Nel caso del metodo semplificato, raggiunto l’equilibrio (nell’intervallo di linearità) si ripristina la pressione originale: il volume di azoto necessario per tornare alla pressione iniziale corrisponde al volume adsorbito di azoto ed è utilizzato per il calcolo dell’area superficiale. In entrambi i casi è necessario procedere ad una preliminare taratura per definire il volume morto dello strumento, che dovrà essere sottratto al volume effettivo di gas immesso. Questa taratura può essere effettuata a vuoto con azoto o, in maniera più accurata (tenendo cioè conto anche del volume occupato dal campione) utilizzando He, che alla temperatura dell’azoto liquido, non viene adsorbito dalla polvere. I vari solidi presentano tipici

andamenti delle isoterme di adsorbimento in funzione della pressione (Fig. 3.21) [7]:



**Figura 3.21.** Tipi di isoterme di adsorbimento [18,19]

L'isoterma di tipo 1 è caratteristica di solidi con pori estremamente piccoli o di processi di chemi-adsorbimento (segue l'equazione di Langmuir), mentre i tipi 2 e 4 sono indicativi sia di assorbenti non porosi finemente suddivisi che di assorbenti con pori relativamente larghi. I tipi 3 e 5 si ottengono sotto condizioni nelle quali le molecole assorbite hanno una maggiore affinità tra loro che per il solido (es. vapori), condizioni che sono di scarso valore per l'analisi della superficie, per esempio acqua su solidi idrofobici. Le isoterme 4 e 5 presentano isteresi tipiche di mesopori. L'isoterma di tipo 6 è abbastanza rara (a gradini) ed è caratteristica di un solido non poroso con una superficie quasi completamente uniforme (per esempio azoto su speciali carboni) [18,19]. Le isoterme di tipo 1, 2, 4 sono quelle che s'incontrano più frequentemente nelle analisi BET.

### ***3.3.7 Accessibilità della matrice: Scambio ionico***

Lo scambio ionico [20] è una reazione chimica reversibile, nella quale gli ioni mobili di una matrice solida sono scambiati con altri ioni presenti in soluzione. Le matrici di scambio sono in genere solidi porosi, come geopolimeri, zeoliti o alcune resine sintetiche, costituite da molecole complesse contenenti gruppi ionici. La selettività del processo di scambio dipende dalla carica, dalla dimensione e dalla concentrazione degli ioni, nonché dalla accessibilità dei siti di scambio.

Lo scambio ionico è un metodo di caratterizzazione dei geopolimeri, in particolare dell'accessibilità della matrice geopolimerica [21].

Su scala atomica, la struttura geopolimerica è amorfa e formata da tetraedri di  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  collegati negli angoli tramite ossigeni. Studi recenti [22] indicano come questi tetraedri formino, all'interno della struttura, anelli di varie dimensioni donando così alla matrice geopolimerica proprietà di scambio ionico. Tutti i cationi monovalenti che bilanciano la carica negativa di  $\text{AlO}_4$  possono essere sostituiti da piccoli ioni monovalenti come  $\text{NH}_4^+$  o divalenti come  $\text{Co}^{2+}$ , mentre la sostituzione con cationi più grandi è solo parziale. Lo scambio ionico nei geopolimeri è stato recentemente sviluppato come misura per il calcolo del grado di geopolimerizzazione dei campioni. Questo approccio si basa sul fatto che l'alluminio tetraedrico presente nella struttura geopolimerica porta una carica negativa che deve essere bilanciata dagli ioni solvatati non appartenenti alla struttura. Perciò, il rapporto molare degli ioni che bilanciano sia le cariche negative della struttura, sia l'alluminio, rappresenta una misura del grado di geopolimerizzazione del campione. In aggiunta, gli ioni che non appartengono alla struttura sono mobili e possono essere sostituiti da altri. Questo permette di riconoscere i cationi che bilanciano la carica negativa della struttura e i cationi appartenenti al sale residuo nel campione geopolimerico [3].

Per effettuare l'analisi i campioni vengono polverizzati e a circa 2g di questi si aggiungono 200 ml di una soluzione di  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  0.5M; il tutto viene lasciato in agitazione per 24h. Fermata l'agitazione si lascia sedimentare la polvere, si toglie il liquido surnatante e si aggiungono altri 200 ml di  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ; si lascia in agitazione altre 24h. La soluzione viene cambiata ancora una volta e

dopo 24h viene filtrata. La polvere ottenuta viene lasciata asciugare all'aria e successivamente si preparano dei pellet, tramite l'uso di uno stampo e di una pressa, che vengono osservati allo FTIR. Dagli spettri così ottenuti si ricava l'area del picco relativo alla vibrazione di  $\text{NH}_4^+$  e applicando la seguente formula si ricava la concentrazione degli ioni  $\text{NH}_4^+$  che corrisponde a quella dell'alluminio accessibile.

$$C = f \cdot (A/\varepsilon \cdot 10) \text{ [mmol/g]}$$

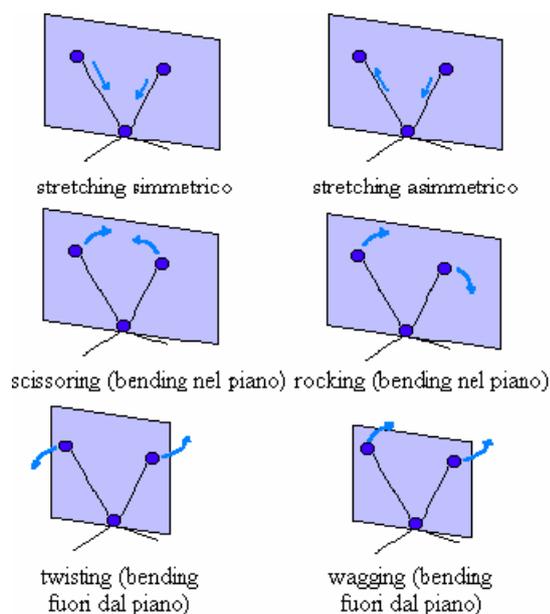
$A \text{ [cm}^{-1}]$  = picco dell'area

$\varepsilon \text{ [cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}]$  = coefficiente di assorbimento ( per lo ione  $\text{NH}_4^+$  è 13)

$L \text{ [mg} \cdot \text{cm}^{-2}]$  = spessore del pellet che nel caso ideale vale 10, se non è così si introduce un fattore correttivo  $f = 10/L$

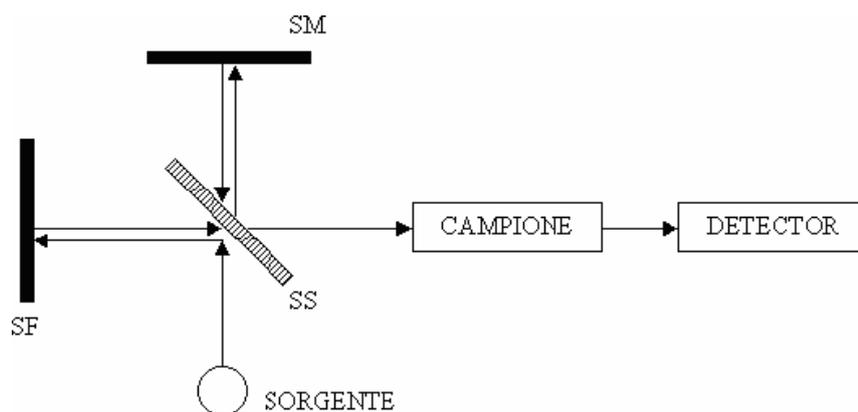
### 3.3.8 Spettrometria FT-IR

Questa tecnica di analisi si basa sull'assorbimento di radiazioni infrarosse (IR), con lunghezza d'onda compresa fra 0,78 e 100 micron [10,23-25], legato alla capacità delle radiazioni IR di provocare variazioni nelle vibrazioni dei legami, quando la radiazione possiede una frequenza uguale o multipla di quella naturale del legame. Le vibrazioni dei legami possono essere di vari tipi (Fig. 3.22) [26]. Per esempio, lo stretching è una variazione della lunghezza dei legami, e può essere simmetrico o asimmetrico. D'altra parte il bending è una variazione degli angoli di legame e può essere nel piano o fuori dal piano: il bending nel piano può essere scissoring o docking, mentre quello fuori dal piano può essere twisting o wagging. Affinché una radiazione IR possa essere assorbita, è necessario che essa provochi una variazione del momento di dipolo della molecola.



**Figura 3.22.** Possibili vibrazioni dei legami

Uno spettrofotometro in trasformata di Fourier (FT-IR), al contrario di quelli a dispersione, non possiede monocromatore, ma sfrutta un dispositivo meccanico chiamato interferometro di Michelson formato da tre specchi: uno centrale semitrasparente (SS), uno fisso (SF) e uno mobile (SM) (Fig. 3.23).



**Figura 3.23.** Schema di funzionamento di uno spettrofotometro FT-IR

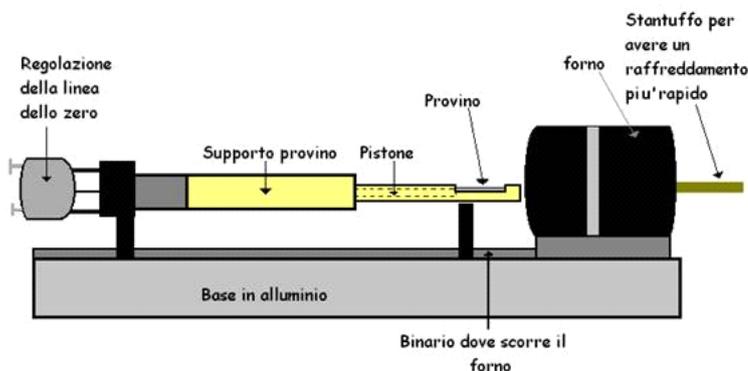
La radiazione policromatica emessa dalla sorgente arriva allo specchio semitrasparente, dove viene divisa in due parti: una va allo specchio fisso e

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

Il campione, se solido, viene analizzato disperso in una pastiglia di KBr, che, come tutti i solidi ionici che non hanno legami covalenti è trasparente all'IR. La pasticca si prepara mescolando una punta di spatola del campione con KBr in un mortaio di agata (rapporto campione/KBr circa 4 p/p) e pressando una piccola quantità della miscela ottenuta a circa 5 atm. Viceversa, per le prove di adsorbimento si prepara un wafer solido rettangolare 2x1cm molto sottile (10-20  $\mu\text{m}$ ) del campione finemente macinato, per compressione a circa 7atm.

### 3.3.9 Caratterizzazione termica: Dilatometria (DIL)

Una dimensione di un campione, sottoposto ad un carico meccanico trascurabile, è misurata in funzione della temperatura (o del tempo), mentre il campione è sottoposto ad un programma controllato di temperatura.



**Figura 3.24.** Rappresentazione schematica di un dilatometro

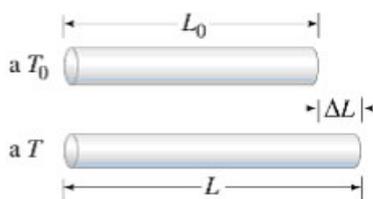
Le analisi sono state effettuate con un dilatometro lineare Netzsch Geratebau Mod. 402E per alta temperatura (1550°C).

Lo strumento è formato da un tubo ad asta di  $\alpha$ -allumina collegato ad un sistema di controllo e programmazione Netzsch 413. L'apparecchiatura è costituita da un fornello programmabile e da un dilatometro in grado di rilevare le variazioni di lunghezza del provino alloggiato nell'opportuna sede al centro del fornello. Il dilatometro è costituito da due tubi coassiali: in quello esterno, l'asta in allumina, agisce oltre che da supporto per il provino anche da protezione per il tubo interno. Quest'ultimo è portato a contatto del provino ed agisce da tastatore, cioè segue le sue variazioni di lunghezza, sia in contrazione che in espansione. Il tastatore è collegato ad un trasduttore di spostamento induttivo, che reagisce ai movimenti con una variazione di induttività, che è poi amplificata e convertita in un potenziale d.c. Il segnale è quindi inviato ad un sistema di registrazione ed elaborazione dei dati.

La dilatazione termica dei corpi è una proprietà tipica dei materiali, che consiste nel variare le proprie dimensioni all'aumentare della temperatura. La dilatazione termica viene quantificata tramite un opportuno coefficiente di dilatazione termica.

Ogni qualvolta le dimensioni della sostanza sono tali da prediligere una dilatazione in una dimensione si parla di dilatazione lineare.

Dall'analisi si ottiene una curva dilatometrica, che riporta in ordinata  $\Delta L/L_0$  ed in ascissa la temperatura, da cui si può determinare il coefficiente di dilatazione termica lineare  $\alpha$ .



$$\alpha = \frac{L_f - L_0}{L_0 \Delta T} = \frac{\Delta L}{L_0 \Delta T}$$

dove:

$\Delta T = (T_f - T_0)$  è la variazione di temperatura tra il valore iniziale  $T_0$  e quello finale  $T_f$ .

$L_f$  ed  $L_0$  sono rispettivamente le lunghezze del provino a  $T_f$  e  $T_0$ .

La curva dilatometrica, negli intervalli di temperatura nei quali il campione non subisce trasformazioni, presenta un'inclinazione che corrisponde al coefficiente di dilatazione termica lineare  $\alpha$ .

### 3.4 Bibliografia

- [1] Ch. Panagiotopoulou, E. Kontori, Th. Perraki, G. Kakali, Dissolution of aluminosilicate minerals and by-products in alkaline media. *J. Mater. Sci.* (2007) **42**, 2967
- [2] J. Davidovits. Geopolymers Chemistry and Applications. Davidovits J. (Ed.), Institut Geopolymere, Saint-Quentin, France (2008).
- [3] V. Medri, S. Fabbri, J. Dedecek, Z. Sobalik, Z. Tvaruzkova, A. Vaccari, Role of the morphology and the dehydroxylation of metakaolins on geopolymerization. *Appl. Clay Sci.* **50** (2010) 538–45.
- [4] V. Medri, Capitolo2:Materie Prime, in: Geopolimeri: polimeri inorganici chimicamente attivati, a cura di C. Leonelli e M. Romagnoli. Lulu.com, 2011, pp.23-42. ISBN 987-1-4477-1913-7
- [5] E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, J.M. Clacens, S. Rossignol, Role of alkaline cations and water content on geomaterial foams : Monitoring during formation. *J. Non-Crystalline Solids* **357** (2011) 270-1278
- [6] P.W. Atkins, Physical Chemistry, 5th ed. Oxford University Press, Oxford (UK), 1995.
- [7] H.P. Klug, L.E. Alexander, X-ray Diffraction Procedures, Wiley, New York (USA), 1974.
- [8] Powder Diffraction Files – Inorganic Phases, International Centre for Diffraction Data, JCPDS, Swarthmore PA (USA), 1991.
- [9] A. Ammiragliato, U. Valdrè, Microscopia elettronica a scansione e microanalisi, Lo Scarabeo, Bologna (I), 1980
- [10] B. Imelnik, J.C. Vedrine, Les Techniques Physiques d' Etude des Catalyseurs, Technip, Paris (F), 1988.
- [11] [www.pianetachimica.it](http://www.pianetachimica.it)
- [12] E.O. Stejskal, J.D. Memory in: High Resolution NMR in the Solid State, 1st ed, Oxford University Press, New York (USA), 1994, ch. 2
- [13] [www.treccani.it](http://www.treccani.it)

- [14] [www.alfatest.net](http://www.alfatest.net)
- [15] E. Kamseu, E. Landi, Capitolo 10, in: Geopolimeri: polimeri inorganici chimicamente attivati, I. Cer.S. Ed, Lulu.com, 2011, pp.197-221. ISBN 987-1-4477-1913-7
- [16] [www.antonio.licciulli.unisalento.it](http://www.antonio.licciulli.unisalento.it)
- [17] [www.wikipedia.it](http://www.wikipedia.it)
- [18] S.J. Sing, K.S.W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd ed., Reihold, New York (USA), 1982.
- [19] P.A. Webb, C. Orr., Analytical Methods in Fine Particle Technology”, 1<sup>st</sup> ed, Micrometrics Instruments, Narcorss Ga (USA), 1997.
- [20] D. A. Skoog., M W. Donald., Fondamenti di Chimica Analitica, 2nd ed, Edised, Napoli, 2005
- [21] J. Dedecek, Z. Tvaruzkova , Z Sobalik, *J. Am. Ceram. Soc.*, 91 (2008) 3052
- [22] P. Sazama, O. Bortnovsky, J. Dedecek, Z. Tvaruzkova, Z. Sobalik, Geopolymer based catalysts-New group of catalytic materials, *Catal. Today* **164** (2011) 92-99
- [23] [www.cem.msu.edu](http://www.cem.msu.edu)
- [24] K. Klier, *Catal. Rev.* 1 (1967) 207
- [25] N. Nakamoto, Infrared and Raman Spectroscopy of Inorganic Compounds, 3<sup>rd</sup> ed., Wiley, New York (USA), 1978.
- [26] N. Nakamoto, Infrared and Raman Spectroscopy of Inorganic Compounds, 3<sup>rd</sup> ed., Wiley, New York (USA), 1978.

## 4. PRODUZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI RESINE GEO- POLIMERICHE: EFFETTO DEL RAPPORTO $H_2O/K_2O$

Nella sintesi di geopolimeri, l'acqua svolge un importante ruolo, fornendo il mezzo per la dissoluzione degli alluminosilicati e per il trasferimento di vari ioni, l'idrolisi dei composti di  $Al^{3+}$  e  $Si^{4+}$  e la policondensazione di specie idrossi-alluminio e idrossi-silicato. L'acqua ha quindi un notevole effetto sulla formazione della struttura geopolimerica e sulle proprietà finali.

Il processo di geopolimerizzazione può essere diviso in due stadi [1]:

1) dissoluzione-idrolisi, e 2) idrolisi-policondensazione. Probabilmente queste fasi avvengono simultaneamente una volta che il reagente solido venga miscelato con l'attivatore alcalino. L'alta alcalinità dell'attivatore è necessaria per la dissoluzione del materiale di partenza ed un eccesso di acqua, con conseguente effetto diluente, può ridurre la velocità di geopolimerizzazione nel primo stadio. Nel primo stadio, maggiore è il rapporto liquido/solido e più veloce è la reazione, ma nel secondo stadio la reazione principale può variare dall'idrolisi (con consumo di acqua) alla policondensazione (con rilascio di acqua). Un sistema con un basso rapporto liquido/solido aumenta la velocità di policondensazione, mentre un eccesso di acqua può sfavorire la policondensazione e lisciviare i reagenti dalla superficie geopolimerica, pur essendo necessaria al processo di geopolimerizzazione in quanto la policondensazione avviene insieme alla dissoluzione [1]. L'acqua è quindi un parametro molto importante da regolare nella realizzazione di resine geopolimeriche.

Pertanto sono stati preparati alcuni geopolimeri con diversi tenori di acqua nella miscela di partenza, per correlare la diluizione iniziale della soluzione attivante di silicato di potassio (indicata dal rapporto molare  $H_2O/K_2O$ ) al grado di geopolimerizzazione ed alla porosità intrinseca della resina geopolimerica ottenuta (Tabella 4.1).

Campione	H <sub>2</sub> O/K <sub>2</sub> O
G1	10.0
G2	10.9
G3	11.8
G4	12.6
G5	13.5
G6	23.0

**Tabella 4.1.** Rapporto H<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O in geopolimeri a diverso contenuto di acqua.

Alle composizioni riportate in precedenza nel capitolo 3 sono stati aggiunti diversi quantitativi di acqua distillata per modificare il rapporto molare H<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O, come riportato in Tabella 4.1, mantenendo per tutti i campioni un rapporto Si/Al = 2. Le miscele geopolimeriche così ottenute sono state versate in provette da 15 ml, sigillate e fatte consolidare in stufa per 24 h a 80 °C. Aumentando il contenuto di acqua i campioni diventano più fragili, in particolare il campione G6 tende a sgretolarsi in superficie.

#### 4.1. Densità

Per i campioni G1, G5 e G6 è stata calcolata la densità utilizzando un picnometro ad elio (Tabella 4.2). I campioni G1 e G5 presentano lo stesso valore di densità, inferiore a quello del campione G6; questa differenza potrebbe essere legata alla differente natura dei silicati utilizzati; in particolare un silicato commerciale per il campione G6.

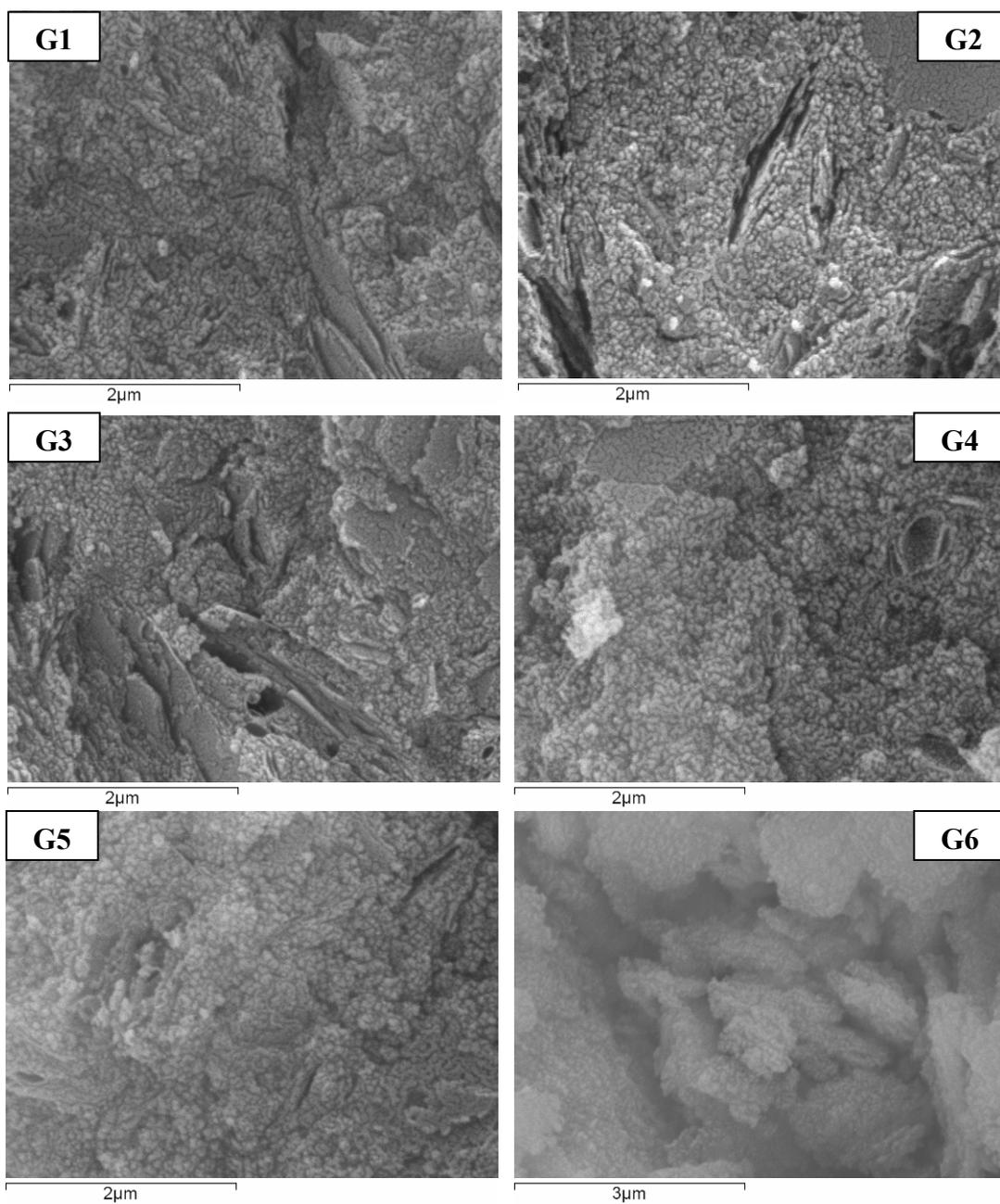
Campione	Densità (g/cm <sup>3</sup> )
G1	2.180 ± 0.006
G5	2.188 ± 0.002
G6	2.246 ± 0.008

**Tabella 4.2.** Densità dei campioni G1, G5, G6 ottenuta tramite picnometro ad elio.

## 4.2. Analisi al microscopio elettronico (SEM)

Dopo consolidamento, i campioni sono stati studiati mediante microscopia elettronica, per evidenziare le modifiche microstrutturali in funzione della quantità d'acqua contenuta nella miscela iniziale (rapporto molare  $H_2O/K_2O$ ). Dalle immagini (Fig. 4.1) si può notare come la struttura si modifichi all'aumentare del contenuto di acqua; tutti i campioni mostrano i caratteristici precipitati geopolimerici nanometrici, indicando come la reazione di geopolimerizzazione abbia avuto luogo, anche se i campioni a maggior contenuto d'acqua (G5 e G6), si presentano meno compatti e più porosi. Nei campioni G5 e G6, con rapporto  $H_2O/K_2O$  notevolmente diversi (13.5 per G5 e 23 per G6), la differenza di struttura è molto evidente: il campione G6 risulta molto poroso, con agglomerati di nanoprecipitati separati da cavità dell'ordine del micron.

Nei campioni a minor contenuto d'acqua si nota la presenza di lamelle, riconducibili alla tipica struttura lamellare del metacaolino; essendo l'acqua il mezzo di reazione nel processo di geopolimerizzazione, un minor quantitativo potrebbe aver impedito una dissoluzione e ri-precipitazione omogenea. Essendo la pasta geopolimerica iniziale molto viscosa, mantiene una struttura finale compatta, nella quale le grandi lamelle del metacaolino reagiscono conservando la forma e l'impaccamento raggiunto durante la posa nello stampo.



**Figura 4.1.** Micrografie SEM dei campioni G1, G2, G3, G4, G5 e G6.

### 4.3 Diffrazione RX

I campioni G1, G5 e G6, scelti in relazione alle notevoli differenze dei valori del rapporto  $H_2O/K_2O$ , sono stati caratterizzati mediante analisi diffrattometrica RX (Fig. 4.2 - 4.4).

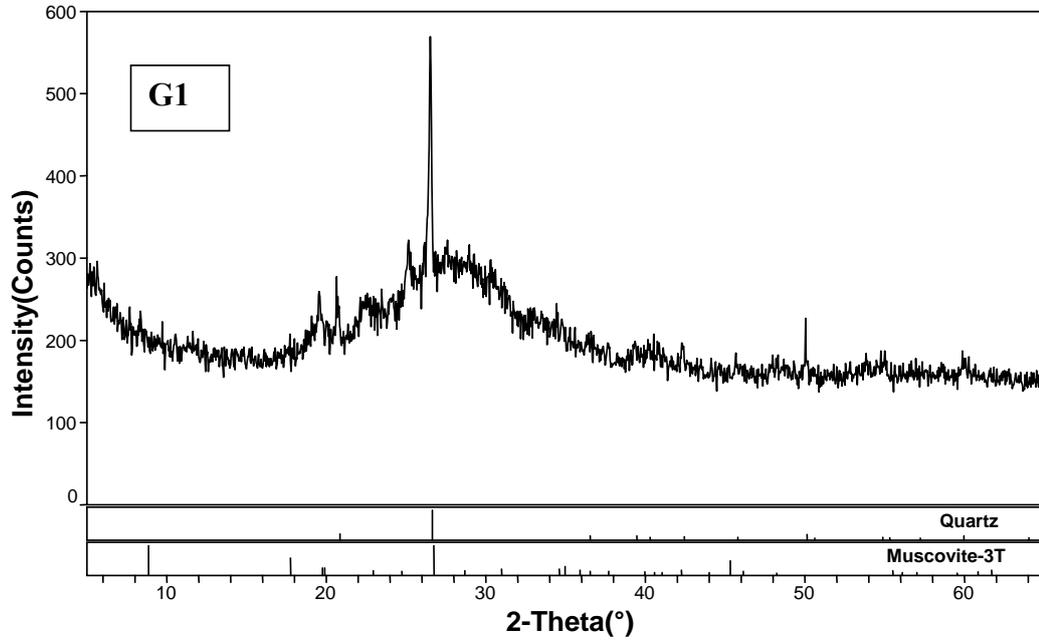


Figura 4.2. Diffratogramma RX del campione G1.

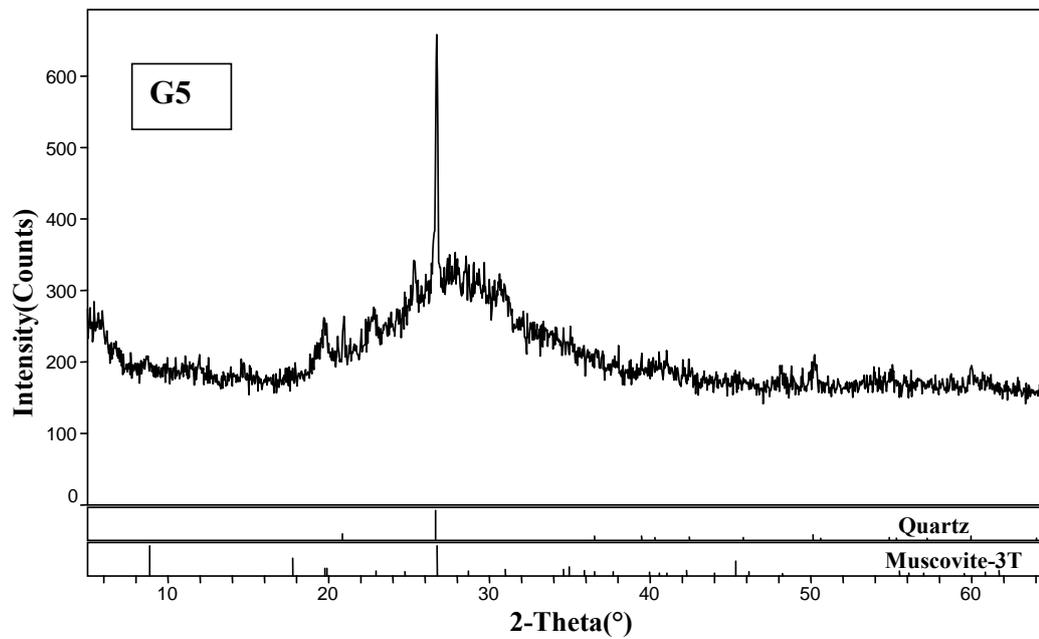
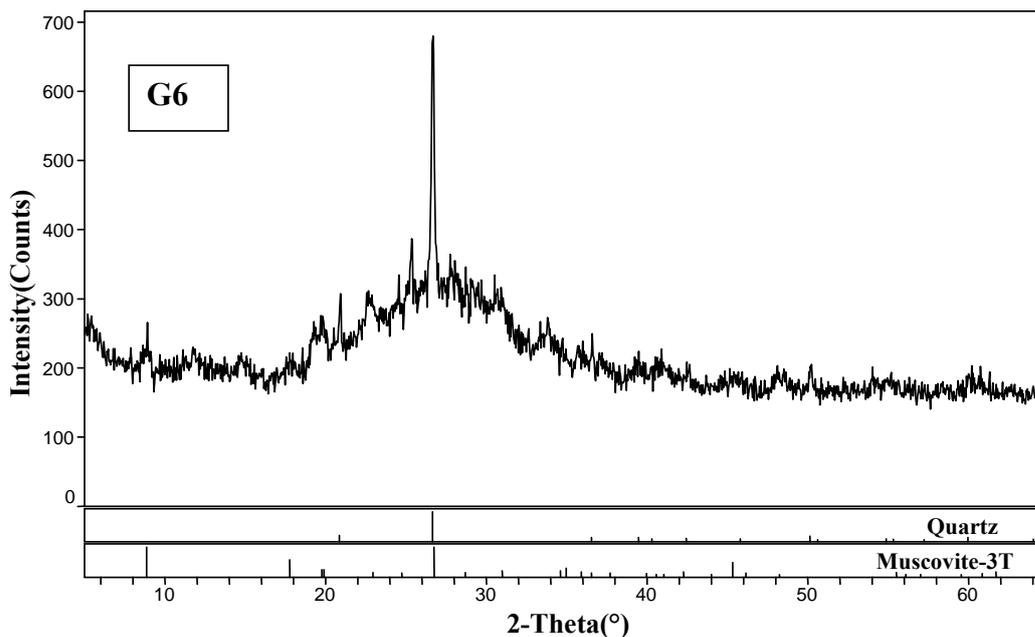


Figura 4.3. Diffratogramma RX del campione G5.



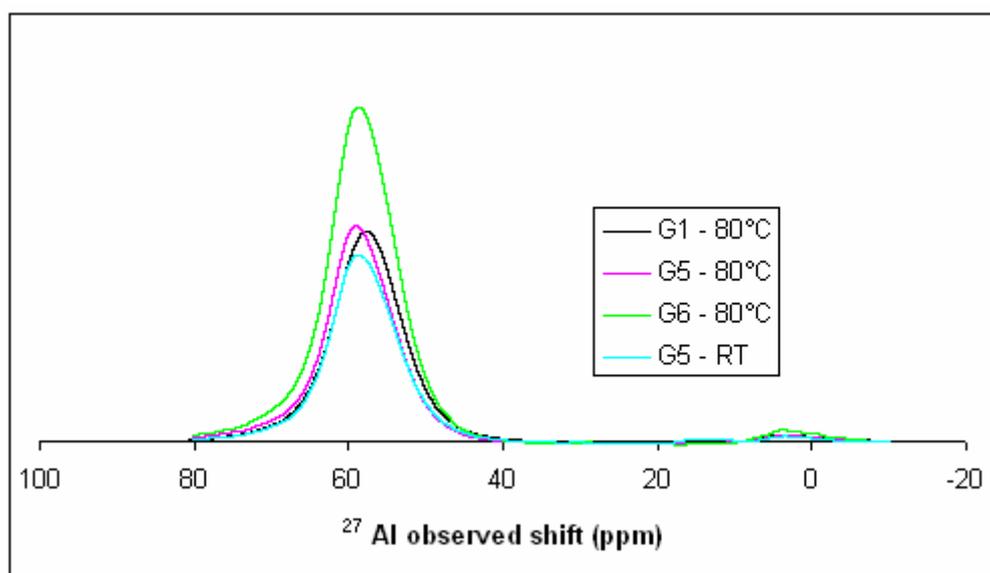
**Figura 4.4.** Diffrattogramma RX del campione G6.

I diffrattogrammi mostrano come i geopolimeri ottenuti siano prevalentemente amorfi; questa tecnica non consente di ottenere ulteriori informazioni sulla natura delle fasi amorse, anche se si possono osservare piccole quantità di alcune fasi cristalline, come il quarzo ( $\text{SiO}_2$ ) e la muscovite ( $((\text{K},\text{Na})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si}_{3.1}\text{Al}_{0.9})\text{O}_{10}(\text{OH})_2)$ ), appartenenti al metacaolino di partenza, indice di una dissoluzione incompleta dei materiali di partenza.

#### 4.4 Analisi MAS-NMR

I campioni G1, G5, G6 (ottenuti ad  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ) ed il campione G5 (lasciato reagire per 24 h a temperatura ambiente e poi lasciato altre 24 h ad  $80\text{ }^\circ\text{C}$  per eliminare l'acqua residua) sono stati sottoposti ad analisi MAS-NMR per stimare il grado di geopolimerizzazione raggiunto (Fig. 4.5). Indagini precedenti [2-4] avevano mostrato come nelle strutture geopolimeriche la maggior parte dell'alluminio sia tetra-coordinato (o tetraedrico) con un segnale a  $50\pm 20$  ppm, anche se possono essere presenti tracce di alluminio esa-coordinato (o ottadrico) con un segnale a  $0\pm 10$  ppm; la quantità di Al(VI) permette di stimare la quantità del metacaolino non reagito.

Facendo una simulazione degli spettri ottenuti è possibile quantificare la concentrazione dell'alluminio per ogni picco relativo alle differenti coordinazioni. Il grado di geopolimerizzazione viene calcolato facendo il rapporto tra l'alluminio tetra-coordinato, con risonanza a circa 57 ppm, e l'intensità totale dello spettro (somma delle aree dei picchi alle varie risonanze). Per tutti i campioni si ottengono percentuali elevate di geopolimerizzazione (Tabella 4.3.). Gli spettri MAS-NMR (Fig. 4.5) mostrano come quasi tutto il metacaolino abbia reagito, trasformandosi in una struttura geopolimerica, con l'alluminio in coordinazione tetraedrica.



**Figura 4.5.** Spettro Al-MAS-NMR dei campioni investigati

Campione	% Geopolimerizzazione
G1-80°C	98
G5-80°C	98
G5-RT	98
G6-80°C	98

**Tabella 4.3.** Percentuali di geopolimerizzazione ricavate da analisi MAS-NMR

## 4.5. Analisi della porosità intrinseca

### 4.5.1 Porosimetria ad intrusione di mercurio

Sui campioni G1, G5 e G6 è stata effettuata un'analisi della porosità mediante porosimetria ad intrusione di mercurio; nelle figure 4.6-4.8 sono riportate le distribuzioni volumetriche dei pori in funzione del diametro ed il volume cumulativo dei pori per alcuni campioni studiati.

Si può notare come aumentando il contenuto di acqua nei campioni aumentino la porosità totale (Fig. 4.9) e la dimensione media del diametro dei pori (Fig. 4.10).

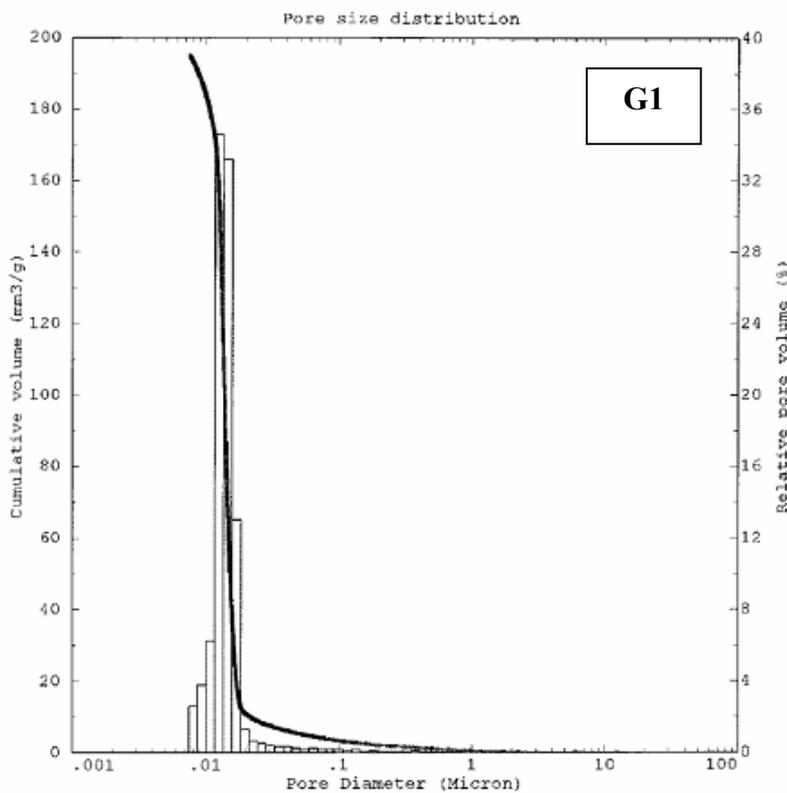
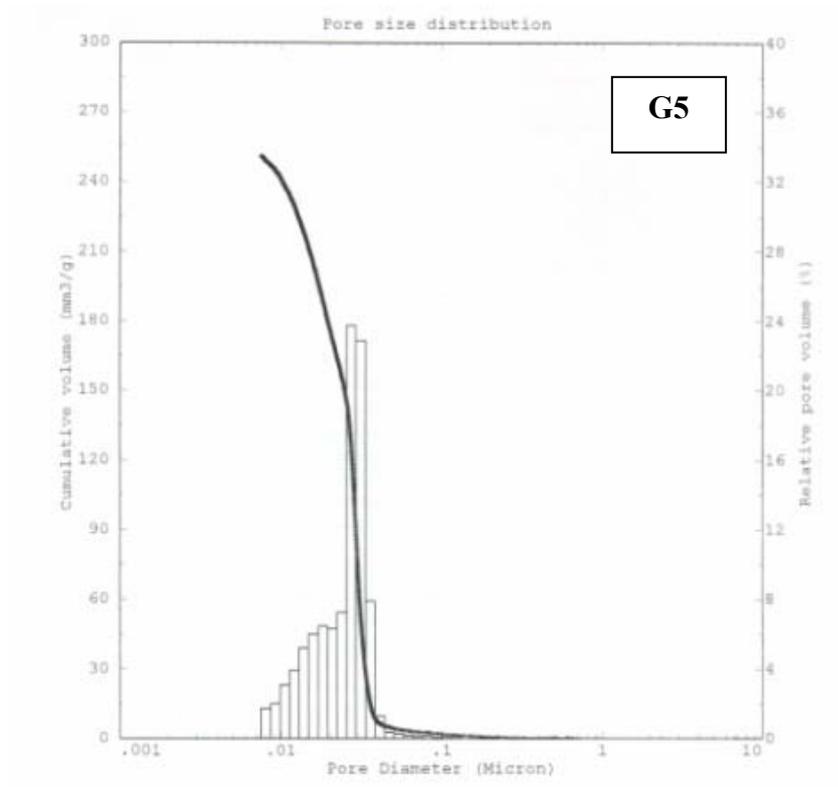
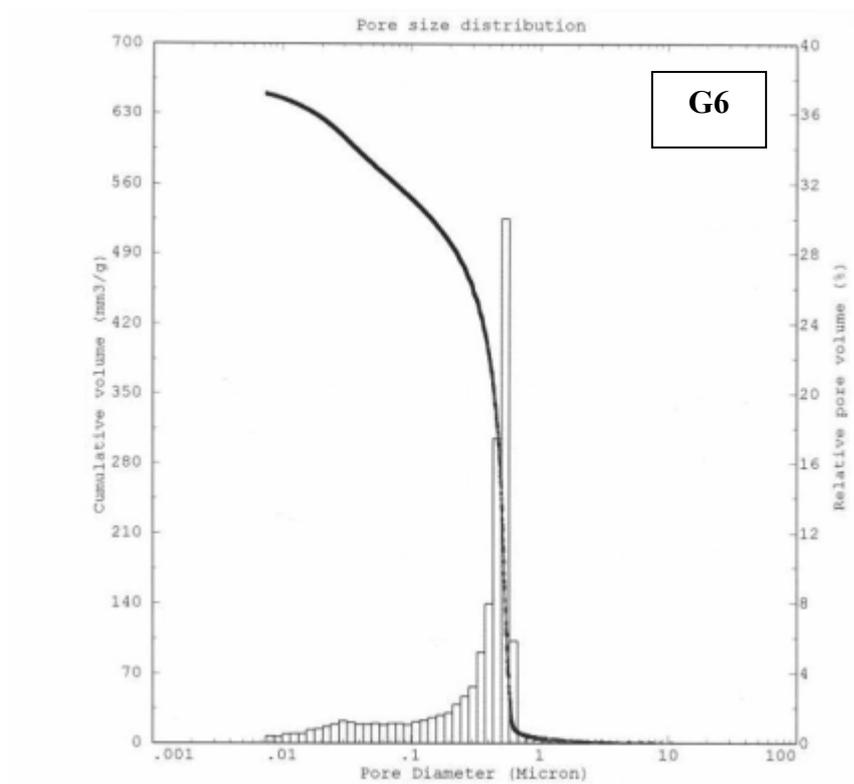


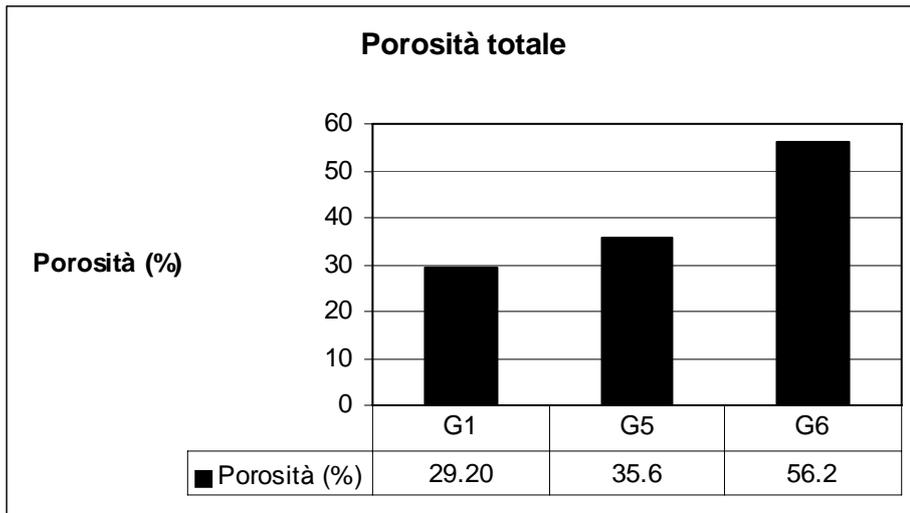
Figura 4.6. Analisi porosimetrica del campione G1.



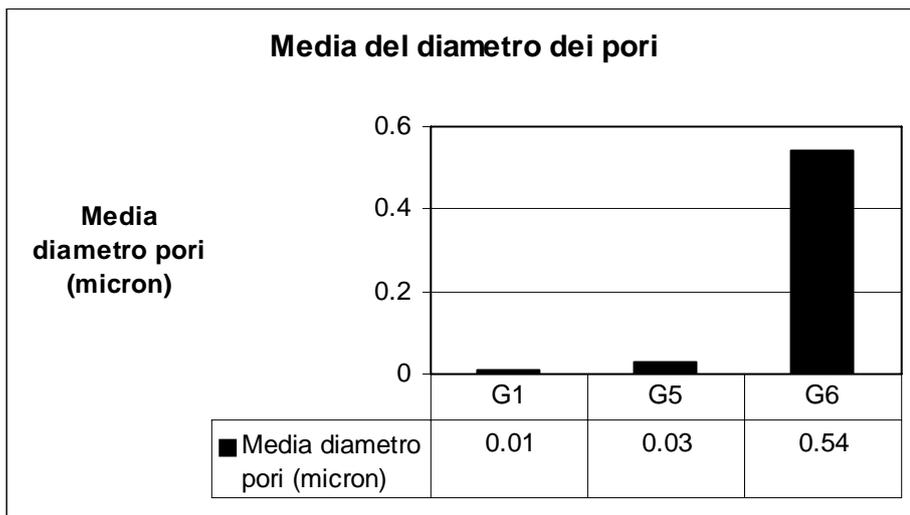
**Figura 4.7.** Analisi porosimetrica del campione G5 .



**Figura 4.8.** Analisi porosimetrica del campione G6



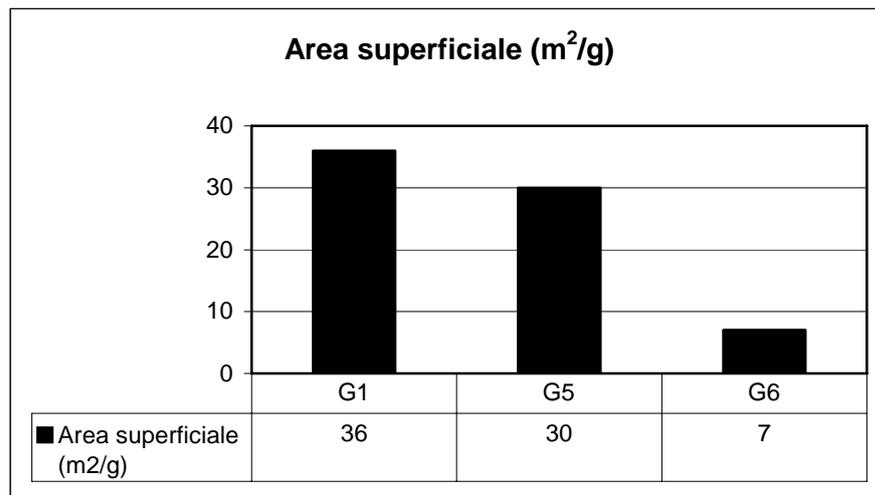
**Figura 4.9.** Porosità totale (%) nei campioni G1, G5 e G6.



**Figura 4.10.** Grandezza media del diametro dei pori nei campioni G1, G5 e G6.

#### ***4.5.2 Determinazione dell'area superficiale BET***

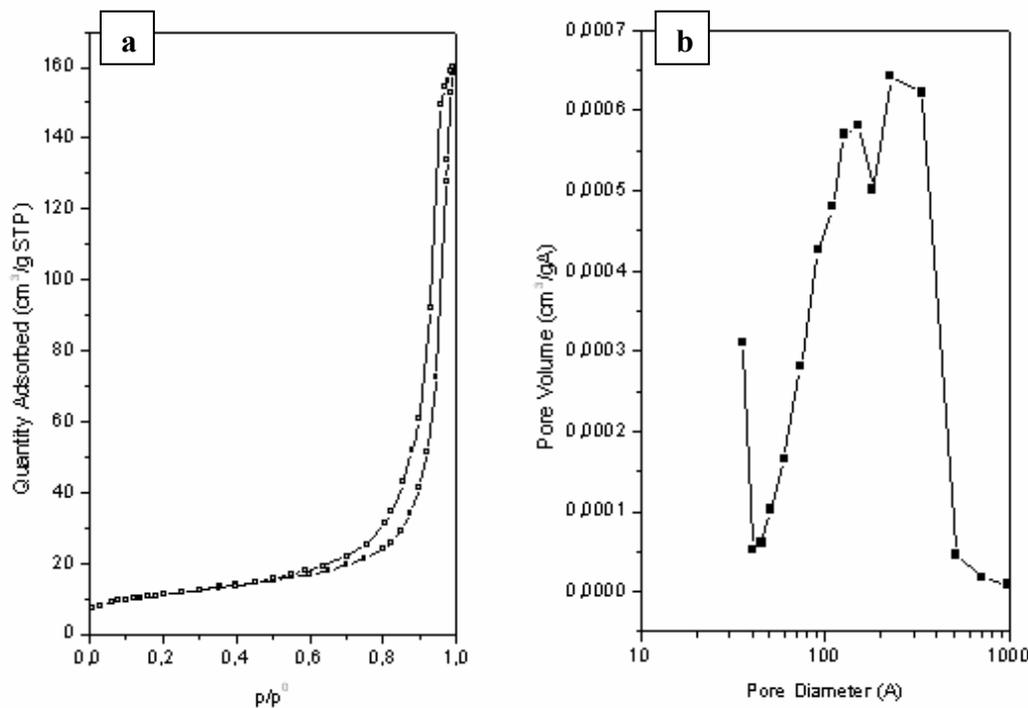
Sugli stessi campioni (G1, G5, G6) è stata determinata in via preliminare l'area superficiale mediante analisi BET ad un punto. La figura 4.11 mostra come l'area superficiale diminuisca all'aumentare del contenuto d'acqua.



**Figura 4.11** Area superficiale dei campioni G1, G5, G6 determinata mediante analisi BET ad un punto.

Per i campioni G5 e G6 è stata condotta un'ulteriore analisi BET completa, che permette una determinazione più accurata dell'area superficiale e la determinazione delle mesoporosità del campione, complementare alla microporosità determinata mediante porosimetria ad intrusione di mercurio. Dalla curva di desorbimento, si ricava la distribuzione integrale e differenziale dei pori nella regione tra i 100 e i 1000 Å (Figure 4.12 e 4.13), che non ci era possibile ricavare dall'analisi mediante porosimetria a mercurio in quanto la pressione richiesta per far penetrare il mercurio in questi pori sarebbe stata troppo elevata, con conseguente distruzione dei pori.

Le isoterme di assorbimento e desorbimento per il campione G5 (Fig. 4.12) permettono di ricavare un valore di area superficiale specifica BET di  $40 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  ed un volume totale dei pori di  $0.25 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ . L'isoterma complessiva può essere classificata come di tipo IV [5], caratteristica di materiali mesoporosi, con isteresi tipo H2 [5]. Le piccole differenze osservate nel ciclo d'isteresi ad elevati valori di pressione relativa indicano la formazione di pori con differenti dimensioni; infatti, osservando la distribuzione delle dimensioni dei pori, ottenuta mediante il metodo BJH, si nota un maggiore contributo dei pori di maggiori dimensioni, che sono però sempre compresi fra 40 e 500 Å.

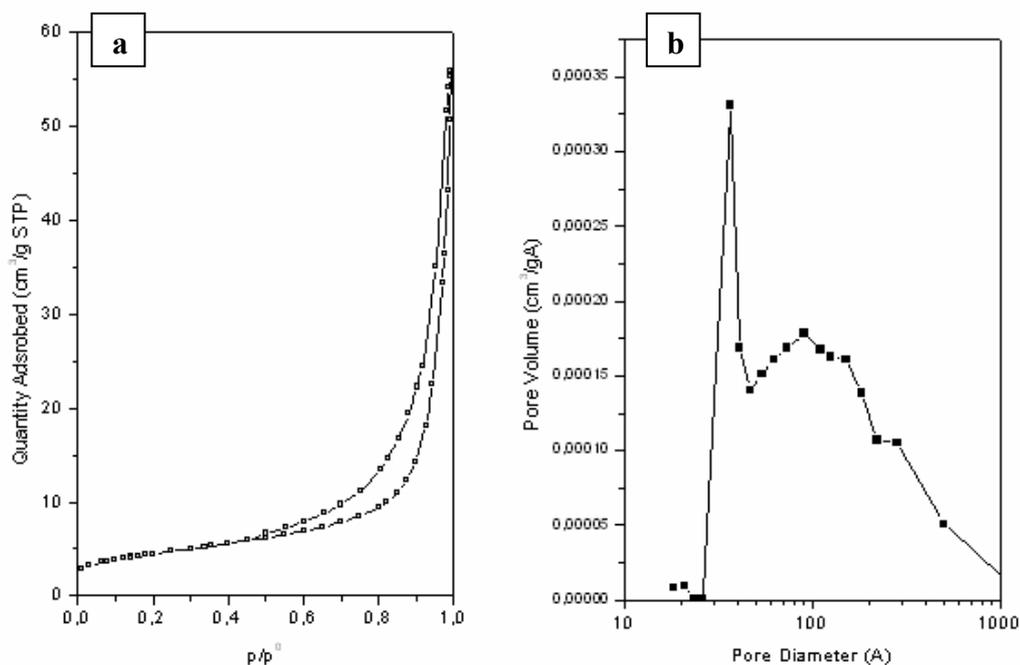


**Figura 4.12.** (a) Isotherme di assorbimento e desorbimento di  $N_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  e (b) distribuzione differenziale dei pori ottenuta mediante il metodo BJH per il campione G5.

Il campione G6 mostra un comportamento leggermente diverso (Fig. 4.13): l'isoterma può essere classificata come di tipo II, ma i rami di assorbimento e desorbimento non sono sovrapponibili. La presenza di una isteresi di tipo H3 [5] può essere attribuire alla presenza di pori interparticellari. I valori dell'area superficiale specifica BET e del volume totale dei pori sono rispettivamente  $16\text{ m}^2\text{g}^{-1}$  e  $0.08\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ . La dimensione dei pori in funzione del diametro mostra un'ampia distribuzione fra 40 e 1000 Å, anche se il massimo a circa 36 Å può essere considerato un artefatto del metodo BJH. Per il campione G6, il valore di area superficiale risulta più basso di quelli riportati in letteratura [4], probabilmente a causa della modifica del rapporto  $\text{KOH}/\text{K}_2\text{SiO}_3$  nella soluzione acquosa (rapporto molare  $\text{H}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 23$ ).

Anche se l'acqua è necessaria nella geopolimerizzazione per la dissoluzione delle particelle solide e per l'idrolisi degli ioni  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Si}^{4+}$ , un'eccessiva diluizione diminuisce l'attività alcalina e, di conseguenza, rallenta il processo iniziale di geopolimerizzazione, potendo inoltre sfavorire cineticamente la policondensazione. Cationi alcalini con elevate dimensioni

ioniche come il  $K^+$  stimolano la condensazione e promuovono la geopolimerizzazione fino a uno stadio di completamento. L'acqua non entra nella struttura geopolimerica e agisce come agente porizzante in seguito alla sua rimozione, quando si consolidano i campioni a  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , giustificando l'aumento della porosità in funzione di un maggiore contenuto di acqua.



**Figura 4.13.** (a) Isotherme di assorbimento e desorbimento di  $N_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  e (b) distribuzione differenziale dei pori ottenuta mediante metodo BJH per il campione G6.

#### 4.6. Scambio ionico

Lo scambio ionico è un metodo di caratterizzazione dei geopolimeri, in particolare dell'accessibilità della matrice geopolimerica [7]. Su scala atomica, la struttura geopolimerica è amorfa e formata da tetraedri di  $SiO_4$  e  $AlO_4^-$  collegati negli angoli tramite ossigeni; studi recenti [8] indicano come questi tetraedri formino anelli di varie dimensioni, donando alla matrice geopolimerica capacità di scambio ionico. Tutti i cationi monovalenti che bilanciano la carica negativa di  $AlO_4^-$  possono essere sostituiti da piccoli ioni monovalenti come l' $NH_4^+$ ; il rapporto molare tra gli ioni scambiati e gli atomi di alluminio presenti nel campione, rappresenta una misura del grado di

accessibilità della matrice geopolimerica. La concentrazione degli ioni  $\text{NH}_4^+$ , che corrisponde a quella dell'alluminio accessibile, è calcolata sulla base degli spettri FTIR, come riportato nel capitolo 3. Sono stati analizzati i campioni G1, G5, G6 fatti reagire a 80 °C ed il campione G5 lasciato reagire per 24 h a temperatura ambiente e poi lasciato altre 24 h ad 80 °C per eliminare l'acqua residua (Tabella 4.4).

Campione	Percentuale di accessibilità della matrice geopolimerica
G1-80°C	21
G5-80°C	22
G5-RT	19
G6-80°C	20

**Tabella 4.4.** Accessibilità (%) della matrice geopolimerica nei differenti campioni investigati, calcolata sulla base dei valori ottenuti per scambio ionico.

## 4.7 Comportamento termico

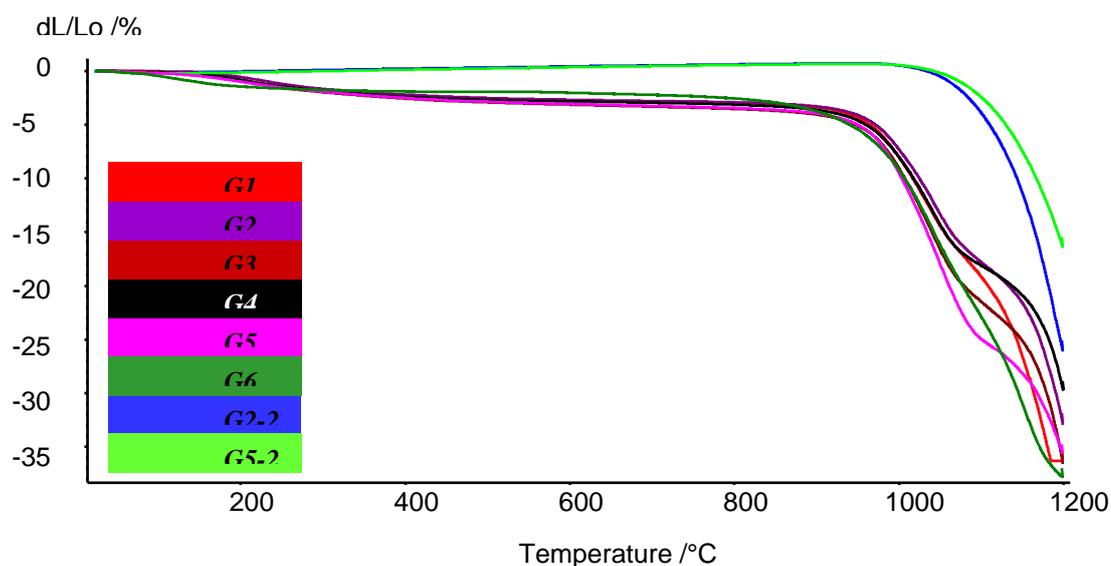
### 4.7.1. Analisi dilatometrica

Come riportato da Bell et al. [6], con l'innalzamento della temperatura il profilo termico ottenuto nell'analisi dilatometrica può essere suddiviso in quattro campi in funzione dei fenomeni che avvengono nel campione:

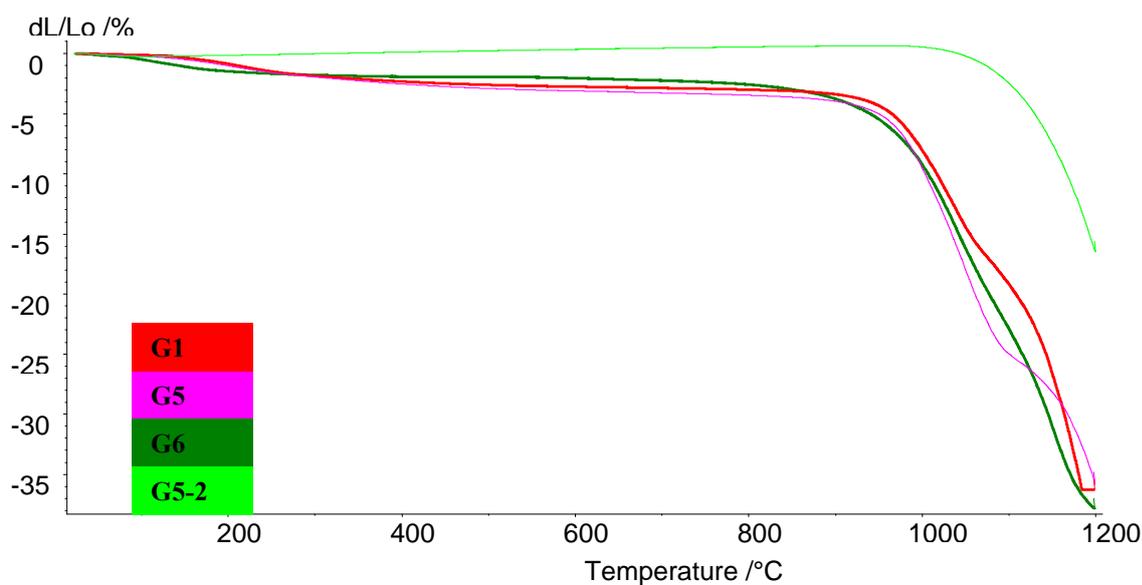
- I) 25 -150°C: evaporazione dell'acqua residua,
- II) 150 -350°C: desorbimento dell'acqua intrappolata nei pori.
- III) 350-850°C: deidrossilazione del gruppo T-OH (T= Si, Al) presente nei campioni geopolimerizzati
- IV)  $\geq 850^\circ\text{C}$ : sinterizzazione per flusso viscoso, cristallizzazione della leucite, fusione del campione.

I campioni mostrano andamenti simili fra loro ed analoghi a quelli riportati in letteratura [6] (Fig. 4.14 e 4.15). Le maggiori differenze si osservano nella parte finale del IV campo del profilo termico, caratteristica della sinterizzazione del campione; sebbene la temperatura di inizio del ritiro

legato al riarrangiamento delle particelle ed al flusso viscoso nella formazione della fase vetrosa coincidano per tutti i campioni, la pendenza (cioé le velocità di ritiro) è più accentuata nel campione G5 rispetto ai campioni nei quali il rapporto  $H_2O/K_2O$  è inferiore. Questo effetto è riconducibile alle differenze di porosità intrinseca delle resine geopolimeriche, collegate ai differenti contenuti di acqua nella miscela iniziale.



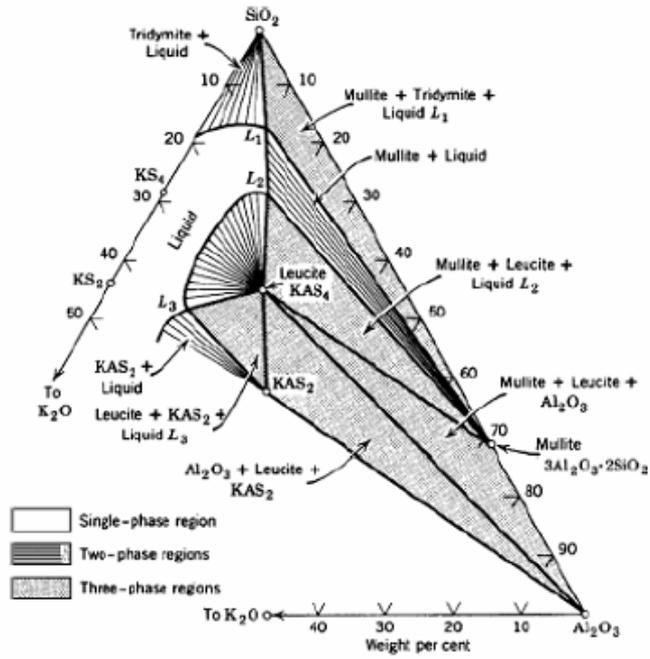
**Figura 4.14.** Curve dilatometriche per i campioni G1, G2, G3, G4, G5 e G6.  
Secondo ciclo termico sui campioni G2 e G5 (G2-2, G5-2).



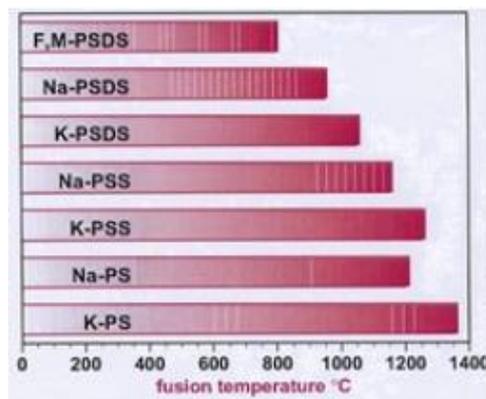
**Figura 4.15.** Particolare delle curve dilatometriche dei campioni G1, G5 e G6. Secondo ciclo termico sul campione G5 (G5-2).

Nel campione G5, rispetto al campione G1, il flesso dovuto presumibilmente ad un avvenimento termico quale la cristallizzazione della leucite (a circa 1100 °C) risulta più marcato; è noto [9] che geopolimeri con rapporto molare  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4$  cristallizzano a leucite ( $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$ ) durante il trattamento termico in un intervallo di temperatura di 1080–1150°C della leucite (Fig. 4.15 e 4.16).

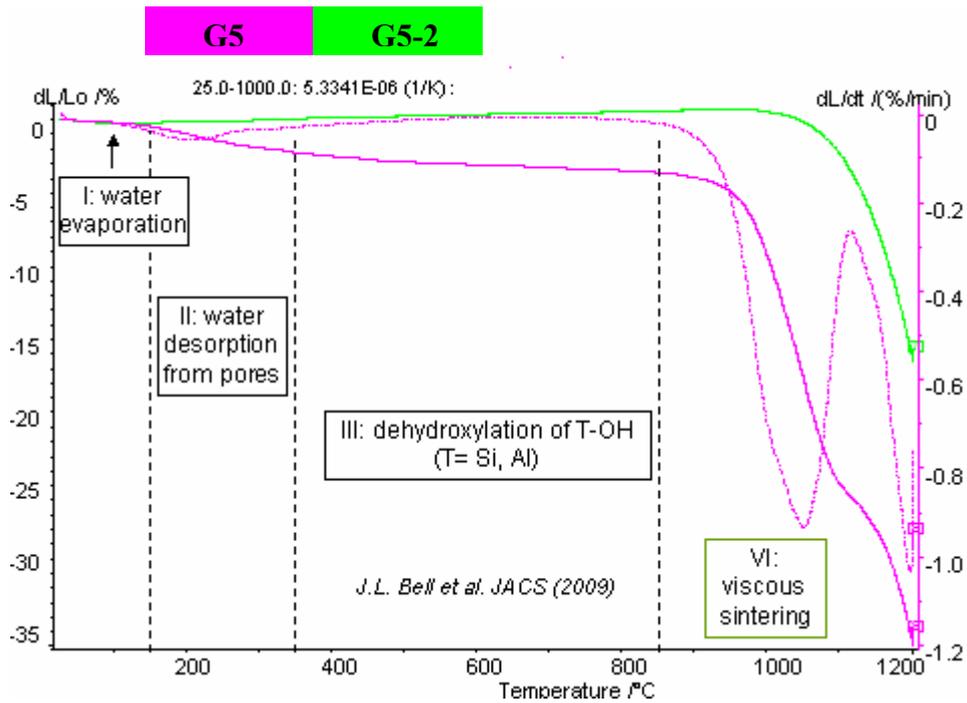
Un secondo ciclo termico sul campione G5 (Fig. 4.18) evidenzia la scomparsa dei fenomeni associati ai campi I, II e II, con la persistenza del campo IV, cioè della sinterizzazione per flusso viscoso con una temperatura di inizio più elevata rispetto a quella osservata nel primo ciclo, in quanto è già avvenuta la formazione di una fase cristallina (leucite). Un secondo ciclo termico sui campioni G2 e G5 (Fig. 4.14, 4.15, 4.18) evidenzia come il coefficiente di dilatazione termica lineare sia congruente con i dati di letteratura [10] e quindi come questi materiali siano termicamente idonei ad accoppiamenti con materiali ceramici (Fig. 4.19). Nel campo IV, il profilo termico del campione G6 è differente da quello degli altri campioni, con eventi termici indicati da flessi poco accentuati a causa delle differenti quantità e distribuzione dimensionale della porosità (Fig. 4.14, 4.15).



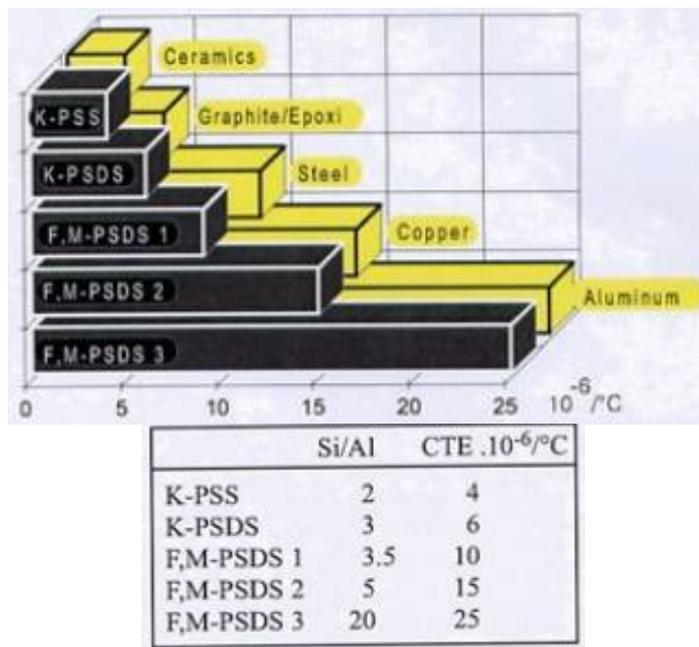
**Figura 4.16.** Sezione isoterma del diagramma di fase del sistema ternario  $K_2O-SiO_2-Al_2O_3$  a  $1200^\circ C$  [9].



**Figura 4.17.** Temperatura di fusione di vari geopolimeri [10]



**Figura 4.18.** Profilo termico ottenuto dall'analisi dilatometrica sul campione G5, suddiviso in quattro campi in base ai fenomeni che avvengono. Secondo ciclo termico sul campione G5 (G5-2).



**Figura 4.19.** Coefficiente di espansione termica (CTE) dei geopolimeri e confronto con quelli di altri materiali [10].

#### 4.7.2 Prove termiche in “Elevator”

Sulla base del profilo termico ottenuto nelle analisi dilatometriche si sono effettuate delle prove termiche introducendo i campioni G5 e G6 in un forno a pozzo (Elevator) direttamente alla temperatura di 800°C, 1000°C e 1200°C con permanenza di 1 h. Sono stati misurati i valori di ritiro lineare e di superficie specifica mediante BET ad 1 punto (Tabella 4.5).

Campione	Area superficiale BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )			Variazione della dimensione lineare (%)		
	Tal quale	800 °C	1000 °C	800 °C	1000 °C	1200 °C
G5	30	30	< 1	- 3.2±0.0006	- 18.9 ±0.01	- 12.9 ±0.04
G6	7	11	< 1	- 3.7 ±0.009	- 22.9 ±0.01	- 23.7 ±0.1

**Tabella 4.5.** Area superficiale (analisi BET ad un punto) e variazione della dimensione lineare (%) nei campioni G5 e G6 dopo trattamento termico in “Elevator”.

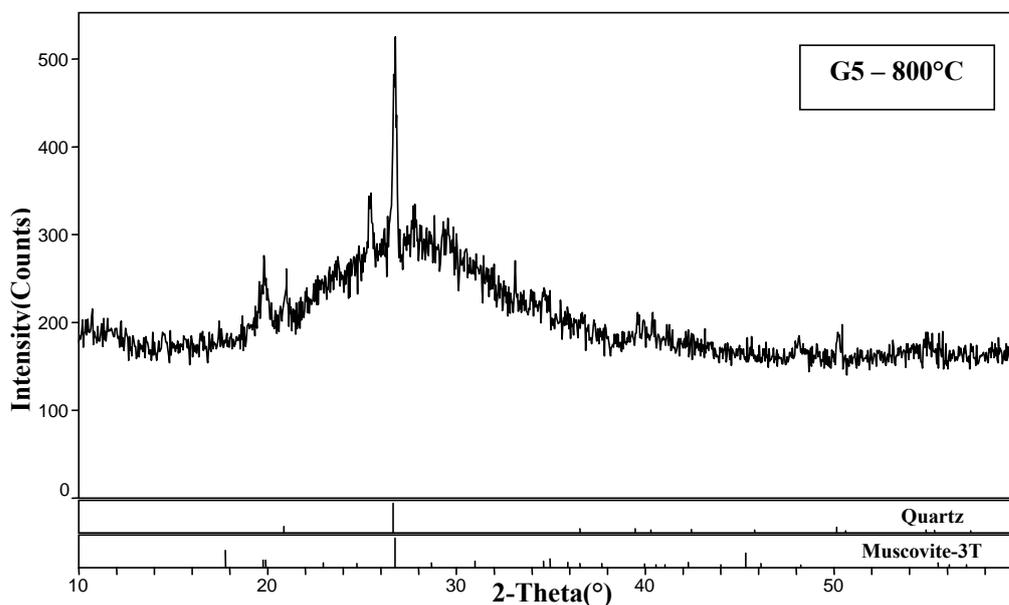
Campione	Variazione peso (%)		
	800 °C	1000 °C	1200 °C
G5	- 12.3	- 13.8	- 14.0
G6	- 11.9	- 14.2	- 14.3

**Tabella 4.6.** Variazione del peso (%) nei campioni G5 e G6 dopo trattamento termico in “Elevator”.

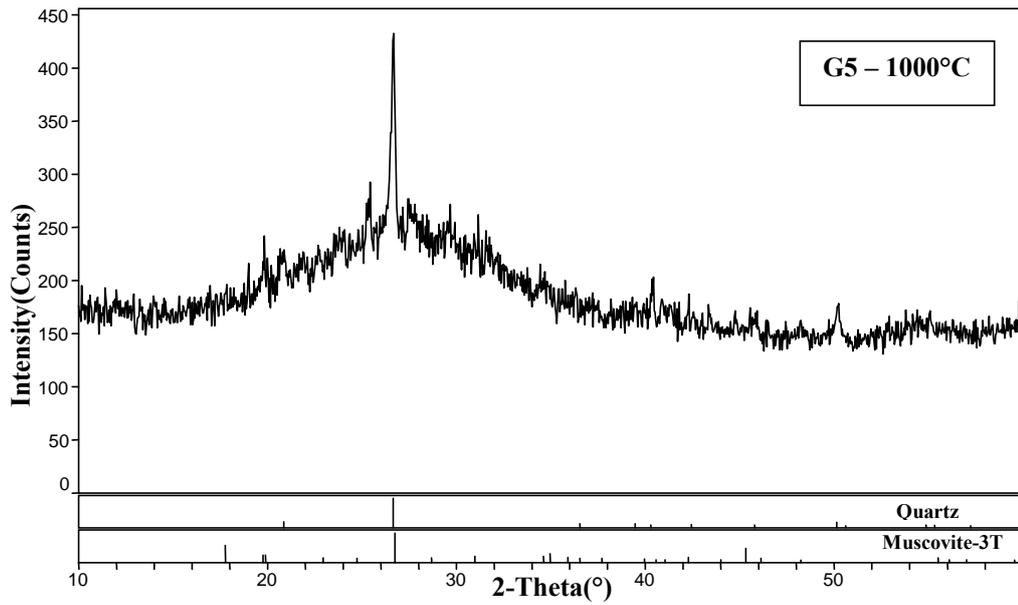
La modesta diminuzione della dimensione lineare a 800 °C è congruente con il profilo termico registrato nell’analisi dilatometrica (Fig. 4.14 e 4.15). L’aumento della superficie specifica nel campione G6 può essere attribuito all’eliminazione completa dell’acqua e delle forme idrate presenti, per evaporazione, desorbimento e deidrossilazione. Questo effetto è più marcato nel campione G6 in relazione della minore area superficiale iniziale, legata al maggiore rapporto molare H<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O (cioè ad una maggiore diluizione). Con l’aumentare della temperatura si osserva il fenomeno della sinterizzazione, dove il sistema di nano-particelle e nanopori evolve verso uno stato di massima densità e minima porosità, determinando una netta diminuzione della superficie

specifica. Il trattamento termico determina anche una variazione del peso del campione, che diminuisce all'aumentare della temperatura in maniera simile nei due campioni (Tabella 4.6). Dopo le prove termiche sono stati registrati i diffrattogrammi RX.

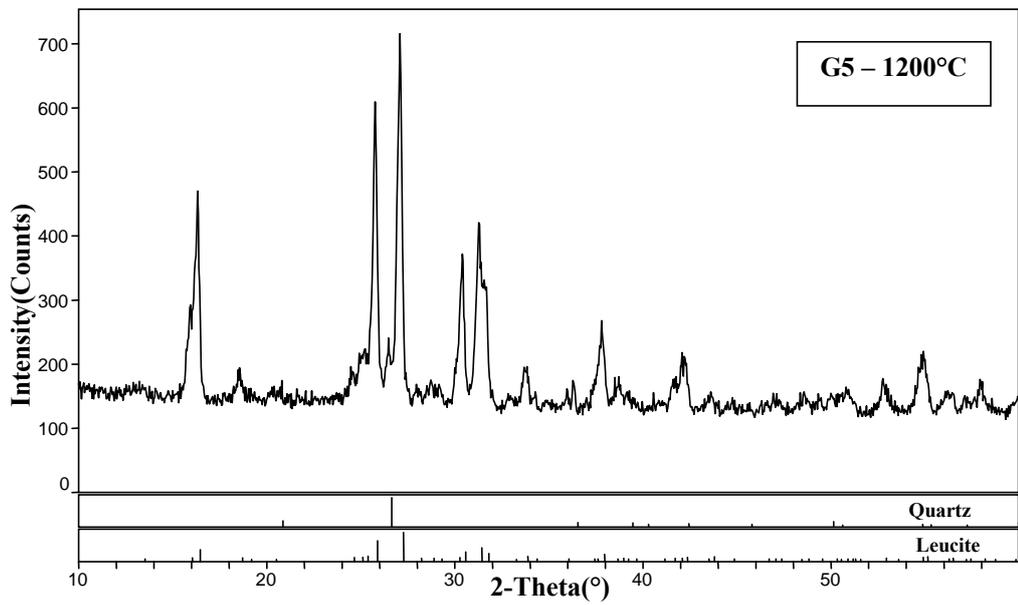
Dopo il trattamento termico a 800 e 1000 °C, i diffrattogrammi RX di entrambi i campioni (Fig. 4.20, 4.21, 4.23 e 4.24) mostrano la presenza di fasi geopolimeriche prevalentemente amorfe. Qualitativamente si osserva come la quantità di fase amorfa aumenti con la temperatura; sono inoltre presenti i segnali di alcune fasi cristalline, come quarzo ( $\text{SiO}_2$ ) e muscovite  $[(\text{K},\text{Na})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si}_{3.1}\text{Al}_{0.9})\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ , appartenenti al metacaolino iniziale e meno reattive nella reazione di geopolimerizzazione. Nei diffrattogrammi dei campioni trattati a 1200 °C (Fig. 4.22 e 4.25) è presente la fase cristallina leucite  $[\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2]$  che come riportato in letteratura ha un intervallo di temperatura di cristallizzazione di 1080–1150 °C [9].



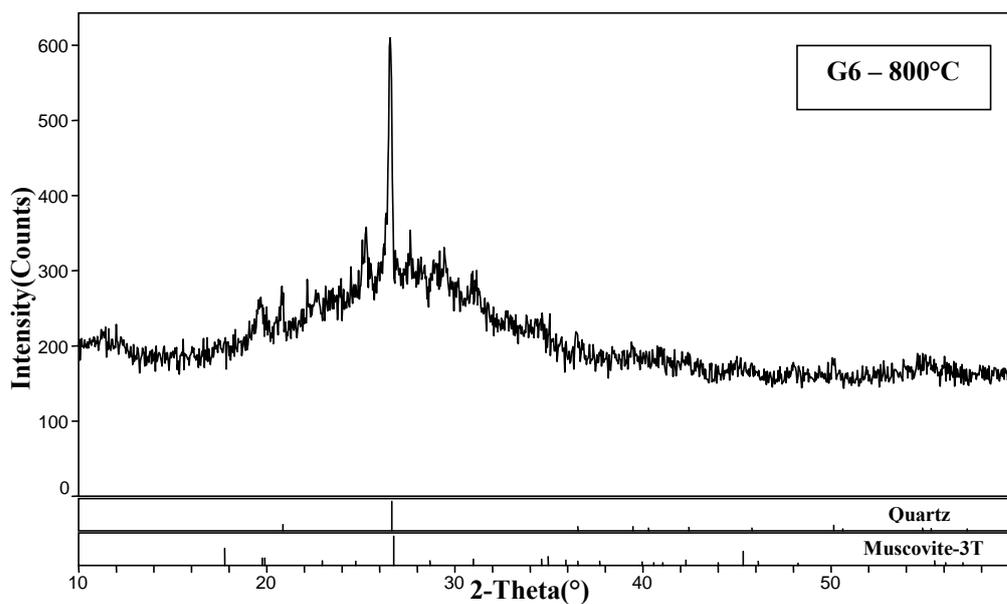
**Figura 4.20.** Diffrattogramma RX del campione G5 dopo trattamento termico in “Elevator” a 800 °C per 1 h.



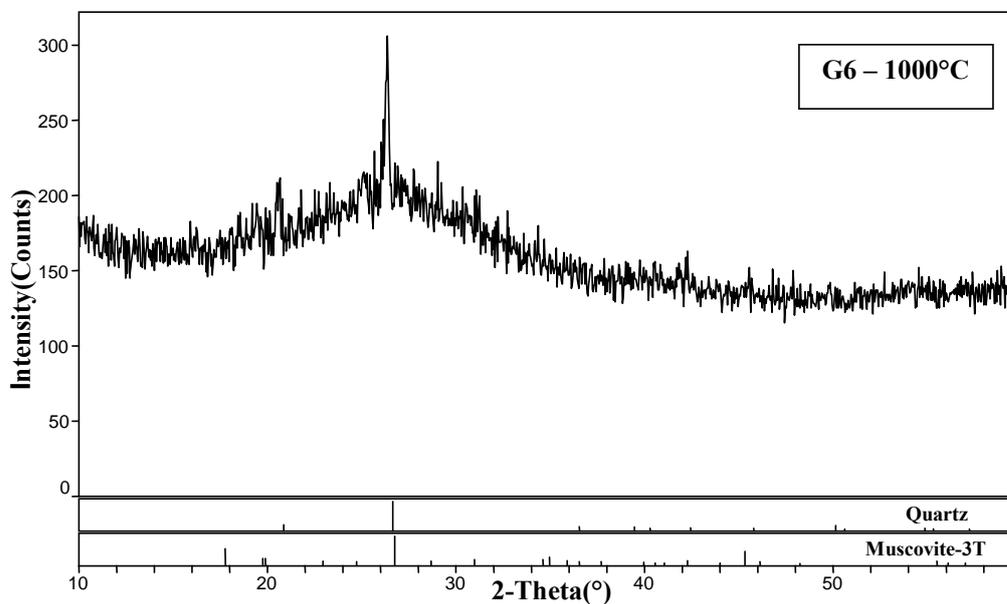
**Figura 4.21.** Diffrattogramma RX del campione G5 dopo trattamento termico in “Elevator” a 1000 °C per 1 h.



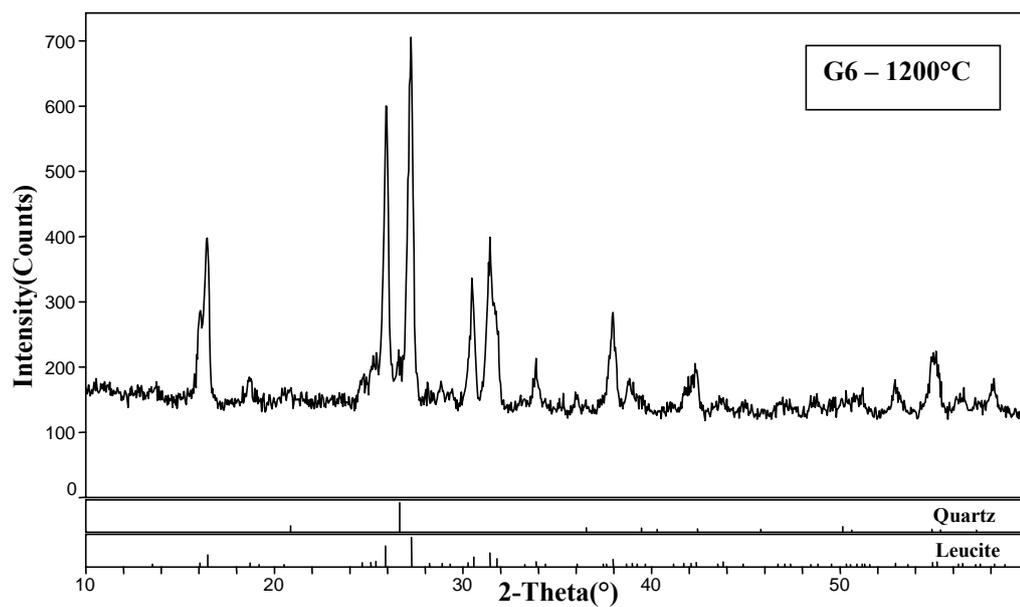
**Figura 4.22.** Diffrattogramma RX del campione G5 dopo trattamento termico in “Elevator” a 1200 °C per 1 h.



**Figura 4.23.** Diffrattogramma RX del campione G6 dopo trattamento termico in “Elevator” a 800 °C per 1 h.



**Figura 4.24.** Diffrattogramma RX del campione G6 dopo trattamento termico in “Elevator” a 1000 °C per 1 h.



**Figura 4.25.** Diffrattogramma RX del campione G6 dopo trattamento termico in “Elevator” a 1200 °C per 1 h.

## 4.8 Bibliografia

- [1] Z. Zuhua, Y. Xiao, Z. Huajun, C. Yue, Role of water in the synthesis of calcined kaolin-based geopolymer. *Appl. Clay Sci.* **43** (2009) 218–223
- [2] E. Lippmaa, M. Magi, A. Samoson, G. Engelhardt, A.R. Grimmer, (1980), *J. Phys. Chem. Soc.* 102, 4889
- [3] J. Klinowsky, Nuclear magnetic resonance studies of zeolites, (1984), *Progress in NMR spectroscopy*, 16, 237-309
- [4] D. Maller, W. Gressner, H.J. Behrens, G. Sceler, (1981), *Chem. Phys. Lett.* 79, 59
- [5] IUPAC, *Pure & Appl. Chem.*, **57** (4) 1985, 603-619
- [6] J.L. Bell, P.E. Driemeyer, W.M. Kriven, Formation of ceramics from metakaolin-based geopolymers. Part II. K-based geopolymer, *J. Am. Ceram. Soc.* **92** (2009) 607–615.
- [7] J. Dedecek, Z. Tvaruzkova, Z. Sobalik, Metal Ions as Probes for Characterization of Geopolymer Materials. *J. Am. Ceram. Soc.*, **91** [9] 3052–3057 (2008) DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02577.xr 2008 The American Ceramic Society
- [8] P. Sazama, O. Bortnovsky, J. Dedecek, Z. Tvaruzkova, Z. Sobalik, Geopolymer based catalysts-New group of catalytic materials, *Catal. Today* **164** (2011) 92-99
- [9] W.D. Kingery, H.K. Bowden, D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd ed., New York, Wiley, 1976.
- [10] Davidovits, J., 1991. Geopolymer: inorganic polymeric new materials. *J. Therm. Anal.* 37, 1633

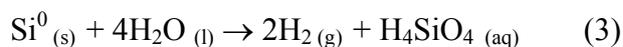
## 5. PRODUZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI SCHIUME GEOPOLIMERICHE

Alla porosità intrinseca del materiale geopolimerico, è possibile aggiungere una porosità controllata, progettabile in termini quali e quantitativi. Si possono così realizzare schiume geopolimeriche con una porosità elevata, con l'introduzione di micro-, macro- ed ultramicro-pori, realizzando strutture tridimensionali cellulari porose, nelle quali lo scheletro (detto "pieno") è costituito dalla matrice geopolimerica, intrinsecamente nanoporosa.

L'introduzione di un'agente chimico in grado di liberare molecole di gas nella miscela geopolimerica (foaming diretto), genera un materiale a struttura cellulare a bassa densità. In generale si osserva come un aumento della concentrazione dell'agente schiumante provochi un aumento della porosità totale e della dimensione dei pori; il volume complessivo della pasta geopolimerica aumenta e si ottengono prodotti consolidati più leggeri rispetto alla matrice geopolimerica non additivata [1-8]. In questo lavoro di tesi si è utilizzato come agente schiumante una polvere di silicio metallico, applicando il metodo del foaming diretto.

### 5.1 Preparazione delle schiume

Le schiume geopolimeriche sono state ottenute variando alcuni parametri quali il trattamento termico di consolidamento, la quantità di agente schiumante ( $\text{Si}^0$ ), il tempo di miscelazione ed il rapporto molare  $\text{H}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ . Quando aggiunto alla miscela di metacaolino e soluzione acquosa alcalina di silicato di potassio, il silicio metallico in polvere genera la porosità in relazione grazie alla liberazione di  $\text{H}_2$  prodotto dalle seguenti reazioni [8]:



I diagrammi di Pourbaix del silicio (o diagrammi potenziale/pH) [9] mostrano come in condizioni alcaline lo sviluppo dell'idrogeno sia sempre

favorita. Lo sviluppo di gas dentro la resina geopolimerica non ancora solidificata porta alla formazione *in-situ* della schiuma inorganica contemporaneamente al suo consolidamento. Se il consolidamento è troppo lento e la viscosità della miscela troppo bassa, la struttura collassa poiché la pressione del gas supera la tensione superficiale nel poro [10]. Al contrario, se il consolidamento è troppo veloce la reazione redox del silicio avviene solo parzialmente, in quanto non è più presente la soluzione alcalina acquosa, il mezzo nel quale avviene la reazione di corrosione anodica del silicio. Poiché la reazione redox (3) è esotermica ( $\Delta H = -314$  kJ a 25 °C [8]) e consuma acqua per produrre idrogeno, essa influenza sia il consolidamento che la viscosità.

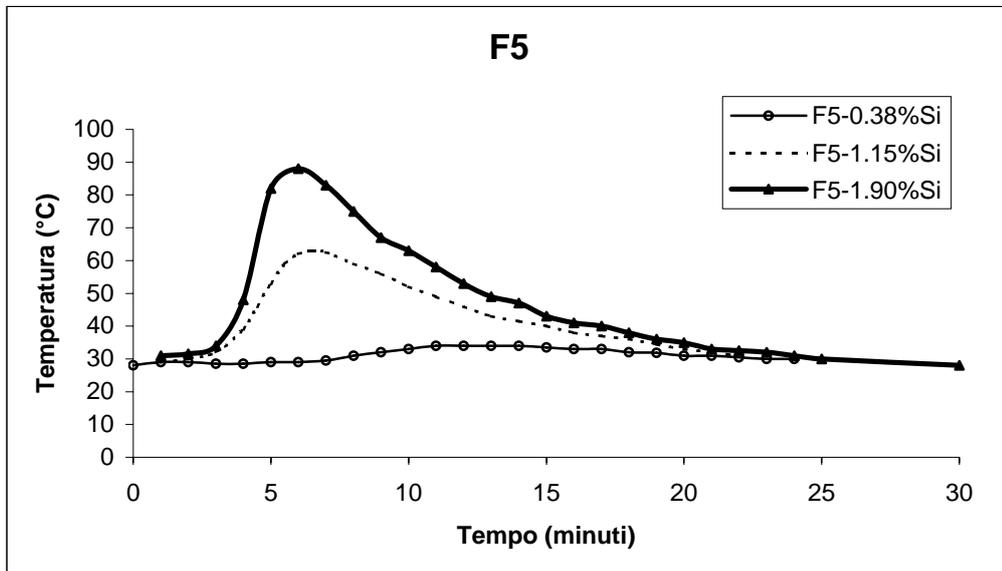
Le composizioni dei campioni G5 e G6 (capitolo 3) sono state assunte come base per la preparazione delle schiume geopolimeriche, in quanto presentavano un differente contenuto d'acqua ( $H_2O:K_2O = 13.5$  e  $23$  mol/mol, rispettivamente), essendo la quantità d'acqua un parametro fondamentale per l'espansione volumetrica della schiuma. A queste composizioni, l'aggiunta del silicio in diverse quantità portava alla formazione di schiume geopolimeriche, indicate come F5 ed F6.

### ***5.1.1 Effetto termico del $Si^0$ sulla miscela geopolimerica***

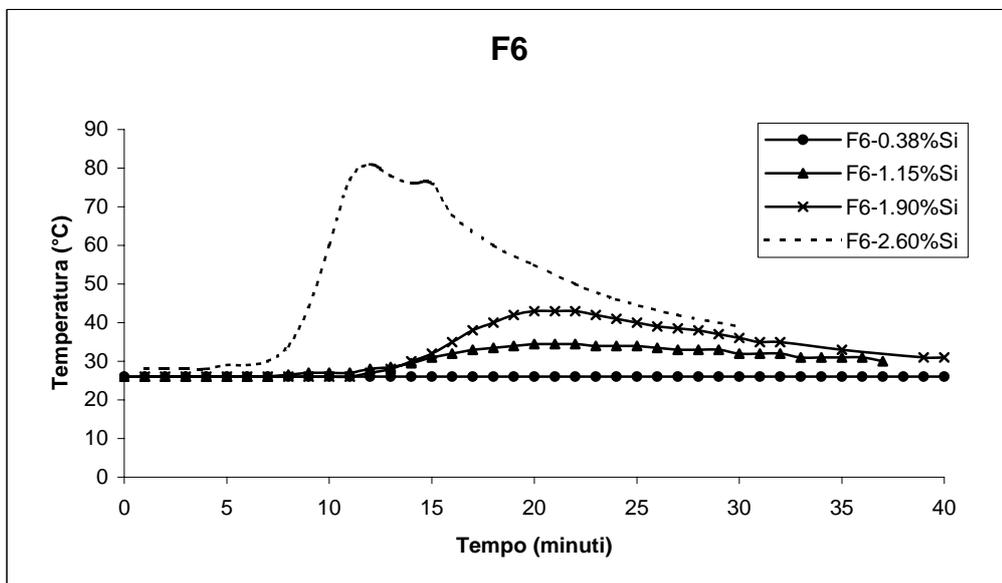
L'aggiunta del silicio metallico alla resina geopolimerica non consolidata produce una reazione esotermica, con conseguenti aumento della temperatura ed evaporazione dell'acqua, correlate alla quantità di silicio aggiunto. Le aggiunte di silicio metallico sono state condotte a temperatura ambiente; inserendo un termometro nella miscela di reazione si è potuto monitorare l'incremento della temperatura nei vari campioni in funzione del contenuto di silicio (Fig. 5.1 e 5.2).

L'effetto termico del silicio metallico è importante per il processo di formazione della schiuma geopolimerica, in quanto diminuisce tempi di consolidamento e l'acqua disponibile in seguito a: 1) evaporazione dell'acqua per effetto dell'aumento della temperatura; 2) consumo dell'acqua legato alla reazione redox che aumenta con l'aumentare del  $Si^0$ ; e 3) contemporanea reazione di geopolimerizzazione favorita dall'aumento delle temperature. Più il sistema è diluito (come nelle schiume F6) e più le temperature raggiunte

sono inferiori e si allungano i tempi per innescare la reazione (Tabella 5.1).



**Figura 5.1.** Andamento della temperatura in funzione del tempo per il campione F5 addizionato con differenti quantità (p/p %) di silicio metallico.



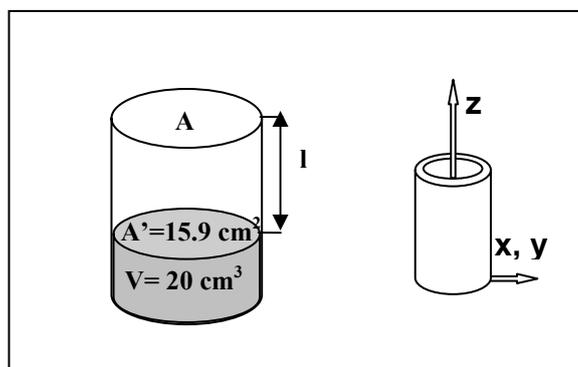
**Figura 5.2.** Andamento della temperatura in funzione del tempo per il campione F6 addizionato con differenti quantità (p/p %) di silicio metallico.

Campione	Temperatura massima raggiunta (°C)	Tempo necessario per raggiungere la massima temperatura (min)
F5-0.38%Si	34.0	11.0
F5-1.15%Si	63.0	6.5
F5-1.90%Si	88.0	6.0
F6-0.33%Si	26.0	--
F6-0.99%Si	34.5	20.0
F6-1.64%Si	43.0	21.0
F6-2.60% Si	81.0	12.0

**Tabella 5.1.** Valori massimi di temperatura e relativi tempi per i campioni F5 e F6 addizionati con differenti quantità (p/p %) di silicio metallico

### 5.1.2 Effetto della temperatura di consolidamento e del contenuto di $Si^0$

La reazione redox (3) è favorita dall'aumento della temperatura ( $\Delta G = - 359.4$  kJ a 25 °C e  $- 366.6$  kJ a 80 °C [11]); pertanto i campioni F5 ed F6, addizionati di differenti quantità di silicio, sono stati trattati a differenti temperature di reazione, per trovare il valore ottimale al quale lo sviluppo di gas portava alla formazione della schiuma inorganica contemporaneamente al suo consolidamento, evitando il collasso della struttura quando la pressione del gas superava la tensione superficiale nel poro.

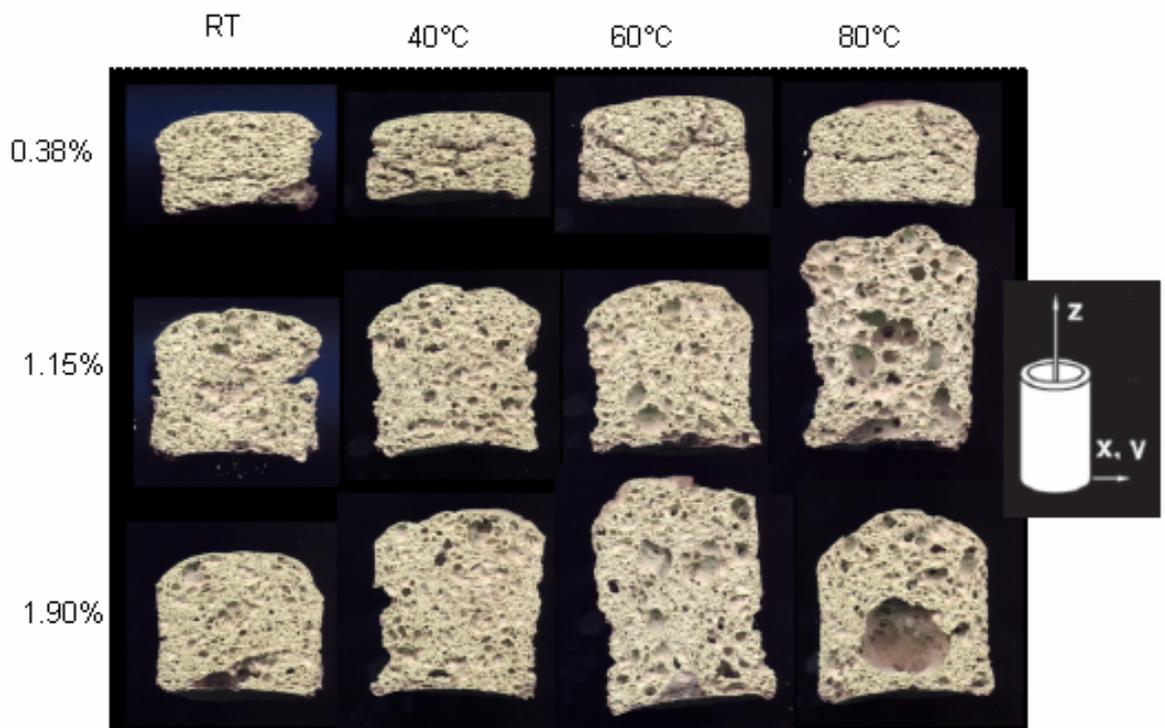


**Figura 5.3.** Rappresentazione dei contenitori usati per produrre i campioni.

L'asse z coincide con la direzione preferenziale di espansione

Ogni campione è stato miscelato meccanicamente per 20 min a 100 rpm, nell'ultimo minuto di miscelazione si è aggiunto il silicio metallico e la miscela di reazione è stata posta in contenitori di plastica con un diametro di 4.5 cm ed un rapporto superficie ( $\text{cm}^2$ ) / volume della miscela iniziale ( $\text{cm}^3$ )  $A/V = 0.8 \text{ cm}^{-1}$  ed  $l = 4.5 \text{ cm}$  (dove  $l$  è la distanza tra  $A$  e  $A'$ ) (Fig. 5.3). La reazione di geopolimerizzazione è stata fatta avvenire sui campioni a diverso contenuto di silicio per 24 h a temperatura ambiente (RT), 40, 60 ed  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , alle quali sono seguite altre 24 h ad  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  per eliminare l'acqua residua, che altrimenti rimarrebbe intrappolata nel campione.

Per i campioni F5 addizionati di quantità crescenti di silicio metallico (Fig. 5.4) sono stati ottenuti geopolimeri più o meno espansi e con differente porosità, che sono stati analizzati per osservare come la temperatura potesse incidere sul grado di geopolimerizzazione e sulla porosità ottenuta.



**Figura 5.4.** Schiume geopolimeriche F5 a differente contenuto di silicio fatte geopolimerizzare a differenti temperature. Il disegno a destra indica la direzione principale di espansione lungo l'asse z.

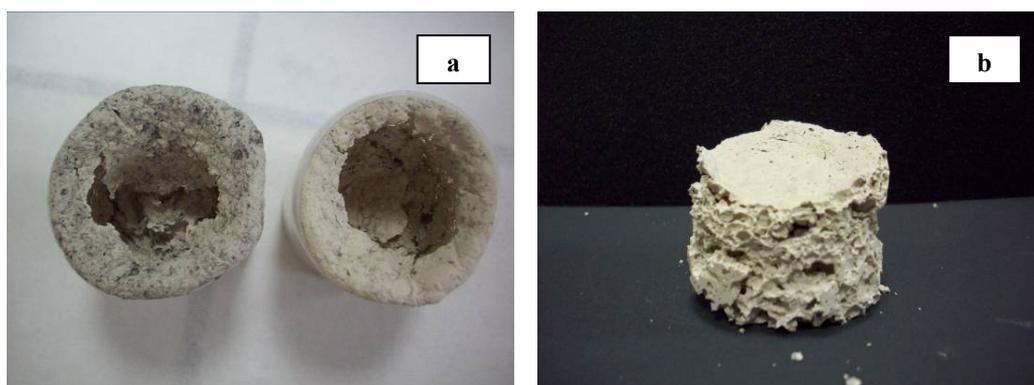
Campione	V finale (cm <sup>3</sup> )	Espansione percentuale (%)	Densità geometrica (g/cm <sup>3</sup> )	Porosità percentuale (%)
F5- 0.38%Si – RT	30	50	0.573	73.8
F5- 0.38%Si – 40°C	30	50	0.714	67.4
F5- 0.38%Si – 60°C	40	100	0.525	76.0
F5- 0.38%Si – 80°C	30	50	0.606	72.3
F5- 1.15%Si – RT	55	175	0.398	81.8
F5- 1.15%Si – 40°C	60	200	0.372	83.0
F5- 1.15%Si – 60°C	60	200	0.359	83.6
F5- 1.15%Si – 80°C	80	300	0.344	84.3
F5- 1.90%Si – RT	50	150	0.480	78.1
F5- 1.90%Si – 40°C	65	225	0.355	83.8
F5- 1.90%Si – 60°C	80	300	0.294	86.6
F5- 1.90%Si – 80°C	60	200	0.315	85.6
F5-0.04%Si (II metodo)	29	45	0.851	61.1
F5-0.04%Si (III metodo)	22	10	1.020	53.4
F6-0.03%Si (II metodo)	40	100	0.632	71.9
F6-0.03%Si (III metodo)	30	50	0.724	67.8

**Tabella 5.2.** Volume finale, espansione percentuale, densità geometrica e porosità percentuale per i campioni F5 e F6 in funzione del contenuto di silicio metallico aggiunto e della temperatura di reazione.

La figura 5.4 mostra come un basso quantitativo di silicio (campione F5-0.38%Si) porti a strutture poco espanse, in quanto l'elevata viscosità della miscela non permette alle bolle di gas di espandersi ed i pori appaiono schiacciati rispetto alla direzione principale di espansione. Si ottengono così pori compresi nell'intervallo 250  $\mu\text{m}$  – 3 mm, mentre al centro dei campioni sono presenti delle crepe, attribuibili all'insorgere di hot spots. Nei campioni F5-1.15%Si e F5-1.90%Si, l'aumento della quantità di silicio porta alla formazione di strutture più espanse, con pori più sviluppati e compresi fra 250  $\mu\text{m}$  e 8 mm. L'aumento della temperatura di reazione diminuisce la viscosità del sistema e le bolle di idrogeno possono espandersi maggiormente, arrivando anche alla coalescenza, come si può osservare per i campioni F5-1.15%Si e F5-1.90%Si fatti reagire ad 80 °C. Tutti i campioni presentano in superficie una patina dura e compatta, attribuibile all'impaccamento regolare delle particelle

ed all'arricchimento in silicato, causati dal consolidamento più veloce della superficie rispetto al bulk. Nei campioni ottenuti è stato misurato il volume raggiunto dopo l'espansione, calcolando l'espansione percentuale riportata e la densità geometrica (Tabella 5.2).

Per i campioni F6 non si sono ottenute delle schiume ben formate in relazione alla minore viscosità della miscela di partenza rispetto a quella dei campioni F5, dovuta ad un maggior contenuto di acqua ( $H_2O/K_2O = 23$ ). Una bassa viscosità permette all'idrogeno prodotto di diffondere facilmente attraverso la miscela di reazione, dando luogo ad una minore espansione. Inoltre, la bassa viscosità favorisce la coalescenza delle bolle di idrogeno, che portano al collasso della struttura quando la pressione del gas supera la tensione superficiale nel poro (Fig. 5.5).



**Figura 5.5.** Esempi di: a) collasso della struttura e b) struttura non ben consolidata per i campioni F6.

Con un quantitativo inferiore di silicio, 0.03% p/p, ed utilizzando le precedenti condizioni di consolidamento (24 h RT + 24 h a 80°C) si ottengono campioni molto crepati, con piccoli pori soprattutto in prossimità della superficie. Circa metà del campione risulta bianca mentre l'altra metà, verso la superficie, è di color grigio chiaro, indicando che il silicio non ha completamente reagito, formando una superficie molto dura e liscia. Questi problemi possono essere attribuiti al rapido consolidamento del campione, causato dall'ampia superficie esposta all'aria. La successiva veloce evaporazione dell'acqua a 80 °C porta poi alla formazione di crepe.

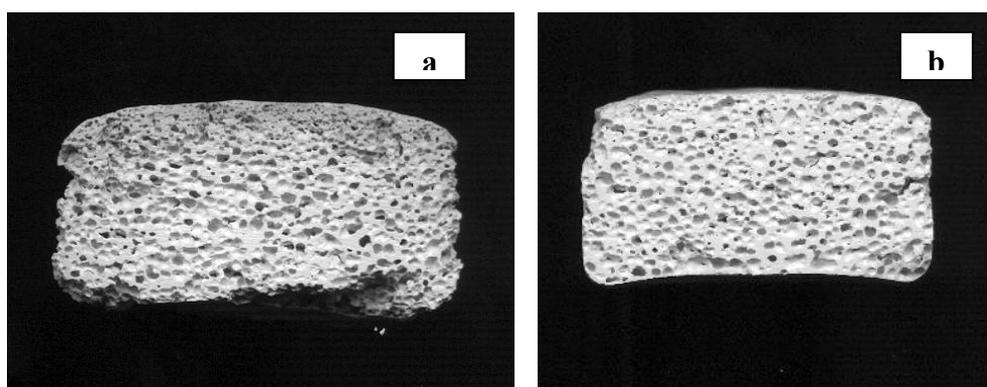
### ***5.1.3 Effetto del controllo dell'evaporazione dell'acqua sull'integrità strutturale dopo consolidamento***

Per evitare i problemi evidenziati nel paragrafo precedente, cioè un consolidamento ed una rimozione dell'acqua troppo veloci, si è studiato l'effetto del controllo dell'evaporazione dell'acqua: i campioni F5 e F6 addizionati dello 0.04% e dello 0.03% (p/p) di silicio sono stati fatti schiumare in bottigliette da 100 ml, variando il rapporto A/V durante il trattamento termico di consolidamento ed aumentando il valore di l a 7 cm. Il trattamento di consolidamento comporta:

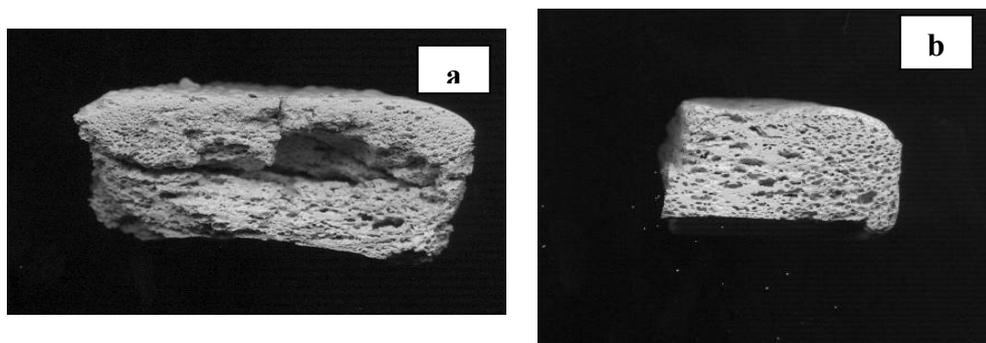
- 1) 24 h a temperatura ambiente con  $A/V = 0.2 \text{ cm}^{-1}$
- 2) 24 h a 80 °C in un contenitore chiuso
- 3) 24 h a 80 °C in un contenitore chiuso con il parafilm sul quale è stato praticato un foro ( $A/V = 6.5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ).

Nel primo stadio, la superficie A più piccola e la distanza l maggiore consentono di rallentare il consolidamento della superficie esposta all'aria, mantenendo pressoché omogeneo ed inalterato il mezzo di reazione (acqua) nel sistema, portando così a completamento la reazione di geopolimerizzazione. Nel secondo stadio, il contenitore chiuso a 80 °C permette la separazione per evaporazione del mezzo di reazione dalla struttura geopolimerica condensata, mantenendo inalterata l'umidità del sistema (la geopolimerizzazione è una reazione idrotermale). I geopolimeri possono essere considerati come gli analoghi amorfi delle zeoliti, allumino-silicati ottenuti in condizioni idrotermali. Pertanto, il termine idrotermale in senso ampio include sia la cristallizzazione delle zeoliti da un sistema acquoso ad elevata temperatura che la policondensazione dei geopolimeri da resine concentrate a base acquosa a temperature in genere inferiori a 80 °C [12]. Infine, nel terzo stadio la minore superficie di evaporazione, legata alla presenza del parafilm forato, evita una veloce evaporazione dell'acqua dalla struttura, che mantiene la sua integrità.

Si ottengono in questo modo dei campioni con una porosità regolare e con ultra-macro-pori rotondi di circa 1 mm di diametro. Il campione si presenta tutto bianco, in quanto il silicato ha avuto il tempo di reagire e la superficie presenta la medesima durezza del resto del campione (Fig. 5.6 e 5.7).



**Figura 5.6.** Campione F6-0.03%Si ottenuto con a) il metodo originale; b) il metodo di consolidamento descritto in questo paragrafo.



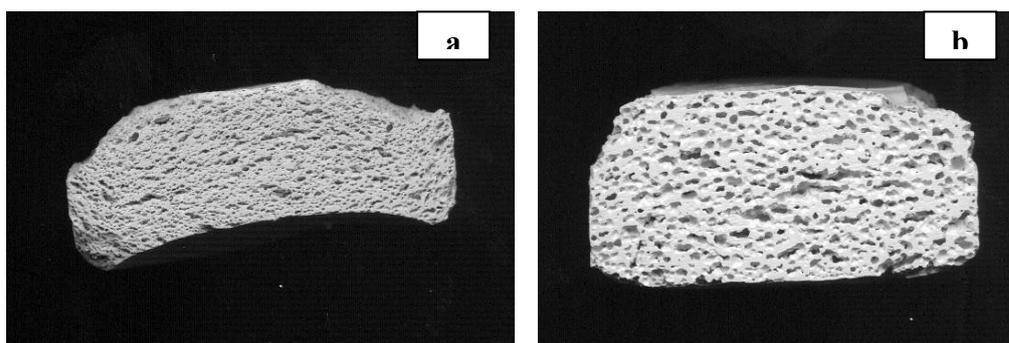
**Figura 5.7.** Campione F5-0.04%Si ottenuto con a) il metodo originale; b) il metodo di consolidamento descritto in questo paragrafo.

Il campione F5-0.04%g Si presenta pori più schiacciati, perché la viscosità della miscela iniziale è maggiore del campione F6 e l'idrogeno sviluppato nel processo di rigonfiamento del campione trova più resistenza nell'espandersi.

Risultati analoghi sono stati ottenuti applicando un ulteriore metodo di consolidamento, dove lo stadio 3 era sostituito da due stadi consecutivi (indicati come 3' e 3'', rispettivamente) (Fig. 5.8):

3') 6 h in vuoto con  $A/V = 0.2 \text{ cm}^{-1}$ , nel quale i contenitori vengono posti in un essiccatore collegato ad una pompa da vuoto per rimuovere l'acqua senza aumentare la temperatura, evitando così stress e gradienti termici.

3'') 24 h a  $80 \text{ °C}$  con  $A/V = 0.2 \text{ cm}^{-1}$ , per completare la rimozione di acqua.



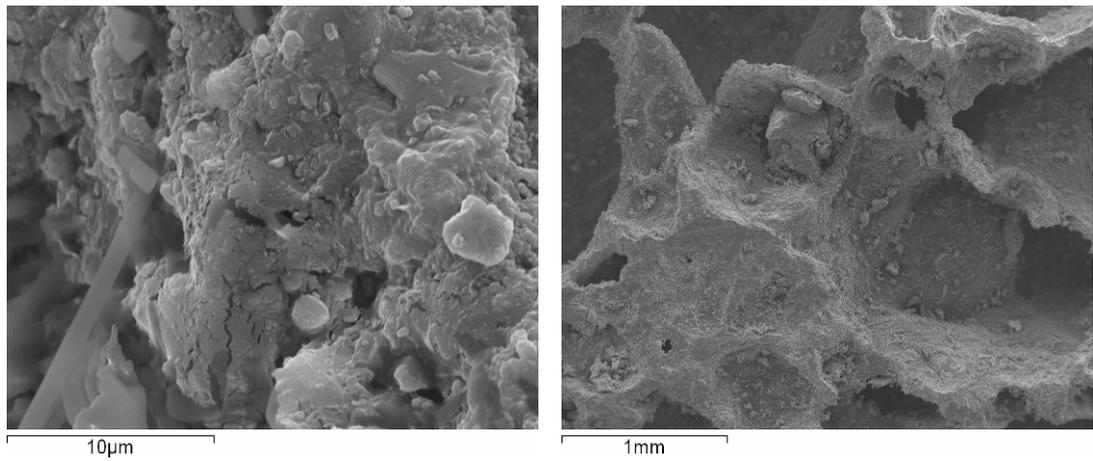
**Figura 5.8.** Campioni a) F5-0.04%Si; e b) F6-0.03%Si ottenuti con il terzo metodo di consolidamento.

Nei i campioni ottenuti con il secondo e il terzo metodo di consolidamento è stato misurato il volume raggiunto dopo l'espansione, calcolando l'espansione percentuale e la densità geometrica (Tabella 5.2).

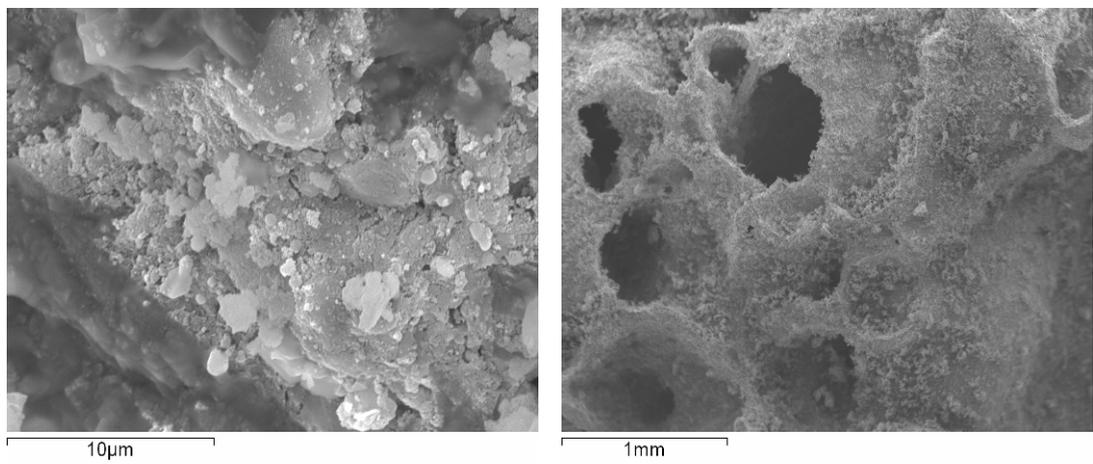
## 5.2 Caratterizzazione delle schiume geopolimeriche

### 5.2.1 Analisi microstrutturale mediante microscopia elettronica (SEM)

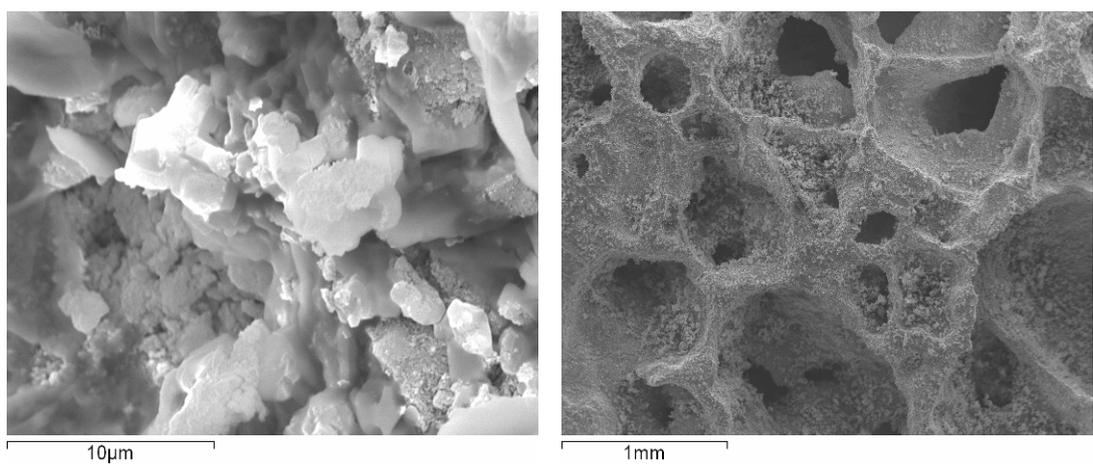
Dopo consolidamento, alcuni campioni sono stati studiati mediante microscopia elettronica, per evidenziare le modifiche microstrutturali in funzione del contenuto di silicio e della temperatura di reazione. Si è deciso di studiare quei campioni che dopo consolidamento avevano mostrato la migliore struttura porosa: i campioni F5-1.15%Si, consolidati con il metodo originale (Fig. 5.9 – 5.12), ed i campioni F5-0.04%Si e F6-0.03%Si consolidati con il secondo metodo (paragrafo 5.1.3). Inoltre, per avere una risposta di validità più generale, sono stati studiati anche i campioni F5-0.38%Si-RT, F5-0.38%Si-80°C e F5-1.90%Si-80°C.



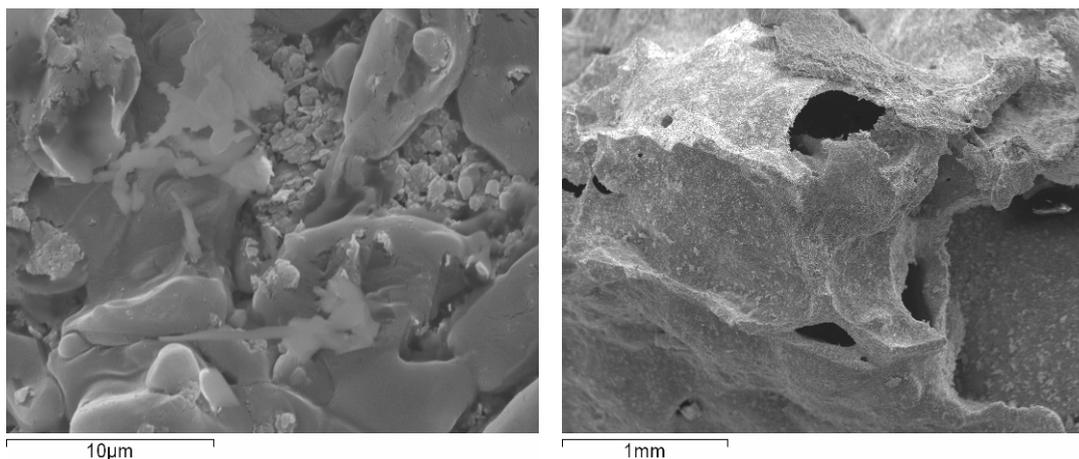
**Figura 5.9.** Micrografie SEM del campione F5-1.15%Si-RT



**Figura 5.10.** Micrografie SEM del campione F5-1.15%Si-40°C



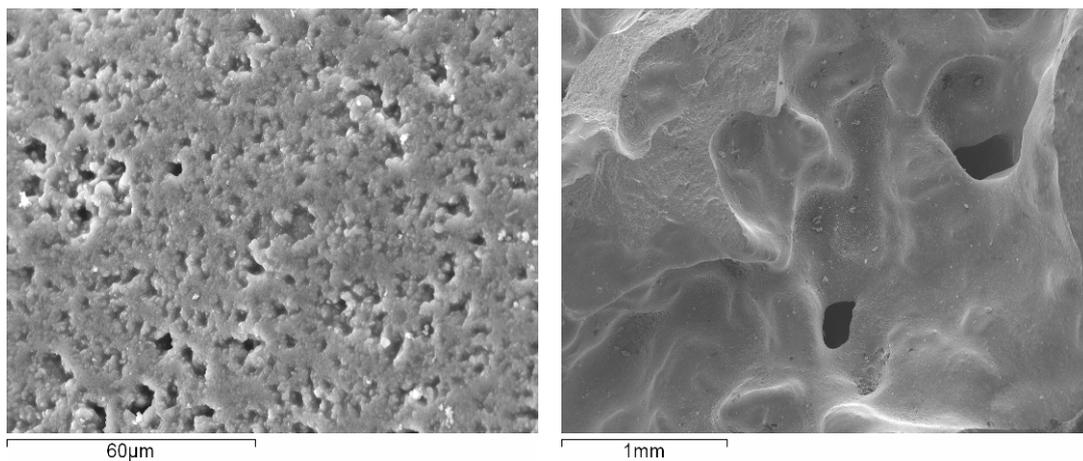
**Figura 5.11** Micrografie SEM del campione F5-1.15%Si-60°C



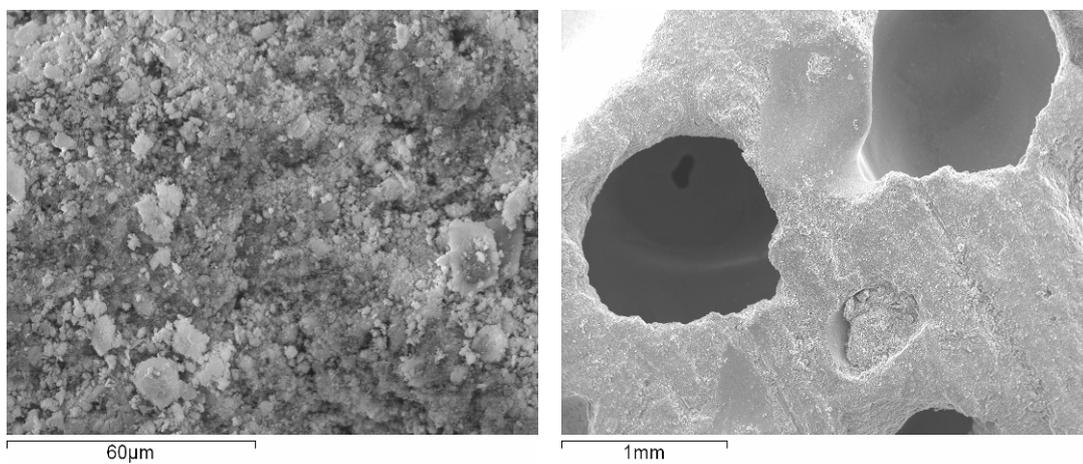
**Figura 5.12.** Micrografie SEM del campione F5-1.15%Si-80°C

Nel campione F5-1.15%Si-RT (Fig. 5.9) si nota la presenza di silicio non reagito e la modesta presenza di precipitati nanometrici geopolimerici, probabilmente in quanto la bassa temperatura di reazione ha sfavorito la reazione redox (3) del silicio e la stessa reazione di geopolimerizzazione. Si nota anche la presenza di strutture filiformi di silicato vetroso, generate dall'evaporazione dell'acqua legata a fenomeni di hot spots dovuti alla reazione esotermica del silicio. I campioni F5-1.15%Si-40°C (Fig. 5.10) e F5-1.15%Si-60°C (Fig. 5.11) sono più porosi ed i nanoprecipitati geopolimerici risultano maggiormente visibili. Infine, per il campione F5-1.15%Si-80°C (Fig. 5.12) si identificano poche aree con nanoprecipitati geopolimerici, probabilmente in quanto l'elevata temperatura di reazione, abbinata all'esotermicità della reazione del silicio, portano ad una veloce evaporazione dell'acqua (mezzo di reazione) e, di conseguenza, ad un rapido consolidamento del campione e del silicato vetroso, che ricopre la superficie del metacaolino inibendone la dissoluzione.

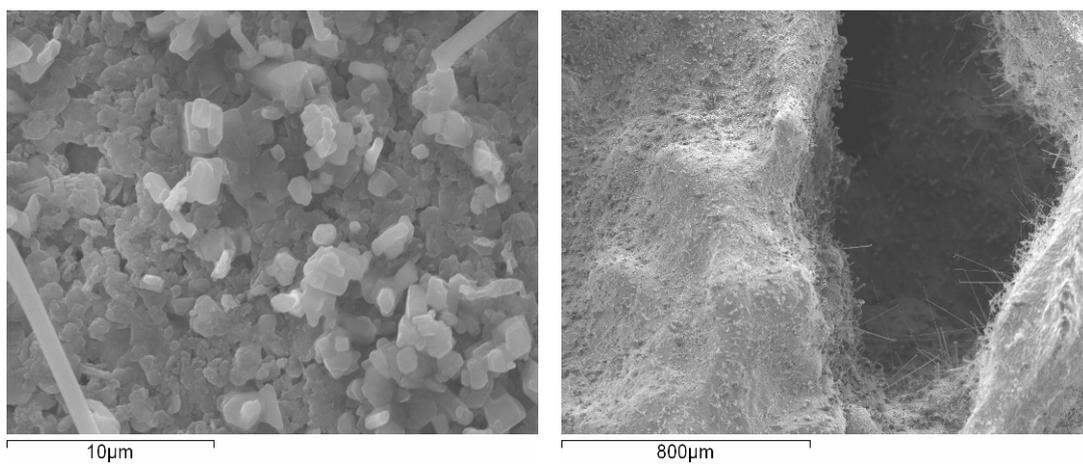
I campioni ottenuti con il più basso quantitativo di silicio ed il secondo metodo di consolidamento (paragrafo 5.1.3) (Fig. 5.13) risultano ricchi di precipitati geopolimerici nanometrici, evidenziando come questo metodo consenta il completamento della reazione, mentre la bassa quantità di silicio non influenza la reazione. Per effetto della maggiore diluizione, la struttura del campione F6-0.03%Si (Fig. 5.14) risulta invece meno compatta.



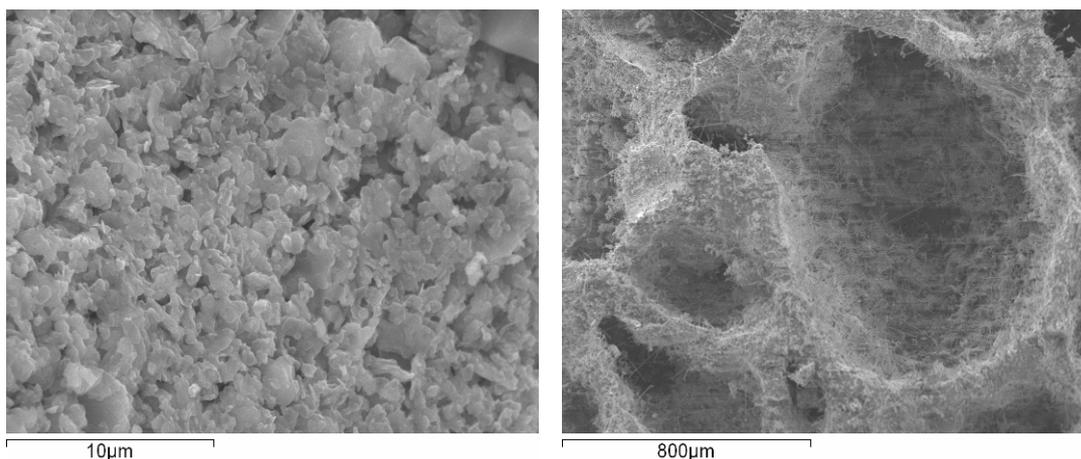
**Figura 5.13.** Micrografie SEM del campione F5-0.04%Si



**Figura 5.14.** Micrografie SEM del campione F6-0.03%Si

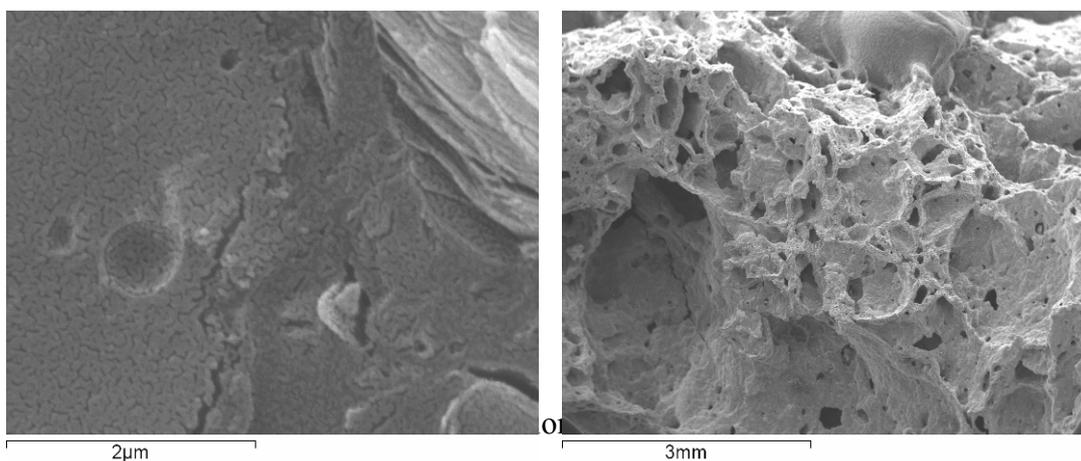


**Figura 5.15.** Micrografie SEM del campione F5-0.38%Si-RT



**Figura 5.16.** Micrografie SEM del campione F5-0.38%Si-80°C

I campioni F5-0.38%Si-RT e F5-0.38%Si-80°C (Fig. 5.15 e 5.16) risultano ricoperti da silicato vetroso filiforme e scarsamente geopolimerizzati. Anche nel campione F5-1.90%Si-80°C (Fig. 5.17) si osservano pochi precipitati geopolimerici e sono presenti lamelle attribuibili alla tipica struttura del metacaolino. La reazione esotermica del silicio unita all'elevata temperatura alla quale si è effettuata la reazione di geopolimerizzazione potrebbero aver fatto evaporare rapidamente l'acqua, impedendo la dissoluzione e successiva precipitazione omogenea.



**Figura 5.17.** Micrografie SEM del campione F5-1.90%Si-80°C

### 5.2.2 Analisi MAS-NMR

Alcuni campioni sono stati studiati mediante analisi MAS-NMR per stimare il grado di geopolimerizzazione. Nelle strutture geopolimeriche la

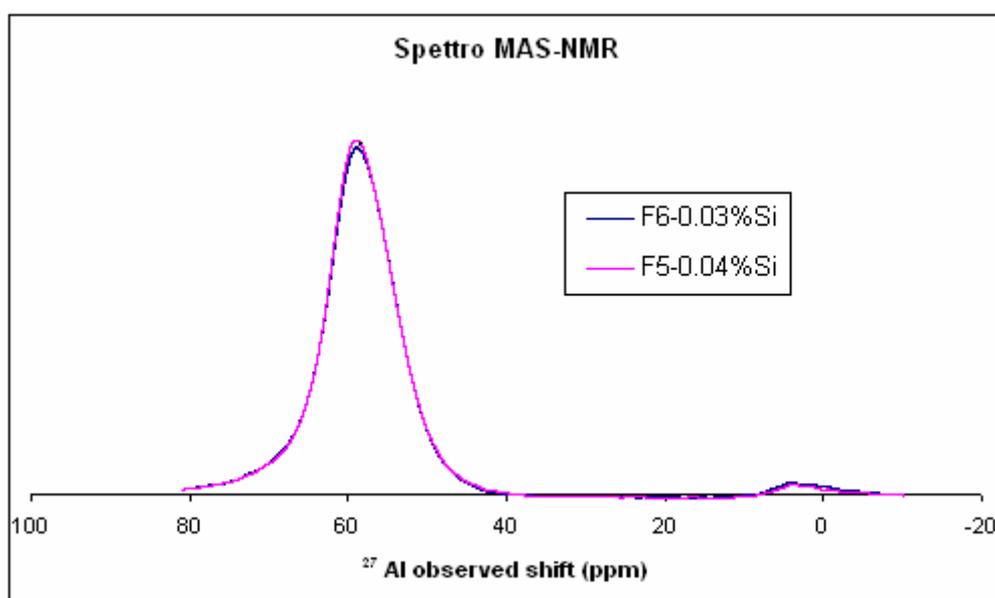
maggior parte dell'alluminio è tetra-coordinato (o tetraedrico) con un segnale a  $50\pm 20$  ppm, anche se possono essere presenti tracce di alluminio esa-coordinato (o ottaedrico) con un segnale a  $0\pm 10$  ppm. D'altra parte il metacaolino mostra tipicamente tre picchi attribuibili all'Al(IV), Al(V) ( $\approx 30$  ppm) e Al(VI) [13]. L'Al(V) non è una forma tetraedrica distorta, ma può essere considerato come una forma metastabile tra la struttura tetraedrica e quella ottaedrica. Dalla quantità di Al(VI) è possibile stimare la quantità del metacaolino non reagito. Facendo una simulazione degli spettri ottenuti è stato possibile quantificare la concentrazione dell'alluminio presente con ognuna delle coordinazioni. Il grado di geopolimerizzazione è ricavato dal rapporto tra l'intensità del picco relativo all'Al(IV) (risonanza a circa 57 ppm) e l'intensità totale delle differenti coordinazioni.

Campione	Grado di geopolimerizzazione (%)
G1-80°C	98
G5-80°C	98
G5-RT	98
G6-80°C	98
F5-0.38%Si-RT	71
F5-0.38%Si-80°C	81
F5-1.15%Si-RT	64
F5-1.15%Si-40°C	68
F5-1.15%Si-60°C	73
F5-1.15%Si-80°C	63
F5-1.90%Si-RT	64
F5-1.90%Si-40°C	63
F5-1.90%Si-60°C	52
F5-1.90%Si-80°C	52
F5-0.04%Si	97
F6-0.03%Si	97

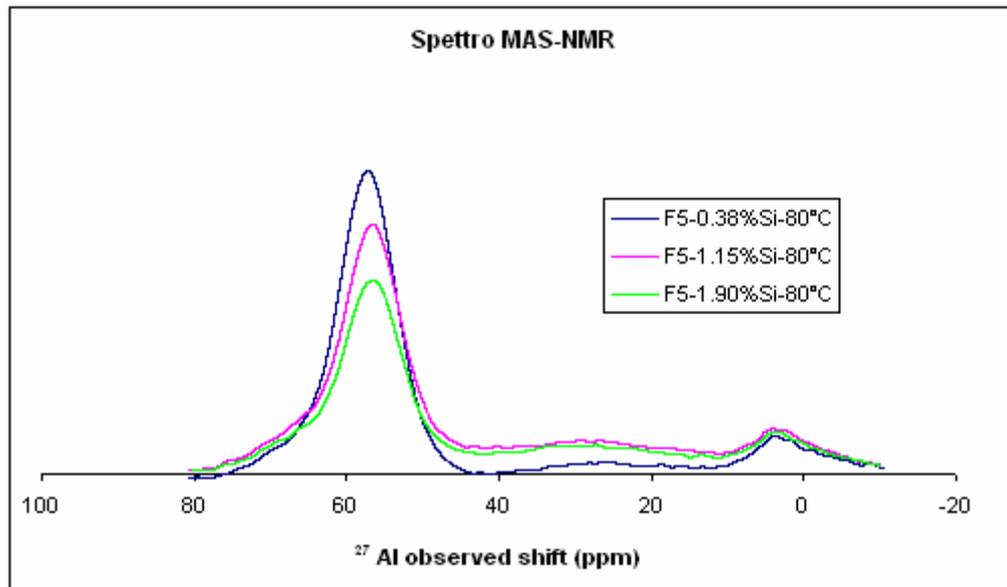
**Tabella 5.3.** Percentuali di geopolimerizzazione ricavate dall'analisi MAS-NMR per i campioni schiumati e le resine geopolimeriche originali.

Confrontando le percentuali di geopolimerizzazione, ottenute per le schiume e per le resine geopolimeriche originali (Tabella 5.3), si nota una netta diminuzione per le schiume ottenute aggiungendo un maggior contenuto di silicio, indice di una incompleta reazione del metacaolino e, conseguentemente,

della reazione di geopolimerizzazione. Come evidenziato nei paragrafi precedenti, la reazione redox sottrae acqua al sistema sia per formare idrogeno (reazione catodica (2)), che per evaporazione legata all'innalzamento di temperatura. Un'elevata quantità di silicio influenza la reazione di geopolimerizzazione, che ha una cinetica lenta, allontanando velocemente il mezzo di reazione (acqua); pertanto le lamelle di metacaolino reagiscono solo superficialmente e le specie  $Al^{3+}$  e  $Si^{4+}$  formate gelificano, ricoprendole e prevenendo così ogni ulteriore dissoluzione.



**Figura 5.18.** Spettro Al-NMR per i campioni F5-0.04%Si e F6-0.03%Si.

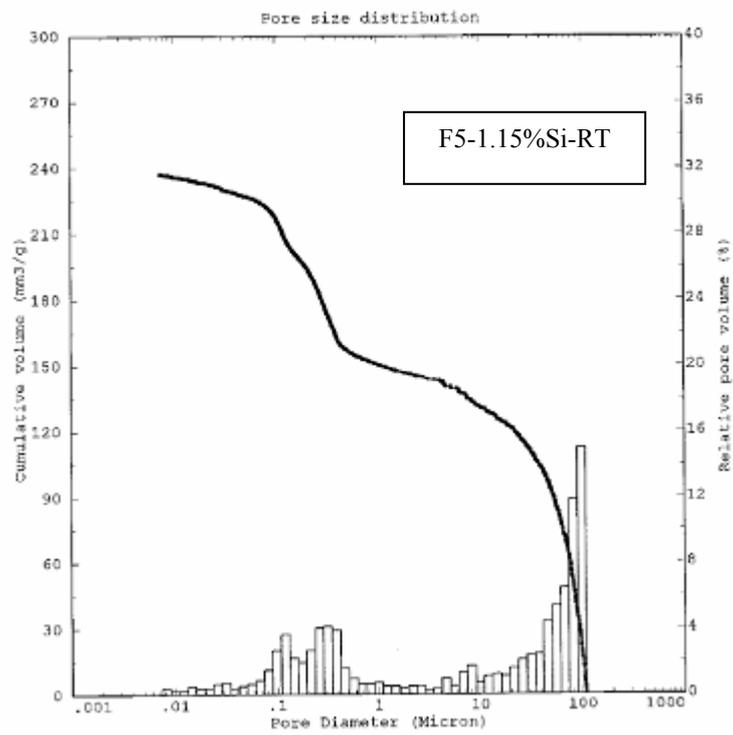


**Figura 5.19.** Spettro Al-NMR per i campioni F5-0.38%Si-80°C, F5-1.15%Si-80°C e F5-1.90%Si-80°C.

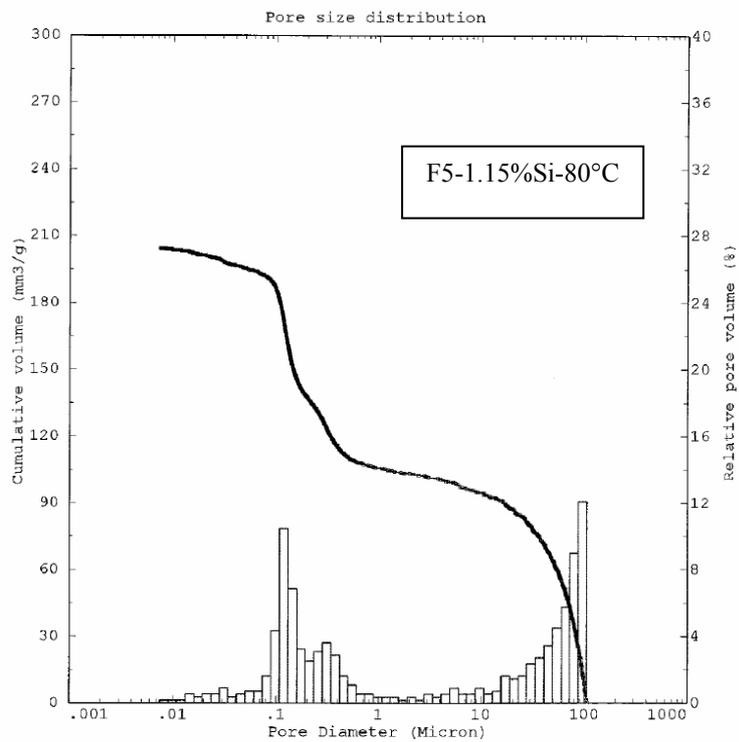
Con un basso quantitativo di silicio (campioni F5-0.04%Si e F6-0.03%Si, non si ha un significativo aumento della temperatura e la reazione di geopolimerizzazione avviene come per le resine geopolimeriche, ottenendosi percentuali di geopolimerizzazione analoghe. Dagli spettri MAS-NMR (Fig. 5.18) si nota come per i campioni a basso contenuto di silicio quasi tutto il metacaolino abbia reagito, trasformandosi in una struttura geopolimerica con l'alluminio in coordinazione tetraedrica. Al contrario, per le schiume con valori più alti di silicio aggiunto, sono evidenti i picchi relativi alla coordinazione VI e V del metacaolino non reagito; nella figura 5.19 sono riportati, a titolo di esempio, i campioni fatti reagire ad 80 °C.

### 5.2.3. Porosimetria ad intrusione di mercurio

Sui campioni F5-1.15%Si-RT, F5-1.15%Si-80°C, F5-0.04%Si e F6-0.03%Si, è stata determinata la macro-porosità ( $\mu\text{m}$ ) utilizzando un porosimetro ad intrusione di mercurio e conducendo l'analisi sui campioni frantumati in un mortaio. Nelle figure 5.20 - 5.23 sono riportate le distribuzioni volumetriche dei pori in funzione del diametro ed il loro volume cumulativo.



**Figura 5.20.** Analisi porosimetrica del campione F5-1.15%Si-RT.



**Figura 5.21.** Analisi porosimetrica del campione F5-1.15%Si-80°C

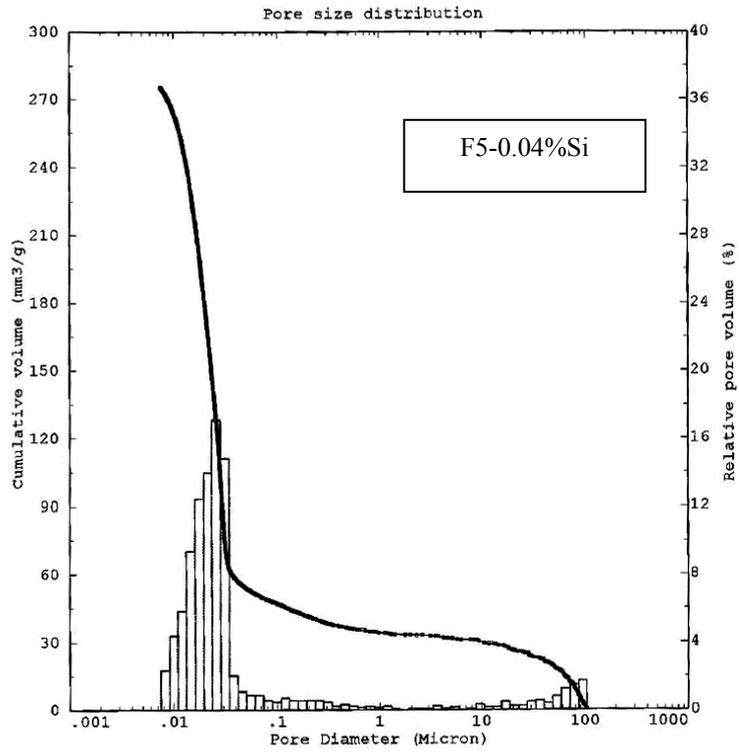


Figura 5.22. Analisi porosimetrica del campione F5-0.04%Si

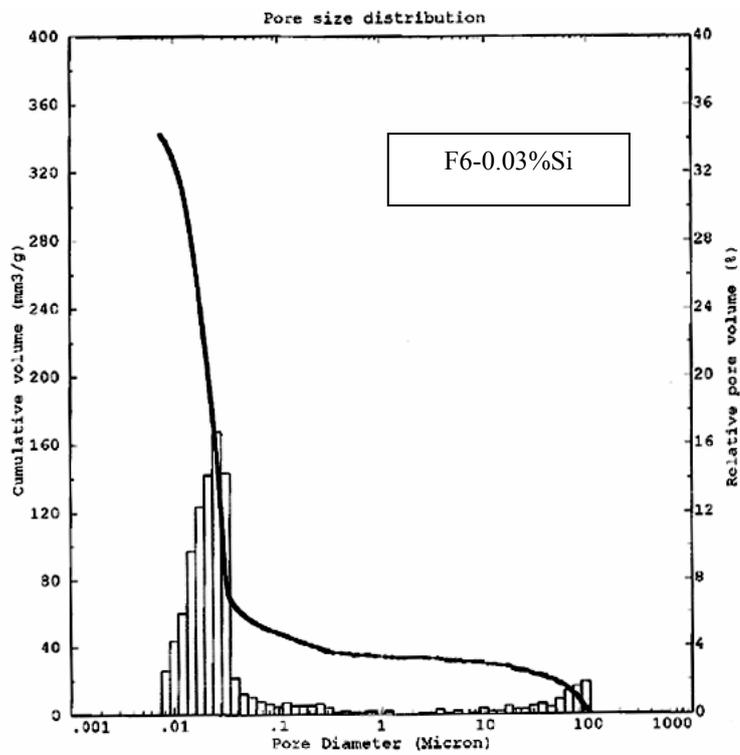


Figura 5.23. Analisi porosimetrica del campione F6-0.03%Si

Campione	Porosità (%)	Diametro medio dei pori ( $\mu\text{m}$ )
F5-1.15%Si-RT	33.8	98.06
F5-1.15%Si-80°C	32.4	95.96
F5-0.04%Si	37.1	0.03
F6-0.03%Si	33.7	0.03
G5	35.6	0.03
G6	56.2	0.54

**Tabella 5.4.** Porosità percentuale e media del diametro dei pori nelle schiume e nelle le resine geopolimeriche originali.

Nelle schiume con l'1.15% di silicio metallico aggiunto (Tabella 5.4) si ottengono valori della porosità piuttosto simili, con la presenza di pori molto grandi. I campioni con un minor quantitativo di silicio, F5-0.04%Si e F6-0.03%Si, presentano invece pori con dimensioni comparabili a quelle delle resine geopolimeriche di riferimento. La microstruttura finale di un materiale geopolimerico consiste di nano-particelle separate da nano-pori, pertanto un geopolimero è intrinsecamente un materiale nanoporoso. Viceversa, nelle schiume addittivate con elevate quantità di silicio metallico, questa caratteristica scompare, quindi la reazione di geopolimerizzazione risulta influenzata dalla reazione esotermica del silicio, che ostacola il completamento della reazione. I dati porosimetrici sono in accordo con quelli dell'analisi MAS-NMR, che evidenzia come nei campioni a basso contenuto di silicio, la reazione di geopolimerizzazione avvenga quasi completamente, mentre, nelle schiume con una percentuale maggiore di silicio la presenza di metacaolino non reagito indichi una reazione non completa.

#### **5.2.4 Area superficiale (BET) per adsorbimento di $N_2$**

Sugli stessi campioni (F5-1.15%Si-RT, F5-1.15%Si-80°C, F5-0.04%Si e F6-0.03%Si) è stata misurata l'area superficiale BET utilizzando il metodo ad un punto (Tabella 5.5).

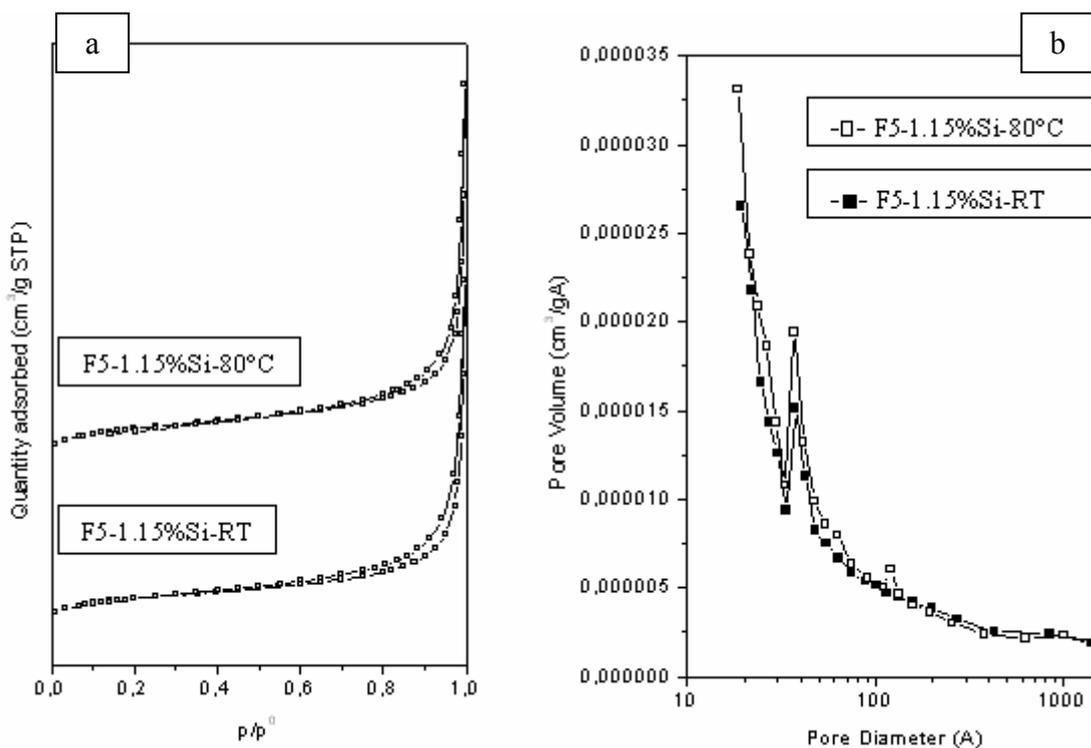
Campione	Area superficiale ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )
F5-1.15%Si-RT	< 1
F5-1.15%Si-80°C	< 1
F5-0.04%Si	39
F6-0.03%Si	31
G6	30
G10	7

**Tabella 5.5.** Valori di aree superficiale ottenuti mediante analisi BET ad un punto, per le schiume e le resine geopolimeriche di riferimento.

Successivamente su alcuni campioni è stata eseguita un'ulteriore analisi BET completa, registrando le isoterme di adsorbimento e desorbimento, per ottenere valori più accurati dell'area superficiale e calcolare il volume cumulativo dei pori e la loro distribuzione differenziale. La misura della porosità risulta complementare a quella effettuata utilizzando il porosimetro ad intrusione di mercurio; infatti dall'isoterma di desorbimento si ricavano i dati relativi ai meso-pori, con diametro compreso tra 100 e 1000 Å (Tabella 5.6).

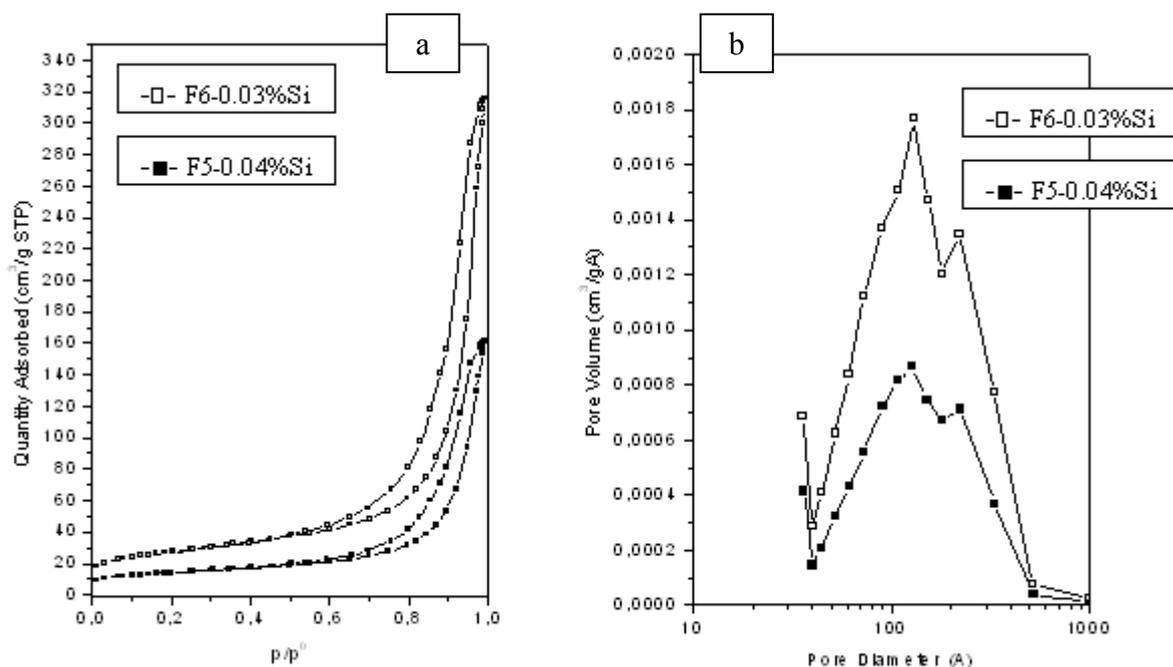
Campione	Area superficiale ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	Volume totale dei pori ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )
F5-1.15%Si-RT	1	0.005
F5-1.15%Si-80°C	1	0.005
F5-0.04%Si	50	0.240
F6-0.03%Si	98	0.480
G6	40	0.250
G10	16	0.080

**Tabella 5.6.** Valori di area superficiale BET e del volume totale dei pori per le schiume e le resine geopolimeriche di riferimento.



**Figura 5.24.** Isotherme di assorbimento e desorbimento di  $N_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  (a) e distribuzioni differenziali dei pori (b), ottenute con il metodo BJH, per i campioni F5-1.15%Si-RT e F5-1.15%Si- $80\text{ }^\circ\text{C}$ .

Bassi valori di area superficiale possono essere attribuiti alla presenza di silicato di potassio che, vetrificando, circonda i precipitati geopolimerici e le particelle di metacaolino non reagito, riempiendo i mesopori e determinando una diminuzione dell'area superficiale dei campioni parzialmente geopolimerizzati (per esempio F5-1.15%Si-RT e F5-1.15%Si- $80\text{ }^\circ\text{C}$ ) (Tabella 5.6). L'analisi dei campioni F5-0.04%Si e F6-0.03%Si evidenzia valori di area superficiale BET elevati, comparabili con quelli ottenuti con le resine geopolimeriche di riferimento. Elevati valori di area superficiale indicano come la reazione di geopolimerizzazione si sia completata, formando nano-precipitati geopolimerici con conseguenti incrementi dei valori di area superficiale.



**Figura 5.25.** Isotherme di assorbimento e desorbimento di N<sub>2</sub> a -196 °C (a) e distribuzioni differenziali dei pori (b), ottenute con il metodo BJH, per i campioni F5-0.04%Si e F6-0.03%Si.

I campioni F5-1.15%Si-RT e F5-1.15%Si-80°C hanno proprietà tessiturali molto simili, con valori dell'area superficiale BET e del volume totale dei pori piuttosto bassi (Tabella 5.6). Entrambe le isoterme (Fig. 5.24) possono essere classificate di tipo II [14], caratteristiche di materiali non porosi o macro-porosi. Le isoterme sono quasi sovrapponibili, con un ciclo di isteresi molto stretto. La distribuzione differenziale delle dimensioni dei pori, calcolata a con il metodo, conferma l'assenza di pori, potendosi considerare il picco a circa 36 Å come un artefatto del metodo stesso.

I campioni F5-0.04%Si e F6-0.03%Si (Fig. 5.25) presentano valori dell'area superficiale BET e del volume totale dei pori più elevati (Tabella 5.6). Le isoterme (Fig. 5.25) possono essere classificate di tipo IV [14], caratteristiche di materiali meso-porosi, con isteresi di tipo H<sub>2</sub>, senza differenze significative nella forma delle isoterme. Per quanto riguarda la distribuzione differenziale della porosità, entrambi i campioni presentano un'ampia distribuzione dei pori con dimensioni fra 40 e 500 Å, nelle quale è possibile individuare due massimi, rispettivamente a circa 130 e 220 Å.

### 5.2.5 Scambio ionico

Lo scambio ionico permette di caratterizzare l'accessibilità della matrice geopolimerica [15]. Su scala atomica, la struttura geopolimerica è amorfa e formata da tetraedri di  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4^-$  collegati negli angoli tramite ossigeni; recenti studi [16] indicano come questi tetraedri formino, all'interno della struttura, anelli di varie dimensioni donando così alla matrice geopolimerica proprietà di scambio ionico. I cationi monovalenti che bilanciano la carica negativa degli  $\text{AlO}_4^-$  possono essere sostituiti da piccoli ioni monovalenti come  $\text{NH}_4^+$ . Quindi il rapporto molare tra gli ioni scambiati e gli atomi di alluminio presenti nel campione, rappresenta una misura del grado di accessibilità della matrice geopolimerica.

La quantità degli ioni  $\text{NH}_4^+$  scambiati è stata ricavata dall'analisi degli spettri FTIR, come riportato nel capitolo 3. I valori ottenuti sono inferiori a quelli ricavati nell'analisi MAS-NMR, che determina la totalità degli atomi di Al(IV) formati nelle geoplimerizzazione, anche se sono coerenti con quanto discusso in precedenza. I campioni con un elevato contenuto di silicio risultano meno geopolimerizzati e quindi con una quantità inferiore di alluminio tetraedrico, che è coinvolto nello scambio ionico. Viceversa, i campioni, F5-0.04%Si e F6-0.03%Si, con un basso contenuto di silicio, presentano valori comparabili con quelli ottenuti per le resine geopolimeriche di riferimento, confermando come la reazione di geopolimerizzazione sia avvenuta con successo anche in questi campioni.

Campione	Accessibilità della matrice geopolimerica (%)
G1-80°C	21
G5-80°C	22
G5-RT	19
G6-80°C	20
F5-0.38%Si-RT	9
F5-0.38%Si-80°C	8
F5-1.15%Si-RT	6
F5-1.15%Si-40°C	8
F5-1.15%Si-60°C	5
F5-1.15%Si-80°C	5
F5-1.90%Si-RT	5
F5-1.90%Si-40°C	4
F5-1.90%Si-60°C	6
F5-1.90%Si-80°C	5
F5-0.04%Si	19
F6-0.03%Si	19

**Tabella 5.7.** Accessibilità percentuale ottenuta per scambio ionico della matrice geopolimerica nei campioni investigati

## 5.2.6 Comportamento termico

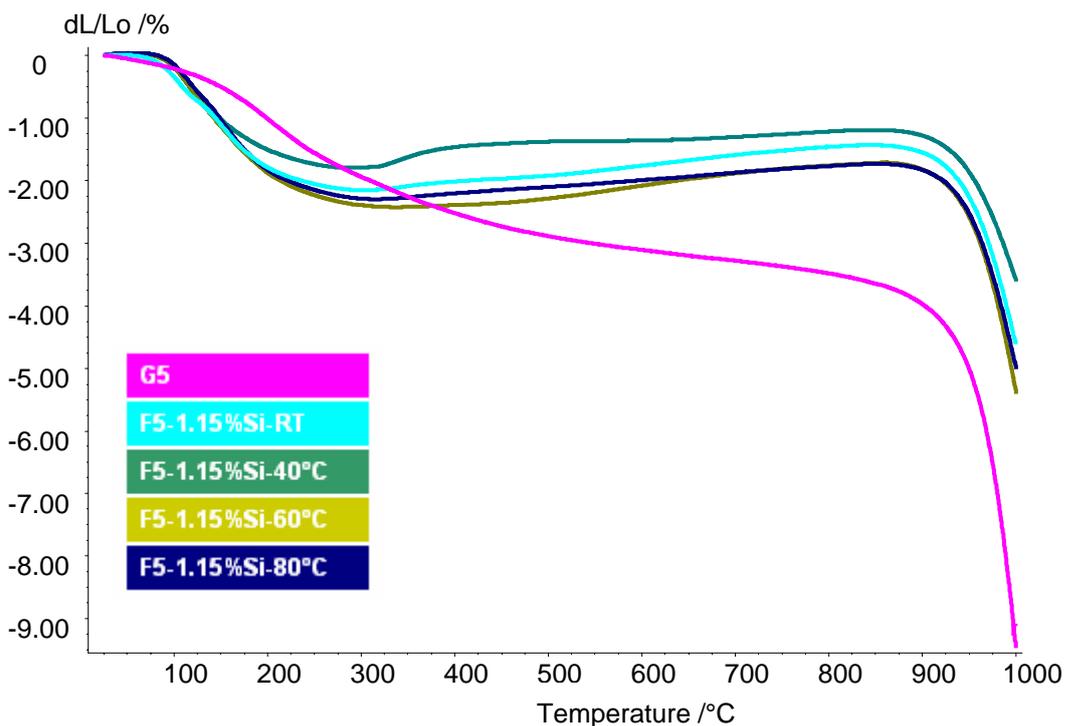
### 5.2.6.1 Analisi dilatometrica

Come riportato nel capitolo 4, con l'innalzamento della temperatura il profilo termico ottenuto dall'analisi dilatometrica può essere suddiviso in quattro campi, in funzione dei fenomeni che avvengono nel campione [17]:

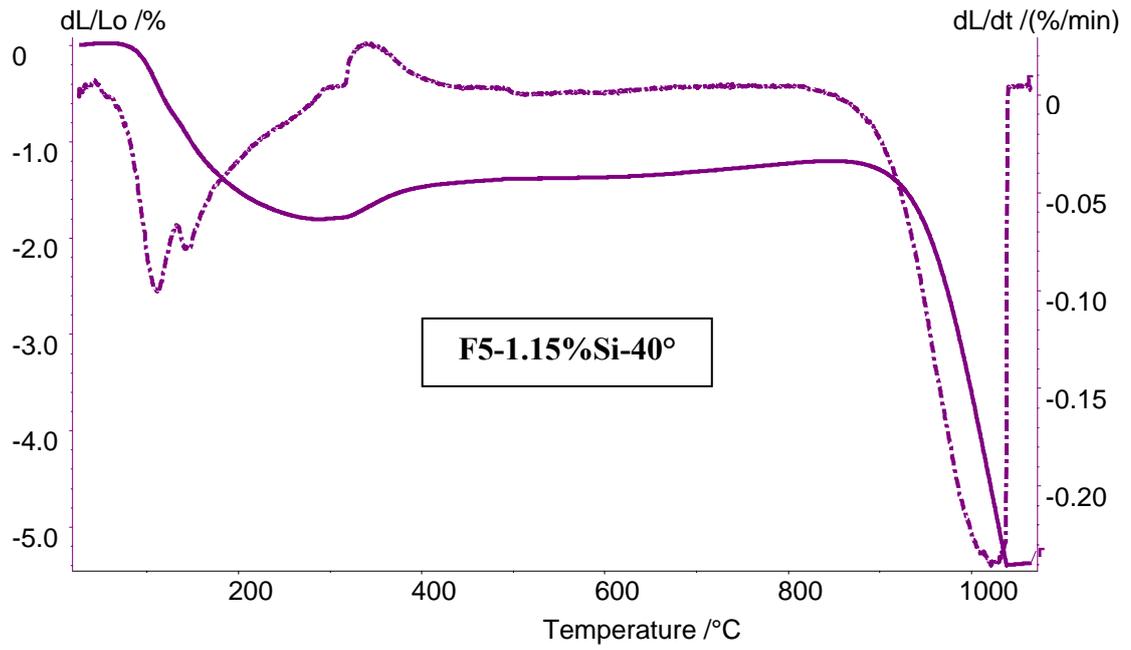
- I) 25 -150°C: evaporazione dell'acqua residua,
- II) 150 -350°C: desorbimento dell'acqua intrappolata nei pori.
- III) 350-850°C: deidrossilazione del gruppo T-OH (T= Si, Al) presente nei campioni geopolimerizzati
- IV)  $\geq 850^\circ\text{C}$ : sinterizzazione in flusso viscoso, cristallizzazione della leucite, fusione del campione.

Per tutte i campioni schiumati si riscontrano andamenti analoghi a quelli riportati in letteratura [17], simili tra loro nei campi I e IV (Fig. 5.26 – 5.29). Nei campi II e III il profilo termico si discosta da quelle delle resine geopolimeriche di riferimento, poiché in queste ultime si ha un ritiro

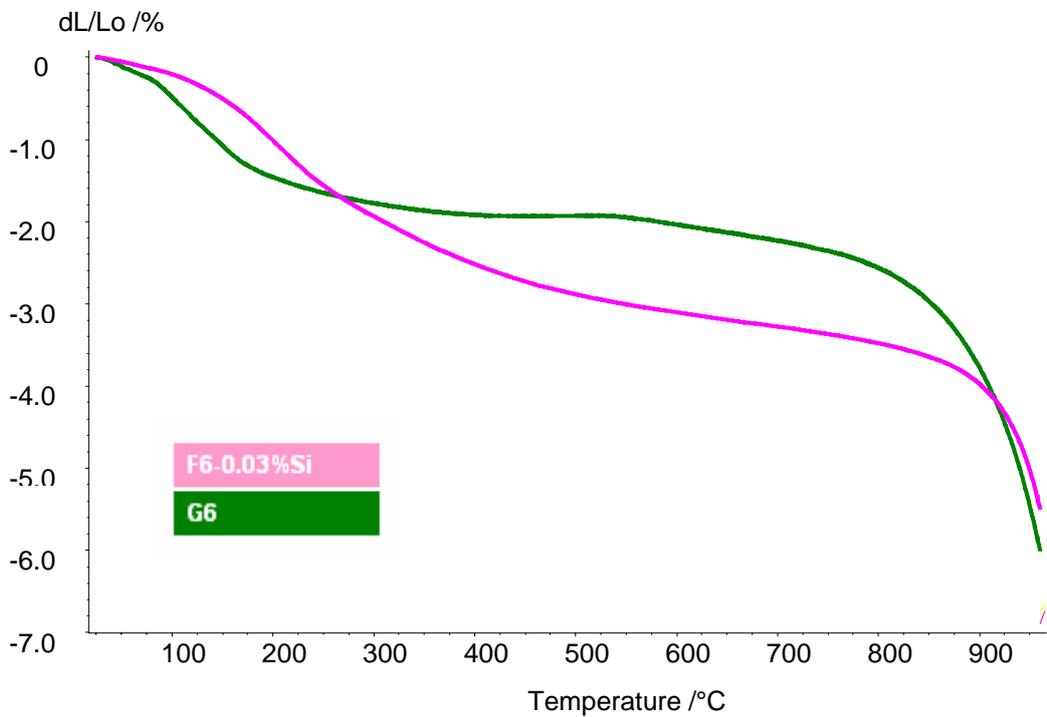
dimensionale continuo, mentre nelle schiume ottenute con aggiunte consistenti di Si (campioni F5-1.15%Si) (Fig. 5.26 e 5.27) si osserva un forte rallentamento, che diventa poi una vera e propria espansione. In particolare si nota la presenza di un flesso a circa 400 °C, che può essere attribuito all'inizio della transizione vetrosa del silicato di potassio [18], seguito da un tratto rettilineo. Questo fenomeno è correlabile al grado di geopolimerizzazione: infatti, nella schiuma F5-1.15%Si-60°C (geopolimerizzazione del 73%) questo flesso è meno evidente che nelle altre schiume con lo stesso tenore di silicio aggiunto, ma meno geopolimerizzate (63-68%). Il profilo termico della schiuma F6-0.03%Si, nella quale la geopolimerizzazione è quasi completa e la superficie specifica BET elevata, ricalca quello di letteratura, senza evidenze del flesso legato alla transizione vetrosa.



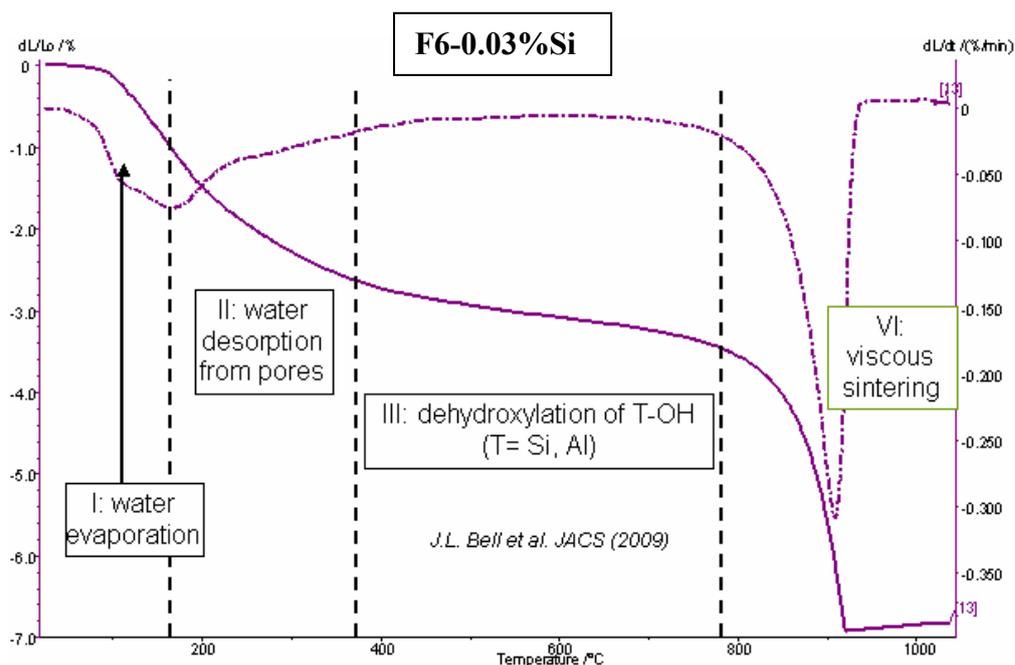
**Figura 5.26.** Curve dilatometriche dei campioni G5, F5-1.15%Si fatti reagire a RT, 40 °C, 60 °C e 80 °C



**Figura 5.27.** Curva dilatometrica del campione F5-1.15%Si-40°C e relativa curva derivata.



**Figura 5.28.** Curve dilatometriche per i campioni F6-0.03%Si e la resina geopolimerica di riferimento G6



**Figura 5.29.** Curva dilatometrica del campione F6-0.03%Si

#### 5.2.6.2. Prove termiche in “Elevator”

Sulla base del profilo termico ottenuto nelle analisi dilatometriche, sono state effettuate le prove termiche introducendo i campioni F5-0.04%Si e F6-0.03%Si in un forno a pozzo (Elevator) direttamente a 800 °C, 1000 °C e 1200 °C e per 1 h, misurando i valori di ritiro lineare e dell’area superficiale BET (metodo ad 1 punto) (Tabella 5.8).

Campione	Area superficiale (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )			Variazione della dimensione lineare (%)		
	Tal quale	800 °C	1000 °C	800 °C	1000 °C	1200 °C
F5-0.04%Si	39	30	< 1	-3.5±0.006	- 17.8±0.01	- 12.5±0.03
F6-0.03%Si	31	27	< 1	- 2.8±0.002	- 24.5±0.01	- 21.4±0.03

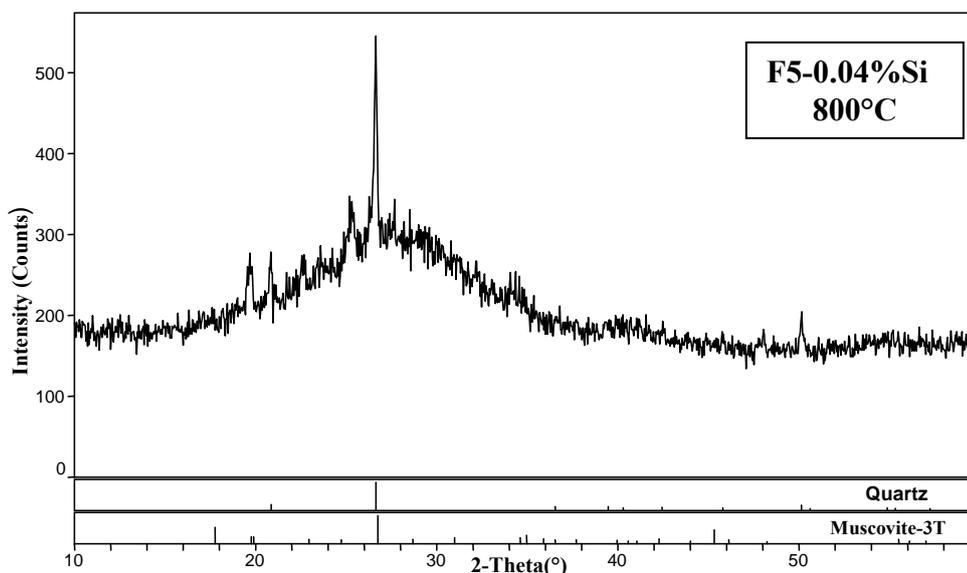
**Tabella 5.8.** Valori di area superficiale BET (metodo ad 1 punto) e della variazione della dimensione lineare (%) nei campioni F5-0.04%Si e F6-0.03%Si dopo trattamento termico in “Elevator”.

Campione	Variazione del peso (%)		
	800 °C	1000 °C	1200 °C
F5-0.04%Si	-11.4	-14.4	-13.8
F6-0.03%Si	-8.1	-11.9	-12.1

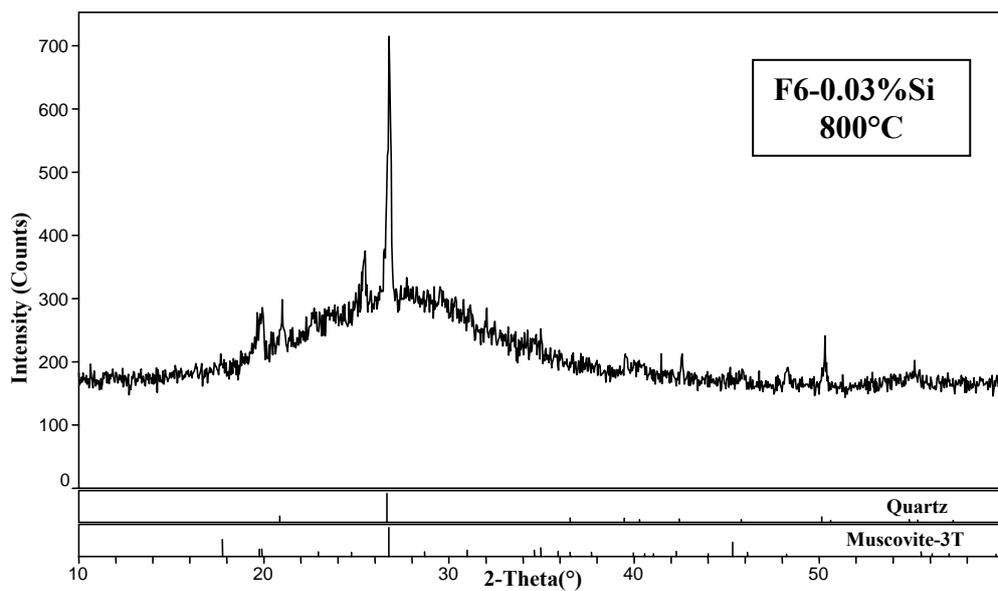
**Tabella 5.9.** Variazione di peso (%) nei campioni F5-0.04%Si e F6-0.03%Si dopo trattamento termico in “Elevator”.

La modesta diminuzione della dimensione lineare dopo trattamento a 800 °C è congruente con il profilo termico registrato dall’analisi dilatometrica. All’aumentare della temperatura si osservano fenomeni di sinterizzazione, in conseguenza dei quali il sistema di nano-particelle e nano-pori evolve verso uno stato di massima densità e minima porosità, determinando il netto calo di superficie specifica a 1000 °C.

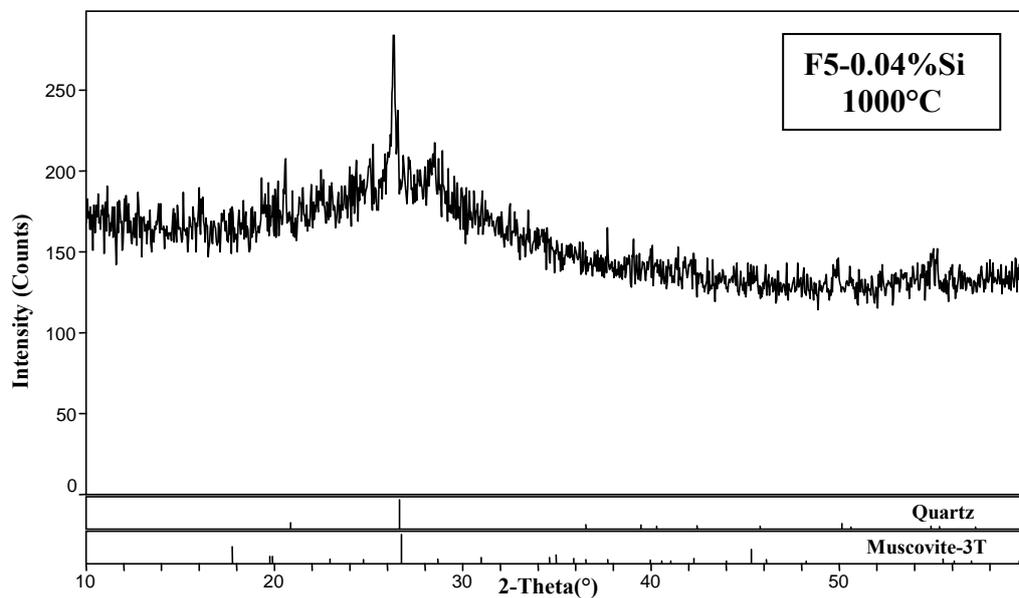
Il trattamento termico determina anche una variazione del peso del campione, che diminuisce con l’aumentare della temperatura (Tabella 5.9). Dopo le prove termiche sono stati registrati i diffrattogrammi dei raggi X dei vari campioni (Fig. 5.30 – 5.33).



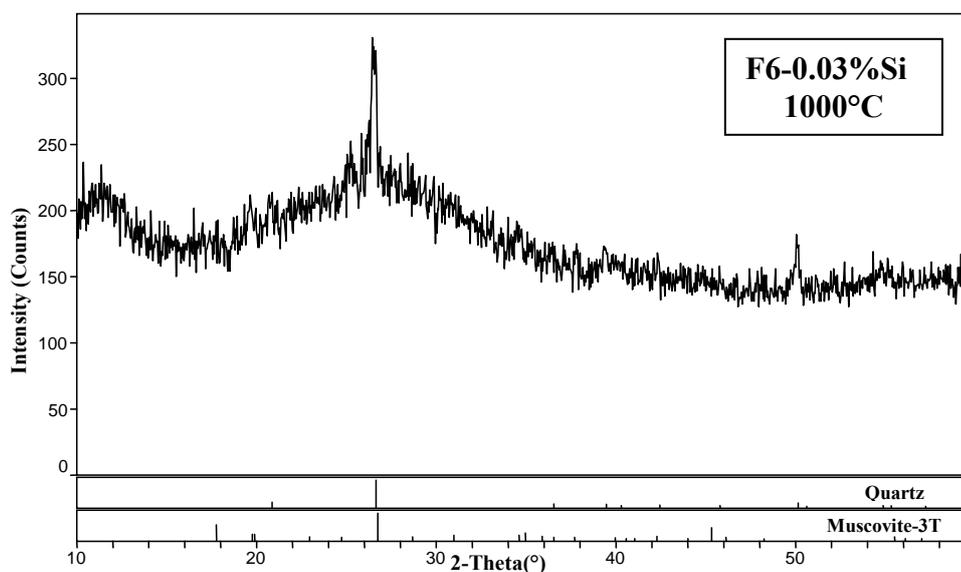
**Figura 5.30.** Diffrattogramma RX del campione F5-0.04%Si dopo trattamento termico in “Elevator” a 800 °C per 1 h.



**Figura 5.31.** Diffrattogramma RX del campione F6-0.03%Si dopo trattamento termico in “Elevator” a 800 °C per 1 h.



**Figura 5.32.** Diffrattogramma RX del campione F5-0.04%Si dopo trattamento termico in “Elevator” a 1000 °C per 1 h.



**Figura 5.33.** Diffrattogramma RX del campione F6-0.03%Si dopo trattamento termico in “Elevator” a 1000 °C per 1 h.

Per entrambi i campioni, dopo il trattamento termico a 800 e 1000 °C, si registrano diffrattogrammi RX tipici di fasi geopolimeriche prevalentemente amorfe. Qualitativamente si osserva che la quantità di fase amorfa aumenta con la temperatura passando da 800 °C a 1000 °C; sono inoltre ancora presenti i segnali delle fasi cristalline quarzo ( $\text{SiO}_2$ ) e muscovite  $((\text{K,Na})(\text{Al,Mg,Fe})_2(\text{Si}_{3.1}\text{Al}_{0.9})\text{O}_{10}(\text{OH})_2)$  appartenenti al metacaolino iniziale, meno reattive nella reazione di geopolimerizzazione.

### 5.3 Bibliografia

- [1] V. Vaou, D. Papias, Thermal insulating foamy geopolymers from perlite, *Miner. Engin.* **23** (2010) 1146–1151.
- [2] A.M. Papadopoulos, State of the art in thermal insulation materials and aims for future developments, *Ener. Buildings* **37** (2005) 77–86.
- [3] A. Karamanos, S. Hadjarakou, A.M. Papadopoulos, The impact of temperature and moisture on the thermal performance of stone wool, *Ener. Buildings* **40** (2008) 1402–1411.
- [4] V. Medri, S. Fabbri, J. Dedecek, Z. Sobalik, Z. Tvaruzkova, A. Vaccari, Role of then morphology and the dehydroxylation of metakaolins on geopolymerization, *Appl. Clay Sci.* **50** (2010) 538–545.
- [5] W.M. Kriven, J.L. Bell, M. Gordon, Microstructure and Microchemistry of fully-reacted geopolymers and geopolymer matrix composites, *Ceram. Transact.* **153** (2003) 227-250.
- [6] Duxson P., Luckey G.C., and Van Deventer J.S.J., Thermal Conductivity of Metakaolin Geopolymers Used as a First Approximation for Determining Gel Interconnectivity, *Ind. Eng. Chem. Res.* **45** (2006) 7781-7788.
- [7] E. Kamseu, Geopolymer materials as new matrices for structural and insulating applications, Ph.D Thesis, Univ. of Modena and Reggio Emilia, (2011) 191
- [8] E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, C. Peyratout, A. Smith, S. Arri-Clacens, JM. Clacens, S. Rossignol. Silica fume as porogen agent in geo-materials at low temperature. *J. Eur. Ceram. Soc.* **30** (2010) 1641-1648.
- [9] X.G. Zhang, Electrochemistry of Silicon and its Oxide., Kluwer, New York (USA), 2001.
- [10] E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, C. Peyratout, A. Smith, S. Rossignol, In situ inorganic foams prepared from various clays at low temperature, *Appl. Clay Sci.* **51** (2011) 15–22.
- [11] A. Roine, HSC Chemistry 5.1, Outokumpu Research Oy, Finland.
- [12] John L. Provis, Grant C. Lukey, and Jannie S. J. van Deventer DoGeopolymers Actually Contain Nanocrystalline Zeolites? A Reexamination of Existing Results, *Chem. Mater.* **17** (2005) 3075-3085

- [13] P. Duxon, G.C. Lukey, F. Separovic, J.S.J. van Deventer, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44** (2005) 832
- [14] IUPAC, *Pure & Appl. Chem.*, **57** (4) 1985, 603-619
- [15] J. Dedecek, Z. Tvaruzkova, Z. Sobalik, Metal Ions as Probes for Characterization of Geopolymer Materials. *J. Am. Ceram. Soc.*, **91** [9] 3052–3057 (2008) DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02577.xr 2008 The American Ceramic Society
- [16] P. Sazama, O. Bortnovsky, J. Dedecek, Z. Tvaruzkova, Z. Sobalik, Geopolymer based catalysts-New group of catalytic materials, *Catal. Today* **164** (2011) 92-99
- [17] J.L. Bell, P.E. Driemeyer, W.M. Kriven, Formation of ceramics from metakaolin-based geopolymers. Part II. K-based geopolymer, *J. Am. Ceram. Soc.* **92** (2009) 607–615.
- [18] W. Mi-tang, C. Jin-shu, 2010. Viscosità and thermal expansion of rare earth containing soda-lime-silicate glass. *J. Alloys Compd.* **504** (2010) 273-276.

## **6. SCHIUME GEOPOLIMERICHE COMPOSITE A BASE DI ALLUMINA**

Negli anni '70 Joseph Davidovits sviluppò i geopolimeri come alternativa refrattaria alle matrici organiche nei materiali compositi [1, 2].

Nei materiali compositi, la carica funge da rinforzo quando dispersa all'interno della matrice ha il compito di assicurare rigidezza e resistenza meccanica, assumendo su di sé la maggior parte del carico esterno.

Gli impasti geopolimerici sono quasi sempre compositi: cariche e/o additivi vengono introdotti per mantenere la stabilità dimensionale durante la presa, migliorare la reologia, aumentare o diminuire la velocità di presa, migliorare le proprietà meccaniche o termiche e funzionalizzare il materiale [3,4]. Quando consolida un impasto costituito solamente dai reagenti del processo di geopolimerizzazione, questo è soggetto a perdita d'acqua per evaporazione e a un conseguente notevole ritiro dimensionale [2]. Questo genera la formazione e propagazione di cricche nella matrice geopolimerica. Oltre a trattamenti di consolidamento mirati alla lenta evaporazione dell'acqua (Capitolo 5), è possibile contrastare questo effetto aggiungendo all'impasto delle cariche minerali, generalmente inerti o scarsamente reattive in soluzione alcalina, come sabbia, quarzo, corindone, mullite, zircono ecc. .

È fondamentale che le cariche siano:

- compatibili termicamente con la matrice geopolimerica, per evitare stress termici in temperatura.
- inerti o parzialmente inerti durante il processo di geopolimerizzazione.

La scelta della carica o del rinforzo di natura ceramica, metallica, plastica, sotto forma di polvere, grani, fibre corte o lunghe, tessuti, reti o intelaiature, permette di ottimizzare le specifiche proprietà fisiche o meccaniche dei materiali, in funzione delle applicazioni a cui sono destinati [5].

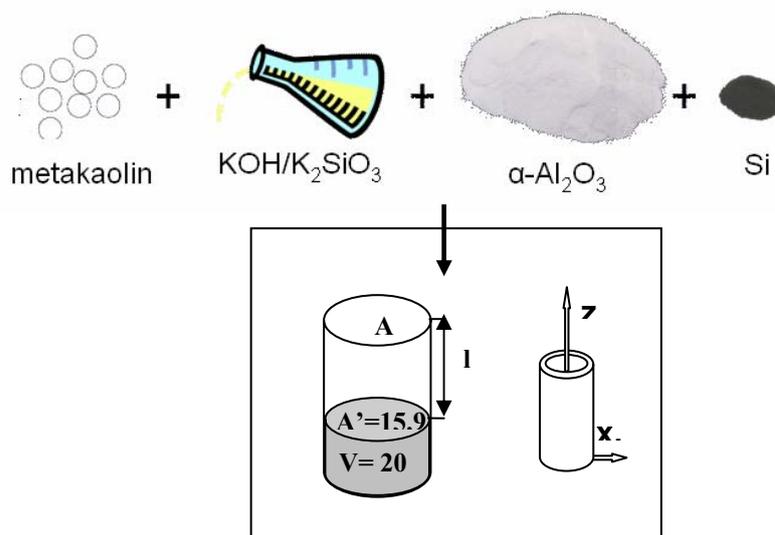
In questo lavoro di tesi, alcuni campioni sono stati caricati con allumina (corindone), la quale mantiene la stabilità dimensionale del materiale a base geopolimerica tamponando il ritiro lineare causato dalla perdita d'acqua

durante la reazione di geopolimerizzazione. È stata scelta l'allumina perché è il tipico materiale di supporto in catalisi.

## 6.1 Preparazione delle schiume a base di allumina

I campioni sono stati preparati producendo un impasto a base geopolimerica (miscelazione di una polvere reattiva con un legante a base acquosa) ed aggiungendo allumina come carica inerte. I nano precipitati geopolimerici, che si formano durante la geopolimerizzazione e che costituiscono la matrice geopolimerica, fungono da collante per le cariche che rendono stabile e funzionale il materiale. I campioni compositi sono stati ottenuti variando diversi parametri quali: quantità di carica aggiunta, tempo di miscelazione, trattamento termico di consolidamento.

Ogni campione è stato miscelato meccanicamente per 20 minuti a 100 rpm, nell'ultimo minuto di miscelazione si è aggiunto il silicio metallico e la miscela di reazione è stata posta in contenitori di plastica con un diametro di 4.5 cm, rapporto  $A/V = \text{superficie aperta (cm}^2\text{)}/\text{volume di miscela iniziale (cm}^3\text{)} = 0.8\text{cm}^{-1}$  e  $l = 4.5\text{cm}$  (l distanza tra A e A') (Fig.6.1).



**Figura 6.1** Rappresentazione schematica della sintesi di un composito a base geopolimerica .

I campioni AF1 e AF2 prodotti, le cui composizioni sono riportate nel Capitolo 3, si differenziano per un diverso quantitativo di carica e di acqua. Nel campione AF1 l'allumina è il 33.3% in peso mentre nell'AF2 il 61.6%, rispetto alla composizione iniziale. Inoltre in AF1  $H_2O/K_2O = 23$ , mentre in AF2  $H_2O/K_2O = 58$ .

Il campione AF1 (Fig. 6.2) risulta più espanso di AF2. Infatti un minor volume di carica e conseguentemente un minor peso consentono una maggiore espansione delle bolle di idrogeno poichè la parete del poro oppone una minore resistenza alla pressione esercitata dal gas. Nel campione AF2 a causa di una maggiore quantità di carica è necessaria una maggiore quantità di acqua per abbassare la viscosità della miscela e consentire l'espansione.

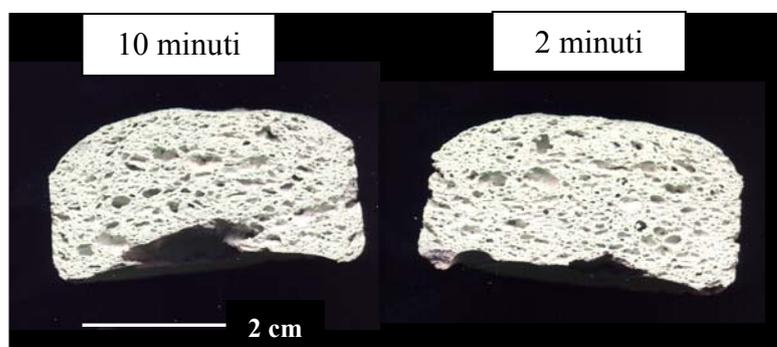


**Figura 6.2.** Campione AF1.

Inizialmente i campioni sono stati miscelati per 20 minuti, come fatto per le precedenti schiume senza carica e la reazione di geopolimerizzazione e consolidamento è stata fatta avvenire in stufa ad 80°C.

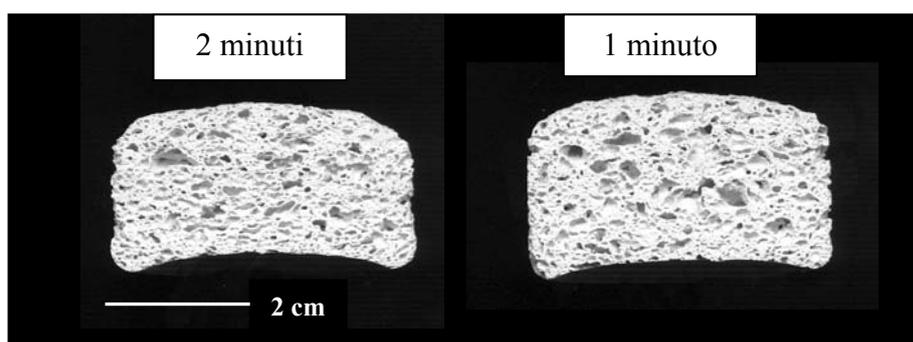
Poiché la reazione di geopolimerizzazione è favorita dalla miscelazione [6], tempi lunghi di miscelazione portano ad uno stadio avanzato la reazione e di conseguenza la miscela diventa più viscosa, ovvero tende a consolidarsi. Pertanto il campioni sono difficili da omogeneizzare, in particolare la composizione AF2 con un maggior contenuto di allumina. Inoltre i campioni risultano poco espansi, perché il sistema consolida velocemente impedendo l'espansione.

Diminuendo il tempo di miscelazione (10 e 2 minuti) si ottengono dei campioni AF2 più espansi, con pori meglio sviluppati ma ancora un po' schiacciati, in un range ampio che va dai 50  $\mu\text{m}$  ai 7mm (Tabella 6.1) (Fig.6.3).



**Figura 6.3.** Campione AF2 ottenuto con diversi tempi di miscelazione; 10 minuti e 2 minuti.

Modificando il trattamento termico di consolidamento (ovvero 24h a temperatura ambiente e successivamente 80°C per altre 24h per eliminare l'acqua residua) e miscelando per 2 minuti e 1 minuto, i campioni di composizione AF2 così ottenuti risultano maggiormente espansi e con pori più rotondi di dimensioni comprese in un ampio range che va dai 50  $\mu\text{m}$  ai 7mm (Fig.6.4) (Tabella 6.1).



**Figura 6.4.** Campione AF2 ottenuto con diversi tempi di miscelazione; 2 minuti e 1 minuto e con trattamento di consolidamento di 24h RT e 24h 80°C.

Lasciando i campioni a temperatura ambiente per 24h non si ha un consolidamento e una rimozione dell'acqua troppo veloci, e la reazione di espansione ad opera del silicio può avvenire maggiormente. L'ulteriore

diminuzione del tempo di miscelamento abbassa la velocità di consolidamento del sistema favorendo l'espansione.

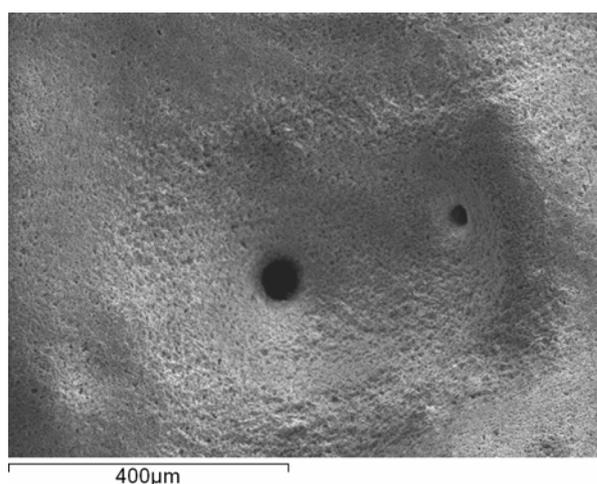
Campione	V finale (cm <sup>3</sup> )	Espansione percentuale (%)	Densità geometrica (g/cm <sup>3</sup> )	Porosità percentuale (%)
AF1-20 minuti-80°C	55	175	0.695	75.4
AF2-2 minuti-80°C	34	70	1.010	71.5
AF2-10 minuti-80°C	32	60	1.011	71.5
AF2-1 minuto-RT	40	100	0.958	73.0
AF2-2 minuti-RT	37	85	1.013	71.5

**Tabella 6.1.** Volume finale, espansione percentuale e densità geometrica per i campioni prodotti.

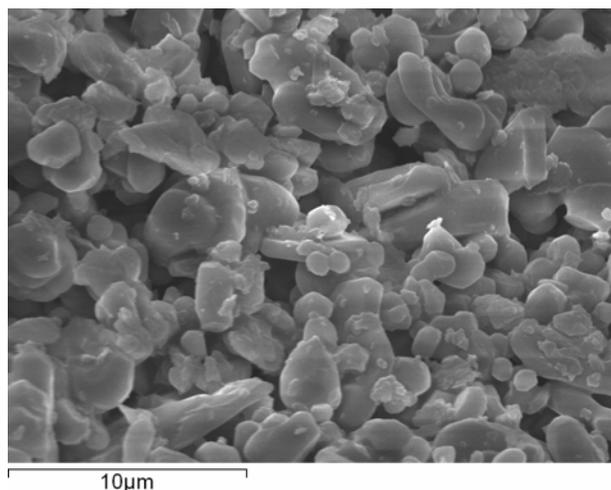
## 6.2 Caratterizzazione delle schiume caricate con allumina

### 6.2.1 Analisi microstrutturale al microscopio elettronico (SEM)

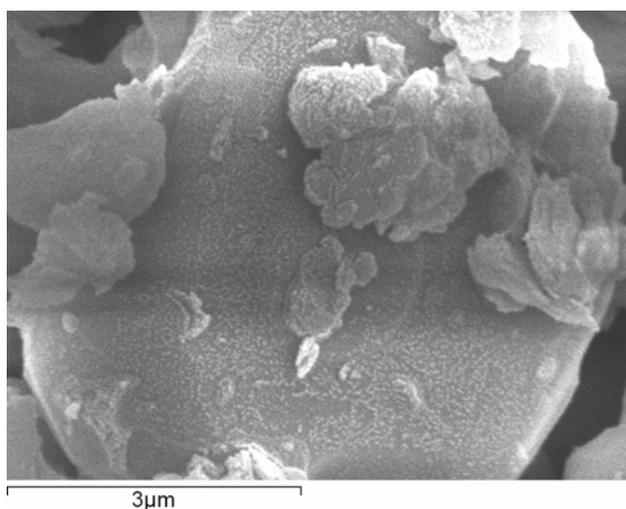
Si è deciso di osservare, tramite microscopio elettronico, il campione che dopo il consolidamento ha mostrato la migliore struttura porosa e cioè il campione AF2-1 minuto-RT.



**Figura 6.5.** Micrografia SEM del campione AF2-1 minuto-RT; superficie del poro.



**Figura 6.6.** Micrografia SEM del campione AF2-1 minuto-RT; grani di allumina sulla superficie del poro.



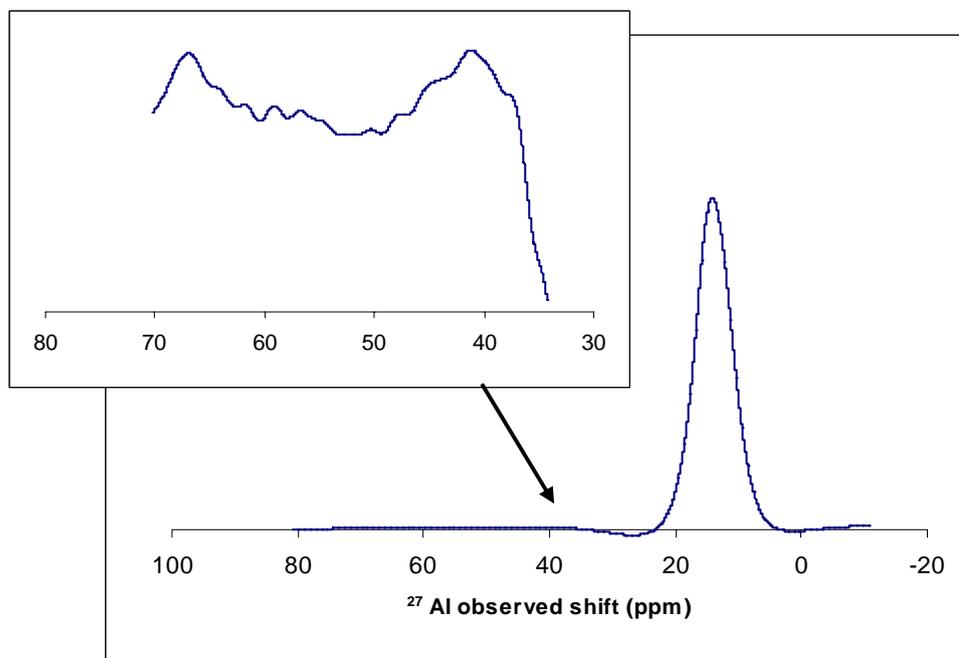
**Figura 6.7.** Micrografia SEM del campione AF2-1 minuto-RT; precipitati geopolimerici sui grani di allumina.

Le pareti degli ultramacropori presentano finestre di fuga del gas ( $H_2$ ) sprigionato dalla reazione redox del silicio metallico [7]. Le superfici dei pori sono microporose con porosità dimensionalmente simile a quella dei grani di allumina. Il legante geopolimerico si presenta come nanoprecipitati geopolimerici nucleati sulla superficie dei grani di allumina, o agglomerati lamellari di nanoprecipitati derivati dalla trasformazione delle lamelle di metatacaolino. Nei campioni esaminati in questo stadio non si evidenzia la presenza di silicato di potassio non reagito.

### 6.2.2 Analisi MAS-NMR

Alcuni campioni sono stati sottoposti ad analisi MAS-NMR per stimare il grado di geopolimerizzazione. Come già detto nei precedenti capitoli, nelle strutture geopolimeriche la maggior parte dell'alluminio è tetra-coordinato (o tetraedrico) con un segnale a  $50 \pm 20$  ppm, anche se possono essere presenti tracce di alluminio esa-coordinato (o ottadrico) con un segnale a  $0 \pm 10$  ppm. Il metacaolino mostra tipicamente tre picchi: Al(IV), Al(V) ( $\approx 30$  ppm) e Al(VI) [8]. Dalla quantità di Al(VI) si può stimare la quantità del metacaolino non reagito.

Dagli spettri ottenuti non risulta possibile, tramite simulazione, quantificare la concentrazione dell'alluminio per ogni picco relativo alle diverse coordinazioni. Il segnale dell'alluminio dell'allumina, copre i segnali dell'alluminio presente nella struttura geopolimerica; infatti nel campione abbiamo molta carica rispetto alla parte geopolimerica. La percentuale di geopolimerizzazione non può essere calcolata, ma facendo un ingrandimento dello spettro fra i 30 e i 70 ppm (Fig. 6.8) è possibile vedere che la parte geopolimerica è presente, anche se risulta poco geopolimerizzata.



**Figura 6.8.** Spettro Al NMR del campione AF2-1minuto-RT, con ingrandimento fra 30 e 70 ppm.

### 6.2.3 Scambio ionico

Come già detto nei precedenti capitoli, lo scambio ionico è un metodo di caratterizzazione dei geopolimeri, in particolare dell'accessibilità della matrice geopolimerica [9]. Su scala atomica, la struttura geopolimerica è amorfa e formata da tetraedri di  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4^-$  collegati negli angoli tramite ossigeni. Studi recenti [10] indicano come questi tetraedri formino, all'interno della struttura, anelli di varie dimensioni donando così alla matrice geopolimerica proprietà di scambio ionico. Tutti i cationi monovalenti che bilanciano la carica negativa di  $\text{AlO}_4^-$  possono essere sostituiti da piccoli ioni monovalenti come  $\text{NH}_4^+$ . Perciò, il rapporto molare tra gli ioni scambiati e gli atomi di alluminio presenti nel campione, rappresenta una misura del grado di accessibilità della matrice geopolimerica.

La concentrazione degli ioni  $\text{NH}_4^+$ , che corrisponde a quella dell'alluminio accessibile, viene ricavata dall'analisi degli spettri IR, come riportato nel capitolo 3.

Campione	% di accessibilità della matrice geopolimerica
AF2-1 minuto-RT	0.5
AF2-2 minuti-RT	1.4

**Tabella 6.2.** Percentuali di accessibilità della matrice geopolimerica dei campioni, ottenute per scambio ionico.

Per i campioni si ottengono dei valori molto bassi di accessibilità della matrice geopolimerica (Tabella 6.2).

In questi campioni si è usato per l'espansione il 3.6% p/p di silicio rispetto alla parte geopolimerica del campione. Dalle precedenti analisi fatte nel capitolo 5 si è visto come campioni con un alto contenuto di silicio risultino meno geopolimerizzati e quindi con una quantità inferiore di alluminio tetraedrico, coinvolto nello scambio ionico. Si può però dire che il campione AF2-2 minuti-RT risulta più geopolimerizzato rispetto al campione AF2-1

minuti-RT probabilmente perché un maggior tempo di miscelazione ha favorito la geopolimerizzazione.

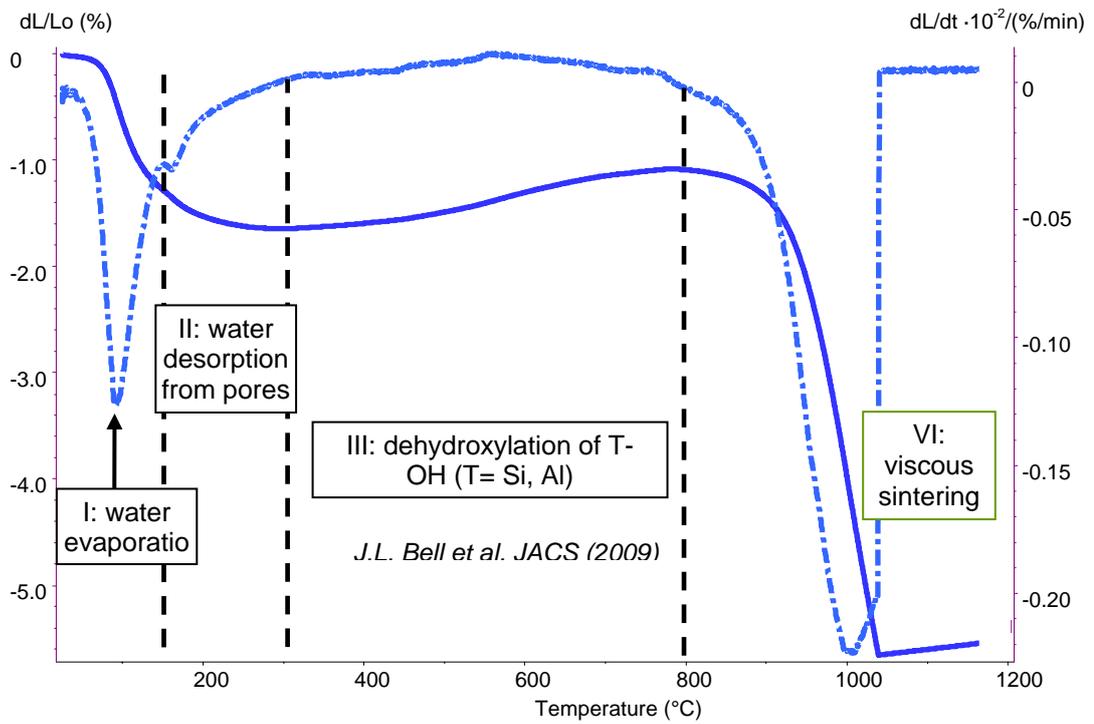
#### **6.2.4 Analisi dilatometrica**

Come riportato già nel capitolo 4, con l'innalzamento della temperatura il profilo termico ottenuto dall'analisi dilatometrica può essere suddiviso in quattro campi in base ai fenomeni che avvengono nel campione (Fig.6.9)[4]:

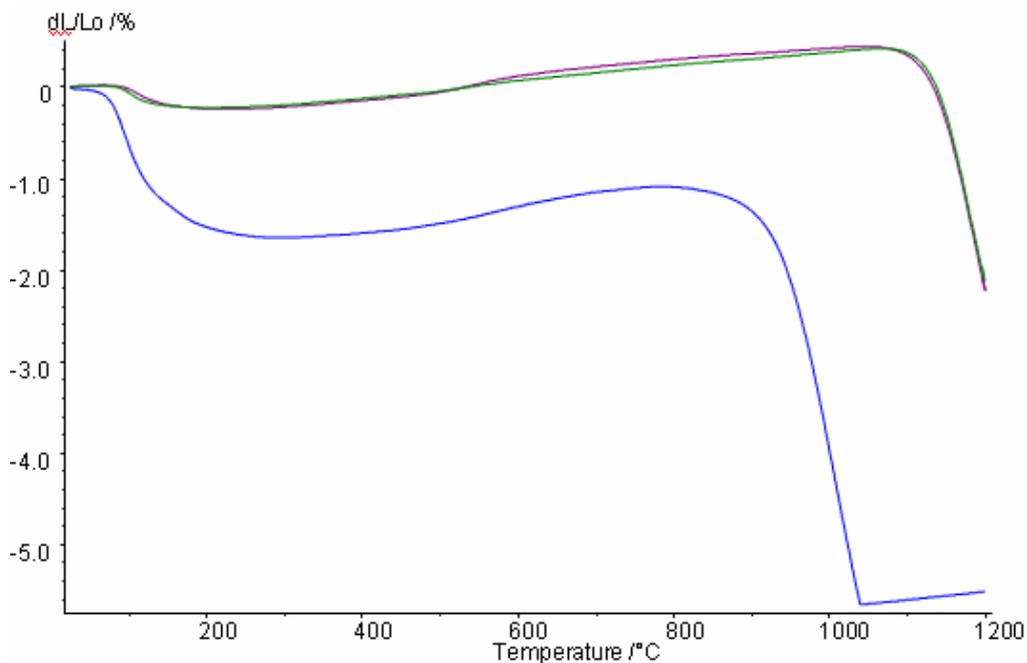
- I) 25 -150°C: evaporazione dell'acqua residua.
- II) 150 -350°C: desorbimento dell'acqua intrappolata nei pori.
- III) 350-850°C: deidrossilazione del gruppo T-OH (T = Si, Al ) presente nei campioni geopolimerizzati.
- IV)  $\geq 850^\circ\text{C}$ : sinterizzazione per flusso viscoso, cristallizzazione della leucite, fusione del campione.

Per tutte le schiume si riscontrano andamenti riconducibili ai dati bibliografici [4], in particolare per il campo I e parzialmente nel campo IV. Nei campi II e III il profilo termico si discosta da quelle delle resine geopolimeriche poiché in queste ultime si ha un ritiro dimensionale continuo, mentre nelle schiume caricate con allumina come in quelle esclusivamente geopolimeriche con alti tenori di silicio aggiunto, si ha un forte rallentamento che diventa una vera e propria espansione. La quantità di carica aggiunta modifica molto il profilo termico nel campo IV, poiché il ritiro dimensionale dovuto alla sinterizzazione viscosa è molto accentuato per il campione AF1 con percentuale inferiore di carica (Fig.6.10). Nei campioni AF2, con maggiore quantità di carica, l'effetto dell'inizio del viscous sintering nell'intorno degli 800°C è contraddistinto da una spalla di piccola entità mentre il ritiro dimensionale vero e proprio inizia oltre il 1100°C cioè nell'intervallo di formazione della leucite [11] e della fusione (incongruente quando non stechiometrico) del legante geopolimerico. Per quanto riguarda le schiume AF2, si nota la presenza di una discontinuità (spalla) nel campo III nell'intorno dei 600°C e che si può ricondurre alla transizione vetrosa del silicato di potassio non reagito (Fig. 6.11). Questa spalla è molto più evidente in AF2-1minuto (Fig. 6.12) che in AF2-2minuti come diretta conseguenza di una maggiore geopolimerizzazione del campione miscelato per più tempo. Il

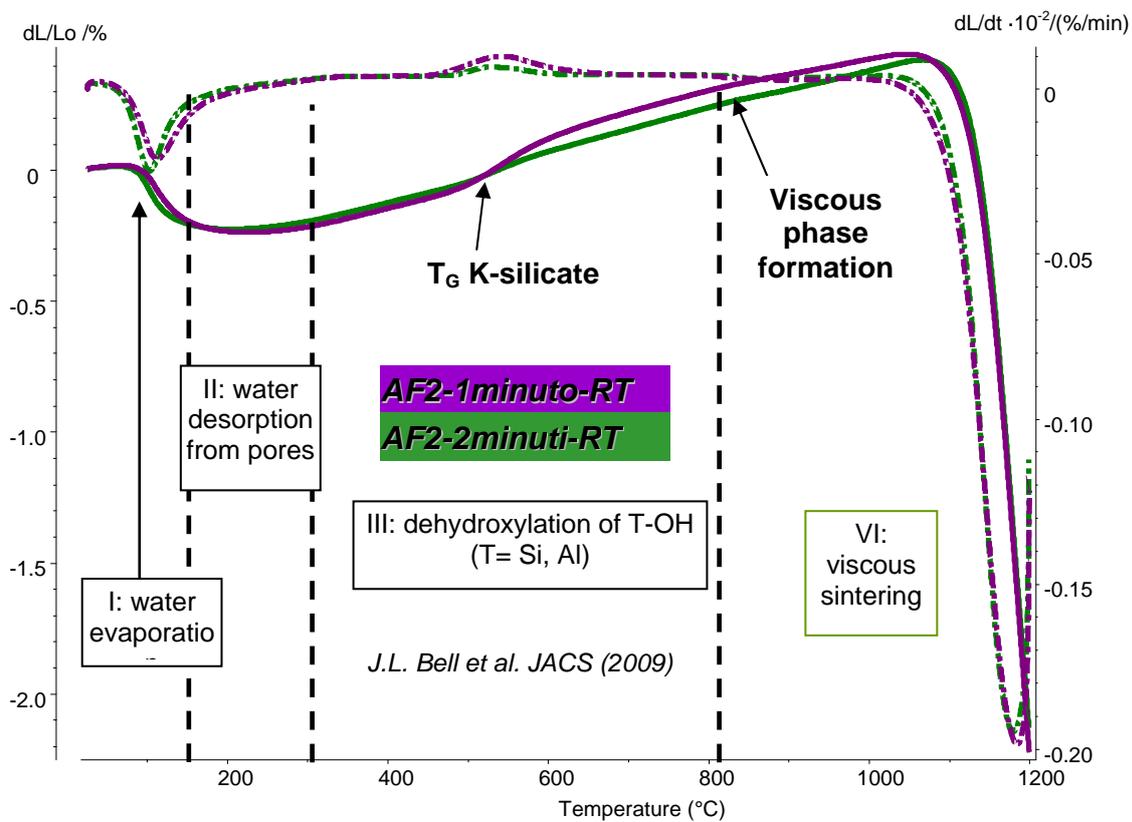
coefficiente di dilatazione termico calcolato sul tratto rettilineo nell'intervallo 600-1000°C dà un valore di  $7.7 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  che si accosta al tipico valore di 7-8 del corindone ( $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ ), come chiara conseguenza della carica presente nel materiale.



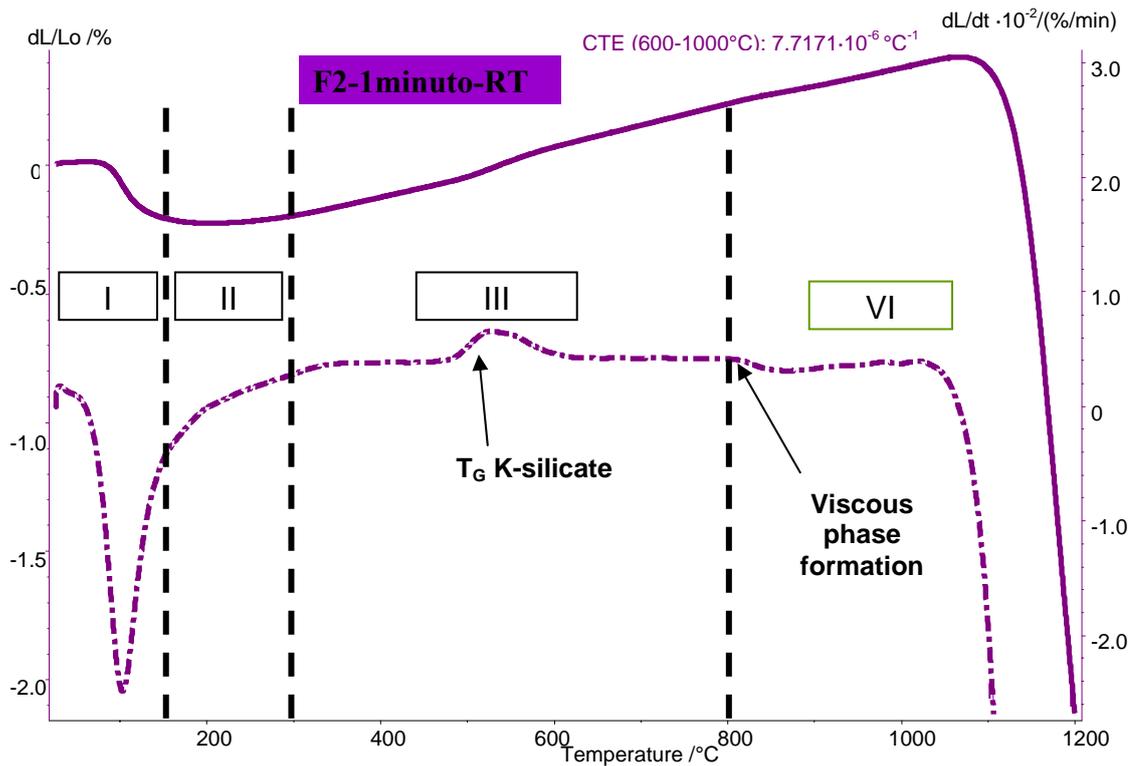
**Figura 6.9.** Profilo termico ottenuto dall'analisi dilatometrica diviso in base ai fenomeni che avvengono nel campione.



**Figura 6.10.** Effetto della quantità di filler sul profilo termico (viscous sintering)



**Figura 6.11.** Effetto del mixing time sulla geopolimerizzazione e sul profilo termico; campioni AF2-1minuto-RT, AF2-2minuti-RT



**Figura 6.12.** Effetto del mixing time sulla geopolimerizzazione e sul profilo termico; campione AF2-1minuto-RT

### 6.3 Bibliografia

- [1] Davidovits. “30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications”. Market Trends and Potential Breakthroughs. Geopolymer Conference, October 28-29, 2002, Melbourne, Australia. See also URL <http://www.geopolymer.org/>.
- [2] J. Davidovits, Geopolymer Chemistry & Applications, Institut Géopolymère (Geopolymer Institute), Saint-Quentin, France, ISBN 2-951-14820-1-9
- [3] J. L. Bell, P. E. Driemeyer, W. M. Kriven, Formation of Ceramics from Metakaolin Based Geopolymers: Part I - Cs-Based Geopolymer. *J. Am. Ceram. Soc.* **92**(1) (2009) 1–8.
- [4] J. L. Bell, P. E. Driemeyer, W. M. Kriven, Formation of Ceramics from Metakaolin-Based Geopolymers. Part II: K-Based Geopolymer. *J. Am. Ceram. Soc.* **92**(3) (2009) 607–615.
- [5] V. Medri, Capitolo 6: Materiali compositi a base geopolimerica, in: Geopolimeri: polimeri inorganici chimicamente attivati, a cura di C.

- Leonelli e M. Romagnoli. Lulu.com, 2011, pp.105-122. ISBN 987-1-4477-1913-7
- [6] Medri, V., Fabbri, S., Dedecek, J., Sobalik, Z., Tvaruzkova, Z., Vaccari, A., Role of the morphology and the dehydroxylation of metakaolins on geopolymerization. *Appl. Clay Sci.* **50** (2010) 538–545.
- [7] E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, C. Peyratout, A. Smith, S. Arrii-Clacens, J.M. Clacens, S. Rossignol, Silica fume as porogent agent in geomaterials at low temperature, *J. Eur. Ceram. Soc.* **30** (2010) 1641–1648.
- [8] P. Duxon, G.C. Lukey, F. Separovic, J.S.J. van Deventer, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44** (2005) 832
- [9] J. Dedecek, Z. Tvaruzkova , Z Sobalik, Metal Ions as Probes for Characterization of Geopolymer Materials. *J. Am. Ceram. Soc.*, **91** [9] 3052–3057 (2008) DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02577.xr 2008 The American Ceramic Society
- [10] P. Sazama, O. Bortnovsky, J. Dedecek, Z. Tvaruzkova, Z. Sobalik, Geopolymer based catalysts-New group of catalytic materials, *Catal. today* **164** (2011) 92-99
- [11] W.D. Kingery, H.K. Bowden, D.R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, 2nd ed., New York, Wiley, 1976.

## 7. CONCLUSIONI

Lo scopo di questa tesi sperimentale era la produzione di geopolimeri a base metacaolitica con una porosità controllata. Questi materiali sono stati pensati come substrati strutturali versatili per diverse applicazioni come la catalisi, la coibentazione termica, il biomedicale, ecc. Lo studio è stato suddiviso in tre parti:

- 1) Per le resine geopolimeriche di riferimento si è cercato di individuare le condizioni ottimali per ottenere successivamente i rispettivi geopolimeri con ultra-macro porosità indotta. Si è inoltre studiato come l'acqua di reazione influenzi la microstruttura geopolimerica, in particolare la micro- e meso-porosità intrinseca [1].
- 2) Mediante aggiunta di silicio metallico alle resine geopolimeriche sono state preparate alcune schiume geopolimeriche, studiando le condizioni di *foaming in situ* [2] per ottenere macro e ultra-macro porosità controllate e, contemporaneamente, strutture completamente geopolimerizzate.
- 3) Sulla base dei risultati ottenuti nelle parti 1 e 2, sono state realizzate delle schiume ceramiche a base di allumina, consolidate per via geopolimerica.

La micro- e macro-struttura (in termini di porosità, area superficiale specifica, grado di geopolimerizzazione), il comportamento termico e la capacità di scambio ionico delle resine geopolimeriche di riferimento e delle schiume sono state caratterizzate approfonditamente. Le principali evidenze sperimentali di questo lavoro di tesi possono essere così riassunte:

A) *Effetto dell'acqua di reazione*: dallo studio delle resine geopolimeriche di riferimento si è potuto osservare come la porosità intrinseca del geopolimero aumenti, sia come quantità che come dimensione, all'aumentare del contenuto di acqua, che si comporta pertanto da agente porizzante [1,3,4]. Tutti i campioni mostrano i caratteristici precipitati geopolimerici nano-metrici, indice del completamento della reazione di geopolimerizzazione. L'area superficiale BET diminuisce all'aumentare del contenuto d'acqua. Un'eccessiva diluizione diminuisce però l'alcalinità della sospensione, portando ad una minore formazione di nuclei con, di conseguenza,

l'ottenimento di nano-precipitati di maggior dimensioni. Questo può essere attribuito ad un rallentamento sia del processo di dissoluzione iniziale che di policondensazione [1]. Nelle schiume geopolimeriche, l'acqua gioca un ruolo fondamentale nell'espansione perché deve essere presente un equilibrio ottimale tra la pressione esercitata dall' $H_2$  e la resistenza opposta dalla parete del poro in formazione [5]. Un'elevata viscosità della miscela non ne permette l'espansione, mentre una bassa viscosità favorisce la coalescenza delle bolle di  $H_2$ , con il collasso della struttura quando la pressione supera la tensione superficiale nel poro.

- B) ***Effetto dell'aggiunta di silicio metallico***: il silicio permette di ottenere delle schiume geopolimeriche grazie alla reazione redox in ambiente alcalino con sviluppo di  $H_2$  [6]. Un elevato contenuto di silicio influenza negativamente la reazione di geopolimerizzazione, in particolare quando associato a più elevate temperature di consolidamento ( $80^\circ\text{C}$ ). Infatti, un'elevata temperatura di reazione e l'esotermicità della reazione del silicio [5] portano ad una veloce evaporazione dell'acqua (mezzo di reazione); inoltre, la reazione redox sottrae acqua al sistema sia per formare  $H_2$ , che per l'evaporazione legata all'innalzamento della temperatura. Elevati contenuti di silicio determinano quindi una bassa geopolimerizzazione nei campioni, come evidenziato dai risultati ottenuti nelle analisi MAS-NMR.
- C) ***Effetto del grado di geopolimerizzazione e della micro- e macro-struttura***: un basso grado di geopolimerizzazione fa diminuire l'accessibilità della matrice geopolimerica determinata per scambio ionico e la porosità intrinseca determinata per desorbimento di  $N_2$ . Il grado di geopolimerizzazione influenza anche le proprietà termiche: durante i test dilatometrici, se il campione è completamente geopolimerizzato si ha un ritiro dimensionale con i quattro stadi precedentemente descritti in letteratura [7] (eliminazione dell'acqua per evaporazione, desorbimento, deidrossilazione e sinterizzazione). Viceversa, se il campione non è completamente geopolimerizzato, dopo lo stadio di eliminazione dell'acqua si ha un'espansione che termina con la sinterizzazione. Inoltre nell'intervallo tra i  $400$  e i  $600^\circ\text{C}$  è presente un

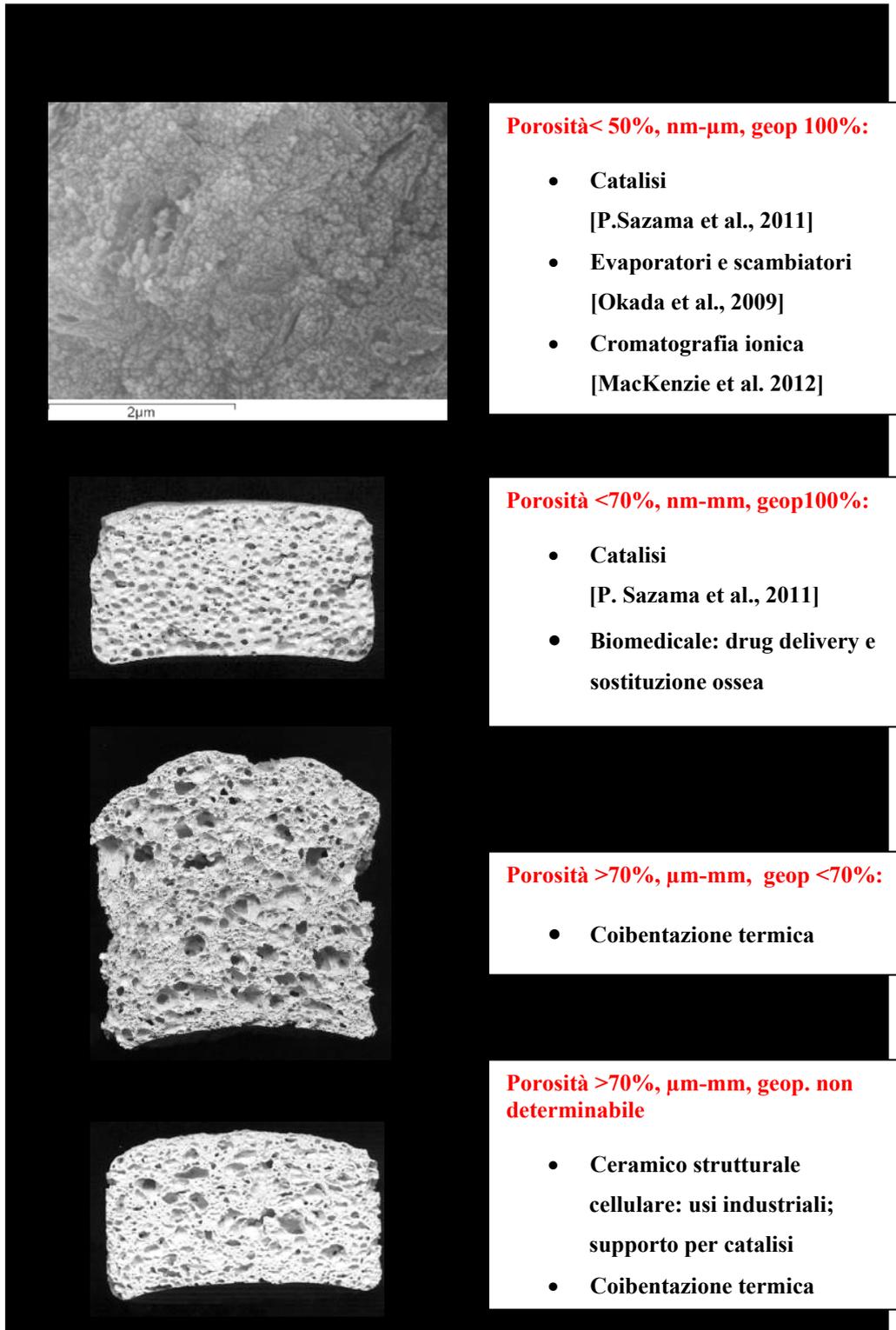
flesso, attribuibile alla transizione vetrosa del silicato di potassio non reagito [8]. Le prove termiche evidenziano che la massima temperatura di utilizzo delle resine geopolimeriche, per la quale si mantengono elevati valori di area superficiale, è di circa 800 °C, cioè prima della fase di sinterizzazione.

I materiali ottenuti in questo lavoro di tesi verranno successivamente caratterizzati per le possibili applicazioni riportate in figura 7.1, in relazione alle loro percentuali di porosità e di geopolimerizzazione ed agli intervalli dimensionali dei pori stessi.

## 7.1. Bibliografia

- [1] Zuhua, Z., Xiao, Y., Huajun, Z., Yue, C., 2009. Role of water in the synthesis of calcined kaolin-based geopolymer, *Appl. Clay Sci.* **43** (2009) 218–223
- [2] E. Prud'homme, P. Michaud, E. Jossein, C. Peyratout, A. Smith, S. Rossignol. In situ inorganic foams prepared from various clays at low temperature, *Appl. Clay Sci.* (2010) doi:10.1016/j.clay.2010.10.016
- [3] Frizon, F., Jousot Dubien, C. Method of preparing a controlled porosity geopolymer, the resulting geopolymer and the various applications thereof., *US Patent Appl.* 0,222,204 A1 (2010),
- [4] Okada, K., Ooyama, A., Isobe, T., Kameshima, Y., Nakajima, A., MacKenzie, K.J.D. Water retention properties of porous geopolymers for use in cooling applications, *J. Eur. Ceram. Soc.* **29** (2010) 1917–1923.
- [5] V. Medri, A. Ruffini, The influence of process parameters on in situ inorganic foaming of alkali-bonded SiC based foams, *Ceram. Intern.* (2011) doi: 10.1016/j.ceramint.2011.12.045.
- [6] X.G. Zhang, *Electrochemistry of silicon and its oxide*. Kluwer, New York, (USA), 2001.
- [7] Bell, J.L., Driemeyer P.E., Kriven W.M. Formation of Ceramics from Metakaolin-Based Geopolymers. Part II: K-Based Geopolymers, *J. Am. Ceram. Soc.* **92** (2009) 607–15

[8] W. Mi-tang, C. Jin-shu, 2010. Viscosità and thermal expansion of rare earth containing soda-lime-silicate glass. J. Alloys Compounds **504** (2010) 273-276.



**Figura 7.1.** Possibili applicazioni dei materiali prodotti in questo lavoro di tesi.

## RINGRAZIAMENTI

Grazie al Prof. Angelo Vaccari per avermi seguita e incoraggiata ad intraprendere questo percorso di tesi.

Grazie all'ISTEC-CNR di Faenza per avermi accolta, ed in particolare alla Dott. Valentina Medri e Dott. Elena Landi che mi hanno seguita con gentilezza e professionalità, dedicandomi tempo, pazienza nonché preziosissimi consigli.

Grazie all' istituto J. Heyrovsky dell'Accademia delle Scienze di Praga ed in particolare al Dr. Dedecek, al Dr. Sobalik, a Petr ed Hanka, per l'aiuto fornitomi in questo percorso di studio e per l'accoglienza ricevuta in un paese così diverso dal mio che ho potuto scoprire grazie alla borsa di studio conferitami dalla Facoltà di Chimica Industriale di Bologna.

Grazie ai miei genitori che mi sono sempre stati vicini incoraggiandomi nei miei studi.

Grazie ai miei compagni di corso Valentina, Riccardo e Lorena, con cui ho condiviso questi anni di duro studio!

Grazie a tutti i miei amici che non mi hanno mai fatto mancare il loro sostegno Cesca, Gaia, Cocco, Mattia N., Erica, Andrea, Mattia Z., Valentina.

Grazie immensamente a Gabriele che è sempre stato presente “supportandomi e sopportandomi”, regalandomi parole di conforto e facendomi ridere quando ne avevo più bisogno.

Grazie a chi in questi anni mi è sempre stato vicino.

*Eletra*